

Oliveira, Taís Munhoz Machado Garcia de

Desenvolvimento e Caracterização de vidros para cimentos ionômero de vidro/ Tais Munhoz Machado Garcia de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XI, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Robert Hill

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 86-93.

1. Vidros. 2. Materiais Dentários. 3. Cimento Ionômero de Vidro. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS PARA CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

Taís Munhoz Machado Garcia de Oliveira

Agosto/2009

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Robert Hill

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Apesar de amplamente indicados em odontologia, os cimentos ionômero de vidro possuem características ainda não completamente compreendidas. Variáveis envolvidas na composição química dos vidros e alguns eventos da reação de cura são alguns exemplos. Com interesse em contribuir para a melhor compreensão do efeito de diferentes composições químicas dos vidros nas propriedades dos cimentos resultantes, foram elaboradas as seguintes séries: vidros variando o conteúdo de flúor, o conteúdo de estrôncio, os compostos $\text{CaF}_2\cdot\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ e o conteúdo de manganês. Um material comercialmente disponível foi utilizado para estudar a reação de presa por ressonância magnética nuclear. Os vidros foram caracterizados por calorimetria, difração de raios X, tamanho de partícula e ressonância magnética nuclear. Os cimentos foram caracterizados quanto a reatividade, resistência a compressão, radiopacidade, e a reação de presa foi estudada por ressonância magnética nuclear. Demonstrou-se que foi possível produzir vidros e cimentos com as composições propostas, observando que o conteúdo de fósforo e de flúor são predominantes na reatividade dos vidros. Pelos espectros de ^{27}Al RMN, observou-se que a reação de presa dos cimentos pode ser acompanhada e os efeitos de cada composição nas características da reação podem ser identificados. Como resultado, os fatores que interferem nas propriedades dos cimentos ionômero de vidro puderam ser melhor compreendidos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT AND CHARACTERISATION OF GLASSES FOR GLASS IONOMER CEMENTS

Taís Munhoz Machado Garcia de Oliveira

August/2009

Advisors: Luiz Henrique de Almeida
Robert Hill

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Despite of being broadly recommended in dentistry, glass ionomer cements still have characteristics not completely understood. Variables involved in the chemical composition of the glass and some events of the setting reaction are examples of these unsolved questions. The aim of this study is to better understand the effect of different glass chemical compositions in the final cements and for that the following series were designed: varying the content of fluorine, the content of strontium, the compounds CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, P_2O_5 and the content of manganese. A commercially available material was used to study the setting reaction by nuclear magnetic resonance. The glasses were characterized by calorimetry, X ray diffraction, particle size and nuclear magnetic resonance. The cements were characterized regarding the reactivity, compressive strength, radiopacity and the setting reaction was studied by nuclear magnetic resonance. It is feasible to produce the glasses and to make cements with the proposed compositions. It was observed that the content of phosphorous and fluorine are predominant in the reactivity of the glasses. By the ^{27}Al RMN spectra, it was possible to follow the setting reaction and the effect of each composition could be observed. As a result, the variables that interfere in the properties of glass ionomer cements could be better understood.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. VIDROS	4
2.1.1. DEFINIÇÃO	4
2.1.2. ESTRUTURA E TEORIAS	5
2.2. IONÔMEROS	10
2.3. REAÇÃO DE PRESA DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	11
2.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	19
2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. PRODUÇÃO DO VIDRO	29
3.1.1. ESTUDO DO EFEITO DO FLÚOR	29
3.1.2. ESTUDO DO EFEITO DO ESTRÔNCIO	30
3.1.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ E P_2O_5	31
3.1.4. ESTUDO DA VIABILIDADE DE USO DO MANGANÊS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	33
3.1.5. ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	34
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS	34
3.3. PRODUÇÃO DOS CIMENTOS	35
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. ESTUDO DO EFEITO DO FLÚOR	39
4.1.1. VIDROS	39
4.1.2. CIMENTOS	45
4.2. ESTUDO DO EFEITO DO ESTRÔNCIO	54
4.2.1. VIDROS	54
4.2.2. CIMENTOS	59
4.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ E P_2O_5	62
4.3.1. VIDROS	62
4.3.2. CIMENTOS	64
4.4. ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DO MANGANÊS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	69
4.4.1. VIDROS	69
4.4.2. CIMENTOS	71
4.5. ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO	75
5. CONCLUSÕES	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. VARIAÇÃO DO VOLUME DE CRISTAIS E VIDROS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	5
FIGURA 2. EXEMPLOS DE ESTRUTURAS Q^0 E $Q^3(1Al)$ NA ESTRUTURA DE VIDROS DE ALUMINOSILICATO	7
FIGURA 3. EXEMPLOS DE ESTRUTURAS Q^0 , Q^1 E Q^2 NA ESTRUTURA DE VIDROS DE ALUMINOSILICATO	8
FIGURA 4. ASPECTO DOS ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA UM MATERIAL CRISTALINO E PARA UM MATERIAL AMORFO	9
FIGURA 5. HIDRÓLISE DAS LIGAÇÕES Si-O-Al NA REDE VÍTREA	11
FIGURA 6. Al (4) COMO COORDENADO NOS VIDROS E Al (6) COMO COORDENADO NOS CIMENTOS	16
FIGURA 7. ESPECTRO DE RMN DE UM VIDRO COM FLÚOR E AS ESPÉCIES QUE PODEM SER ENCONTRADAS	16
FIGURA 8. MORFOLOGIA DOS PÓS ANTES (A ESQUERDA) E DEPOIS (A DIREITA) DA ESFEROIDIZAÇÃO POR CHAMA (COM AUTORIZAÇÃO DO AUTOR)	24
FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE VIDROS	32
FIGURA 10. UM EXEMPLO DE DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS (A) E PROPORÇÃO ENTRE AS FASES Al (4), Al (5) E Al (6) EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FLÚOR (B)	38
FIGURA 11. CURVA TÍPICA DE PRESA DE UM CIMENTO EM REÔMETRO OSCILATÓRIO [19]	39
FIGURA 12. ESPECTROS DE RAIOS X PARA OS VIDROS	39
FIGURA 13. TEMPERATURAS T_g PARA OS VIDROS VARIANDO O CONTEÚDO DE FLÚOR (MOL) DE ACORDO COM AS COMPOSIÇÕES APRESENTADAS ANTERIORMENTE	40
FIGURA 14. ESPECTROS DE ^{27}Al MAS RMN (A), ^{19}F MAS RMN (B), ^{31}P MAS RMN (C) DOS VIDROS. OS ASTERISCOS MARCAM AS BANDAS LATERAIS DE SPINNING	42
FIGURA 15. ESTEQUIOMETRIA DAS COMPOSIÇÕES EM COMPARAÇÃO COM AS PROPORÇÕES F:Ca (EM CIMA) E P:F (EMBAIXO) DA FLUORAPATITA	44
FIGURA 16. EFEITO DO CONTEÚDO DE FLÚOR NOS TEMPOS DE TRABALHO (◆) E DE CURA (■) DOS CIMENTOS	45
FIGURA 17. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CIMENTOS VARIANDO O CONTEÚDO DE FLÚOR	46
FIGURA 18. RADIOPAVIDADE DE CIMENTOS VARIANDO O CONTEÚDO DE FLÚOR	47
FIGURA 19. ESPECTRO DE ^{27}Al MAS-RMN DOS VIDROS PARA CADA COMPOSIÇÃO NOS TEMPOS INDICADOS	48
FIGURA 20. ESPECTROS DE ^{27}Al MAS-RMN PARA OS CIMENTOS DA SÉRIE $XCaF_2 \cdot (5-X)CaO$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO	49

FIGURA 21. PROPORÇÃO EM % DAS FASES AL (4) (A); AL (5) (B); AL (6) (C); RAZÃO EXPERIMENTAL $\frac{Al(6)}{Al(4)}$ (D) E $\frac{Al(6)}{Al(4) + Al(5)}$ (E)	50
FIGURA 22. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FLÚOR COM BAIXO (■) E ALTO [22] (◆) CONTEÚDO DE FÓSFORO	52
FIGURA 23. TEMPOS DE TRABALHO E DE CURA PARA VIDROS COM BAIXO CONTEÚDO DE FÓSFORO (□■) EM LINHAS CHEIAS E COM ALTO [22] CONTEÚDO DE FÓSFORO (△▲) EM LINHAS PONTILHADAS	53
FIGURA 24 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CIMENTOS COM 0,75 P ₂ O ₅ E PROPORÇÃO PÓ:LIQUIDO 2,5:1 (◇) E 3:1 (◆) SEGUIDOS POR LINHA CHEIA EM NEGRITO E CIMENTOS COM 1,5 P ₂ O ₅ [22] E PROPORÇÃO DE 2:1 (△) E 2,5:1 (▲) SEGUIDOS POR LINHA PONTILHADA	54
FIGURA 25. ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA OS VIDROS VARIANDO O CONTEÚDO DE ESTRÔNCIO	55
FIGURA 26. TEMPERATURAS T_g PARA OS VIDROS VARIANDO O CONTEÚDO DE ESTRÔNCIO	55
FIGURA 27. ESPECTROS ²⁷ Al MAS RMN (A), ¹⁹ F MAS RMN (B) E DE ³¹ P MAS RMN (C) DOS VIDROS	57
FIGURA 28. MEDIDA DA RADIOPACIDADE DO DISCO E DA ESCALA DE ALUMÍNIO	59
FIGURA 29. RADIOPACIDADE DOS CIMENTOS COM PROPORÇÃO PÓ:LIQUIDO DE 3:1 EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE ESTRÔNCIO	60
FIGURA 30. EFEITO DO CONTEÚDO DE ESTRÔNCIO NOS TEMPOS DE TRABALHO (◆) E DE CURA (■) DOS CIMENTOS	61
FIGURA 31. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CIMENTOS VARIANDO O CONTEÚDO DE ESTRÔNCIO	62
FIGURA 32. EFEITO DA QUANTIDADE FLÚOR (A) E DO FÓSFORO (B) NOS TEMPOS DE TRABALHO E DE PRESA DOS CIMENTOS (EM MINUTOS)	64
FIGURA 33. ESPECTROS DE ²⁷ Al RMN PARA CIMENTOS DO SISTEMA TERNÁRIO DE ACORDO COM O TEMPO DE ENVELHECIMENTO E COM O CONTEÚDO DE P ₂ O ₅	68
FIGURA 34. DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA VIDROS CONTENDO MANGANÊS	70
FIGURA 35. EFEITO DO CONTEÚDO DE FLÚOR, CÁLCIO, ESTRÔNCIO E MANGANÊS (MOL) NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE CIMENTOS	73
FIGURA 36. TEMPOS DE TRABALHO E DE PRESA (EM MINUTOS) PARA OS CIMENTOS VARIANDO O CONTEÚDO DE MANGANÊS	74
FIGURA 37. ESPECTROS DE ²⁷ Al MAS-RMN DO VIDRO E DOS CIMENTOS FUJI IX GP. O TEMPO DE ENVELHECIMENTO DOS CIMENTOS ESTÃO INDICADOS. OS ASTERISCOS MARCAM BANDAS LATERAIS DE SPINNING A 15 KHZ.	76
FIGURA 38. ESPECTRO ¹⁹ F MAS-RMN DE CIMENTOS DE FUJI IX GP. A IDADE DOS CIMENTOS ESTA INDICADA. OS ASTERISCOS MARCAM AS BANDAS LATERAIS DE SPINNING A 11,5 KHZ	77

FIGURA 39. (A): ESPECTRO 2D ^{27}Al 3QMAS-RMN DO CIMENTO DE FUJI IX ENVELHECIDO POR 5 MINUTOS; (B): ESPECTRO ^{27}Al MAS-RMN (A) DE UM CIMENTO ENVELHECIDO POR 5 MINUTOS COM CAMPO ALTO DE 18.8 T E AS PROJEÇÕES HORIZONTAIS (B) DO ESPECTRO 2D

78

FIGURA 40. FRAÇÕES DAS DIFERENTES ESPÉCIES DE ALUMÍNIO COMO RESULTADO DA DECONVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ^{27}Al MAS-RMN *VERSUS* TEMPO DE ENVELHECIMENTO

79

FIGURA 41. RAZÃO DE $\text{Al} \frac{\text{Al}(6) - \text{Al}(6)_{\text{vidro}}}{\text{Al}(4) + \text{Al}(5) + \text{Al}(6)_{\text{vidro}}} \text{ VERSUS } \sqrt{t}$

81

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. ELEMENTOS FREQUENTEMENTE UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE VIDROS PARA CIVS. ESTES VALORES SE REFEREM A DIVERSOS VIDROS EXPERIMENTAIS DESCRITOS NA LITERATURA E EM PATENTES CITADAS NAS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8
TABELA 2. TEMPOS DE TRABALHO E RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE VIDROS TRATADOS COM ÁCIDO ACÉTICO POR DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO [74]	18
TABELA 3. PRINCIPAIS INOVAÇÕES EM PRODUTOS COMERCIALMENTE DISPONÍVEIS	22
TABELA 4. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CIVS SEGUNDO O MÉTODO DE PRESA (MPa)	25
TABELA 5. CARACTERÍSTICA E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO SEGUNDO A NORMA ISO 9917:2003	27
TABELA 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MOL DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS VIDROS	30
TABELA 7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MOL DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS VIDROS	31
TABELA 8. COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MOL % DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS VIDROS	32
TABELA 9. COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MOL DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS VIDROS	33
TABELA 10. TAMANHO DE PARTÍCULA DO PÓ DE VIDRO (μM)	41
TABELA 11. TAMANHO DE PARTÍCULA DO VIDRO (μM)	56
TABELA 12. TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO (μM)	63
TABELA 13. TEMPOS DE TRABALHO E DE PRESA EM MINUTOS	65
TABELA 14. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO EM MPa	65
TABELA 15. TAMANHO DE PARTÍCULA DOS VIDROS (μM)	70
TABELA 16. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CIMENTOS EM MPa	71

1. INTRODUÇÃO

Recentemente a população brasileira foi estimada em cerca de 184 milhões pessoas [1], sendo que na faixa de idade de 35 a 44 anos, 99.48% da população apresenta um ou mais dentes afetados pela doença cárie [2]. Apesar de a abordagem mais transformadora para esta realidade seja a prevenção, os números revelam a ainda enorme demanda por materiais restauradores odontológicos de alta qualidade e baixo custo.

