



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

PAMELA RICCO

**IMPACTO DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE DE NOVAS
VITROCERÂMICAS ODONTOLÓGICAS NO CRESCIMENTO
SUBCRÍTICO DE TRINCAS**

2020

PAMELA RICCO

**IMPACTO DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE DE NOVAS VITROCERÂMICAS
ODONTOLÓGICAS NO CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA .

Área: Prótese Dentária. Linha de pesquisa: Desempenho de materiais reabilitadores protéticos.

Orientadora: Pesq. III Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Coorientadora: Dra. Nathália de Carvalho Ramos

São José dos Campos

2020

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2020]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Ricco, Pamela

Impacto da energia livre de superfície de novas vitrocerâmicas odontológicas no crescimento subcrítico de trincas / Pamela Ricco. - São José dos Campos : [s.n.], 2020.
58 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2020.

Orientadora: Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Nathália de Carvalho Ramos

1. Cerâmica. 2. Fratura. 3. Resistência. I. Marinho, Renata Marques de Melo, orient. II. Ramos, Nathália de Carvalho, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

BANCA EXAMINADORA

Pesq. III Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Dra. EdmaraTatiely Pedroso Bergamo

Universidade de São Paulo (USP)

Campus de Bauru

São José dos Campos, 04 de fevereiro de 2020.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, em especial aos meus pais **Antônio Flávio de Abreu Ricco**, que é meu colega de profissão o melhor professor que eu tenho, e **Janete Aparecida Leitão Ricco** por todos conselhos, dedicação, carinho e apoio que sempre me deram e não mediram esforços para que eu pudesse me dedicar aos estudos. À minha madrinha **Izabel Virgínia de Abreu Ricco** por todo apoio desde sempre, e ao meu irmão **Gabriel Augusto Leitão de Abreu Ricco**. Vocês são essenciais para mim!

Ao meu namorado e melhor amigo **Glauco Philippe Oliveira de Faria**, muito obrigada por estar sempre ao meu lado e por tornar minha rotina mais leve.

À minha Orientadora **Professora Dra. Renata Marques de Melo Marinho**, por toda paciência, confiança e ensinamentos transmitidos. Obrigada por me incentivar e me guiar desde meus primeiros passos na área de pesquisa científica até a minha trajetória no mestrado. Obrigada por esses 4 anos que tive o privilégio de trabalhar com você!

À minha Coorientadora **Professora Dra. Nathália de Carvalho Ramos**. Obrigada pela paciência e por me guiar durante a realização dos experimentos, pelas explicações e conhecimentos transmitidos durante os 4 anos que trabalhamos juntas!

Ao **Dr. Tiago Moreira Bastos Campos**, que esteve presente de maneira ativa na minha vida desde a Iniciação Científica e principalmente durante o mestrado. Não tenho palavras para agradecer por toda ajuda e conhecimento que você me transmitiu. Este trabalho é seu! Obrigada pelas conversas, conselhos e por sempre estar disposto a ajudar.

Ao grupo de pesquisa do **Professor Edgar Dutra Zanotto**, à **Professora Mariana de Oliveira Carlos Villas Boas** e à **Professora Viviane Oliveira Soares**, do departamento de engenharia de materiais da UFSCAR, que me cederam os materiais experimentais utilizados neste trabalho e sempre estiveram à disposição para me ajudar e sanar minhas dúvidas. Muito obrigada! Este trabalho também é de vocês!

Ao **Professor Dr. Alexandre Luiz Souto Borges**, muito obrigada por ser o precursor da minha jornada dentro do Departamento de Materiais Dentários e Prótese e por aceitar meu convite para participar da Banca Examinadora.

À **Dra. Edmara Tatiely Pedroso Bergamo**, obrigada por aceitar meu convite para participar da Banca Examinadora.

Aos meus amigos **Ana Beatriz Gomes de Carvalho** e **Leonardo Jiro Nomura Nakano**, que estão comigo desde a graduação até o mestrado. Obrigada! Com vocês os dias e os trabalhos ficaram mais divertidos e mais leves.

Às minhas amigas e colegas de profissão, **Carolina Narracci**, **Gabriela Marcelle** e **Vanessa Fernandes**. Obrigada por todos os momentos desde a graduação até os dias de hoje. Mesmo cada uma seguindo o seu rumo, nunca deixamos de nos ver e nos apoiar nas etapas da vida. Que seja assim sempre!

À minha amiga **Natália Rivoli Rossi**. Foi muito bom te conhecer melhor nesses anos do mestrado. Obrigada por todos cafés, conversas, risadas e por ser a melhor dupla que eu poderia ter na especialização!

À minha amiga e colega do mestrado, **Isabela Vitelli Tanaka**, muito obrigada pelas conversas, caronas, por sempre estar disposta a ajudar e me oferecer um cantinho em São José.

Aos meus queridos, **Thaís Cachuté Paradella** e **Márcio Eduardo Marques**. Obrigada por toda ajuda que vocês me deram sempre que

precisei no laboratório. Vocês são fundamentais para que as pesquisas aconteçam! Thais, obrigada também pelas conversas e companhia durante os experimentos.

Aos meus amigos e colegas da Pós-Graduação que ingressaram comigo no mestrado, **Jefferson David Melo de Matos, Manassés Tercio Vieira Grangeiro, Natália Ines Gonçalves, Pedro Jacy Santos Diamantino e Rossana Reim Del'audio Pignataro.** Obrigada pela companhia e conversas que tivemos nesses anos! Com certeza, cada um de vocês contribuiu de alguma forma para o crescimento da minha vida pessoal e profissional!

Aos meus colegas da Pós-Graduação, **Amanda de Oliveira Pinto Ribeiro, Ana Carolina da Silva, Elisa Camargo Kukulka, Elisa Donária Aboucauch Grassi, Jhenifer Rodrigues Silva, Joyce Rodrigues de Souza, Larissa Araújo Lopes Barreto, Larissa Mendes Campaner, Laura Patricia Nadal Ortiz, Laura Viviana Calvache Arcila, Mateus Favero Barra Grande e Murilo Rocha Rodrigues.**

À minha amiga e colega da Pós-Graduação **Ma. Larissa Márcia Martins Alves.** Obrigada por sempre estar disposta a me ajudar, pelas conversas e conselhos que eu tenho o privilégio de ter desde a graduação. Você mesmo de longe, conseguiu me ajudar a manter a calma e o foco durante o mestrado. Muito obrigada por tudo!

Aos meus colegas da Pós-Graduação que estão no doutorado, **Amanda Maria de Oliveira Dal Piva, Cristiane Mayumi Inagati, Michelle de Sá dos Santos Gomes, João Paulo Mendes Tribst e Pedro Henrique Conde Oliveira Prado.**

Aos Professores do Programa da Pós-Graduação da Odontologia Restauradora, **Guilherme Saavedra, Lafayette Nogueira Junior, Marco Antonio Bottino e Tarcisio José de Arruda Paes Junior.** Obrigada por todos ensinamentos e conselhos!

Ao **Prof. Dr. Júlio Nogueira Luz.** Obrigada por toda ajuda nas clínicas!

Aos Professores **Alberto NoriyukiKojima e Osvaldo Daniel Andreatta Filho**. Obrigada por me receberem tão bem durante o Estágio Docência na Prótese Fixa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**) pela concessão da bolsa de estudos durante todo o período do mestrado.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista ``Júlio de Mesquita Filho`` - UNESP.

E por fim, agradeço a **todos** que contribuíram de alguma maneira com o meu crescimento durante o mestrado. Muito obrigada!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
RESUMO	10
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 Cerâmicas na odontologia.....	16
2.2 Cerâmicas reforçadas por cristais de dissilicato de lítio.....	17
2.3 Silicato de lítio reforçado por zircônia.....	18
2.4 Fadiga em cerâmicas	20
2.5 Efeito de capilaridade e energia livre de superfície	22
3 PROPOSIÇÃO	25
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1 Confeção dos espécimes.....	26
4.2 Dureza e tenacidade à fratura.....	28
4.3 Difração de raios-X.....	29
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
4.5 Parâmetros do crescimento subcrítico de Trincas.....	30
4.6 Análise da energia livre de superfície.....	31
4.7 Análise fractográfica	33
5 RESULTADOS.....	34
5.1 Dureza e tenacidade a fratura.....	34
5.2 Microestrutura	36
5.2.1Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	36
5.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)	37
5.2.3Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
5.3 Resistência Inerte e módulo de Weibull	41
5.4 Parâmetros do crescimento subcrítico de trincas.....	42
5.5 Análise da energia livre de superfície (ELS)	45
5.6 Análise fractográfica	46
6 DISCUSSÃO	49
7 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico v-K.	21
Figura 2 - Efeito de capilaridade	22
Figura 3 - Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.	23
Figura 4 - Procedimento de corte dos discos cerâmicos	26
Figura 5 - Representação de uma trinca radial.....	27
Figura 6 - Teste de flexão biaxial.....	30
Figura 7 - Fotos das indentações Vickers.....	34
Figura 8 - Fotos das indentações Vickers.....	35
Figura 9 - Difratometra de raio X (DRX) das vitrocerâmicas, Intensidade relativa (u.a).	37
Figura 10 - MEV das amostras após polimento.....	38
Figura 11 - MEV das amostras após condicionamento ácido	39
Figura 12 - Gráfico representativo do módulo de Weibull.....	40
Figura 13 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Emax	42
Figura 14 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Celtra Duo	42
Figura 15 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Dissilicato Experimental.....	43
Figura 16 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Metassilicato Experimental.....	43

Figura 17 - Fotos das interações das gotas de água com as superfícies das amostras	44
Figura 18 - Análise fractográfica de uma amostra de Emax	46
Figura 19 - Análise fractográfica de uma amostra de Celtra Duo	46
Figura 20 - Análise fractográfica de uma amostra de Dissilicato experimental.....	47
Figura 21 - Análise fractográfica de uma amostra de Metassilicato experimental	47

Ricco P. Impacto da energia livre de superfície de novas vitrocerâmicas odontológicas no crescimento subcrítico de trincas [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2020.

RESUMO

Este estudo tem o objetivo de determinar as propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura e resistência inerte), microestrutura, susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (CST), a topografia superficial e energia livre de superfície de quatro vitrocerâmicas, duas comerciais e duas experimentais. Foi utilizado dissilicato de lítio (IPS E.max CAD, Ivoclar Vivadent), silicato de lítio reforçado com dióxido de zircônia (Celtra Duo, Dentsply), e vitrocerâmicas experimentais a base de dissilicato de lítio e a base de metassilicato de lítio do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar). 60 discos de cada material foram confeccionados, com dimensões de 1,2 de espessura x 12 mm de diâmetro. Para a determinação dos parâmetros de CST, inicialmente foi realizado o teste de resistência à flexão biaxial em meio inerte (óleo mineral), sob a maior taxa de tensão (50 MPa/s). Os resultados foram submetidos à análise de Weibull. A média de resistência e o módulo de Weibull foram de 382,8 MPa e 10,15, 148,5 MPa e 8,41, 233,5 MPa e 5,04 e 280,4 MPa e 6,87 para o Emax, Celtra Duo, Dissilicato experimental e Metassilicato experimental respectivamente. O restante das amostras foi testado sob cinco taxas de tensão constante: 0,005; 0,05; 0,5; 5 e 50 MPa/s, também em flexão biaxial. Cinco amostras de cada grupo foram confeccionadas e utilizadas para determinação da energia livre de superfície (ELS) através da goniometria, onde a vitrocerâmica Emax apresentou o maior valor de energia polar e total em comparação com os demais materiais, que apresentaram valores semelhantes. A análise fractográfica foi realizada em Estereomicroscópio e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para auxiliar na determinação das características e origem da fratura. MEV. Para avaliar o padrão de cristalização das cerâmicas foi usada a análise por difração de raios-X (DRX). As médias de dureza e tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2}) foram de 605,40 HV para Emax, 663,3 HV e 1,24 para Celtra Duo, 576,50 HV e 1,60 para o Dissilicato experimental e 560,60 HV e 1,9 para o Metassilicato experimental. O material que apresentou a maior susceptibilidade ao CLT foi o Metassilicato experimental, e o que apresentou o maior coeficiente de CLT foi o Celtra Duo.

Palavras-chave: Cerâmica. Fratura. Resistência.

Ricco P. Mechanical properties and slow crack growth of new dental glass-ceramics [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2020.

ABSTRACT

This study aims to determine the mechanical properties (hardness, fracture toughness and inert strength), microstructure, and susceptibility to slow crack growth of four glass-ceramics. The glass-ceramics used will be: lithium disilicate (IPS E.max CAD, Ivoclar Vivadent) and lithium silicate reinforced by zirconium dioxide (Celtra Duo, Dentsply), which are being used as a control group, and two experimental glass-based lithium disilicate and lithium metasilicate. Sixty discs of each material were made with dimensions of 1.2 mm of thickness x 12 mm of diameter. To determine the slow crack growth parameters, the biaxial flexural strength test was initially performed using an inert medium (mineral oil) under the highest stress rate (50 MPa/s). The results were submitted to Weibull's analysis. The rest of the specimens was tested in water under five constant stress rates: 0.005; 0.05; 0.5; 5 and 50 MPa/s. Throughout the biaxial flexural strength test, the specimens were positioned in a circular metal base with three 3.2 mm diameter balls, equidistant from each other, forming a plane (ISO 6872). Five samples from each group were used to determine the free surface energy through goniometry, where the glass ceramic Emax showed the highest value of polar and total energy compared to the other materials, which presented similar values. The average strength and the Weibull modulus were 382.8 MPa and 10.15, 148.5 MPa and 8.41, 233.5 MPa and 5.04 and 280.4 MPa and 6.87 for the Emax, Celtra Duo, experimental Dissilicate and experimental Metassilicate respectively. The fractographic analysis was performed in Stereomicroscope and Scanning Electron Microscope (SEM) to assist in the determination of the fracture characteristics and failure origin. X-ray diffraction (XRD) analysis was used to evaluate the crystallization pattern of the ceramics. The Vickers hardness and fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) were 605.40 HV for Emax, 663.3 HV and 1.24 for Celtra Duo, 576.50 HV and 1.60 for Dissilicate, and 560.60 HV and 1.9 for the Metassilicate. The glass ceramic with the greatest susceptibility to CLT was the experimental metasilicate, and the group with the highest SCG coefficient was Celtra Duo.