Atualmente grande parte dos materiais odontológicos em uso é importada e mesmo os caracterizados como produto “nacional”, não são fabricados no Brasil, mas sim importados e re-embalados para a venda local.

De acordo com a Agenda Nacional de Prioridades de Pesquisa em Saúde [3] um dos itens apontado como prioridade na área de Saúde Bucal é:

“Desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas e materiais odontológicos, de qualidade e baixo custo, e de equipamentos e produtos portáteis para atendimento em todos os níveis de atenção e em regiões de difícil acesso.”

Dados de 2006 do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Brasil [4] indicam que os medicamentos para medicina humana e veterinária ocupam o 5º lugar entre os principais produtos importados pelo Brasil. A importação de materiais restauradores (excluindo os cimentos) em 2006 corresponde a mais de US\$ 8 milhões. Exclusivamente os cimentos para obturação dentária representam US\$ 1 milhão e 300 das importações de 2006.

O cimento ionômero de vidro (CIV) foi desenvolvido nos anos 70 por WILSON e KENT [5] com interesse em melhorar as propriedades do cimento de silicato, utilizado na época em restaurações estéticas e desde então está presente na grande maioria dos consultórios odontológicos. QUEIROZ [6] observou que 98.4% dos cirurgiões dentistas participantes de sua pesquisa utilizam CIV na prática diária para uma ou mais finalidades.

Quando nos anos 80 foi desenvolvido o tratamento restaurador atraumático por J. Frencken, o cimento ionômero de vidro foi escolhido como o material de escolha para este tipo de procedimento em função da sua facilidade de utilização, adesividade química a estrutura dental remanescente e liberação contínua de flúor no meio bucal. O tratamento restaurador atraumático (TRA) é um método de tratamento das seqüelas da doença cárie em que se faz intervenção mínima, removendo o tecido cariado apenas com o uso de instrumentos manuais como colher de dentina e escavadores. Entre outras vantagens, este tipo de tratamento provoca menos desconforto para o paciente. Os bons resultados alcançados ao longo dos anos faz do TRA um tratamento de qualidade e que vem sendo aplicado em todo o mundo [7].

Os cimentos ionômero de vidro se apresentam na forma de um pó de vidro de fluoro-alumino-silicato e uma solução aquosa de poli(ácido acrílico). O cimento propriamente dito resulta de uma reação ácido-base entre o poli(ácido acrílico) e as partículas vítreas. O compósito final é formado de uma matriz polimérica complexa e partículas de vidro remanescentes envolvidas por um hidrogel de silício. O primeiro cimento ionômero de vidro comercialmente disponível fora denominado ASPA¹ um acrônimo em função dos seus componentes principais (**A**lumínio-**S**ilício-**P**oli-**A**crílico).

Alem de ser aplicado em restaurações, o cimento ionômero de vidro é indicado como selante, principalmente em odontopediatria; na ortodontia, para colagem de brackets; em prótese, nas cimentações de peças protéticas ; e em cirurgia, em cimentos e enxertos ósseos. São suas características principais que o fazem versátil: biocompatibilidade suficiente para ser aplicado como material para enxerto, capacidade de liberar íons fluoreto e assim promover remineralização e prevenir cáries secundárias, adesão química à estrutura dental que garante excelente relação de continuidade restauração-dente, técnica simples de utilização e ainda coeficiente de expansão térmica linear mais próximo ao do dente. Entretanto este material não possui resistência mecânica adequada às cargas oclusais intensas de forma eficiente.

¹ De Trey, Dentsply International

As alterações mais relevantes desde seu surgimento foram os cimentos ionômeros de vidro modificados por polímeros fotopolimerizáveis e os encapsulados que são embalados na proporção pó:líquido recomendada. Enquanto a adição de polímeros fotopolimerizáveis melhora as propriedades mecânicas e também aprimora a adequação estética do material restaurador, as cápsulas asseguram a quantidade correta de pó a ser misturada com o líquido além de minimizar as chances do aprisionamento de bolhas de ar durante a manipulação. Há também cimentos enriquecidos com elementos como prata ou zircônio para melhorar a resistência mecânica. Além do enfoque nas propriedades mecânicas há algumas inovações recentes como: a apresentação do produto na forma de pasta:pasta para facilitar a manipulação e cimentos coloridos para facilitar o controle de selantes de sulcos e fissuras, especialmente em odontopediatria.

Como fase líquida, utiliza-se uma solução aquosa de poli(ácido acrílico). Para aumentar o tempo de trabalho, a resistência mecânica, diminuir o tempo de presa e reduzir a solubilidade do vidro ao ataque ácido, geralmente é adicionado ácido tartárico. Este aditivo como controlador da reação de presa permitiu que diversas composições de vidros fossem utilizadas como estudo para a produção de cimentos. Para evitar a gelatinização das soluções de poli(ácido acrílico) e prolongar o tempo de validade, são incorporados co-polímeros como os ácidos maleico e itacônico.

Sendo a composição química do vidro fundamental para as propriedades finais do cimento, uma vez que são os íons liberados do vidro que promovem a presa do cimento através de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, neste trabalho pretende-se contribuir para o entendimento do efeito de vidros com diferentes composições químicas. Sabe-se que os principais íons responsáveis pela reação de presa são Ca^{+2} e Al^{+3} . Estes íons apresentam características químicas próprias que interferem nas propriedades do cimento final.

Apesar de haver alguns estudos na literatura sobre o efeito da concentração de alumínio, das razões Si:Al e Ca:Sr, sobre a concentração de flúor, de nióbio e de fósforo, além de estudos voltados para o entendimento da reação de cura, os processos envolvidos com os CIVs não estão completamente esclarecidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O cimento ionômero de vidro é um material resultante da mistura de uma parte sólida vítrea e uma parte líquida polimérica, que ao serem agregadas resultam em uma estrutura similar a um compósito, com as partículas de vidro remanescentes inseridas na matriz polimérica rígida. Apesar de quase 40 anos em uso, a ciência envolvida no desenvolvimento dos vidros e na compreensão do processo na reação de presa ainda é controversa dada a complexidade do material.

2.1. VIDROS

2.1.1. DEFINIÇÃO

Como proposto por ALVES [8], os vidros podem ser definidos como “um sólido não cristalino, portanto, sem simetria e periodicidade de longo alcance, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico (...)”.

Os vidros geralmente são preparados pela fusão dos componentes a altas temperaturas. A temperatura adequada para fusão depende da composição química da mistura e para que seja formado um vidro, a mistura fundida deve possuir elevada viscosidade à temperatura de fusão, baixa taxa de nucleação e ausência de heterogeneidades que possam atuar como agentes nucleadores [9]. O resfriamento rápido não permite o ordenamento atômico e por isso os vidros são muitas vezes classificados como sólidos cujo arranjo atômico é mais característico de líquidos.

Tipicamente os vidros apresentam uma faixa de temperatura de transição vítrea. Acima desta faixa de temperatura o material apresenta comportamento viscoelástico (capaz de se deformar transitoriamente) e abaixo da faixa de temperatura de transição está no estado vítreo (incapaz de se deformar, o material absorve a energia e é levado a falhar). Na Figura 1 pode-se observar a mudança de volume durante o resfriamento de um líquido. Quando ocorre cristalização, o volume do material diminui de maneira brusca na temperatura T_m . Na ausência de cristalização, o líquido permanece em equilíbrio metaestável até atingir a T_g , quando os rearranjos estruturais passarão a ser impedidos.

Contudo, o volume abaixo da T_g continua a diminuir como consequência das menores amplitudes de vibração dos átomos em torno de suas posições fixas. A T_g marca a transição entre o líquido super resfriado e o vidro.

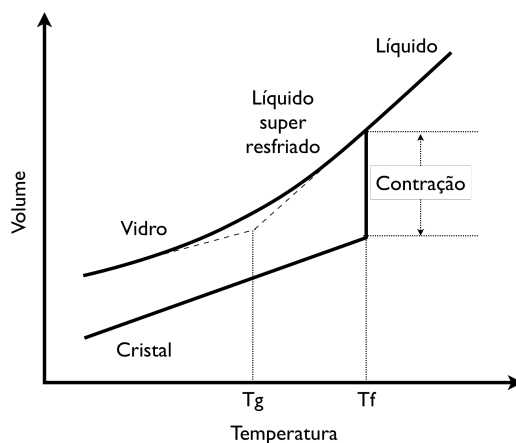


Figura 1. Variação do volume de cristais e vidros em função da temperatura

Os vidros podem ser obtidos através de processos de fusão/resfriamento, sol-gel, pirólise, deposição química de vapor entre outros métodos, sendo a fusão de matéria-prima e resfriamento rápido em placas de metal ou água o método mais comumente empregado. Através do método de resfriamento em água diz-se na prática que se obtém uma frita.

As composições individuais dos vidros são muito variadas, pois pequenas alterações são feitas para conferir propriedades específicas, tais como índice de refração, cor, viscosidade etc.

2.1.2. ESTRUTURA E TEORIAS

Para a formação de vidros foram desenvolvidas algumas teorias como o critério de Goldschmidt, regras de Zachariasen e de Lowenstein.

Segundo o critério de GOLDSCHMIDT [10], para se formar um vidro, um óxido deve respeitar a razão de 0,2 a 0,4 entre o raio iônico do cátion e raio iônico do oxigênio. Entretanto este critério não pode ser aceito sem restrições porque, por exemplo, para o

P_2O_5 a razão de Goldschmidt é de 0,12 e sabe-se que este é um dos óxidos conhecidos como óxido formador de vidros.

O modelo de ZACHARIASEN [11] considera as seguintes regras para a formação de vidros óxidos:

- Cada íon de oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions
- O número de coordenação dos íons oxigênio em relação ao cátion central deve ser pequeno, 4 ou menos
- O poliedro de oxigênio compartilha vértices, não arestas nem faces
- Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados

Os óxidos utilizados na fabricação dos vidros são tradicionalmente divididos em 3 grupos de acordo com ZACHARIASEN [12, 13]:

FORMADORES: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 entre outros.

São compostos que por si só podem formar uma rede tridimensional ao acaso, que seria efetivamente a estrutura básica de um vidro. Como a estrutura da rede vítrea tende a um caráter covalente as ligações Si-O, Ge-O, B-O, P-O tendem a formar vidros. Estes elementos possuem caráter ácido e tem tamanho suficiente para serem rodeados por 4 átomos.

Entre os formadores, a sílica é o mais importante, uma vez que o oxigênio ligado ao silício é praticamente livre para assumir qualquer posição, atribuindo a este óxido um grande potencial para a formação de estruturas amorfas.

O P_2O_5 é um formador com caráter higroscópico e por isso menos estável. No vidro, pode estar ligado ao oxigênio e ser hidrolisado em meios com pH neutro. Nos vidros de aluminossilicato, os íons P^{5+} fazem o balanço de cargas nos tetraedros AlO_4 deficientes em íons Al^{3+} e também formam ligações bastante estáveis do tipo Al-O-P.

MODIFICADORES: CaO, Na_2O , K_2O entre outros.

Tendem a se ligar ionicamente a rede vítrea como é o caso do Ca^{2+} , Na^+ . Tais íons atuam quebrando ligações covalentes como Si-O-Si resultando em oxigênios não ligados. Os modificadores são de caráter básico, os átomos são maiores que os

formadores, podem ser rodeados por mais de 4 átomos, mas não formam vidros. Os modificadores podem ser adicionados para conferir as propriedades que se deseja do vidro a ser produzido.

INTERMEDIÁRIOS: Al_2O_3 entre outros.

Têm caráter ácido ou básico, embora não sejam capazes de formar vidros sozinhos podem entrar na estrutura substituindo um formador ou um modificador. Pb^{2+} , Al^{3+} e Be^{2+} podem, por exemplo, atuar como estabilizadores e corantes. O chumbo é adicionado em um vidro para fabricar taças de “cristal” e vidros que funcionam como barreira de raios-X. O alumínio pode substituir o silício na formação de ligações tipo Si-O-Al nos vidros de silicato, menos intensas que as Si-O-Si.

LOWENSTEIN [14] estabeleceu regras para a formação de vidros em que o alumínio pode existir em estado de coordenação quatro na condição que existam cátions, como Ca^{2+} ou P^{5+} , suficientes para fazer o balanço de cargas. Além disso, os tetraedros de AlO_4 não devem ficar em grande proximidade entre si, porque assim um dos alumínios assume um estado de coordenação mais alto, o que é desfavorável para a formação de vidros. Lowenstein estabelece que a razão Al:Si deve ser menor que 1 e no caso dos vidros com fósforo, como este elemento também assume caráter formador, a razão entre Al:(Si+P) deve ser menor ou igual a 1.

Os possíveis arranjos locais ao redor do silício podem ser definidos como estrutura Q^m ou $Q^m(n\text{Al})$, onde m é o número de oxigênios ligados em ponte e n é o número de alumínios ligados a estrutura de silício e oxigênios. A Figura 2 exemplifica estruturas Q^0 e Q^3 ou $Q^3(1\text{Al})$.

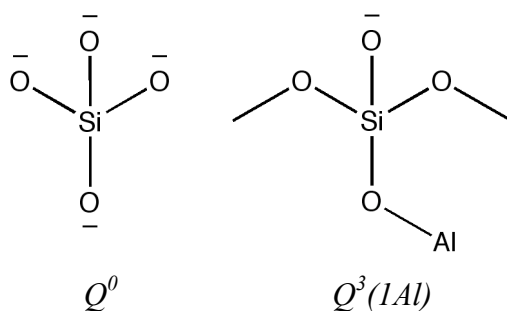


Figura 2. Exemplos de estruturas Q^0 e $Q^3(1\text{Al})$ na estrutura de vidros de aluminosilicato

Da mesma forma que o silício, o fósforo também pode estar arranjado localmente em estruturas denominadas ortofosfato (Q^0), pirofosfato (Q^1) ou metafosfato (Q^2) de acordo com o número de oxigênios não-ligados. Na Figura 3 esta ilustrada a formação das estruturas.

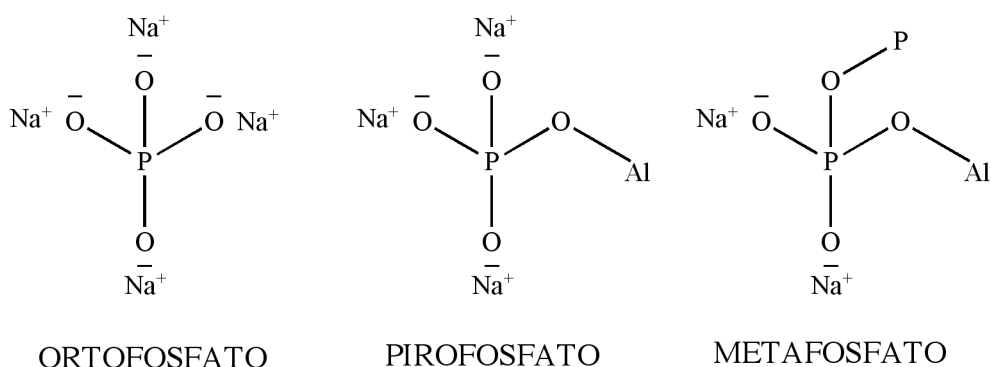


Figura 3. Exemplos de estruturas Q^0 , Q^1 e Q^2 na estrutura de vidros de aluminosilicato

Os elementos que freqüentemente compõem os vidros dos cimentos ionômero de vidro estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Elementos freqüentemente utilizados na produção de vidros para CIVs. Estes valores se referem a diversos vidros experimentais descritos na literatura e em patentes citadas nas referências bibliográficas

	Função	peso%
Si	Formador, no vidro forma tetraedros	20-50
Al	Intermediário, adquire o n° de coordenação do Si e o auxilia na formação, também na forma de tetraedros	10-40
P	Formador, forma tetraedros freqüentemente adjacentes ao alumínio	0-15
F	Modificador, opalescente, substitui oxigênios ligados por flúor não ligado na rede	1-20
Ca	Modificador, atua como fundente, reduz o ponto de fusão, faz o balanço de cargas na rede	0-34
Na	Modificador, atua como fundente, reduz o ponto de fusão, faz o balanço de cargas na rede	0-20
Sr	Modificador, radiopacificador, reduz o ponto de fusão, faz o balanço de cargas na rede	0-15

O efeito de cada um dos elementos nas propriedades relacionadas a densidade de ligações cruzadas na rede vítrea pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$DL = \frac{O_{\text{ligados}} - M}{P_{\text{possiveis}}}$$

Onde DL é a densidade de ligações cruzadas, O_{ligados} , o número de oxigênios ligados a rede vítrea, M , o número de íons modificadores que quebram a rede e $P_{\text{possiveis}}$ o número total de ligações possíveis. Para o cálculo, em O_{ligados} são contabilizados os elementos como silício, alumínio e fósforo e em M elementos como cálcio, sódio. Esta fórmula se baseia na formação de oxigênios ligados entre dois átomos, como em Al-O-P e oxigênios no fim de cadeias e assim pode-se prever teoricamente sobre a reatividade, solubilidade, coeficiente de expansão e da tendência do vidro em fazer separação de fases.

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de vidros é a difração de raios X onde a ausência de fases cristalinas pode ser confirmada. A radiação X possui comprimento de onda da ordem de alguns angstroms, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos de um cristal. Nesta técnica, um feixe de raios-X incide sobre a amostra e é refletido por ela. Quando satisfaz a lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) os raios X refletidos indicam que o material é cristalino e geram um pico correspondente a fase presente no espectro de raios-X. Quando o material é amorfo, como no caso dos vidros, forma-se um halo como na Figura 4.

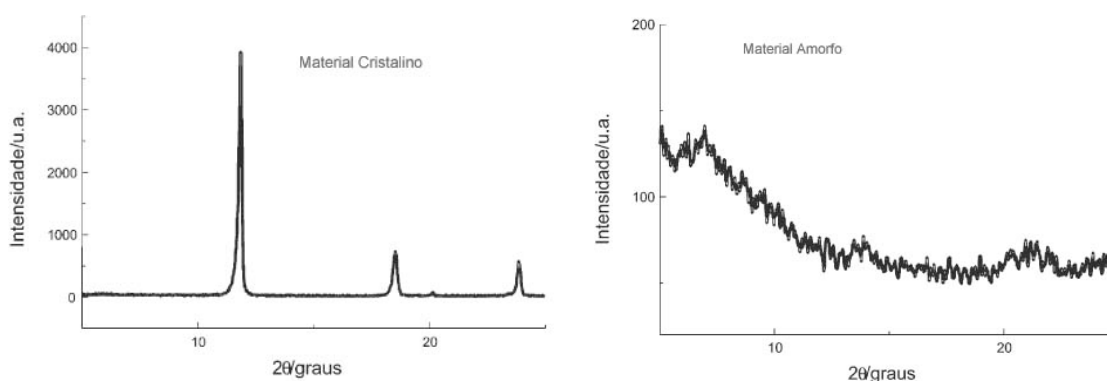


Figura 4. Aspecto dos espectros de difração de raios-X para um material cristalino e para um material amorfo

2.2. IONÔMEROS

Um ionômero é basicamente uma macromolécula na qual uma parte das unidades constitucionais apresenta cargas elétricas quando dissolvida em um solvente ionizante. Além do material médico-odontológico, também são usados ionômeros em recobrimentos de bolas de golf e membranas semipermeáveis. Um exemplo de ionômero é o poli(ácido acrílico) (PAA) que se ioniza quando em contato com a água e é o polímero principal das soluções aquosas dos CIVs.

Quando um polímero reage com íons tem várias propriedades modificadas, como a transição vítrea, tamanho, distribuição e morfologia da matriz do polímero, a miscibilidade e as propriedades mecânicas [15].

O líquido utilizado desde o início do desenvolvimento dos CIVs foi uma solução aquosa de poli(ácido acrílico). Com interesse em melhorar as propriedades de manipulação e resistência mecânica foram desenvolvidos estudos posteriores com amostras de CIVs produzidas com uma composição do poliácido acrílico baseada em copolímeros e homopolímeros. As composições com copolímeros do PAA indicam que estas geralmente possuem menor limite de resistência à flexão que aquelas composições baseadas em homopolímeros do PAA [16]. Os copolímeros são macromoléculas contendo diferentes monômeros, já as cadeias de homopolímeros contêm somente uma espécie de estrutura monomérica.

Como a solução de PAA em água é instável para armazenamento, foram propostas novas composições com a agregação de ácidos mais estáveis. A gelatinização das soluções de poliácido acrílico provém das ligações de ponte de hidrogênio e para que o cimento pudesse começar a ser produzido e comercializado em nos anos 70 foi utilizado o ácido itacônico na solução. Além de prevenir a gelatinização, a introdução de copolímeros, como ácidos carboxílicos insaturados, melhora a reatividade do ácido por causa do número aumentado de grupamentos carboxila e do menor pH final [17].

O poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co- ácido itacônico) e poli(ácido acrílico-co-ácido maleico) são os principais polímeros encontrados comercialmente. O principal

aditivo a solução de poli(ácido acrílico) de cimentos ionoméricos de vidro é o ácido tartárico. Atualmente a maioria dos líquidos dos cimentos de ionômero de vidro apresenta 10% ou mais de ácido tartárico em sua composição o que melhora sensivelmente as características de manipulação dos CIVs.

As propriedades mecânicas dos CIVs são intensamente dependes do peso molecular do PAA como foi demonstrado em publicações anteriores [18]. Quanto maior o peso molecular do PAA, mais longas serão as cadeias e mesmo se nenhuma ligação cruzada entre as cadeias ocorresse, cadeias mais longas já são conhecidas por resultarem em polímeros com maior resistência mecânica. HILL [18] observou que variando o peso molecular dos polímeros utilizados de $9,41 \times 10^3$ para $2,63 \times 10^5$ obtém-se um aumento na resistência a compressão de aproximadamente 100%.

2.3. REAÇÃO DE PRESA DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

A reação de presa entre vidro e solução polimérica ocorre com rompimento das ligações Si-O-Al do vidro pelo ácido e conseqüentemente com a liberação de íons Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , F^- como ilustra a Figura 5 . Os cátions liberados no meio fazem as ligações cruzadas nos sítios COO^- livres nas cadeias poliméricas [19].

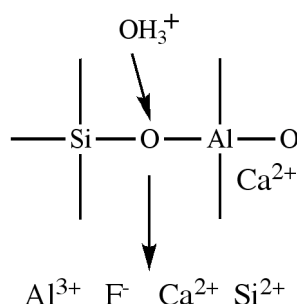


Figura 5. Hidrólise das ligações Si-O-Al na rede vítrea

Um vidro com alta densidade de ligações químicas muito estáveis terá um tempo de presa muito longo bem como um vidro muito reativo pode apresentar tempos de trabalho e de presa muito curtos, em ambos os casos a utilização clínica fica inviável. A suscetibilidade do vidro a agentes ácidos é portanto uma característica fundamental e pode ser controlada pela composição química do vidro, do ácido e também através de tratamentos físico-químicos nas partículas de vidro.

Alem de controlar a velocidade da reação de cura, a composição do vidro controla as propriedades químicas e físicas dos CIVs de forma que encontra-se um bom numero de publicações com interesse em esclarecer o efeito da composição química dos vidros. HILL e colaboradores, em uma série de estudos [19, 20, 21, 22,] investigaram a proporção química entre os óxidos tradicionalmente utilizados no vidro e observaram que as propriedades do cimento podem ser controladas pela composição química dos vidros. Estes estudos se propuseram a estabelecer uma correlação composição-estrutura-propriedades.

Ao estudar o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, WILSON [23] observou que quantidades muito elevadas de silício produzem vidros com pouca reatividade, praticamente inertes ao ataque do poli(ácido acrílico) e assim não podem ser usados na reação dos CIVs. Com baixo conteúdo de silício os vidros são formados com mais dificuldade e os CIVs ficam muito hidrossolúveis, conseqüentemente menos resistentes. Estabelece que é importante balancear os elementos formadores e os fundentes com função de quebra da rede vítrea para se obter um vidro relativamente reativo e estável e estabelece o limite máximo para o conteúdo de sílica em 62% para se obter cimentos manipuláveis, mas observou que mesmo com até 57% de sílica os cimentos ainda reagem bem lentamente. Reforça que o aumento na proporção Si:Al também é crítico no aumento do tempo de presa do cimento e deve se manter em 2:1. E ainda relaciona positivamente maiores resultados de resistência mecânica com cimentos de presa rápida (de menos de 5 minutos).

HILL [19] estudou a proporção Si:Al no sistema $(6+X)\text{SiO}_2.(4-X)\text{Al}_2\text{O}_3.1,5\text{P}_2\text{O}_5.4\text{CaO.CaF}_2$ com $X = -0,5; 0; 0,25; 0,5; 1$ e $1,5$ com proporções pó:líquido de 2:1g e 2,5:1g. Foram estudados o tempo de trabalho, tempo de presa, ensaio mecânico de dupla torção, resistência à compressão e resistência a flexão dos cimentos preparados. Os autores esperavam obter dos vidros com Si:Al igual a 1 o maior número de ligações hidrolisáveis Al-O-Si e com isso maior reatividade e menores tempos de trabalho e de presa. Entretanto não foi possível estabelecer correlações entre a reologia e a proporção Si:Al dos vidros. A proporção Si:Al também não demonstrou interferência nas propriedades mecânicas dos cimentos estudados. Vidros com conteúdo de alumínio abaixo de 20% resultou em presa muito lenta. E por fim, o cimento formado apresentou

propriedades físicas muito deterioráveis. Assim como o silício, um teor de alumínio muito elevado, aumenta o ponto de fusão do vidro e torna a sua fabricação muito difícil.