Keywords: Ceramic. Crack. Fracture.

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas se destacam entre os materiais restauradores odontológicos indiretos devido às suas características de biocompatibilidade e propriedades mecânicas favoráveis, além da estética. Porém, no caso das cerâmicas vítreas que são as mais estéticas, a matriz vítrea é altamente susceptível à propagação de trincas (Borba et al., 2011)

Dentre as vitrocerâmicas, o dissilicato de lítio tornou-se o material de eleição de grande parte dos profissionais devido à resistência e tenacidade à fratura intermediárias, além de das propriedades óticas que favorecem a restauração da estrutura dentária (Melo, 2017). Primeiramente descritas por Brodtkin e colaboradores em 1998, possuem propriedades óticas que promovem boa estética (translucidez e opalescência), são originalmente compostas por 65% de dissilicato de lítio como composto cristalino, o que implica em alta resistência à flexão. As cerâmicas de dissilicato de lítio são versáteis para o uso clínico, possibilitando aplicações como em coroas parciais e coroas totais unitárias para uso em dentes anteriores e posteriores, laminados, restaurações *inlays* e *onlays*. A literatura mostra que este material pode ser utilizado em espessuras finas de até 0,5mm (Silva et al., 2012) e permite restaurações de maior longevidade quando comparadas às feitas com infraestrutura em zircônia recobertas por porcelana (Guess et al., 2010).

Como exemplos comerciais de vitrocerâmicas odontológicas podem ser citados o Sistema IPS e.max Press (IvoclarVivadent), desenvolvido para a técnica de injeção, e o IPS e.max CAD (IvoclarVivadent), processado para técnica de usinagem de blocos (Denry,Holloway, 2010). Para facilitar sua usinagem, o IPS e.max CAD, possui duas fases: a primeira, composta por uma base de precipitado de metassilicato de lítio sob dupla nucleação controlada e prensada em formato de bloco, com aspecto azulado e, na segunda fase, sua infraestrutura é exposta a um processo de cristalização à 850°C, tornando-se dissilicato de lítio. Na primeira fase, contém resistência à flexão de aproximadamente 130 a 150 MPa, capaz de suportar o estresse da usinagem. Já na segunda, apresenta aumento da resistência à flexão em torno de 360 a 420 MPa com cor semelhante ao dente natural (Rigolin, 2017).

Recentemente, foram incluídas no mercado, cerâmicas vítreas de composição diferente daquela do dissilicato, os monossilicatos. Essas cerâmicas possuem os cristais mais arredondados do que os de dissilicato (Ramos, 2016), e são à base de silicato de lítio contendo dióxido de zircônia, tendo como exemplo comercial Celtra Duo (Dentsply) e Suprinity (Vita Zahnfabrik). São fabricadas, até o momento, em blocos para o sistema CAD/CAM e possuem propriedades ópticas e mecânicas favoráveis devido à microestrutura refinada e homogênea (da Cunha *et al.*, 2015). Os blocos se encontram na forma parcialmente cristalizada e o material Celtra Duo pode ser utilizado neste estágio de cristalização parcial, porém, com menor resistência quando comparada ao dissilicato de lítio, que necessita ser submetido a altas temperaturas antes de ser cimentado (Zimmermann, 2017).

As cerâmicas Celtra Duo (Dentsply) e Suprinity (Vita Zahnfabrik) possuem composição semelhante, pois ambas são silicato de lítio contendo zircônia e possuem indicações clínicas, segundo os fabricantes, para restaurações de dentes unitários (anteriores e posteriores), coroas puras de cerâmica, *inlays*, *onlays* e facetas.

A principal diferença microestrutural em comparação ao IPS e.max CAD e Press (dissilicato de lítio) é a formação de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio na matriz contendo partículas de dióxido de zircônio (Denry, Kelly, 2014). Outra diferença em relação ao dissilicato de lítio é a formação de cristais de silicato quatro vezes menores, o que lhe atribui elevado teor vítreo, resultando em um aumento das propriedades ópticas de translucidez (Awadet *et al.*, 2015).

Dessa forma, há interesse em desenvolver novas vitrocerâmicas ou modificar os materiais existentes para melhorar as suas propriedades. O Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar), desenvolveu novas vitrocerâmicas que visam combinar propriedades mecânicas e ópticas adequadas para o uso odontológico. Dois desses materiais, ambos direcionados para processamento em CAD/CAM, foram analisados no presente estudo: vitrocerâmica experimental de metassilicato de lítio, que não necessita de tratamento térmico após a usinagem, e a vitrocerâmica experimental de dissilicato de lítio, descrita por Andrade *et al.* (2015). Embora alguns estudos tenham sido feitos com estes materiais, ainda é necessário avaliar o comportamento das cerâmicas sob fadiga.

O chamado efeito de capilaridade favorece a entrada de água em defeitos, aumentando a taxa de propagação de trincas. A tendência de a água entrar no defeito é decorrente da energia livre de superfície (Paranhos, 2008). A energia livre de superfície está ligada à polaridade do material, quanto mais polar (hidrofílico), maior a tensão superficial (Daltin, 2011). Quando sais são adicionados na água, Moléculas se ligam, diminuindo o efeito de capilaridade, pois a água já não possuirá seu potencial de interação com a superfície da trinca.

Todas as cerâmicas são passíveis de sofrer fadiga, que compreende o início e evolução de trincas perante cargas insuficientes para promoverem fratura catastrófica, denominado de crescimento subcrítico de trincas (CST) ou slow crack growth (SCG). A fratura ocorre quando o material é exposto ao fator de intensidade de tensão crítico K_{Ic} e, abaixo desse fator, apenas acontece o crescimento subcrítico de trincas. O fenômeno pode ser mensurado por uma lei de potência, em que o coeficiente n representa a susceptibilidade ao crescimento de trinca que é uma constante do material. Quanto maior é o valor de n , menos suscetível o material será ao CST.

Gonzaga et al. (2011) evidenciaram que a partir dos parâmetros deste crescimento lento de trincas consegue-se antecipar a longevidade clínica de restaurações cerâmicas e determinar a susceptibilidade de um material ao fenômeno de corrosão, que é o principal mecanismo do CST, decorrente da reação química da água com a ponta da trinca, ou seja, a propagação de trincas se deve ao ataque corrosivo do vapor d'água na ponta da trinca.

No meio intraoral, as cerâmicas estão expostas à umidade e cargas oclusais, sendo relevante compreender a degradação da resistência devido à corrosão sob tensão, para que se possa prever o comportamento destes materiais em longo prazo.

Até o momento, as informações sobre a suscetibilidade ao crescimento lento de trinca do monossilicato de lítio são limitadas, bem como não há dados na literatura sobre crescimento subcrítico de trincas das cerâmicas experimentais mencionadas anteriormente. Reitera-se o fato de que as vitrocerâmicas experimentais estão sendo desenvolvidas no país, e podem ser alternativas aos materiais comerciais caso apresentem propriedades similares ou até superiores. É

exatamente isso que pretendemos elucidar com o presente projeto de pesquisa. Dessa forma, o presente estudo pretende caracterizar microestruturalmente e determinar o coeficiente de crescimento subcrítico de trinca, relacionando com a energia livre de superfície desses materiais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cerâmicas na odontologia

As cerâmicas são materiais descritos como biocompatíveis, inorgânicos e com alta durabilidade. Podem possuir em sua composição: sílica, caulim, quartzo, feldspato, entre outros, e quando o material é exposto a temperaturas elevadas, podem exibir propriedades mecânicas e ópticas favoráveis para o uso no meio odontológico (Greig, 2012). Sua composição consiste em basicamente estruturas não metálicas e metálicas, o que possibilita, respectivamente uma fase vítrea, referente à expansão térmica e linear da cerâmica e sua viscosidade, e uma fase cristalina, referente às propriedades mecânicas do material (Diegues et al., 2017)

O uso destes materiais cerâmicos como material restaurador está cada vez maior, devido às suas propriedades como material biocompatível, estabilidade química elevada e resistência à abrasão, assim como suas propriedades ópticas (opacidade, fluorescência e translucidez, entre outros) (Cesar, 2007).

A classificação das cerâmicas odontológicas pode ser feita de acordo com os seguintes critérios: composição, temperatura de forno, seu uso, sistema cerâmico, microestrutura e propriedades ópticas (Santander et al, 2010).

A classificação atual das cerâmicas odontológicas segundo Raposo et al. (2012): cerâmicas reforçadas e cerâmicas convencionais (feldspáticas), como por exemplo, o dissilicato de lítio e a leucita. Quanto ao conteúdo das cerâmicas, a classificação é dividida em: cerâmicas vítreas, como por exemplo: o dissilicato de lítio, as feldspáticas e a leucita; e em cerâmicas cristalinas ou policristalinas, como por exemplo: alumina e zircônia.

As cerâmicas feldspáticas foram as primeiras a serem confeccionadas em alta fusão. Promovem boa estética, porém, sua baixa resistência à flexão devido à grande quantidade de matriz vítrea, restringiu seu uso clínico para reabilitações protéticas de pequeno porte e em áreas de pouco estresse oclusal (Amoroso et al., 2012).

Dentre as subdivisões das cerâmicas, as vítreas se destacam na odontologia, devido a sua capacidade de promover restaurações estéticas, que está relacionada ao mimetismo das propriedades ópticas da estrutura dental (Kelly, 2008).

O conteúdo vítreo das cerâmicas é composto por cadeias de tetraedros de $(SiO_4)^{-4}$ onde cátions de Si^{4+} se apresentam no centro de cada tetraedro com ânions O^- em cada extremidade, resultando em ligações covalentes e iônicas. A porção Si/O é responsável pela expansão térmica da cerâmica e sua viscosidade. A porção vítrea da cerâmica é responsável pela translucidez do material. É de grande relevância conhecer a composição dos materiais cerâmicos para determinar sua aplicação.

Para tentar melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas, componentes são adicionados nas formulações dos materiais. Existem relatos na literatura que apresentam que quanto maior o conteúdo cristalino nas cerâmicas, menor a fase vítrea e maior sua resistência à fratura. (Martins et al., 2010).

2.2 Cerâmicas vítreas de dissilicato de lítio

Existem as vitrocerâmicas reforçadas por cristais de dissilicato de lítio. A proposta de se acrescentar cristais de dissilicato de lítio na cerâmica é para proporcionar melhores propriedades mecânicas, levando à uma maior resistência do material. Essa maior resistência não interfere nas propriedades ópticas do material, que continua sendo uma boa alternativa para restaurações estéticas (Higashi et al., 2006). Essas cerâmicas possuem propriedades mecânicas superiores quando comparadas às cerâmicas com alto conteúdo vítreo (Van Noort, 2004).

Dentre os dissilicatos de lítio que estão disponíveis no mercado atual, se destacam os sistemas IPS emax Press (IvoclarVivadent) e o IPS emaxCad (IvoclarVivadent). A principal diferença entre esses dois materiais é um aumento em 70% da parte cristalina, onde os cristais ficam mais homogêneos e com propriedades mecânicas de resistência à flexão de 340 MPa para 400 MPa (Denry, Holloway, 2010).

A cerâmica IPS e.max CAD é um dissilicato de lítio desenvolvido em blocos para tecnologia CAD/CAM. O IPS e.max CAD é composto por óxidos de fósforo, de potássio, alumina, dióxido de lítio, quartzo, entre outros. Quanto a microestrutura, os blocos pré-sinterizados apresentam 40% de cristais de metassilicato de lítio em forma de placas em uma matriz vítrea (Gehrt et al., 2013).

O IPS e.max CAD possui duas fases, onde em seu estágio inicial, exibe uma cor azulada e resistência à flexão de aproximadamente 160 MPa, e pode ser ajustado manualmente ou fresado através do sistema CAD/CAM. Segundo o fabricante, o IPS

e.max CAD possui resistência média de 360 MPa, Dureza Vickers em média de 5800 MPa, e propriedades favoráveis como cor que mimetiza o substrato dental com luminosidade e translucidez. (Ivoclar, 2005). Na segunda fase o material é submetido à uma queima à 850°C, tornando-se dissilicato de lítio. Nessa fase, resistência à flexão aumenta para 360 a 420 MPa e possui estética semelhante ao dente natural. Essas cerâmicas apresentam na sua composição 70% em volume cristais de dissilicato de lítio (Höland et al., 2008).

2.3 Silicato de lítio reforçado por zircônia

Cerâmicas vítreas de composição diferente do dissilicato, foram recentemente incluídas no mercado. São materiais que possuem os cristais mais arredondados do que os de dissilicato (Ramos, 2016), e são à base de silicato de lítio contendo dióxido de zircônia, tendo como exemplo comercial Celtra Duo (Dentsply) e Suprinity (Vita Zahnfabrik). São fabricadas em blocos para o sistema CAD/CAM e possuem propriedades ópticas mecânicas favoráveis devido à microestrutura refinada e homogênea (da Cunha et al., 2015).