Os vidros biocompatíveis e bioabsorvíveis desenvolvidos atualmente exploram a natureza reativa e higroscópica do P_2O_5 [24]. Na rede vítrea o fósforo forma ligações intensas do tipo Al-O-P fazendo com que cada oxigênio ligado ao alumínio seja substituído por um fósforo ligado a 3 oxigênios no fim de cadeia. A partir de publicações como [20, 25], sabe-se que com mais fósforo adicionado na composição, menos reativo se torna o vidro. GRIFFIN *et al* [20] desenvolveram a série $(4,5-2X)SiO_2.(3)Al_2O_3.(1,5+X)P_2O_5.(3-X)CaO.2CaF_2$ com $X = -1,5$ a $0,8$ para estudar cimentos em termos de suas propriedades mecânicas. Observou-se que as propriedades melhoram com conteúdo de fósforo entre 0 e 1mol de P_2O_5 e a partir deste limite, passam a decrescer.

O estrôncio entra na rede vítrea assim como o cálcio, fazendo o balanço de cargas na rede e foi observado como um elemento capaz de estimular a formação óssea, por isso vem sendo aplicado em biomateriais na substituição de cálcio [26]. Nos atuais sistemas de CIVs utiliza-se freqüentemente bário e estrôncio para conferir radiopacidade ao vidro e permitir o controle dos limites da restauração através de radiografia realizada no consultório.

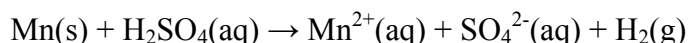
Em um estudo sobre o efeito da substituição de CaO por SrO ou de CaF_2 por SrF_2 no sistema $SiO_2.Al_2O_3.P_2O_5.CaO.CaF_2$, HILL [27] observou que a rede vítrea sofreu poucas alterações uma vez que cálcio e estrôncio apresentam carga idêntica e raio atômico semelhante. Não foi possível observar resultados de DRX, RNM e DSC significativamente diferentes e sendo assim os autores sugerem que o balanço de cargas da rede vítrea pode ser assumido por qualquer um destes elementos.

Em artigo publicado recentemente, CROWLEY [28] produziu vidros com o sistema $SiO_2-Al_2O_3-XF_2-P_2O_5$, sendo X o elemento Ca ou Sr e estudou os tempos de trabalho e de presa dos cimentos resultantes. Foram produzidos vidros com e sem tratamento com solução a 2,5 e 5% de ácido acético por 24 horas. Os autores observaram que os tempos de trabalho e de presa são influenciados pelo grau de porosidades alcançado pelo

tratamento e que partículas com maior área de superfície específica (BET) resultam em cimentos com menos tempo de manipulação.

Alem do estrôncio [27] elementos como lantânio [29], zinco [30], zircônia [31] e nióbio [37] vêm sendo adicionados ao vidro. Muitos outros elementos podem ser interessantes na composição de vidros para CIVs e no que diz respeito aos metais, pode-se classificá-los em 4 grupos de acordo com a toxicidade [32]: (a) aqueles com alta toxicidade e freqüentemente encontrados no meio ambiente (arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e urânio), (b) metais essenciais em pequenas quantidades (cromo, cobalto, selênio, manganês e zinco), (c) outros metais com interesse biológico evidente (níquel e vanádio) e (d) metais com interesse farmacológico (alumínio, gálio e lítio). O manganês pode ser apontado como um dos minerais menos tóxicos do ponto de vista nutricional, entretanto, em altas doses, pode induzir a mutagenicidade sem induzir a formação de câncer e pode ser tóxico nos estágios iniciais do desenvolvimento de fetos.

Do ponto de vista fisiológico, o metal manganês é um cofator importante para metaloenzimas, integrinas, DNA polimerases e quinases e já foi apontado como um elemento promissor na composição de biomateriais [33]. Da mesma maneira, na forma de permanganatos é um popular e importante agente antibacteriano para tratar doenças de pele. Por causa de suas características químicas como raio iônico pequeno, a possibilidade de incorporação a vidros comuns, a disponibilidade na natureza e estado de oxidação variável entre +2 assim como o cálcio ou +3 como o alumínio quando em contato com ácidos o manganês torna-se um elementos de interesse para a produção de vidros para CIVs. Outras publicações mostram que o efeito do manganês no vidro é de quebrar a rede formadora, tornando o vidro mais suscetível ao ataque ácido [34]. Quando sofre ataque ácido, o manganês se ioniza em $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Um exemplo de reação com ácido:



Geralmente o Mn é adicionado aos vidros para conferir propriedades óticas e magnéticas [35] e nenhum estudo foi feito com o intuito de introduzir manganês ao vidro para CIVs.

VALLET-REGÍ [36] estudou o efeito da substituição de uma fração de CaO por MgO no sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ para vidros bioativos produzidos pelo processo sol-gel. Estes vidros foram desenvolvidos com interesse em aplicá-los em enxertos e como resultado, os vidros com menor conteúdo de CaO se apresentaram menos solúveis e mais resistentes. Este comportamento pode ser explicado pela maior energia de ligação entre magnésio e oxigênio em comparação com cálcio e oxigênio na rede vítrea. Entretanto não foram estudadas as propriedades dos cimentos. No caso dos CIVs a liberação de íons para a reação de presa poderia ser prejudicada por uma rede vítrea mais estável.

Estudos desenvolvidos sobre o efeito do nióbio [37] nos vidros produzidos pelo método sol-gel resultaram em cimentos com menor resistência à compressão diametral [38], mas os autores acreditam que novas composições têm potencial efeito positivo nas propriedades dos cimentos ionômero de vidro. Para efeitos de pesquisa, o estudo de vidros pelo método sol-gel é interessante pelo controle da composição final dos vidros, entretanto o alto custo de produção de vidros por este método deve ser considerado quando se tem interesse em produzir vidros em maior escala.

Para o estudo da reação de cura dos CIVs, técnicas como Infra Vermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) vem sendo cada vez mais aplicadas [39, 40, 41, 42]. A técnica de RMN foi desenvolvida recentemente e aliada a FTIR e Raman complementa as informações a respeito de materiais amorfos [43] bem como traz ferramentas poderosas capazes de indicar a proximidade espacial de átomos nos sólidos. O alumínio presente no vidro foi reportado [42] como organizado em tetraedros e é identificado como alumínio(4), sendo que quando se liga as cadeias poliméricas, assume ligações em octaedros e é identificado como alumínio(6) as estruturas Al(4) e Al(6) estão exemplificadas na Figura 6. Observe que Tetra é o radical grego para 4, mas Octa não é o radical para 6, mas sim para 8. Neste caso, o radical representa o número de arestas do octaedro que é formado considerando que cada átomo esta posicionado em um vértice.

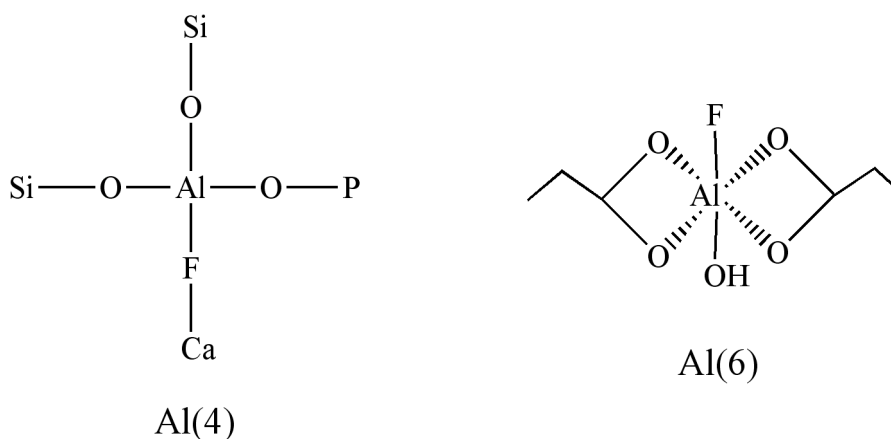


Figura 6. Al(4) como coordenado nos vidros e Al(6) como coordenado nos cimentos

A Ressonância Magnética Nuclear é um fenômeno físico na qual o núcleo de um determinado elemento, ao ser exposto a campos magnéticos intensos com o mesmo momento magnético, emite ondas de radio na frequência ν_0 . As ondas de radio são proporcionais a força B_0 do campo magnético $\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma B_0$. A constante de proporcionalidade γ é conhecida como razão giro magnética e é característica do isótopo.

No caso dos vidros analisados por este estudo, foram utilizadas as sondas de ^{27}Al MAS-NMR, ^{31}P MAS-NMR e ^{19}F MAS-NMR. O exemplo da Figura 7 ilustra um espectro de ^{19}F RMN e as possíveis espécies que podem ser encontradas.

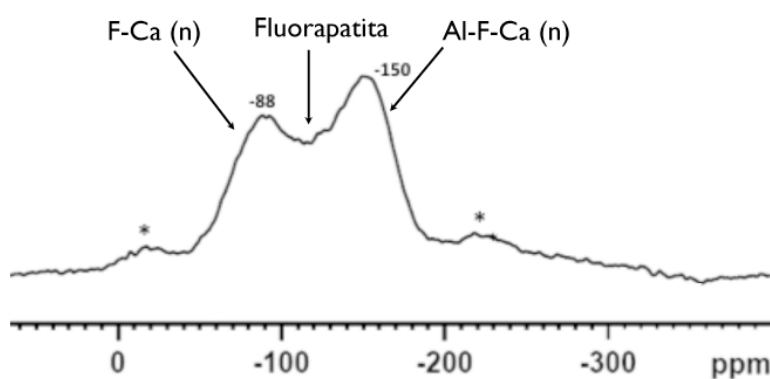


Figura 7. Espectro de RMN de um vidro com flúor e as espécies que podem ser encontradas

Esta técnica pode ser usada nos CIVs para identificar as ligações químicas formadas na rede vítrea e também para identificar os íons que fizeram ligações entre as cadeias do poli(ácido acrílico).

Com a utilização de Infra-vermelho e MAS-RMN, MATSUYA [42] observou a coordenação do Si e Al ao longo do tempo de presa e correlacionou com medidas de resistência a compressão e o grau de ligações cruzadas em CIVs comercialmente disponíveis. O grau de ligações cruzadas (GLC) foi calculado pela absorbância dos espectros de Infra-vermelho sabendo que as bandas 1730 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} se referem ao COOH no poli(ácido acrílico) e $\text{COO}^-\text{M}^{n+}$ (M=Al, Ca) respectivamente:

$$GLC = \frac{Abs(1620\text{cm}^{-1})}{[Abs(1730\text{cm}^{-1}) + Abs(1620\text{cm}^{-1})]}$$

O GLC dos ionômeros estudados esteve em torno de 80% depois de 1000 horas quando atingiu um plateau.

Nos CIVs, sabe-se que os íons cálcio e alumínio são os principais por promoverem a reação de presa e possuem valência (Ca^{2+} e Al^{3+}) e raio iônico (Ca=0,90 e Al=0,50 Å) distintos. CAPEK [15] observou que ionômeros de um modo geral sofrem influência da valência e do raio iônico dos íons que promovem a presa em suas propriedades mecânicas. O papel do raio iônico foi estudado em outros sistemas de ionômeros em que os íons sódio mostraram formar ionômeros de poli(etileno-co-ácido metacrílico) com maior rigidez e resistência que os formados com íons potássio, que são maiores [45]. Da mesma forma amostras formadas por íons cálcio apresentaram propriedades mecânicas melhoradas que aquelas formadas por íons grandes como bário [46].

A mesma reação que ocorre entre o líquido e o pó, ocorre quando o cimento é colocado em contato com a superfície do dente. O ataque ácido desloca íons cálcio e fosfato da estrutura dental, que reagem com os grupos carboxílicos (COOH), promovendo a adesão química à estrutura dentária. A inserção do material na cavidade dental deve ser feita enquanto o cimento ainda apresenta brilho, indicando a presença de grupos carboxílicos livres para reagirem com o dente [47].

Uma vez que o contato prematuro do cimento com a saliva leva a degradação e fragilização da restauração, é indicado que durante a aplicação clínica se faça a utilização de vernizes, vaselina ou esmalte de unha para prolongar o tempo de reação de presa do cimento sem interferência da saliva. Os ionômeros reagem e melhoram suas propriedades mecânicas rapidamente, principalmente na primeira hora, mas podem demorar tempos muito mais longos, como 1 ano para completar a reação de presa [39]. Este aumento contínuo e gradativo é atribuído ao aumento da densidade de ligações cruzadas no cimento. WASSON [48] e CATTANI-LORENTE [49] acreditam que as ligações cruzadas que acontecem ao longo do tempo se formam não na matriz polimérica, mas sim no hidrogel de silício que rodeia as partículas logo após a reação de presa inicial. Ampliando a participação do silício na reação de presa em longo prazo.

Após a moagem do vidro, pode-se fazer uma pré-reação das partículas com ácidos para criar uma zona externa com menos elementos disponíveis para a ionização e assim aumentar o tempo de trabalho [28]. Este tratamento é feito com fluoretos ou ácidos, freqüentemente uma solução aquosa de ácido acético, sendo os elementos remanescentes nesta zona basicamente fósforo e silício.