As cerâmicas Celtra Duo (Dentsply) e Suprinity (Vita Zahnfabrik) são compostas de silicato de lítio contendo zircônia e possuem indicações clínicas, segundo os fabricantes, para restaurações de dentes unitários (anteriores e posteriores), coroas puras de cerâmica, *inlays*, *onlays* e facetas.

A vitrocerâmica Celtra Duo possui como características: um alto teor vítreo, microestrutura com grãos pequenos de silicato de lítio, 10% de dióxido de zircônio dissolvidos totalmente na matriz vítrea do material. O material possui uma Dureza Vickers em média de 5000 N/mm² (Dentsply, 2017).

O fato dessa cerâmica possuir 10% de dióxido de zircônia, dissolvida em sua matriz vítrea, faz com que seja um agente de nucleação, onde o processo de cristalização, quando aplicado, tem seu início na superfície do material (Krüger, 2013), o que promove cristais menores em sua microestrutura e faz com que o material fique mais translúcido quando comparado ao ao IPS e.max CAD e Press (Awad et al., 2015).

Esse fenômeno leva a formação de dissilicato de lítio e também de metassilicato de lítio em sua matriz que contém partículas de dióxido de zircônia, e isso é o que difere este material em relação ao IPS e.max CAD e Press, que possui apenas dissilicato de lítio. A cerâmica Celtra Duo possui duas fases: na primeira, ela pode ser utilizada em sua forma pré-cristalizada e apresenta somente cristais de metassilicato de lítio, já na segunda, a cerâmica é submetida a queima para cristalização, que faz com que sua microestrutura possua dissilicato de lítio, que é obtido após curto tratamento térmico a 840°C durante 8 minutos. (Denry, Kelly, 2014).

Diante do exposto, o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar), com o interesse em criar novas vitrocerâmicas ou modificar os materiais existentes para melhorar as suas propriedades, desenvolveu novas vitrocerâmicas que visam combinar propriedades mecânicas e ópticas favoráveis para o uso na odontologia.

Dois desses materiais experimentais serão analisados no presente estudo: vitrocerâmica experimental de metassilicato de lítio e a vitrocerâmica experimental de dissilicato de lítio, descrita por Andrade et al. (2015). Antes de se utilizar materiais experimentais, alguns testes mecânicos e caracterização são necessários para conhecer seu comportamento. Sendo assim, iremos caracterizar a microestrutura, avaliar o comportamento da cerâmica sob fadiga e relacionar os parâmetros de crescimento lento de trincas com a energia livre de superfície de cada material.

2.4 Fadiga em cerâmicas

As cerâmicas possuem uma resistência limitada devido aos defeitos estruturais. O chamado crescimento subcrítico de trincas (CST), que corresponde ao início e evolução de trincas perante cargas que não conseguem promover fratura catastrófica e reduz as propriedades mecânicas do material (Mitov, 2008).

Evidências clínicas indicam que a maior causa das fraturas em restaurações dentárias é devido à falha por fadiga, que é demonstrada pela evolução de trincas microscópicas em áreas que sofrem maior tensão, sendo a fratura catastrófica o resultado do carregamento cíclico que é maior do que o material poderia suportar. (Wiskott, 1995) A resistência à propagação de trincas da cerâmica está relacionada com a tenacidade à fratura (K_{Ic}), que é uma propriedade do próprio material. As trincas podem se originar em defeitos como: micro-trincas, grãos da microestrutura, defeitos de superfície, porosidades (Kelly, 1989).

Um estudo feito por Gonzaga et al. (2011) mostrou que a partir dos parâmetros do crescimento subcrítico de trincas, é possível prever a durabilidade clínica de restaurações cerâmicas e estipular o quanto um material é susceptível à corrosão. O desenvolvimento de trincas deve-se à corrosão causada pelo vapor d'água na ponta da trinca; essa corrosão sob tensão é o mecanismo predominante do CST. O crescimento de trinca nesta região é equilibrado pela taxa de reação entre a água e a cerâmica (ou vidro) e é agravado pela tensão aplicada. São fatores que contribuem para o crescimento lento de trincas: umidade relativa do ar, pH, temperatura do ambiente e magnitude de K_I (Wachtman et al., 2009).

Para se determinar os parâmetros de CST, dois principais procedimentos podem ser utilizados, os ensaios de fadiga dinâmica e fadiga estática. Na fadiga dinâmica a resistência à flexão é estabelecida em diferentes taxas de carregamento e na fadiga estática, o tempo de ruptura é mensurado para diferentes intensidades de tensão aplicada. Em ambos os métodos são empregados ensaios de flexão uniaxial (em três ou quatro pontos) ou biaxial, e a fratura catastrófica dá-se a partir das trincas inerentes ao material (Callister, 1991).

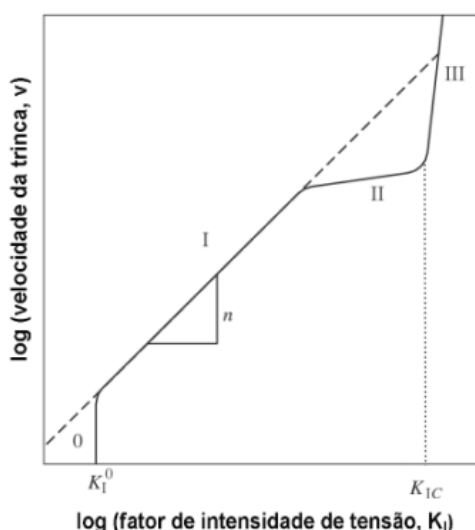
Em meio bucal, o material cerâmico sofre o processo de corrosão que é influenciado pela carga mastigatória, variação de temperatura e de pH (Mitov, 2008).

Desta forma, a trinca pode evoluir de um defeito de maneira lenta inicialmente, até que ocorra a falha. Ter conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais restauradores é de suma importância para entender e prevenir a falha e aumentar a taxa de sucesso clínico (Cesar, 2007).

O limite de fadiga (valor de K_{I0}) representa o fator de intensidade insuficiente para o crescimento da trinca. São estabelecidas três regiões, a primeira, acima do limite de fadiga, onde a velocidade do CST depende de K_I e do meio (corrosão sob tensão), a segunda, onde a velocidade do crescimento da trinca não depende de K_I e é controlada pelo transporte de moléculas de água (agente corrosivo) para a ponta da trinca, e na terceira, a velocidade do crescimento da trinca passa a não ser dependente do meio e a intensificar com K_I , sendo a região relacionada à fratura rápida (Figura 1). Sendo assim, tensões menores que o limite de fadiga não são suficientes para a propagação da trinca.

Os estágios mais importantes para CST são o limite de fadiga e o comportamento da primeira região (região I), pois as cerâmicas nas restaurações dentárias, passam a maioria de sua vida útil nestas regiões (Wachtman et al., 2009).

Figura 1- Gráfico v-K



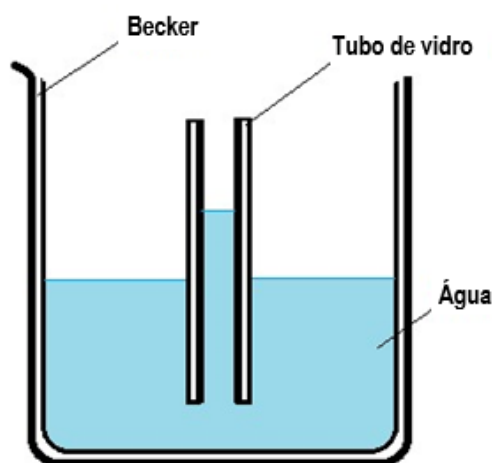
Legenda: Representação esquemática mostrando as três regiões de CST de um material frágil e a curva de velocidade de propagação da trinca (v) em função do fator de intensidade de tensão (K_{IC}).
Fonte: Wachtman et al., 2009.

2.5 Efeito de capilaridade e energia livre de superfície

Estudos evidenciaram que a resistência à fratura do material é diretamente proporcional à taxa de tensão, portanto, com uma menor taxa de tensão, menores serão os valores de resistência à fratura. Isto ocorre devido ao maior tempo em que o material será exposto a fatores como cargas e umidade, e é isso que viabiliza o crescimento das trincas deixando o defeito maior (Gonzaga et al., 2011). Esse fenômeno pode ser explicado pelo chamado efeito de capilaridade, que favorece a entrada de água em defeitos, aumentando a taxa de propagação de trincas.

O efeito de capilaridade é a ocorrência de atração ou repulsão de um líquido com uma superfície sólida, onde pode-se observar o líquido subindo ou descendo conforme a molhabilidade da parede do sólido. Essa tendência de o líquido subir no menor espaço, é chamada de capilaridade, e é devido à energia superficial do material. (Trasatti, 2007).

Figura 2 - Efeito de capilaridade



Legenda: Imagem representando o efeito de capilaridade, onde o líquido tende a subir no menor espaço.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O silicato de lítio que será analisado neste estudo (Celtra Duo) possui 10% de dióxido de zircônio dissolvidos totalmente na matriz vítrea em sua composição (Dentsply, Konstanz, Alemanha). Segundo um estudo feito por Ramos(2016), ao comparar um dissilicato de lítio (IPS e.max CAD, IvoclarVivadent) com um silicato de lítio reforçado por zircônia (Vita Suprinity, Vita Zahnfabrik), o dissilicato possuiu uma maior susceptibilidade à propagação de trincas, contudo não se sabe ao certo a razão pela qual o silicato de lítio reforçado por zircônia apresentou melhores resultados, o que pode ser devido à zircônia incorporada na matriz interferir na polaridade e modificar o processo de crescimento de trincas, e isso pode ser analisado através da mensuração da energia livre de superfície dos materiais.

O conceito de energia de superfície consiste na interação entre um líquido e uma superfície, e pode ser analisada através da medida do ângulo de contato θ , que é definido como o ângulo entre um plano tangente com uma gota do líquido em um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra (Figura 2) (Rulison, 1999).

Figura 3 - Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal



Legenda: Nesta figura, γ_S é a energia de superfície do sólido e γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface líquido-sólido.

Fonte: Rulison, 1999.

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos desse estudo são:

- a) Avaliar a dureza, tenacidade à fratura, características de fratura, analisar a topografia superficial e energia livre de superfície de quatro vitrocerâmicas: dissilicato de lítio (Emax CAD) e silicato de lítio contendo dióxido de zircônia (Celtra Duo) e duas vitrocerâmicas experimentais à base de dissilicato de lítio e metassilicato de lítio;
- b) Caracterizar a microestrutura, conteúdo cristalino e químico das vitrocerâmicas comerciais e experimentais;
- c) Testar a hipótese nula de que os materiais comerciais e experimentais apresentariam resistência à flexão e confiabilidade estrutural, dureza, tenacidade à fratura, energia livre de superfície, e susceptibilidade ao crescimento lento de trincas equivalentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Confeção dos espécimes

Foram confeccionadas 60 discos de cada uma das seguintes cerâmicas: Emax CAD (IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein), Celtra Duo (Dentsply, Konstanz, Alemanha) e duas cerâmicas experimentais, de dissilicato de lítio e a base de metassilicato de lítio. As amostras foram executadas a partir de blocos parcialmente ou totalmente sinterizados. Um dispositivo circular metálico foi acoplado em cada extremidade do bloco, formando uma guia de desgaste para que o material se torne cilíndrico, com 12mm de diâmetro. Com a máquina de corte (ISOMET 1000, Buehler, Illinois, EUA), o cilindro foi cortado em discos com as dimensões finais de aproximadamente 1,2mm de espessura e 12mm de diâmetro, conforme a norma ISO/CD 6872.2. Os espécimes da vitrocerâmica Celtra Duo não foram cristalizados em forno. As amostras dos materiais experimentais de dissilicato de lítio e a base de metassilicato de lítio, assim como o material IPS e.max CAD, necessitaram de um ciclo de cristalização que se realizou no forno produzido pelo Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCAR) e no forno (Programat EP5000, IvoclarVivadent), respectivamente, conforme às recomendações de temperatura dadas pelos fabricantes (Quadro 1). Para o Emax e para o dissilicato experimental, essa queima após usinagem (T3) é necessária para cristalização do material.

Quadro 1 - Ciclo de Cristalização para o Emax® e os materiais experimentais

	Emax®	Metassilicato	Dissilicato
Aumento de temperatura	*	10 °C/min	-
Temperatura de queima T1	*	460 °C	460 °C
Tempo de manutenção H1	*	5 min	3h
Aumento de temperatura T2	90°C/min	30 °C/min	-
Temperatura de queima T2	820°C	800 °C	760 °C
Tempo de manutenção H2	10 min	3 min	10 min
Temperatura de queima T3	840 °C	-	840 °C
Tempo de manutenção H3	7 min	-	80 min
Esfriamento lento	20°C/min	15°C/min	-

Fonte: Segundo os fabricantes (IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein; DEMA- UFSCAR). *Valores não indicados pelo fabricante. T1, T2 e T3 representam as respectivas temperaturas de queima, e H1, H2 e H3 representam o tempo de manutenção, onde as amostras ficam um determinado tempo na temperatura correspondente.

Figura 4 - Procedimento de corte dos discos cerâmicos



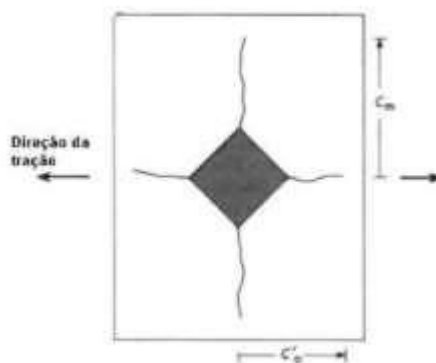
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida, as amostras foram regularizadas com lixas de SiC de granulações #400, #600, #800 e #1200.