O tempo de reação entre ácido acético e partícula foi estudado por PRENTICE [75] em função do tempo de trabalho e presa e na resistência a compressão do cimento. Os principais resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Tempos de trabalho e resistência a compressão de vidros tratados com ácido acético por diferentes tempos de imersão [75]

Tempo (s)	Tempo de trabalho (s)	Resistência a Compressão (MPa)
0	19 (2)	72,0 (6,6)
5	88 (6)	61,1 (3,9)
15	79 (2)	54,9 (4,6)
35	168 (3)	67,4 (5,9)
65	225 (4)	68,0 (5,7)
95	224 (12)	57,0 (7,2)
125	238 (4)	72,6 (8,0)

Com o aumento do tempo de exposição ao ácido acético ($t = 5, 15, 35, 65, 95$ e 125 minutos) tanto o tempo de trabalho quanto o tempo de presa do cimento foram prolongados. Após 65 minutos de exposição ao ácido acético, estes tempos parecem se manter constantes. A resistência à compressão não apresentou variação significativa.

2.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

Dentre os materiais restauradores diretos comumente utilizados em odontologia podemos destacar o amalgama, o compósito ou resina composta, o cimento ionômero de vidro e os ionômeros modificados por resinas.

Sabe-se que não há material que satisfaça todas as características desejáveis para um material restaurador, como por exemplo: fácil manipulação e aplicação; estabilidade de cor; estabilidade química; resistência mecânica suficiente para suportar forças oclusais fisiológicas; coeficiente de expansão térmica semelhante ao do dente natural; dureza semelhante a do dente natural; baixo custo; adesão ao dente; biocompatibilidade; ação anti-bacteriana e remineralizadora e ainda compromisso com a estética.

A classificação a seguir divide os CIVs quanto a sua indicação [50]:

Tipo I – Cimentação

Tipo II – Restauração

Tipo II.I – Presa por auto-cura ou cimentos modificados por resina

Tipo II.II – Presa convencional

Tipo III – Forro ou Base

Um das mais importantes características dos CIVs é a capacidade de liberação contínua de íons fluoretos na cavidade bucal. Os íons são liberados ao longo de pelo menos 5 anos [51] sendo a taxa de liberação dependente do meio e do tipo de material. A literatura mostra que os CIVs convencionais liberam mais flúor e por isso apresentam maior potencial anticariogênico que os modificados por compósitos fotopolimerizáveis [52].

O CIV é descrito pela literatura como o material com o coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do dente, entretanto esta condição só veio a ser estudada e publicada na literatura em 2007 [54]. Os materiais usados no estudo foram: um CIV convencional indicado para cimentação, dois CIVs convencionais indicados para restauração, um CIV modificado por compósito fotopolimerizável e um compósito fotopolimerizável como controle. Os corpos de prova foram aquecidos de 25 a 70°C em ambiente seco e úmido. Em ambiente úmido, os CIVs convencionais não apresentaram alterações dimensionais significativas enquanto o compósito e o CIV modificado por compósito dilataram. De acordo com os autores, o CIV convencional teve o comportamento mais adequado para reagir frente à temperatura que se deseja para um material restaurador. Entretanto, não recomendam que a resposta a temperatura tanto dos elementos dentais como dos materiais restauradores seja considerada a partir do coeficiente de expansão térmica já que há estudos que mostram que mesmo sob aquecimento a dentina contrai e dilata [55].

O comportamento frágil dos CIVs às forças oclusais intensas restringe as suas indicações clínicas e por isso as propriedades mecânicas dos CIVs são alvo de um grande número de pesquisas. Foram desenvolvidos CIVs modificados com polímeros fotopolimerizáveis, mas estes materiais ainda não são irrestritamente indicados em situações de intensas cargas oclusais. A modificação dos CIVs convencionais consiste na adição de acrilatos como HEMA e BIS-GMA. Os compômeros correspondem a polímeros fotopolimerizáveis modificados pela incorporação de partículas de fluorossilicato. Entretanto os CIVs modificados por resina liberam menos flúor que os convencionais e deixam de apresentar uma das características mais interessantes dos CIVs que é a facilidade de utilização.

Os CIVs para enxertos são materiais bioativos entretanto alguns estudos *in vitro* observaram algum potencial citotóxico em função da liberação de íons fluoretos, alumínio e o baixo pH do cimento antes da presa completa [56]. Os ensaios realizados *in vivo* mostraram que os CIVs não apresentam efeito inibitório ao desenvolvimento celular e que a interface osso-CIV é de perfeita continuidade. Quando em contato direto com os tecidos moles o CIV pode provocar reação inflamatória e os autores atribuem ao efeito do pH e da liberação de partículas de vidro para o meio.

A avaliação do potencial genotóxico do pó de CIVs comerciais convencionais (Ketac Cem[®] e Ketac Molar[®]) e um modificado por resina (Vitrebond[®]) revelou que o pó do cimento ionômero de vidro isoladamente é inerte às células [57]. Os CIVs convencionais mesmo depois de reagidos com os líquidos comerciais fornecidos pelo fabricante se mantiveram inertes entretanto, o CIV modificado por resina apresentou potencial efeito genotóxico.

UPADHYA [58] divide os ionômeros em primeira geração, sendo aquela desenvolvida por Wilson e Kent e segunda geração, sendo a que é desenvolvida até os dias de hoje. Fazem parte desta geração os cimentos que são obtidos pela manipulação do pó (composto das partículas de vidro com PAA desidratado) com água pura ou uma solução de ácido tartárico. Estes cimentos são conhecidos como anidros e foram desenvolvidos como a solução para aumentar o peso molecular das cadeias de poli(ácido acrílico) e conseqüentemente as propriedades mecânicas do cimento.

Algumas inovações que resultaram em produtos comerciais estão apresentadas na Tabela 3. O sistema pó:líquido também pode ser alterado para um sistema pasta:pasta [59] e está disponível comercialmente em CIVs para cimentação. O fabricante defende que se atinge uma pasta homogênea mais facilmente misturando as pastas que com a tradicional mistura entre pó e líquido. Há também cimentos com pigmentos não estéticos (como vermelho, verde ou dourado) que fazem contraste com a cor natural dos dentes indicados para controlar a integridade dos selantes aplicados em sulcos e fissuras e para identificar os limites da restauração nos tratamentos expectantes.

Tabela 3. Principais inovações em produtos comercialmente disponíveis³

Inovação	Produto	Fabricante
Poli(ácido acrílico) desidratado ANIDRO	Chem-fil®	Dentsply
	Aqua Ionofil®	Voco
Sistema pasta:pasta	FujiCEM	GC
	Automix®	3M
	Rely X Luting®	
Incorporação de metais	Miracle MIX®	GC
	Vidrion N®	SS White
Fase fotopolimerizável	Fuji LC®	GC
	Vitrebond®	3M
	VitroFil LC®	DFL
Pigmentos contrastantes	Fuji TRIAGE®	GC
	Twinky Star®	Voco
Controle de reatividade	Ketac EasyMix®	3M

Com interesse em aprimorar as propriedades mecânicas, foram desenvolvidas pesquisas com a mistura do CIV convencional e partículas de prata usadas no amálgama odontológico. Assim acreditou-se ter encontrado a “mistura milagrosa”, um material com elevada resistência mecânica e ainda com capacidade de liberação de flúor. Tanto estes, como os CIVs obtidos com a incorporação de titânio, zircônio entre outros metais apresentam melhores propriedades mecânicas, mas não tem qualquer compromisso com a estética e reduzem a liberação de fluoretos e a adesão à dentina [50].

XIE [60] avaliou a resistência à flexão, compressão, tensão diametral, tenacidade à fratura, microdureza, resistência ao desgaste e fadiga de CIVs convencionais e fotopolimerizáveis. A resistência mecânica dos CIVs modificados por resina é significativamente superior a dos CIVs convencionais nos ensaios de flexão e tração diametral. O comportamento mecânico dos CIVs modificados por resina indica que estes sofrem deformação plástica antes da fratura enquanto os convencionais se

³ Informações colhidas nos endereços eletrônicos de cada empresa fabricante. Empresas consultadas: 3M, Dentsply, DFL, GC Corp, SDI, SSWhite, VOCO

comportam de modo frágil. Todos os cimentos passaram por envelhecimento de 7 dias e apresentaram dureza Knoop menor que a do esmalte natural (KH 214,1).

YAMAZAKI [61] estudou especificamente o modo de fratura dos CIVs convencionais e modificados por resina através de ensaios de flexão a 3 pontos em corpos de prova de 2x2x15mm, compressão em discos de 4x6 mm e tração diametral em discos de 4x2 mm. Os ensaios foram realizados com 3 diferentes velocidades de aplicação da força 1, 1,5 e 2 mm/min e observou que os resultados nos ensaios dependem das forças aplicadas. Tanto os CIVs convencionais como os modificados por resina apresentaram comportamento viscoelástico em todos os tipos de ensaio entretanto os autores sugerem que sejam feitos ensaios com amostras maiores e com velocidades também maiores para que se possa distinguir estatisticamente entre as características de comportamento dos diferentes tipos de material.

O efeito da incorporação de fibras nos CIVs foi estudado em diversos sistemas [62, 63, 64, 65]. Os diferentes sistemas se baseiam em fibras com composição semelhante a do vidro para os CIVs. Com a adição de 20% de fibras de vidro de 580 µm do sistema $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaF}_2.\text{Na}_3\text{AlF}_6$, LOHBAUER [63] obteve cimentos com resistência a compressão de 134 MPa. As mesmas partículas sem o reforço de fibras resultaram em cimentos com resistência a compressão de 170MPa. Estas partículas apresentavam granulometria até 7,3 µm e tratamento ácido e térmico de superfície.

A argila vem sendo incorporada a compósitos como um potencial agente de reforço nanométrico quando se consegue separar as pequenas lamelas da argila. DOWLING misturou 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 % em peso de argila montmorilonita [66] ao pó do cimento ionômero de vidro e mediu a resistência à compressão e as propriedades de trabalho. Não foram observados importantes incrementos nas propriedades mecânicas dos cimentos, entretanto a argila foi simplesmente incorporada ao pó, sem separação das lamelas e incorporação das cadeias poliméricas. TRAN [67] incorporou poli(ácido acrílico) a montmorilonita a 60°C com agitação por 24 horas. Como resultado, observou que houve aumento no espaçamento entre as camadas de argila e a importância deste sistema no desenvolvimento de nanocompósitos, entretanto não produziu cimentos com o material desenvolvido.

As partículas de vidro possuem arestas em ângulos vivos que ocorrem pelo processo de moagem que podem ser deletérias as propriedades mecânicas uma vez que são potenciais pontos concentradores de tensão. GU [68] produziu cimentos a partir de partículas esferoidizadas por plasma spray ou chama para ensaios de compressão, tensão diametral e dureza. Apesar da técnica de obtenção de partículas esféricas ter sido satisfatória como ilustra a Figura 8, os resultados das propriedades mecânicas dos cimentos com partículas esferoidizadas foram inferiores aqueles dos cimentos obtidos com partículas sem tratamento. Os autores concluem que a perda de partículas muito finas durante o processo pode ter sido crítico e reforçam que a distribuição granulométrica é fundamental para as propriedades mecânicas dos CIVs.

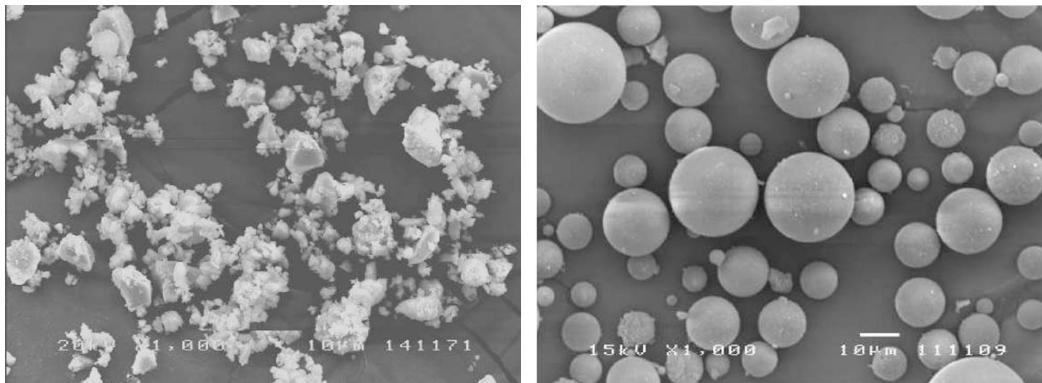


Figura 8. Morfologia dos pós antes (a esquerda) e depois (a direita) da esferoidização por chama (com autorização do autor)

Ao promover a presa sob ação de temperatura (70°C) ou de ultra-som (30kHz) KLEVERLAAN [69] obteve cimentos significativamente mais resistentes à compressão do que aqueles com presa convencional como mostra a Tabela 4. O efeito do ultra-som nas propriedades mecânicas pode ser explicado pelo efeito mecânico da agitação na reação das partículas com o líquido, desordenando aglomerados e favorecendo a eliminação de porosidades.

Tabela 4. Resistência a compressão dos CIVs segundo o método de presa (MPa)

	Fuji IX FAST	Fuji IX	KetacMolarQuick	KetacMolar
Convencional	83,9 (9,5)	83,3 (6,1) ^a	80,6 (20,8)	86,2 (11,0)
Ultrasom	120,8 (10,2) ^a	89,6 (14,9) ^a	102,7 (16,5)	117,5 (20,9)
Temperatura 70°C	127,2 (9,8) ^a	116,5 (15,0)	125,9 (12,9)	144,5 (11,6)
^a Não há diferença estatisticamente significativa				

A fração de poros em cimento ionômero de vidro tem sido reportada na literatura na ampla faixa de 0,1% [70] a 12% [71]. As medidas variam, por exemplo, pelos diferentes métodos de medida da fração volumétrica de porosidades, no caso, tomografia computadorizada no estudo que encontrou a menor fração de poros e análise de imagens no estudo com a maior fração. De um modo geral, considera-se a fração volumétrica de poros entre 6 e 9% [71]. Outros métodos de análise da fração de porosidades como a estereomicroscopia indicam que cerca de 2% do volume de cimento é composto de porosidades e que estas são esféricas [72]. Já a microscopia acústica indica que cerca de 9% do cimento é composto de porosidades [73].