4.2 Dureza e tenacidade à fratura

Conforme a norma ASTM C1327.03, as amostras foram submetidas à procedimentos de indentações com uma sequência de cargas progressivas, até que um defeito com dimensão suficiente para que as medidas fossem precisas foi gerado (Anstis, 1981), conforme o padrão apresentado na Figura 5. Assim, a carga de indentação de 4.903N foi definida para cada cerâmica. As amostras foram indentadas com uma ponta de diamante Vickers no centro de cada disco. Posteriormente, no microscópio acoplado ao durômetro (20 X), foram mensuradas as diagonais da marcação e a extensão das trincas radiais superficiais.

Figura 5 - Representação de uma trinca radial



Fonte: adaptado de Cook et al., 1982.

A dureza Vickers (HV) será calculada pela seguinte equação:

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2}$$

Onde P é a carga e d é a média das medidas das diagonais da indentação. A tenacidade à fratura (K_{Ic}) (em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) foi estimada a partir da medição das fissuras radiais formadas pela indentação, utilizando a seguinte equação proposta por Anstis et al.

$$K_{Ic} = \left(\frac{E}{Hv} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P}{c^{3/2}}$$

Onde: E = módulo de elasticidade (GPa); Hv = dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada (N); c = comprimento da semi-diagonal de impressão + trinca (m).

Os valores utilizados para E das especificações do fabricante são: 95 GPa para o Emax (IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein), 70 GPa para o Celtra Duo (Dentsply, Konstanz, Alemanha), 100 GPa para o Dissilicato de lítio experimental (DEMA- UFSCAR) e 125 GPa para o Metassilicato de lítio experimental (DEMA-UFSCAR).

4.3 Difração de raios-X

Foi realizada difratometria de raios-X, ou DRX, (Modelo X'pertPowder, PANalytical, Holanda) utilizando o banco de dados do *software* X'PertHighScore (PANalytical, Holanda) em 2 amostras de cada grupo para visualização do padrão de cristalização das cerâmicas.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Os espécimes foram analisados em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG, Mira 3, Tescan, Brno-Kohoutovice,

CzechRepublic) para visualizar os microconstituintes de cada cerâmica, o formato e o tamanho dos grãos.

4.5 Parâmetros do crescimento subcrítico de trincas

Inicialmente, foi realizado o teste de resistência à flexão biaxial inicial um meio inerte (óleo mineral) sob a maior taxa de tensão (50 MPa/s) para determinar σ_m (resistência na configuração de equilíbrio instável para trincas em função da tração aplicada e das forças residuais de contato). Os resultados foram submetidos à análise estatística de Weibull. O restante das foi testado em água destilada, sob cinco taxas de tensão constante: 0,005; 0,05; 0,5; 5 e 50 MPa/s. As taxas de tensão foram obtidas com taxas de carregamento controladas, que correspondem às taxas de tensão mencionadas. Para determinação da resistência à flexão, a amostra foi posicionada em uma base circular metálica com três esferas de 3,2 mm de diâmetro, equidistantes uma das outras, formando um plano (ISO 6872). Uma ponta romba de 1,6 mm de diâmetro foi acoplada a uma máquina de ensaio universal (Emic DL-1000, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil), e a carga foi aplicada. Durante o teste de flexão biaxial a amostra foi recoberta com uma fita do lado de compressão para que o contato com a ponta aplicadora da carga não produzisse defeitos e para que fosse possível preservar os fragmentos em posição (Figura 6).

Figura 6 - Teste de flexão biaxial



Legenda: Espécime posicionado submerso em água.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo de resistência à flexão biaxial (σ) (MPa) dos discos foi obtido de acordo com a descrição da norma ISO 6872:

$$\sigma = -0,2387P \frac{(X - Y)}{b^2}$$

Onde P é a carga em N, X e Y são parâmetros relacionados às propriedades elásticas do material (Razão de Poisson em Módulo Elástico) e b é a espessura do espécime na origem da fratura em mm.

Para os cálculos dos parâmetros de crescimento subcrítico de trincas, está sendo utilizada a fórmula abaixo de acordo com a norma ASTM C 1368-00:

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n + 1} \log \sigma' + \log \sigma_{f0}$$

Onde, σ_f é a resistência à flexão (MPa), n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, σ' é a resistência característica e σ_{f0} é um parâmetro escalar.

4.6 Análise da energia livre de superfície (ELS)

Para ELS, foram analisadas cinco amostras de cada grupo por goniometria. O tensiômetro óptico TL 1000 – Invoicedfreight, Theta Lite (Attension, Lichfield, Staffordshire, Reino Unido) foi utilizado para a medição do ângulo de contato médio em 5 áreas distintas por amostra com a técnica de gota sésil com dois líquidos de diferentes tensões superficiais: água destilada e diiodometano em temperatura ambiente. Previamente à análise, cada amostra foi submetida em banho ultrassônico (álcool isopropílico) durante 5 min e manuseada com cuidado (luvas) evitando contaminação. Uma seringa graduada (GastightSyringes #1001 – 1ml, Hamilton, Reno, Nevada, EUA) com agulha hidrofóbica depositou a gota e, após o tempo de espera de 5 s, o ângulo de contato médio foi calculado (OneAttension, BiolinScientific, Lichfield, Staffordshire, Reino Unido) a partir da aquisição de 60 imagens por segundo durante 10 s. A energia livre de superfície, em mJ/m^2 , foi calculada de acordo com o método proposto por Owens e Wendt (1969).

O ângulo de contato consiste em um equilíbrio entre as energias presentes na interface entre sólido e líquido (Craig, 1993). Através da fórmula da média harmônica, são geradas duas equações para obtenção da energia livre de superfície através de dois líquidos (Combe et al., 2004):

$$1- W_{12A} = \gamma_{1A}(1 + \cos\theta_A) = \frac{4\gamma_{1A}^d\gamma_2^d}{\gamma_{1A}^d\gamma_2^d} + \frac{4\gamma_{1A}^p\gamma_2^p}{\gamma_{1A}^p\gamma_2^p}$$

$$2- W_{12B} = \gamma_{1B}(1 + \cos\theta_B) = \frac{4\gamma_{1B}^d\gamma_2^d}{\gamma_{1B}^d\gamma_2^d} + \frac{4\gamma_{1B}^p\gamma_2^p}{\gamma_{1B}^p\gamma_2^p}$$

Na primeira fórmula (1) foram utilizadas as informações referentes ao líquido 1 (diiodometano): cosseno do ângulo de contato obtido e suas variáveis dispersiva e polar já conhecidas (Quadro 2) (Combe et al., 2004). Desta forma, foi obtida a variável dispersiva do sólido. A partir do valor encontrado para a variável dispersiva do sólido, do cosseno do ângulo de contato obtido do líquido 2 (água) e suas variáveis dispersiva e polar, foi obtida a variável polar do sólido através da segunda

fórmula (2). A energia livre de superfície do sólido equivale à soma de suas variáveis dispersiva e polar.

Quadro 2 - Componentes dispersivo (γ) e polar (γ_p) e energia de superfície (γ_T) dos líquidos utilizados para medidas de ângulo de contato, em mN/m

Líquido (mN/m)	γ_d (mN/m)	γ_p (mN/m)	γ_T
Água deionizada	21,8	51,0	72,8
Diiodometano	50,8	0,0	50,8

Fonte: Combe et al., 2004.

4.7 Análise fractográfica

Uma análise complementar foi realizada em Estereomicroscópio (Discovery V20, CarlZeiss, Jena, Thuringia, Alemanha) e MEV para auxiliar na determinação das características e origem da fratura.

5 RESULTADOS

5.1 Dureza e tenacidade a fratura

Foi realizado ANOVA 1 fator e Teste de Tukey (95%) para as análises estatísticas, e os dados de dureza e tenacidade à fratura encontram-se apresentados nas Tabelas 1 e 2. Foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre as durezas Vickers dos grupos ($p=0,000$). A vitrocerâmica Celtra Duo apresentou a maior média de dureza, o Emax e o Dissilicato Experimental apresentaram uma dureza semelhantes e intermediária em relação aos outros grupos, enquanto o Metassilicato experimental apresentou o menor resultado. Também foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os valores de tenacidade à fratura dos grupos ($p=0,000$). O metassilicato experimental apresentou maior tenacidade à fratura, seguido pelo dissilicato experimental e o Emax, que foram semelhantes, e o celtra, que mostrou a menor tenacidade. Imagens representativas das indentações encontram-se nas Figuras 7 e 8.

Tabela 1 – Médias das durezas dos materiais

Material	Média e Desvio-padrão de Dureza (HV)	Grupamento (Tukey 95%)
Emax	605,40 ± 11,62	B
Celtra Duo	663,30 ± 47,0	A
Metassilicato Experimental	560,60 ± 15,44	C
Dissilicato Experimental	576,50 ± 9,52	BC

Legenda: Letras apresentadas na coluna de grupamento mostram o Teste de Tukey (95%), sendo que letras diferentes representam diferenças estatisticamente significantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

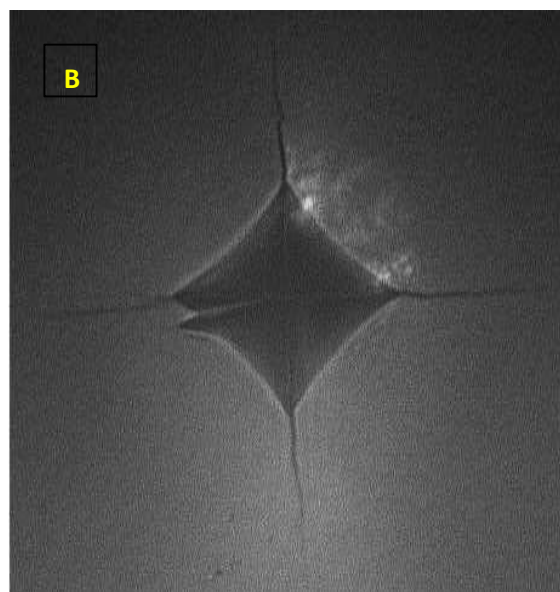
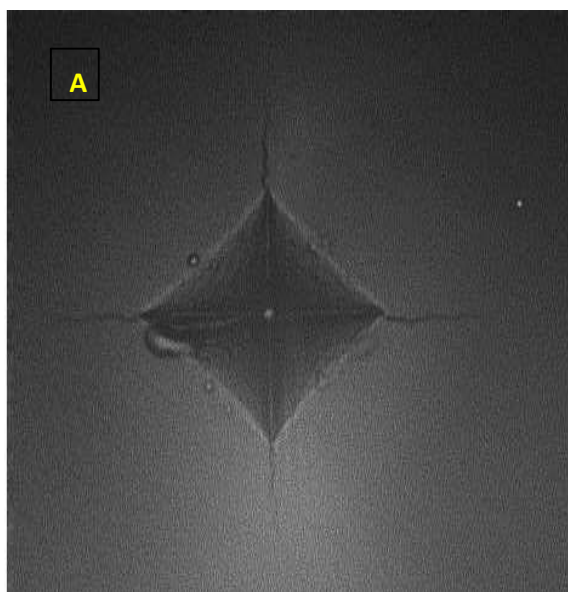
Tabela 2 – Médias das tenacidades à fratura dos materiais

Material	Média e Desvio-padrão de Tenacidade à Fratura (K_{Ic}) (em MPa.m ^{1/2})	Grupamento (Tukey 95%)
Emax	1,51 ± 0,01	B
Celtra Duo	1,24 ± 0,04	C
Metassilicato Experimental	1,91 ± 0,13	A
Dissilicato Experimental	1,60 ± 0,12	B

Legenda: Letras apresentadas na coluna de grupamento mostram o Teste de Tukey (95%), sendo que letras diferentes representam diferenças estatisticamente significantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

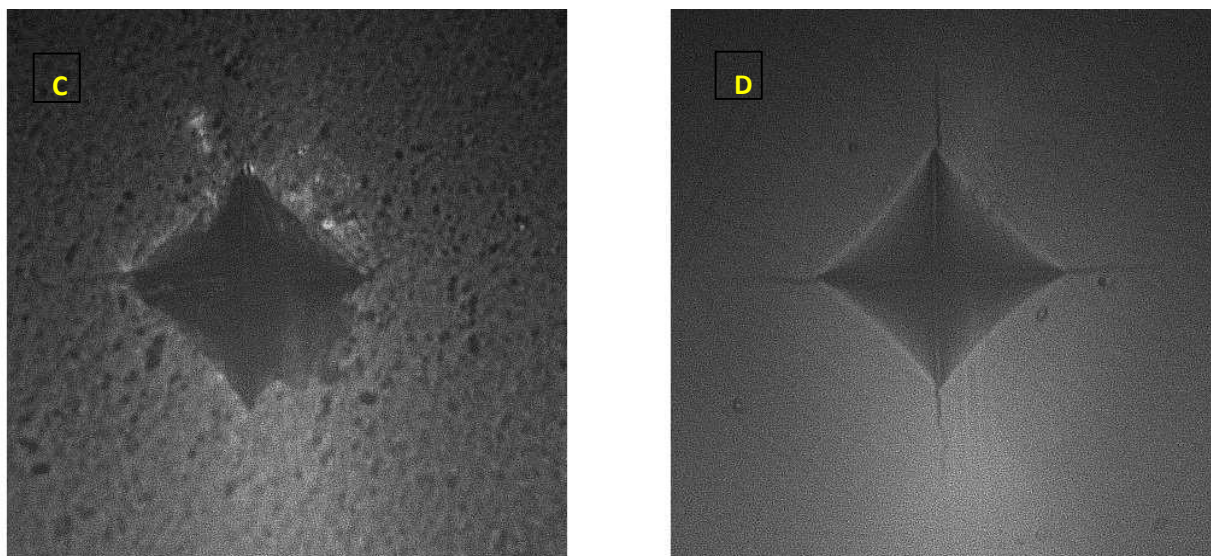
Figura 7 - Fotos das indentações Vickers



Legenda: A: Emax, B: Celtra Duo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 - Fotos das indentaçõesVickers



Legenda: C: Metassilicato de Lítio Experimental, D: Dissilicato de Lítio Experimental.
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Microestrutura

5.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As amostras foram analisadas quanto aos seus constituintes químicos para facilitar a atribuição dos picos de cristalização realizada por difração de raios-X (Tabela 3). O elemento químico Lítio não é detectável pelo EDS devido ao seu baixo peso molecular.

Tabela 3 – Composição em massa das cerâmicas do estudo por análise com EDS

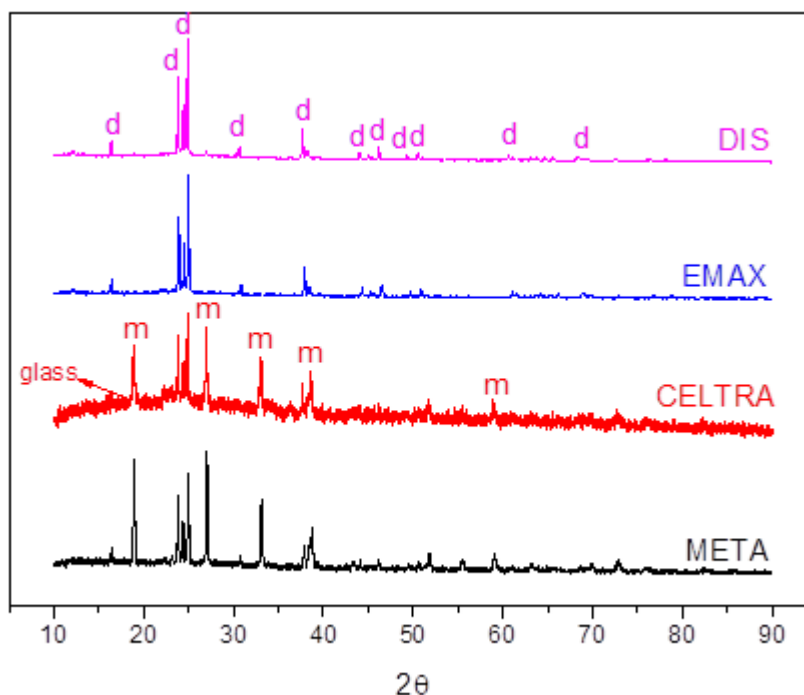
Elementos Químicos	Emax	Celtra Duo	Metassilicato Experimental	Dissilicato Experimental
O	63.7%	66.11%	64.38%	63.79%
Si	21.84%	17.30%	22.18%	21.76%
Zr	-	2.82%	-	-
C	8.23%	11.53%	9.37%	8.10%
K	2.16%	1.07%	2.17%	3.14%
Al	1.89%	1.18%	1.91%	1.18%

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)

Os espectros de DRX estão apresentados na Figura 9. As amostras de Dissilicato lítio experimental (DIS) e de Emax (EMAX) apresentaram fases de dissilicato de lítio semelhantes. As cerâmicas Celtra Duo (CELTRA) e Metassilicato de lítio experimental (META) apresentaram fases de metassilicato semelhantes, porém, a fase vítrea da Celtra Duo é mais evidente e demonstra que o material possui maior teor vítreo.

Figura 9 - Difratometra de raio X (DRX) das vitrocerâmicas, Intensidade relativa (u.a)



Legenda: d= dissilicato e m= metassilicato.

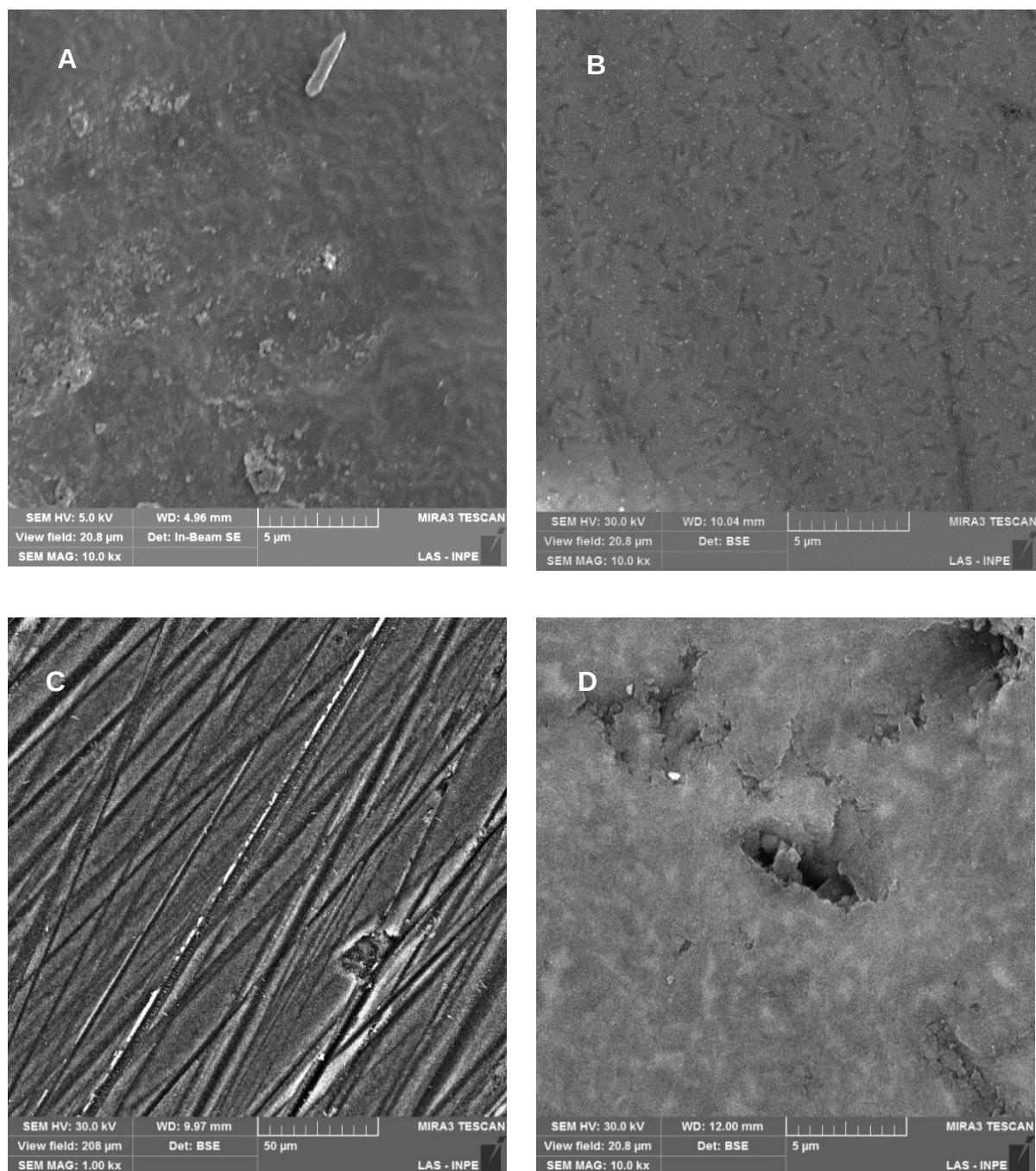
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para se observar as características microestruturais de cada material, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente, observou-se a superfície polida de cada material (Figura 10) e, então, a disposição e forma dos cristais na matriz vítrea (Figura 11).

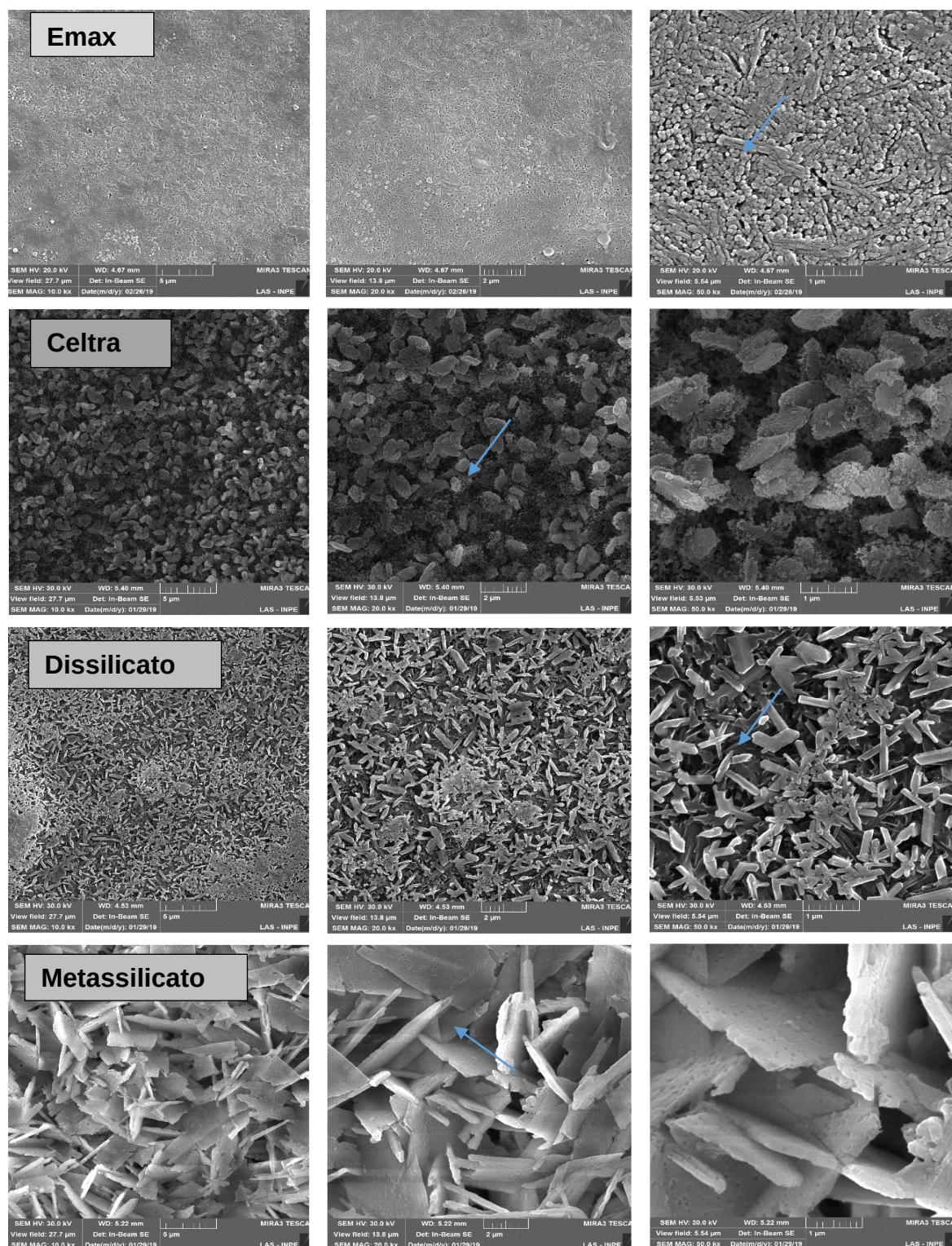
A vitrocerâmica Emax apresentou grãos arredondados, menores e mais organizados quando comparados aos do Dissilicato experimental, que por sua vez apresentou grãos maiores com cantos vivos como agulhas. O Metassilicato experimental apresentou sua estrutura formada por placas não arredondadas e com cantos vivos, já o Celtra Duo apresentou grãos menores e arredondados e dispostos em várias direções.