MUNHOZ [74] observou que o pó de vidro com granulometria fina é favorável para as propriedades mecânicas do cimento. Além de produzir cimentos com menor volume de porosidades, a granulometria mais fina oferece maior área de superfície em relação ao volume de cada partícula de vidro, favorecendo a liberação de íons para promover a presa. Os resultados dos ensaios mecânicos de flexão e de microdureza mostraram que estas variáveis resposta são fortemente dependentes da razão pó:líquido e da presença de poros. Estas observações sugerem que as propriedades mecânicas são fortemente dependentes da quantidade de material dissolvido na matriz durante a presa. Foi possível desenvolver uma equação para simular a resistência dos materiais em função das variáveis estudadas.

$$\sigma_{Flex} = \frac{K_{CIV} \times R_{p:l} (R_{p:l} - FV_{partículas})}{FV_{poros} + TP_{pós-cura}}$$

onde σ_{Flex} corresponde ao limite de resistência à flexão em MPa; K_{CIV} é um fator dependente da proporção pó:líquido utilizada; $R_{p/l}$ é o valor da proporção pó:líquido utilizada para preparar o cimento; $FV_{partículas}$ corresponde à fração volumétrica de partículas no cimento final; FV_{poros} corresponde à fração volumétrica de poros no cimento final em termos percentuais e $TP_{pos-cura}$ corresponde ao tamanho de partícula pós-presa calculado por análise de imagem.

Em relação às partículas, pode-se dizer que as principais características de interesse com o objetivo de incrementar as propriedades mecânicas são a composição química [75] e a granulometria. A incorporação de partículas mais finas em proporções pó:líquido elevadas é considerada favorável [76].

Estudos anteriores mostram que maiores proporções pó:líquido elevam as propriedades mecânicas do CIV mas também aumentam o número de poros grandes ($> 26 \mu m$) no interior do cimento [77]. A resistência a compressão para os cimentos produzidos com proporção 7,4:1g foi de 102,1 MPa e para a mais baixa proporção investigada no estudo (3,7:1g) foi de 55,7 MPa.

No caso dos compósitos fotopolimerizáveis, ADABO [78] observou que o compósito com menor fração de partículas de reforço apresentou a menor resistência a flexão entretanto os melhores resultados de resistência a flexão não foram observados para os compósitos com a maior fração de partículas, mas sim para aqueles com a fração intermediária de preenchimento.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) divide os poros em microporos (diâmetro abaixo de 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (acima de 50 nm) [79]. Os poros podem ser ainda divididos em fechados, cegos e poros que atravessam o material. MILUTINOVIC-NIKOLIC estudou por intrusão de mercúrio a quantidade e o tipo de poro de diferentes cimentos para cimentação de peças protéticas: fosfato de zinco, policarboxilato, ionômero e compósito. Observou que o cimento compósito apresenta a menor quantidade de poros e os poros apresentam a menor dimensão (todos abaixo de 20 nm) enquanto os cimentos policarboxilato apresentam porosidade mais desfavorável. Os cimentos ionômero de vidro apresentam

26% dos seus poros na região de macroporos, entretanto possuem a segunda menor quantidade de poros entre os cimentos estudados.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

A norma ISO 9917:2003 [80] padroniza os ensaios e estabelece limites para os cimentos à base de água. Para os CIVs com função restauradora são especificados: tempo de presa, resistência à compressão, erosão ácida, opacidade e concentrações máximas de arsênio e chumbo. Apesar de serem de interesse clínico e frequentemente encontrados na literatura específica para CIVs, não há especificações para normatizar os ensaios de resistência à flexão, fluência, dureza, tenacidade à fratura, abrasão e adesão ao esmalte e à dentina.

A Tabela 5 resume as características requeridas e os métodos de ensaio para um cimento ionômero de vidro com função restauradora estética:

Tabela 5. Característica e procedimentos de ensaio segundo a norma ISO 9917:2003

	Requerido	Procedimento
Tempo de presa (min)	1,5 a 6	Endentações com intervalos de 30 s
Resistência à compressão (MPa)	Min 100	Aplicação de 50 N/min +- 16 N/min
Erosão acídica máxima (mm/h)	0,17	24 horas em banho de ácido láctico (pH 2,7) + Jato de ácido láctico até corrosão de 1,5 mm
Opacidade C0,70	0,35 a 0,90	Comparação com padrões de vidro
Concentração de Pb solúvel em ácido (mg/Kg)	100	A partir de uma alíquota de 50 ml de ácido hidrolórico diluído a 20% em contato por 16 horas com uma amostra de 3 g de cimento

As técnicas de fluorescência de Raios X, Difração de Raios X e Ressonância Magnética Nuclear podem ser aplicadas para determinar importantes aspectos dos materiais com

aplicação em odontologia, como o grau de conversão polimérica, a cristalinidade e a ligação das cadeias poliméricas.

As características dos CIVs são bem variáveis entre as diferentes marcas, mas uma visão geral sobre as características comerciais dos cimentos ionômero de vidro convencionais para restauração comercialmente disponíveis [81] esta apresentada a seguir:

- o pó consiste em um material amorfo composto basicamente de Si, Al, F e Ca e um elemento para conferir radiopacidade como Sr ou Ba
- o líquido consiste de uma solução aquosa de poliácido acrílico
- a relação pó:líquido para restauração recomendada pelo fabricante é variável em torno de 3g:1g
- o tempo de mistura é de cerca de 25 a 30 segundos
- o tempo de presa mínimo é de 1,5 minutos
- o tempo de presa máximo é de 6 minutos
- o cimento sofre sorção e sinérise em contato com a saliva
- o cimento não expande nem retrai depois da presa
- a liberação de flúor é bem variável entre marcas comerciais e se situa no intervalo de 1 a 126 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ durante o primeiro dia depois da presa
- a resistência à tração após 24 horas é de cerca de 12 MPa
- a resistência à compressão após 24 horas é de cerca de 150 MPa
- enquanto o módulo de elasticidade do esmalte é de cerca 83 GPa e o da dentina, 19 GPa [81], o módulo de elasticidade dos cimentos ionômeros de vidro é de cerca de 11 GPa [82]
- a microdureza Vickers é em torno de 55 depois de 24 horas com carga de 50gf

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PRODUÇÃO DO VIDRO

FUSÃO

Os compostos foram misturados e levados ao forno⁴ por 1 hora e 30 minutos em temperaturas variáveis de 1200 a 1500°C em cadinho de platina/ródio com volume de cerca de 300ml. Em seguida o material fundido foi vertido dentro de um recipiente com água, obtendo assim uma frita de vidro. A frita foi recolhida e armazenada em dissecador até ser utilizada.

MOAGEM e TRATAMENTO DAS PARTÍCULAS

O vidro então produzido foi moído⁵ em moinho planetário por dois ciclos de 7 minutos a 700 rpm em copos e acessórios de metal. Os pós foram moídos com interesse em isolar o efeito da granulometria nas propriedades dos cimentos. O vidro moído foi peneirado em peneiras de 38 µm e particularmente para os vidros da série $\text{CaF}_2\cdot\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ foram utilizadas peneiras de 45 µm por 30 minutos em agitador vibracional. O uso de pós com granulometria de até 45 µm teve como interesse comparar os resultados com publicações anteriores sobre os vidros da série $\text{CaF}_2\cdot\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.

As composições utilizadas para a elaboração das diferentes séries desenvolvidas para esta tese estão separadas em partes:

3.1.1. ESTUDO DO EFEITO DO FLÚOR

Os vidros foram produzidos com a utilização de óxido de silício ou sílica (SiO_2), óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5), carbonato de cálcio (CaCO_3) e fluoreto de cálcio (CaF_2). Foi utilizado cadinho de platina/ródio para a fusão

⁴ Imperial College London

⁵ Gyro Mill, Glen Creston Gyro Mill, Imperial College London

dos vidros em alta temperatura por 90 minutos. A Tabela 6 apresenta a fração molar dos materiais utilizados para a fabricação dos vidros, variando o conteúdo de flúor e mantendo os outros elementos constantes.

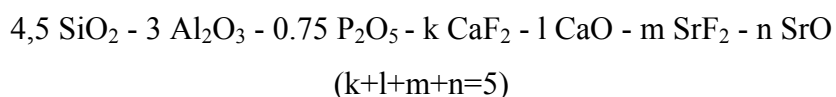
Tabela 6. Composição química em mol dos compostos utilizados na fabricação dos vidros

Codificação	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	CaF ₂
3CaO. 2CaF ₂	4,5	3	0,75	3	2
2CaO. 3CaF ₂	4,5	3	0,75	2	3
4CaO. 1CaF ₂	4,5	3	0,75	4	1
4,5CaO. 0,5CaF ₂	4,5	3	0,75	4,5	0,5
5CaO	4,5	3	0,75	5	0

Foi adotada a proporção de 1,5:1 entre Si:Al com base em publicação anterior [19] que mostra que a proporção de 1:1 entre Si:Al forma vidros ligeiramente menos reativos, uma vez que as ligações Si-O-Si são mais estáveis que Si-O-Al. Por outro lado, os vidros formados com baixo conteúdo de fósforo, como nesta série, reduz a formação das ligações Al-O-P, bastante estáveis, ou seja, faz com que os vidros fiquem mais reativos. A composição base desta série de vidros foi desenhada a fim de manter o equilíbrio entre os efeitos de cada elemento para controlar a reatividade dos vidros.

3.1.2. ESTUDO DO EFEITO DO ESTRÔNCIO

Os vidros foram produzidos com a utilização de óxido de silício ou sílica (SiO₂), óxido de alumínio ou alumina (Al₂O₃), pentóxido de fósforo (P₂O₅), fluoreto de estrôncio (SrF₂), carbonato de estrôncio (SrCO₃), carbonato de cálcio (CaCO₃) e fluoreto de cálcio (CaF₂). As composições foram desenhadas com a substituição do Ca pelo Sr, mantendo todos os outros componentes constantes.



A Tabela 7 apresenta a fração molar dos materiais utilizados para a fabricação dos vidros, variando o conteúdo de estrôncio e mantendo os outros componentes constantes.

Tabela 7. Composição química em mol dos compostos utilizados na fabricação dos vidros

Codificação	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SrF ₂	SrO	CaO	CaF ₂
2SrF ₂ .3SrO	4,5	3	0,75	2	3	0	0
1,5CaO.2SrF ₂ .1,5SrO	4,5	3	0,75	2	1,5	1,5	0
2,5CaO.2SrF ₂ .0,5SrO	4,5	3	0,75	2	0,5	2,5	0
1CaF ₂ .3CaO.1SrF ₂	4,5	3	0,75	1	0	3	1
2CaF ₂ .3CaO	4,5	3	0,75	0	0	3	2

O conteúdo de flúor se manteve constante e o conteúdo de estrôncio variou de 100%, 70%, 50%, 20% e 0% dos 5 moles que foram variados.

3.1.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE CaF₂, CaAl₂Si₂O₈ E P₂O₅

Um sistema ternário baseado em CaF₂, CaAl₂Si₂O₈ e P₂O₅ foi desenvolvido para estudar o efeito de cada um destes componentes nas propriedades dos cimentos. CLIFFORD [25] produziu os vidros do sistema CaF₂, CaAl₂Si₂O₈ e P₂O₅, fez moagem, e peneiramento a 45µm seguido de tratamento térmico dos pós obtidos, de forma que obteve vitrocerâmicas e estas foram caracterizadas por difração de raios X, onde as principais fases presentes foram fluorita, fluorapatita, anortita e mulita. Nesta pesquisa, foi medido o tamanho de partícula dos pós, e foram produzidos cimentos usando solução aquosa 50% de PAA na razão de 2:1 entre pó e líquido. A resistência a compressão e os tempos de trabalho e de cura foram medidos e amostras para ²⁷Al MAS-RMN foram preparadas. A Figura 9 apresenta as séries organizadas em um diagrama ternário, para mais fácil visualização.