Figura 10 - MEV das amostras após polimento



Legenda: Observar a presença de poros remanescentes na superfície dos materiais experimentais.
 A= Emax, B= Celtra Duo, C= Dissilicato Experimental e D= Metassilicato Experimental.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 - MEV das amostras após condicionamento ácido



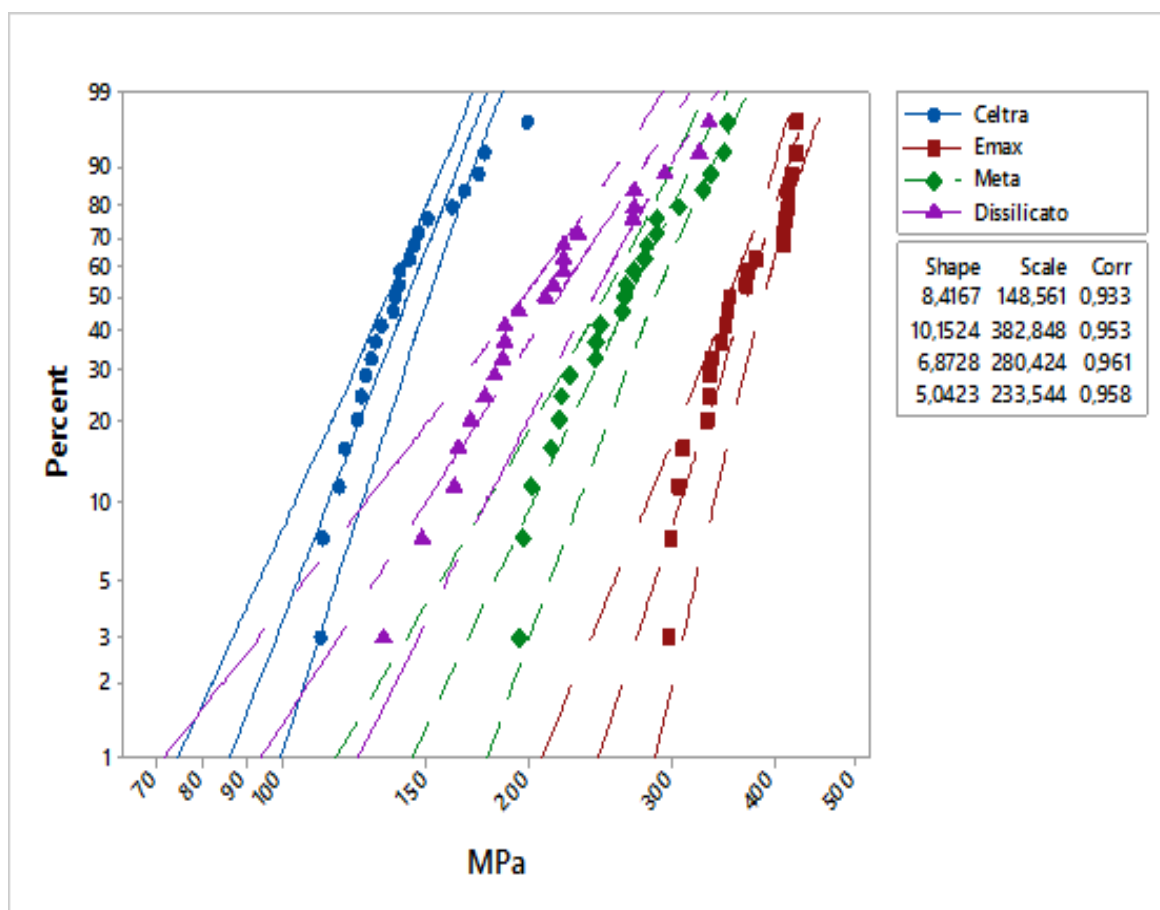
Legenda: Setas azuis indicam: Emax: grãos alongados, pequenos e dispostos próximos uns dos outros; Celtra: grãos mais espaçados, pequenos e arredondados; Dissilicato experimental: grãos alongados e com aspecto mais agulhado que o dissilicato comercial. Metassilicato experimental: microestrutura em forma de placas, com cantos vivos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Resistência à flexão biaxial (inerte) e módulo de Weibull

Os valores de resistência à flexão biaxial inerte (amostras testadas em óleo mineral na maior taxa de tensão) foram usados para a análise de Weibull. Com esta análise, foram determinados os módulos de Weibull (quanto maior o valor, maior a homogeneidade estrutural do material) e a resistência característica (valor de resistência em 63,2% das amostras irão falhar). O gráfico e a tabela correspondem à análise encontram-se a seguir (Figura 12 e Tabela 4).

Figura 12 - Gráfico representativo do módulo de Weibull



Legenda: Shape indicam os módulos de Weibull, scale indicam os valores de resistência característica e Corr indica o índice de correlação das retas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4 – Análise de Weibull

Grupo	m	IC do m	σ_0	IC da σ_0
Emax	10,15 A	7,47 - 13,79	382,84 A	366,79 - 399,60
Celtra	8,41 A	6,93 - 10,20	148,56 C	140,82 - 156,71
Dissilicato	5,04 B	3,96 - 6,41	233,54 B	213,95 - 254,93
Metassilicato	6,87 AB	5,28 - 8,93	280,42 B	263,09 - 298,89

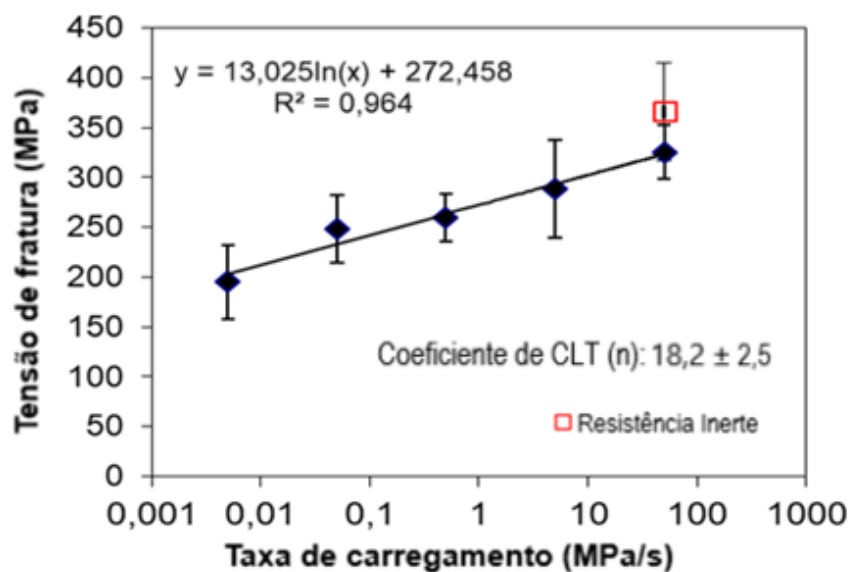
Legenda: m representa o módulo de Weibull, σ_0 a resistência característica e IC é o intervalo de confiança respectivamente. Letras semelhantes nas colunas indicam semelhanças entre os grupos de acordo com a sobreposição dos intervalos de confiança.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 Parâmetros do Crescimento Subcrítico de Trincas

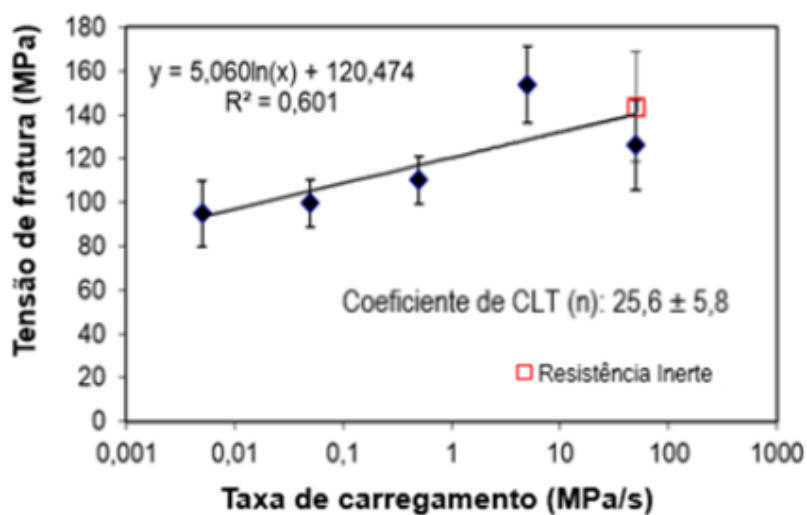
Para os parâmetros do crescimento subcrítico de trincas, as amostras foram testadas em água destilada, sob cinco taxas de tensão constante: 0,005; 0,05; 0,5; 5 e 50 MPa/s. Os resultados foram analisados e estão apresentados nas Figuras a seguir (Figuras 13, 14, 15 e 16). É possível observar o comportamento de fadiga dinâmica característico, em que com a maior taxa, o valor de resistência é mais alto do que para as menores taxas.

Figura 13 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Emax



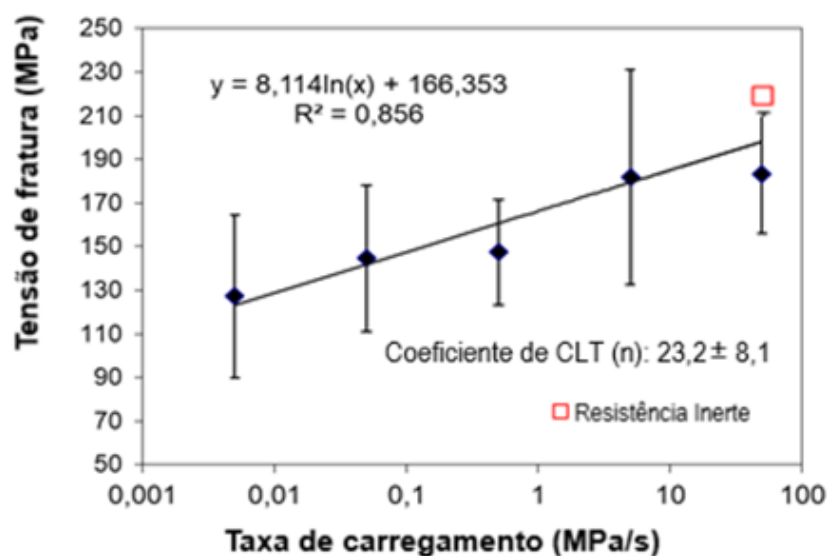
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Celtra Duo



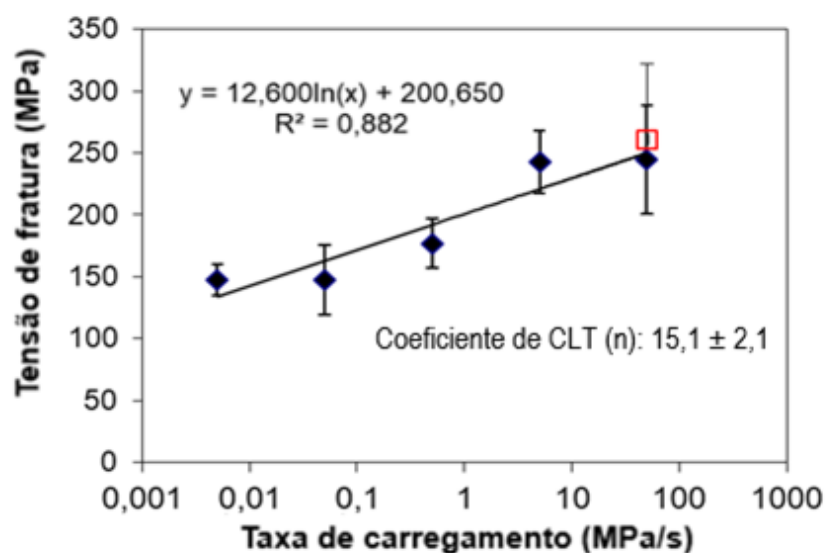
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 15 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Dissilicato Experimental



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 - Gráfico representativo dos parâmetros de CST para o Metassilicato Experimental



Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os valores foram analisados e foi calculado o coeficiente de crescimento subcrítico de trincas (n) para todos os grupos estudados (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de coeficiente de crescimento lento de trincas (n)

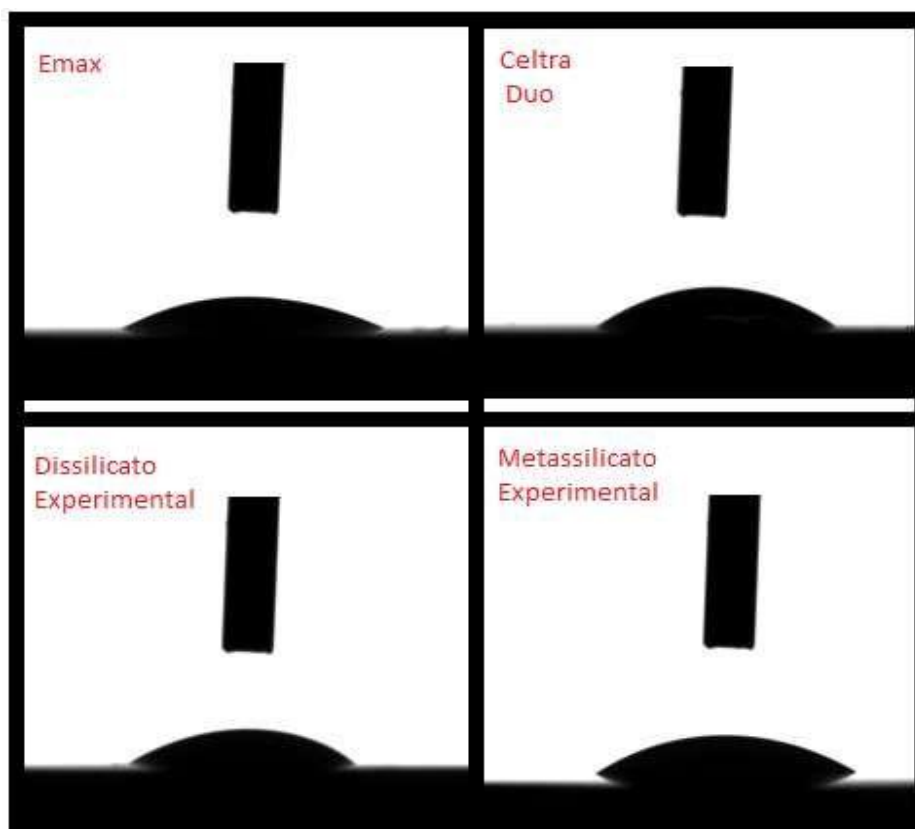
Grupo	n $\pm$ desvio-padrão	Coef. Variação
Emax	18,2 $\pm$ 2,5	13%
Celtra	25,5 $\pm$ 5,8	22,5%
Dissilicato	23,2 $\pm$ 8,1	34,8%
Metassilicato	15,1 $\pm$ 2,1	13,7%

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5 Análise da Energia Livre de Superfície (ELS)

Cinco amostras de cada grupo foram analisadas por goniometria. Imagens representativas de cada grupo para ELS estão na figura a seguir (Figura 17).

Figura 17 - Fotos das interações das gotas de água com as superfícies das amostras



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da mensuração dos ângulos de contato dos diferentes líquidos (água e diiodometano) com as superfícies das amostras, foi calculada a energia livre de superfície de cada grupo (Tabela 6).

Tabela 6 – Análise da energia livre de superfície das amostras por goniometria

MATERIAL	ENERGIA POLAR	ENERGIA DISPERSIVA	TOTAL
EMAX	H: 43.74 ± 0.47	H: 28.18 ± 0.57	H: 71.92 ± 0.34
	G: 45.04 ± 0.64	G: 25.87 ± 0.65	G: 70.90 ± 0.32
CELTRA DUO	H: 34.18 ± 0.70	H: 34.36 ± 0.31	H: 68.55 ± 0.71
	G: 32.56 ± 0.79	G: 33.08 ± 0.36	G: 65.65 ± 0.77
DISSILICATO EXPERIMENTAL	H: 34.68 ± 0.76	H: 34.98 ± 0.58	H: 69.65 ± 0.77
	G: 32.97 ± 0.90	G: 33.79 ± 0.65	G: 66.75 ± 0.83
METASSILICATO EXPERIMENTAL	H: 30.10 ± 0.61	H: 32.97 ± 0.58	H: 63.08 ± 0.66
	G: 28.18 ± 0.77	G: 31.48 ± 0.65	G: 59.66 ± 0.71

Legenda: “H” representa os dados em Harmônico e “G” representa os dados em Geométrico. Unidade de medida: em (mN/m).

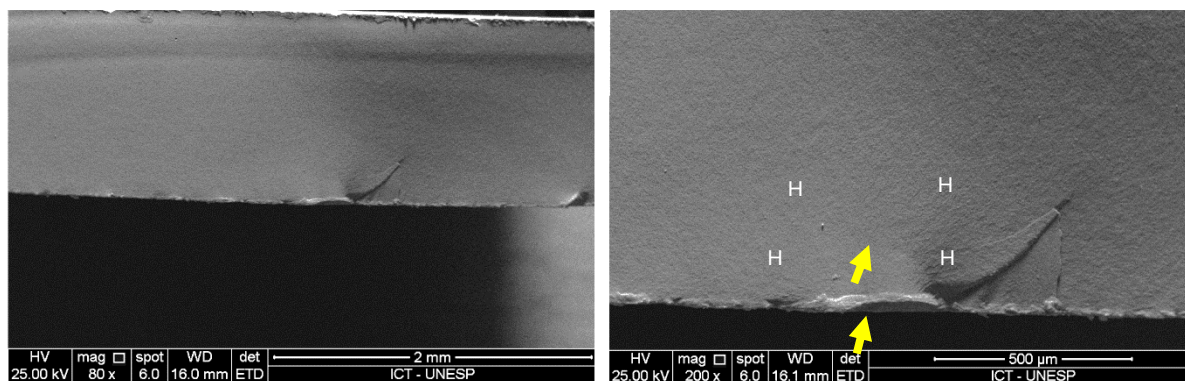
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.6 Análise Fractográfica

Os defeitos originadores da fratura das amostras foram predominantemente localizados nas superfícies, no lado de tração. As imagens podem ser observadas nas Figuras 18, 19, 20 e 21 em 80x e 200x de aumento.

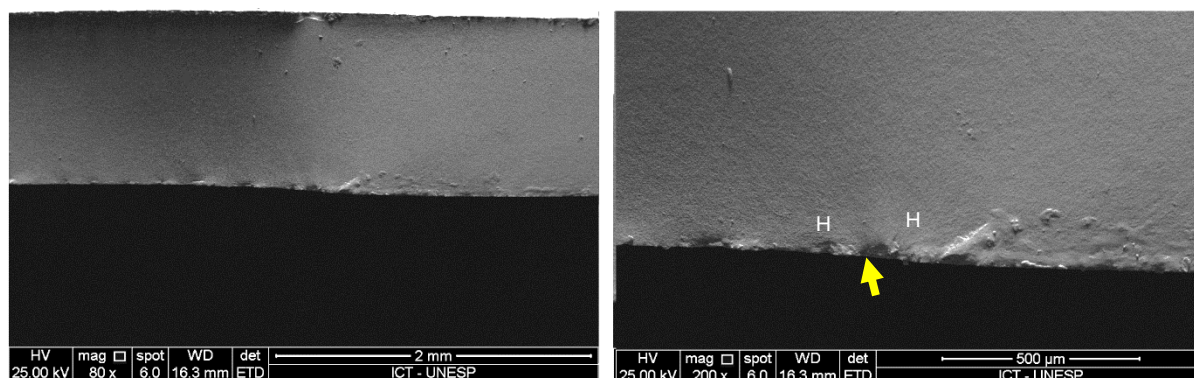
Não foram observadas diferenças entre os defeitos originadores das fraturas das amostras testadas em taxas rápidas e testadas em taxas lentas.

Figura 18 - Análise fractográfica de uma amostra de Emax



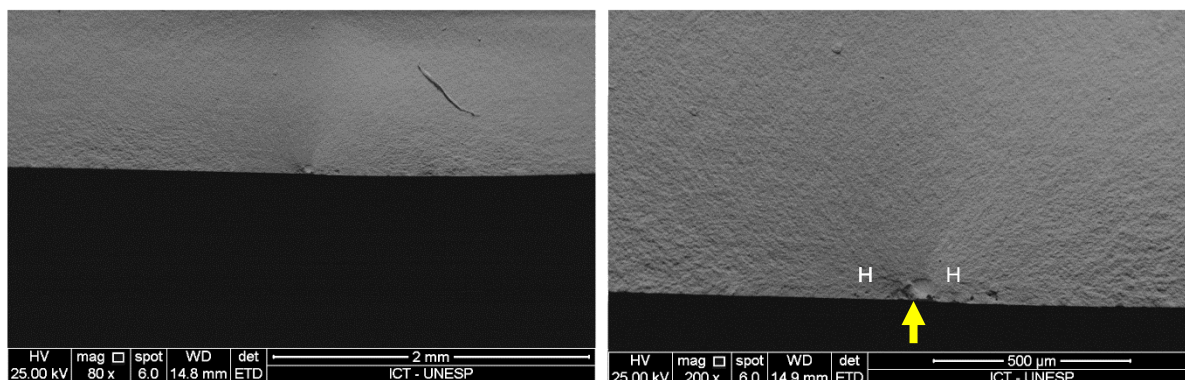
Legenda: Seta amarela indica origem da fratura; letras “H” indicam “*hackles*”.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Análise fractográfica de uma amostra de Celtra Duo



Legenda: Seta amarela indica origem da fratura. letras “H” indicam “*hackles*”.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

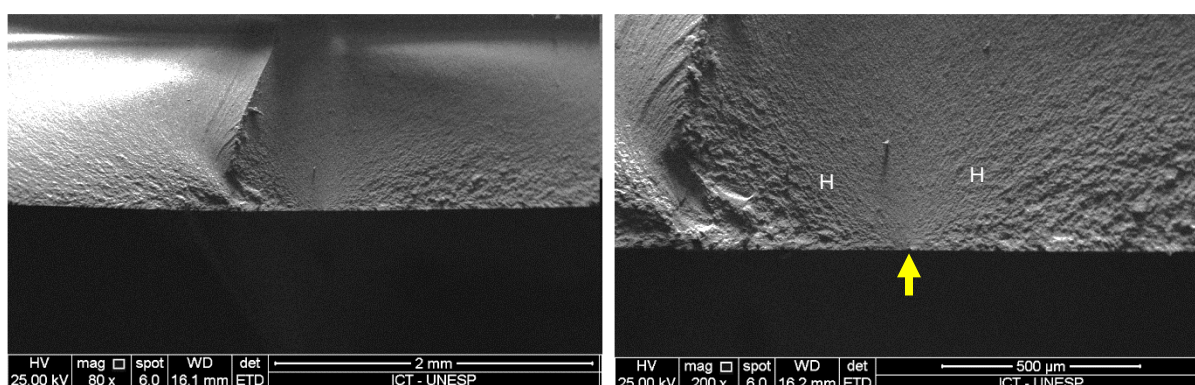
Figura 20 - Análise fractográfica de uma amostra de Dissilicato experimental



Legenda: Seta amarela indica origem da fratura; letras “H” indicam “*hackles*”.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 - Análise fractográfica de uma amostra de Metassilicato experimental



Legenda: Seta amarela indica origem da fratura; letras “H” indicam “*hackles*”.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 DISCUSSÃO

As vitrocerâmicas são materiais muito utilizados na odontologia e, atualmente, sua principal forma de apresentação é em blocos para CAD/CAM. Materiais como o IPS e.max CAD® (Ivoclar) e Celtra Duo® (Dentsply) são exemplos de vitrocerâmicas odontológicas, o primeiro contendo grãos de dissilicato de lítio e ortofosfato de lítio (P_2O_5), que não foi quantificado nas análises de EDS devido à baixíssima quantidade, sendo este último responsável pela microseparação de fases que induz a cristalização. Já o Celtra consiste em cristais de metassilicato de lítio e ZrO_2 que teria o mesmo efeito do ortofosfato no processo de cristalização mas *a priori* traria efeitos benéficos como certo reforço do material. Dentro deste pensamento, alterando-se composição e formas/cinética de cristalização, outras cerâmicas vítreas foram desenvolvidas no país. Portanto, no presente estudo, caracterizou-se a microestrutura, determinou-se o coeficiente de crescimento subcrítico de trincas e mediu-se a energia livre de superfície das vitrocerâmicas comerciais e experimentais. A hipótese nula (H_0) de que os materiais comerciais e os materiais experimentais apresentariam o mesmo comportamento de crescimento lento de trincas, e resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura e energia livre de superfície equivalentes foi rejeitada.

Primeiramente, as tenacidades à fratura dos materiais foram diferentes entre si, provavelmente isso deve-se à diferentes capacidades de sofrer “*crack deflection*” e “*crack bridging*”, determinantes da tenacidade à fratura nas vitrocerâmicas. Claramente, a tenacidade à fratura é maior quanto maiores forem os cristais (Hallman et al., 2019), haja vista que os cristais do metassilicato experimental são cerca de 5 vezes maiores ($\sim 5\mu m$) que os cristais das outras vitrocerâmicas, Emax ($\sim 0,5\mu m$), Celtra Duo ($\sim 1\mu m$) e dissilicato experimental ($\sim 1\mu m$), como pôde ser observado na Figura 10 de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, contribuem para a maior tenacidade, os grãos de metassilicato achatados e dispostos em diversas direções, de maneira não organizada. Neste sentido, esse tipo de cristal corresponde ao metassilicato de lítio que também está presente no Celtra mas, em menor tamanho, provavelmente devido à baixas temperaturas usadas durante a produção (Hallman et al., 2019). Tal aspecto e a maior quantidade de fase vítrea evidenciada pelo halo no difratograma de raios X, proporcionam menor resistência comparada aos

outros materiais. A ausência de zircônia no difractograma também mostra que este elemento está disperso na fase vítrea e funciona apenas como modificador de rede (Hallman, 2019.) e não como elemento tenacificador (Ramos et al., 2016). A zircônia pode ter atuado impedindo a cristalização e o crescimento do grão.

Em relação a dureza, o material Celtra Duo foi maior que nas outras vitrocerâmicas, possivelmente devido às tensões compressivas impostas durante a fabricação do material (e da própria confecção dos espécimes deste trabalho, na etapa de polimento) que foram conservadas porque o material não foi submetido à queima de cristalização, como os demais (Zhang et al., 2019).

A energia livre de superfície está relacionada com a hidrofília do material de forma que quanto maior a energia polar, mais hidrofílica será a superfície deste material (Daltin, 2011). Wiederhorn em 1968, afirmou que o meio em que um material vítreo é testado possui grande influência sobre os defeitos de superfície e, conseqüentemente, sobre a resistência. O autor cita o exemplo de um vidro testado em um meio com umidade que apresentou resistência quatro vezes menores do que os que foram testados em vácuo, pois existiria uma interação entre a umidade e os defeitos do material. Esse fenômeno pode ser explicado pelo efeito de capilaridade, que se dá através da afinidade de uma superfície pela água, que promove a entrada de água nos defeitos do material, favorecendo a propagação de trincas até uma falha catastrófica (Gonzaga et al., 2011).

O crescimento lento de trincas (CLT) acontece quando uma falha pré-existente ou provocada não leva à fratura inicialmente sob tensões de carregamento subcríticas. Assim, o crescimento da trinca é lento, até que atinja o tamanho crítico e ocorra uma falha catastrófica, levando à ruptura no material (Quinn, 2016). Clinicamente, as cerâmicas odontológicas suportam os efeitos das cargas oclusais e fraturam-se após algum tempo em uso.

O dissilicato de lítio comercial IPS Emax CAD, que apresentou maior energia livre de superfície total, foi um dos mais susceptíveis ao crescimento lento de trincas, evidenciando a influência da afinidade pela água com a propagação de trincas. Por outro lado, considerando os resultados obtidos da interação do Metassilicato experimental com água - a microestrutura mais grosseira pode ter colaborado para menor afinidade - e tendo este material apresentado o menor coeficiente de crescimento lento de trincas, não se pode aplicar o raciocínio anterior. Dessa forma, a

explicação dada ao crescimento de trinca subcrítico em materiais policristalinos como a zircônia parece razoável, qual seja: a microestrutura alongada dos grãos da cerâmica, que poderia dificultar o crescimento da trinca, parece ser impedida pela sensibilidade do material à fadiga (Quinn, 2016).

As análises em DRX evidenciaram um halo maior na vitrocerâmica CeltraDuo, o que indica um maior conteúdo vítreo. O dissilicato de lítio experimental, apresentou fases de dissilicato de lítio semelhantes ao Emax, assim como a cerâmica comercial CeltraDuo e o metassilicato de lítio experimental apresentaram as fases de metassilicato de lítio.

Apesar de possuírem as mesmas fases, o maior módulo de Weibull foi o da vitrocerâmica comercial Emax, e o menor foi o do dissilicato de lítio experimental. Quanto maior o módulo de Weibull, maior a homogeneidade estrutural dos materiais, portanto o material que apresentou o maior valor, possui maior confiabilidade e o inverso também é verdadeiro. As diferenças nos módulos devem-se à variabilidade nos tamanhos e distribuição dos efeitos críticos para fratura. Ficou evidente pelas micrografias que os materiais menos homogêneos foram as vitrocerâmicas experimentais, que apresentaram poros variados na superfície.