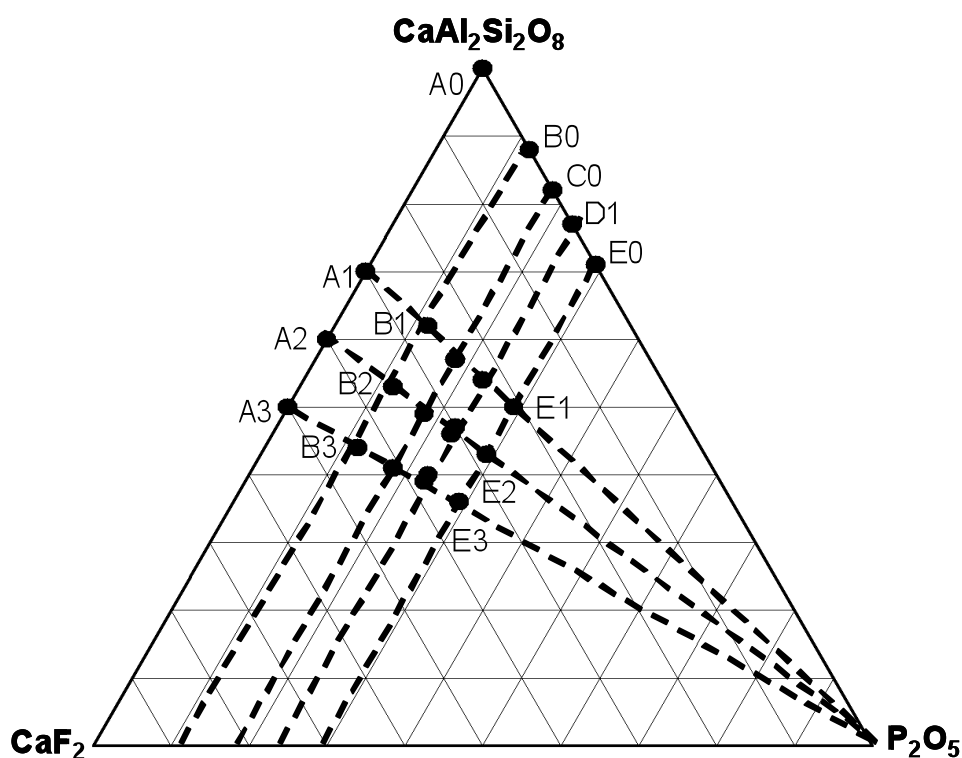


Figura 9. Ilustração das diferentes composições de vidros

A Tabela 8 apresenta a fração molar dos materiais utilizados para a fabricação dos vidros, variando o conteúdo de cada componente.

Tabela 8. Composição química em mol % dos compostos utilizados na fabricação dos vidros

Série	Código	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	CaF_2	P_2O_5	Ca:P
A	A0	100	0	0	-
	A1	70	30	0	
	A2	60	40	0	
	A3	50	50	0	
B	B0	88	0	12	3,67
	B1	62	26	12	
	B2	53	35	12	
	B3	44	44	12	
C	C0	82	0	18	2,28
	C1	57	25	18	
	C2	49	33	18	
	C3	41	41	18	

D	D1	77	0	23	1,67
	D2	54	23	23	
	D3	47	30	23	
	D4	46	31	23	
	D5	40	37	23	
	D6	39	38	23	
E	E0	71	0	29	1,22
	E1	50	21	29	
	E2	43	28	29	
	E3	36	35	29	

As diferentes composições foram elaboradas considerando a proporção Ca:P 1,22, 1,67, 2,28 e 3,67, sendo a série D com a proporção mais próxima a da hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 1,66.

3.1.4. ESTUDO DA VIABILIDADE DE USO DO MANGANÊS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

A seguinte série foi elaborada a fim de estudar a viabilidade de produção de vidros com manganês e de cimentos com propriedades compatíveis com as que se espera de um cimento ionômero de vidro. A Tabela 9 apresenta a fração molar dos materiais utilizados para a fabricação dos vidros, variando o conteúdo de manganês.

Tabela 9. Composição química em mol dos compostos utilizados na fabricação dos vidros

	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	SrF_2	CaF_2	MnO	Na_2O
3 SrF_2	4,50	3	0,75	3	0	0	1
3 CaF_2	4,50	3	0,75	0	3	0	1
3 MnO	4,50	3	0,75	0	0	3	1
1 SrF_2 .2 MnO	4,50	3	0,75	1	0	2	1
1 SrF_2 .2 CaF_2	4,50	3	0,75	1	2	0	1
2 SrF_2 .1 CaF_2 .1 MnO	4,50	3	0,75	2	1	1	1

3.1.5. ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DOS CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

A complexa reação de cura dos CIVs vem sendo cada vez melhor compreendida por conta da utilização de técnicas como a ressonância magnética nuclear. Para este estudo utilizou-se um material comercialmente disponível e reconhecido como de boa qualidade, o Fuji IX.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Cada composição foi analisada⁸ por difratometria de raios X a fim de avaliar se os vidros estão no estado amorfo ou se há alguma fase cristalina presente. As análises foram realizadas no intervalo de 10 a 80° (2 θ) em passos de 0.04° com fonte de cobre Cu K α .

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica do pó moído foi medida por espalhamento de luz laser⁹. Em um mesmo recipiente, foi adicionada água, cerca de 1 g de amostra do pó e uma gota de detergente comercial doméstico. Em seguida, foi ativado o sistema de ultra-som do equipamento para dispersar eventuais aglomerados de partículas e na sequência, foram realizadas as medidas.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

No ensaio de calorimetria diferencial de varredura, a amostra e em um material de referência são aquecidos a uma taxa de aquecimento constante para detectar absorções e liberações de calor em função de mudanças químicas e físicas.

⁸ *PW1729 Philips X Ray Generator* Imperial College London

⁹ *Cilas 1064* Imperial College London

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura¹⁰ permitem determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), indicando a densidade e intensidade das ligações entre os elementos integrantes da rede. Os ensaios foram realizados em cadinhos de platina/ródio e alumina foi usada como material de referência. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (ESTADO SÓLIDO)

Os vidros produzidos foram estudados através de espectroscopia de ^{31}P , ^{19}F ¹¹ e ^{27}Al ¹². Foi utilizado rotor de zircônia de 4 mm preenchido com a amostra a ser estudada. As frequências de ressonância utilizadas foram 81,01 (^{31}P), 188,29 (^{19}F) e 156,3 (^{27}Al) MHz. As taxas de spinning para as amostras no ângulo mágico foram 5 kHz para ^{31}P MAS-NMR, 10-12 kHz para ^{19}F e 10-15 kHz para ^{27}Al . A identificação dos picos de RMN foram feitos com base na literatura disponível e deconvolução dos picos dos espectros, usando o programa DM FIT [83].

3.3. PRODUÇÃO DOS CIMENTOS

CONDIÇÕES TÉCNICAS

Os corpos de prova foram produzidos misturando manualmente os vidros com solução aquosa 50% de poli(ácido acrílico) com peso molecular 80k e 10% de ácido tartárico preparada no momento do uso. Assim foram produzidas amostras para os ensaios de compressão, de tempos de trabalho e de cura, de acompanhamento da reação de cura por ressonância magnética nuclear, radiopacidade. As proporções pó:líquido para cada série foram diferentes em função da reatividade do vidro com a composição mais reativa da série. Uma vez determinada a proporção mais adequada para manipulação, esta foi mantida para toda a série. No caso do Fuji IX, a proporção utilizada foi aquela recomendada pelo fabricante e com o líquido fornecido pelo fabricante. As proporções estão apresentadas a seguir:

¹⁰ Imperial College London

¹¹ AM 200 MHz *Bruker spectrometer* Imperial College London

1. Estudo do Efeito do Flúor 3:1
2. Estudo do Efeito do Estrôncio 3:1
3. Estudo do efeito da variação de CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e P_2O_5 2:1, 2,5:1 e 3:1
4. Estudo da viabilidade do uso do Manganês na produção de CIVs 2,5:1
5. Estudo da Reação de Cura de CIVs 3,6:1

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

As amostras (n=6) para ensaios de resistência a compressão foram produzidas com a utilização de moldes de acrílico de dimensões internas de 6 mm $\pm$ 0,1 mm de altura e 4 mm $\pm$ 0,1 mm de diâmetro.

Os ensaios foram realizados com velocidade de compressão de 1mm/min¹³ e célula de carga F = 10 kN. Os cimentos foram incluídos nos moldes após a manipulação completa e depois de 1 hora as amostras foram retiradas dos moldes e mantidas em água desmineralizada a 37°C por 24 horas antes dos ensaios. A resistência à compressão C, em MPa, foi calculada de acordo com:

$$C = \frac{4\rho}{\pi d^2}$$

Onde ρ é a força máxima aplicada (N) e d é o diâmetro medido da amostra (mm).

RADIOPACIDADE

Para os ensaios de radiopacidade, discos com espessura de 1 mm foram confeccionados em moldes de acrílico. Os cimentos foram incluídos nos moldes após a manipulação completa e depois de 1 hora as amostras foram retiradas dos moldes e mantidas em água desmineralizada a 37°C por 24 horas antes dos ensaios.

¹² FT 600 MHz *Bruker spectrometer* Imperial College London

¹³ *Zwick Roell Z010* Imperial College London

Cada disco de 1 mm foi posicionado sobre filmes tipo ecrã de fósforo ao lado de uma escala de alumínio com degraus de 0,5 mm de alumínio para a tomada da radiografia utilizando equipamento radiográfico odontológico¹⁴ utilizando 0.20 segundos de exposição. A medida da radiopacidade final foi obtida pela media da intensidade de branco em 4 pontos de cada amostra e de dois pontos de cada degrau da escala de alumínio utilizando software de tratamento de imagens¹⁵.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Para a produção de amostras para ressonância magnética nuclear, a reação entre pó e liquido foi interrompida no tempo desejado (5 minutos, 10 minutos, 60 minutos, 6 horas, 24 horas, 1 mês ou 3 meses) com nitrogênio liquido e o cimento moído por 7 minutos.

Foram utilizados os mesmos parâmetros descritos anteriormente para os vidros para a obtenção de espectros de ^{27}Al ¹⁶ e ^{19}F ¹⁷ dos cimentos. As amostras foram inseridas em rotor de zircônia de 4 mm, e as frequências de ressonância utilizadas foram 188,29 (^{19}F) e 156,3 (^{27}Al) MHz. As taxas de spinning para as amostras no angulo mágico foram 10-12 kHz para ^{19}F e 10-15 kHz para ^{27}Al . O pico para o sinal a 0ppm de ^{27}Al NMR foi referenciado em solução aquosa de 1M de AlCl_3 e para ^{19}F MAS-NMR, solução aquosa de NaF em -120 ppm na escala de CFCl_3 . Os ensaios 2D e 3QMAS para ^{27}Al NMR foram feitos com frequência de ressonância 208,5 MHz. Para estes ensaios foram utilizados rotores de zircônia (ϕ : 2,5 mm) a 22 kHz.

É possível identificar e quantificar as fases presentes em cada espectro de RMN pela deconvolução do espectro usando o programa DM FIT [83]. Um exemplo de deconvolução pode ser observado na Figura 10, em que estão identificados os picos referentes a cada fase Al(4), Al(5) e Al(6) contribuindo para a formação do espectro de ^{27}Al MAS-RMN (a). A área sob cada pico pode ser determinada e assim pode ser

¹⁴ *Den Optix* Consultório Odontológico do NHS - Unidade South Kensington

¹⁵ *PhotoShop CS3* (Image/Adjustments/Curves)

¹⁶ FT 600 MHz *Bruker spectrometer* Imperial College London

¹⁷ AM 200 MHz *Bruker spectrometer* Imperial College London

determinado o conteúdo de cada fase na amostra. Nesta tese a deconvolução foi utilizada para seguir a evolução da reação de cura dos cimentos e formação de novas fases com o envelhecimento das amostras, bem como determinar a fração de cada fase de acordo com a composição (b).

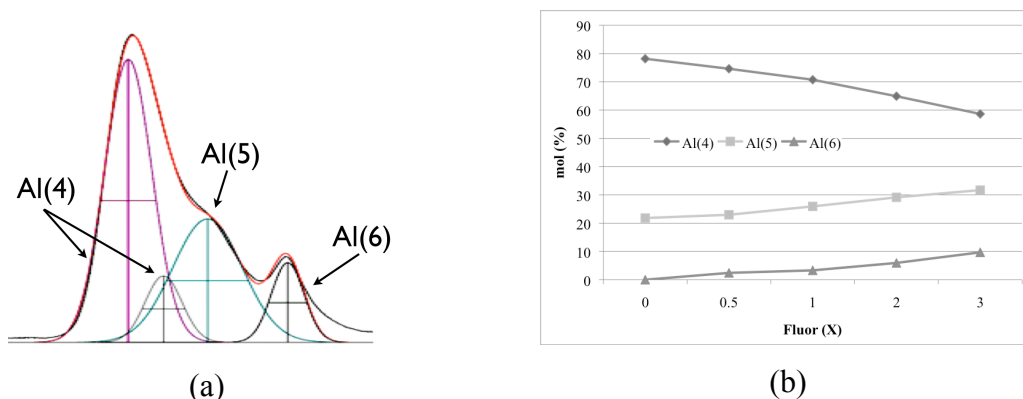


Figura 10. Um exemplo de deconvolução dos espectros (a) e proporção entre as fases Al(4), Al(5) e Al(6) em função do conteúdo de flúor (b)

TEMPO DE TRABALHO E DE PRESA

Para testar os tempos de trabalho e de cura, imediatamente apos a obtenção de uma pasta homogênea obtida da mistura do pó e do liquido, o cimento foi colocado entre duas placas paralelas, em que a superior oscila a distancia de 1mm da inferior.

O ensaio consiste em colocar a amostra entre as placas, uma fixa e outra em movimento oscilatório¹⁸ sob carga de deslocamento constante. A amplitude da oscilação da placa superior é medida e registrada em um gráfico em função do tempo no eixo x. Ao fim do experimento se obtém um gráfico como o apresentado na Figura 11 . O tempo de trabalho é determinado medindo a amplitude de movimento correspondente a 95% do movimento inicial. O tempo de cura fica estabelecido como 5% do movimento inicial.