A análise fractográfica das quatro vitrocerâmicas sugere que os defeitos originadores da fratura estão quase sempre nas superfícies dos materiais - com exceção da imagem do dissilicato experimental que apresentou um poro interno como defeito originador. É possível observar os poros arredondados ou elípticos, e superfícies de fratura menos vítreas para os materiais experimentais em comparação com os materiais comerciais.

Portanto, apesar de algumas propriedades vantajosas como a alta tenacidade à fratura, fases semelhantes às dos materiais comerciais, resistência e dureza semelhantes à dos materiais que já estão no mercado, os materiais experimentais apresentaram menor homogeneidade estrutural. A variabilidade de resistências no dissilicato experimental foi notada inclusive nos resultados do teste de fadiga dinâmica, com aumento do desvio-padrão em cada taxa de carregamento.

Do de vista mecânico e de susceptibilidade à fadiga, qualquer uma das vitrocerâmicas podem ser utilizadas na clínica, tendo em vista que materiais feldspáticos, com maior quantidade de fase vítrea e menos resistentes são utilizados para os mesmos fins. Porém, a microestrutura dos materiais experimentais, com

grãos maiores podem afetar as propriedades ópticas das vitrocerâmicas, o que requer testes e estudos futuros para se determiná-las.

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir:

- a) As quatro vitrocerâmicas apresentaram microestruturas distintas. O Emax apresentou grãos alongados e pequenos ($\sim 0,5\mu\text{m}$), comparado aos grãos do dissilicato experimental ($\sim 1\mu\text{m}$), de aspecto alongado e agulhado; o CeltraDuo apresentou grãos de metassilicato arredondados e achatados menores ($\sim 1\mu\text{m}$) que aqueles do metassilicato experimental ($\sim 5\mu\text{m}$), que apresentou grãos em forma de placas, com cantos vivos;
- b) A alta tenacidade à fratura do metassilicato de lítio experimental pode ser atribuída ao tamanho e disposição dos grãos na microestrutura;
- c) A vitrocerâmica que apresentou maior dureza foi o CeltraDuo;
- d) O dissilicato comercial (Emax) e o Celtra possuem maior homogeneidade estrutural, seguido pelo metassilicato e dissilicato experimental;
- e) A maior energia livre de superfície foi determinada para o grupo Emax, e a menor para o metassilicato experimental;
- f) A microestrutura foi um fator que influenciou o coeficiente de CLT. O Emax- material com o menor tamanho de cristal- mostrou um dos menores coeficientes de CLT. Já o metassilicato experimental, vitrocerâmica com o maior tamanho de cristal, foi o que apresentou a maior susceptibilidade ao crescimento lento de trinca. As vitrocerâmicas com tamanhos de cristal por volta de $1\mu\text{m}$ apresentaram os maiores coeficientes, isto é, foram menos susceptíveis ao crescimento subcrítico de trincas.

REFERÊNCIAS*

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 Apr;89(4):374-80. PubMed PMID: 12690350.

Amoroso AP, Ferreira MB, Torcato LB, Pellizzer EP, Mazaro JVQ, Gennari Filho H. Cerâmicas odontológicas: propriedades, indicações e considerações clínicas. *Rev Odontol Araçatuba*. 2012;19-25.

Andrade GHB. Tratamento de superfícies e adesão em materiais vitrocerâmicos experimentais para aplicação odontológica [dissertação]. Bauru (SP): Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo; 2015.

Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J Am Ceram Soc*. 1981;64(9):533-8. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.

Awad D, Stawarczyk B, Liebermann A, Ilie N. Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness. *J Prosthet Dent*. 2015 Jun;113(6):534-40. doi:10.1016/j.prosdent.2014.12.003. PubMed PMID: 25749093.

Borba M, De Araújo MD, De Lima E, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dent Mater*. 2011;27(12):1259-66. doi: 10.1016/j.dental.2011.09.008

Brodkin D, Panzera C, Panzera P, A Prasad, Karmaker A, Zammarieh E, et al., inventors. High-strength dental restorations US Pat. US20050127544A1. 1998 Jun 16.

Callister WD. Materials science and engineering: An introduction (2nd edition). *Mater Des*. 1991;12(1):59. doi: 10.1016/0261-3069(91)90101-9.

Castilho R, inventor. Lithium silicate glass ceramic for fabrication of dental appliances. US. Pat. 20120094822. 2010 Apr 8.

Cesar PF, Gonzaga CC, Miranda WG Jr, Yoshimura HN. Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007 Nov;83(2):538-45. PubMed PMID: 17471517.

Combe EC, Owen BA, Hodges JS. A protocol for determining the surface free energy of dental materials. *Dent Mater*. 2004 Mar;20(3):262-8. PubMed PMID: 15209231.

Cook RR, Lawn BR, Anstis GR. Fatigue analysis of brittle materials using indentation flaws. Part 2 Case study on glass-ceramic. *J Mater Sci*. 1982;17(4):1108-16. doi:10.1007/BF00543530.

*Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [cited 2019 Jan 20]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Available from: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

da Cunha LF, Mukai E, Hamerschmitt RM, Correr GM. Fabrication of lithium silicate ceramic veneers with a CAD/CAM approach: a clinical report of cleidocranial dysplasia. *J Prosthet Dent*. 2015 May;113(5):355-9. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.10.004. PubMed PMID: 25682532.

Daltin D. *Tensoativos química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher; 2011. p. 1- 59. doi:541.34514.

Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc*. 2008 Sep;139 Suppl:8S-13S. Review. PubMed PMID: 18768903.

Denry I, Holloway JA. Ceramics for dental applications: a review. *Materials*. 2010; 3(1):351-68. doi: 10.3390/ma3010351.

Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res*. 2014 Dec;93(12):1235-42. doi: 10.1177/0022034514553627. Review. PubMed PMID: 25274751.

DentsplySirona, Celtra Duo [internet]. Konstanz: [cited 2018 Mar 23]. Available from: <http://go.dentsply.com.br/celtra-duo/>

Derand T, Molin M, Kvam K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. *Dent Mater*. 2005 Dec;21(12):1158-62. Epub 2005 Jul 7. PubMed PMID: 16005508.

Diegues MA, Marques E, Miyamoto PAR, Penteado MM. Cerâmica X Resina Composta: O Que Utilizar? *Rev UNINGÁ*. 2017;51:87-94.

Gehrt M, Wolfart S, Rafai N, Reich S, Edelhoff D. Clinical results of lithium-disilicate crowns after up to 9 years of service. *Clin Oral Investig*. 2013 Jan;17(1):275-84. doi: 10.1007/s00784-012-0700-x. PubMed PMID: 22392163.

Gonzaga CC, Cesar PF, Miranda WG Jr, Yoshimura HN. Slow crack growth and reliability of dental ceramics. *Dent Mater*. 2011 Apr;27(4):394-406. doi: 10.1016/j.dental.2010.10.025. PubMed PMID: 21185074.

Gonzaga CC, Cesar PF, Miranda WG, Yoshimura HN. Determination of the slow crack growth susceptibility coefficient of dental ceramics using different methods. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*. 2011;99B(2):247-57. doi: 10.1002/jbm.b.31892

Greig V. Craig's restorative dental materials, 13th ed. *Br Dent J*. 2012;213(2):90. doi: 10.1038/sj.bdj.2012.659.

Guerra CN, Neves CAF, Almeida ECB, Valones MAA, Guimarães RP. Estágio atual das cerâmicas odontológicas. *Int J Dent*. 2007 Jul/Set;6(3):90-5.

Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP. Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue. *Int J Prosthodont*. 2010 Sep-Oct;23(5):434-42. PubMed PMID: 20859559.

Hallmann L, Ulmer P, Gerngross MD, Jetter J, Mintrone M, Lehmann F, et al. Properties of hot-pressed lithium silicate glass-ceramics. *Dent Mater*. 2019 May;35(5):713-729. doi: 10.1016/j.dental.2019.02.027. PubMed PMID: 30853210.

Higashi C, Reggiani RD, Kina S, Scopin O, Hirata R. Cerâmicas em dentes anteriores: Parte I: indicações clínicas dos sistemas cerâmicos TT - Ceramics in anterior teeth: Part 1: clinical indication of the ceramic systems. *Clín Int J Braz Dent*. 2006;2(1):22–31.

Höland W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress 2 and the IPS Empress glass-ceramics. *J Biomed Mater Res*. 2000;53(4):297-303. PubMed PMID: 10898870.

International Standardization for Organization – ISO. ISO 6872:2015(5):dentistry – ceramic materials. Switzerland: ISO;2015.

Ivoclar Vivadent. Scientific documentation IPS E.MAX press [Internet]. Liechtenstein: [cited 2018 Mar 23]. Available from: <https://www.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/25642/IPS+e-max+Ceram>.

Kelly JR, Campbell SD, Bowen HK. Fracture-surface analysis of dental ceramics. *J Prosthet Dent*. 1989 Nov;62(5):536-41. PubMed PMID: 2607478.

Kelly JR. Dental ceramics: what is this stuff anyway? *J Am Dent Assoc*. 2008 Sep;139 Suppl:4S-7S. PubMed PMID: 18768902.

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. doi: 10.1111/ijag.12011.

Lawn BR, Marshall DB, Anstis GR. Fatigue analysis of brittle materials using indentation flaws. *J Mater Sci*. 1981;16:2846–54. doi: 10.1007/BF00552969.

Lohbauer U, Frankenberger R, Kramer N. Surface quality controls mechanical strength and fatigue lifetime of dental ceramics and resin composites. *Ceramic Mater*. 2010;9:176-97.

Mark JE. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polym Eng Sci*. 1996; 36(24):2905-20. doi: 10.1002/pen.10692.

Martins LM, Lorenzoni FC, Farias BC, Lopes LDS, Bonfante G, Rubo JH. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. *Cerâmicas*. 2010;56:148-55. doi: 10.1590/s0366-69132010000200009.

Melo RMM. Monossilicato de lítio: a nova vitrocerâmica. *Prótese News*. 2017;4(3):356-7.

Mitov G, Lohbauer U, Rabbo MA, Petschelt A, Pospiech P. Investigations of subcritical crack propagation of the Empress 2 all-ceramic system. *Dent Mater*. 2008 Feb;24(2):267-73. PubMed PMID: 17631955.

Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci*. 1969;13(8):1741–7. doi: 10.1002/app.1969.070130815.

Paranhos A, Vechia D, Beltrame M. Capilaridade: Um fenômeno de superfície com aplicações cotidianas. In: XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação;2008.

Quinn GD. NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses. *Natl Inst Stand Technol NIST Recomm*. 2016;191. doi: 10.6028/NIST.SP.960-16e2.

Ramos Nde C, Campos TM, Paz IS, Machado JP, Bottino MA, Cesar PF, Melo RM. Microstructure characterization and SCG of newly engineered dentalceramics. *Dent Mater*. 2016 Jul;32(7):870-8.doi:10.1016/j.dental.2016.03.018.PubMed PMID: 27094589.

Raposo LHA, Davi LR, Júnior PCS, Neves FD das, Soares PV, Simamoto VRN, et al. Restaurações totalmente cerâmicas : características, aplicações clínicas e longevidade. *Pro-Odonto Prótese e Dentística*. 2012; 2:9–74.

Rigolin FJ, Miranda ME, Flório FM, Basting RT. Evaluation of bond strength between leucite-based and lithium disilicate-based ceramics to dentin after cementation with conventional and self-adhesive resin agents. *ActaOdontolLatinoam*. 2014; 27(1) 16-24.

Rulison C. “So you want to measure surface energy?” *Krus USA*. 1999;49(40):1-16.

Santander SA, Vargas AP, Escobar JS, Monteiro FJ, Tamayo LFR. Ceramics for dental restorations: anintroduction. *Dyna*. 2010;77(163):26–36.

Silva NR, Bonfante EA, Martins LM, Valverde GB, Thompson VP, Ferencz JL, et al. Reliability of reduced-thickness and thinly veneered lithium disilicate crowns. *J Dent Res*. 2012 Mar;91(3):305-10. doi: 10.1177/0022034511433504. PubMed PMID: 22205635.

Trasatti S. Atkins’ PhysicalChemistry. *Electrochim Acta*. 2007;52(7):2729-30. doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.003.

Van Noort R, Barbour M. Introduction to Dental Materials - E-Book. Introduction to Dental Materials - E-Book; 2013.

Wachtman JB, Cannon WR, Matthewson MJ. Mechanical Properties of Ceramics, Second Editon. *Mechanical Properties of Ceramics*. Second Editon. Hoboken: John Wileyand Sons; 2009. 479 p. doi: 10.1002/9780470451519

Wiederhorn SM. Moisture assisted crack growth in ceramics. *Int J Fract Mech*. 1968; 171-7.doi:10.1007/BF00188945.

Wiskott HW, Nicholls JI, Belser UC. Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications. *Int J Prosthodont*. 1995 Mar-Apr;8(2):105-16. Review. PubMed PMID: 7575960.

Zhang F, Reveron H, Spies BC, Van Meerbeek B, Chevalier J. Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. *ActaBiomater.* 2019 Jun;91:24-34. doi: 10.1016/j.actbio.2019.04.043. PubMed PMID: 31034947.

Zimmermann M, Egli G, Zaruba M, Mehl A. Influence of material thickness on fractural strength of CAD/CAM fabricated ceramic crowns. *Dent Mater J.* 2017;36(6):778-83. doi: 10.4012/dmj.2016-296.