¹⁸ PM37639 Queen Mary University of London

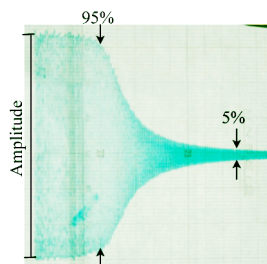


Figura 11. Curva típica de presa de um cimento em reômetro oscilatório

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESTUDO DO EFEITO DO FLÚOR

4.1.1. VIDROS

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A frita obtida para todas as composições se apresentaram visualmente claras e translúcidas. Os resultados de difração de raios X (DRX) mostrados na Figura 12 demonstram que os vidros, como sintetizados, são amorfos ou pode ser assumido que qualquer fase cristalina eventualmente presente não excede 100 nm, pelo limite de resolução do difratômetro.

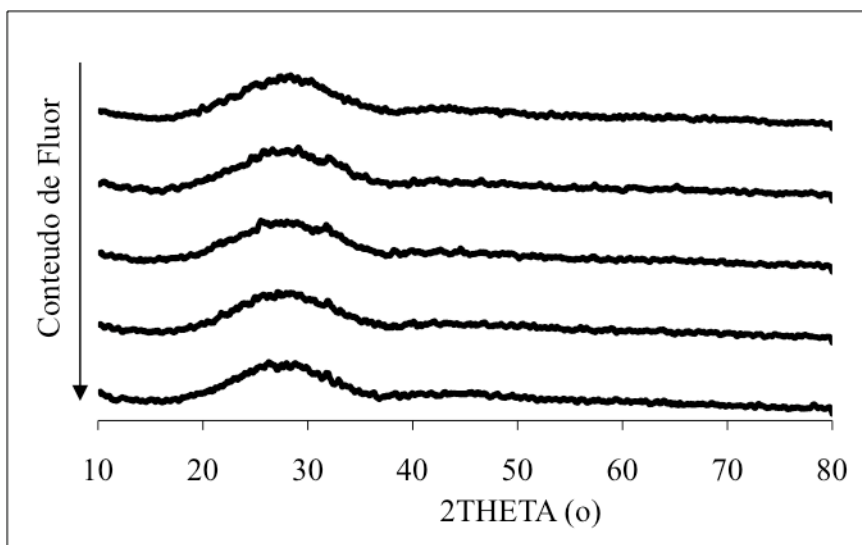


Figura 12. Espectros de raios X para os vidros

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Pelos traços de calorimetria da Figura 13 é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) para cada uma das composições de acordo com o conteúdo de flúor.

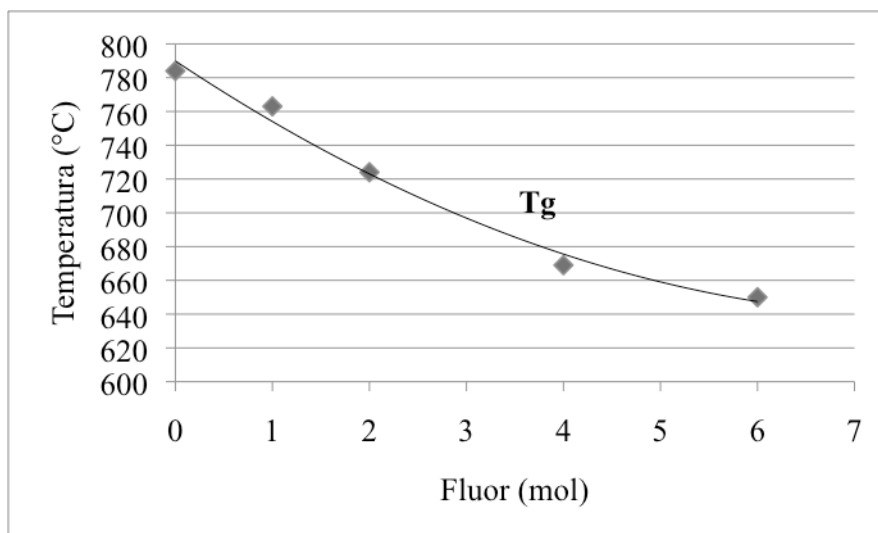


Figura 13. Temperaturas T_g para os vidros variando o conteúdo de flúor (mol) de acordo com as composições apresentadas anteriormente

O flúor tem efeito claramente significativo na redução da T_g dos vidros formados. Este resultado está de acordo com estudos anteriores [22] em que os autores entendem o efeito do flúor como um elemento que rompe as ligações da rede vítrea, resultando em uma estrutura mais suscetível ao efeito da temperatura.

TAMANHO DE PARTICULA

A Tabela 10 mostra os tamanhos máximo das partículas em micrômetros em que 10%, 50% e 90% da amostra se encontra após peneiramento como descrito nas técnicas experimentais.

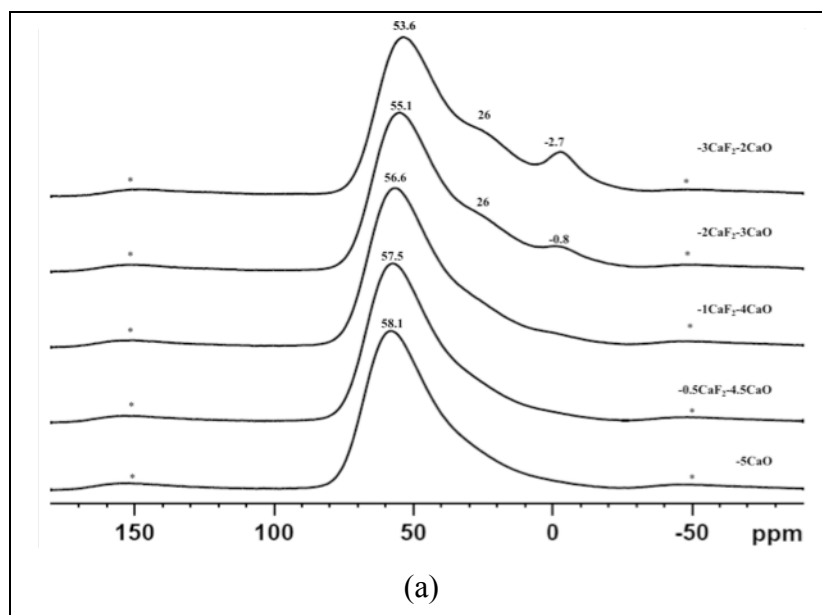
Tabela 10. Tamanho de partícula do pó de vidro (μm)

	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
$3\text{CaF}_2 \cdot 2\text{CaO}$	1,21	6,7	20,58
$2\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO}$	1,06	6,54	19,29
$1\text{CaF}_2 \cdot 4\text{CaO}$	0,96	4,83	16,89
$0,5\text{CaF}_2 \cdot 4,5\text{CaO}$	0,92	5,39	20,32
5CaO	0,91	5,13	17,87

Sabendo que o tamanho das partículas do vidro representa uma variável importante nas propriedades mecânicas e reológicas dos cimentos [76], observar que as diferentes composições apresentam faixas de distribuição semelhantes representa que esta variável esta isolada.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ^{27}Al MAS RMN, ^{31}P MAS RMN e ^{19}F MAS RMN estão apresentados na Figura 14.



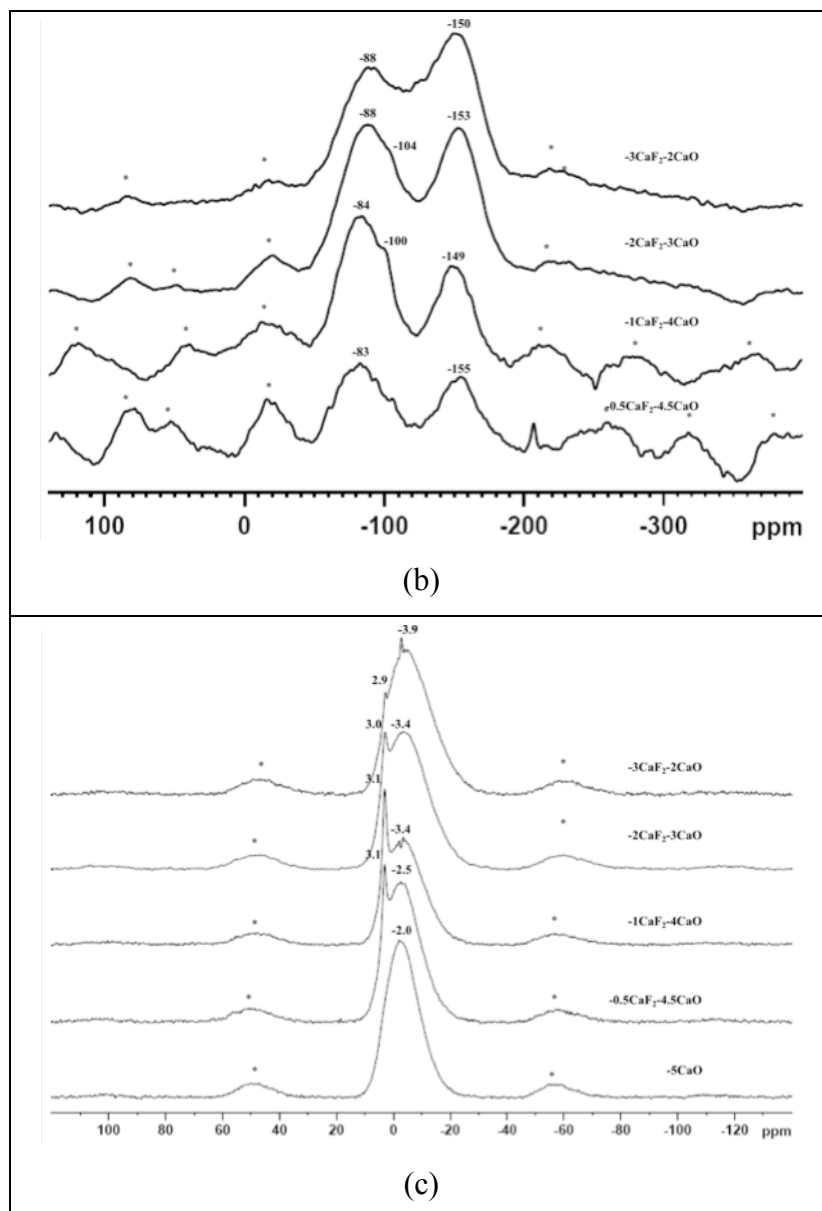


Figura 14. Espectros de ^{27}Al MAS RMN (a), ^{19}F MAS RMN (b), ^{31}P MAS RMN (c) dos vidros. Os asteriscos marcam as bandas laterais de spinning.

No espectro de ^{27}Al MAS RMN há um pico largo centrado em 50 a 60 ppm, correspondente a Al(4), que move progressivamente na direção de valores menos positivos, para a direita, com o aumento do conteúdo de flúor nos vidros. Este deslocamento na posição do pico reflete o aumento na proporção de Al-F-Ca(n) [84] em vidros com mais conteúdo de flúor. A composição sem flúor apresenta o alumínio apenas neste estado de coordenação, Al(4), como pode ser observado no espectro correspondente. O pico se torna mais assimétrico com o aumento de flúor e exibe um ombro em 26 ppm que corresponde Al(5) e um pico em aproximadamente -1 a -3 ppm

para os dois vidros com o conteúdo de flúor mais elevado, correspondendo a Al(6). Outros autores já observaram que o flúor contribui para a formação de Al(6) [85, 86].

Este fenômeno também pode ser observado no espectro de flúor. Os espectros de ^{19}F MAS-RMN da Figura 14 mostram dois picos largos principais, correspondendo a F-Ca(n), onde n é o número de átomos de cálcio ao redor do flúor, entre -83 a -88 ppm e um segundo pico entre -149 to -155 ppm correspondendo a espécies Al-F-Ca(n) de acordo com publicações anteriores [85, 87]. Não foi feito o ensaio de ^{19}F MAS-RMN com a amostra 5 CaO pois esta não apresenta flúor em sua composição. As espécies F-Ca(n) correspondem a um átomo de flúor cercado por n átomos de cálcio e Al-F-Ca(n) corresponde a um átomo de alumínio ligado a um átomo de flúor não ligado e um de cálcio. A posição dos dois sinais não muda significativamente com o aumento de flúor, mas há um aumento sistemático de Al-F-Ca(n) em relação a F-Ca(n). Com mais flúor adicionado parece surgir um novo sinal a -130 ppm que ainda não se pode afirmar a que espécie corresponde, mas que pode ser interpretado como espécies F-Al-O-P. Como resultado, os sinais se sobrepõem particularmente no espectro da composição 1 CaF_2 . Nos espectros com as composições com elevado conteúdo flúor há o surgimento de um ombro em -100 ppm que pode ser relacionado a presença de fluorapatita, em que o átomo de flúor esta circundado por 3 cátions de cálcio F-Ca(3) [88].

O espectro de ^{31}P MAS RMN mostra um deslocamento para valores mais negativos e um claro alargamento do pico com o aumento do conteúdo de flúor. Todas as composições com flúor apresentam um pico fino em torno de ca. (circa) 3 ppm além da ressonância principal e mais larga em -2 a -4 ppm correspondendo a pirofosfato, apresentado pela formula genérica PO_4 com um dos oxigênios com uma ligação covalente. Baseado em estudos anteriores [85] a principal ressonância detectada é originada de aluminofosfatos em que o átomo de alumínio esta ligado ao grupo fósforo na forma Al-O-PO_3^{-3} . O pico fino em 3 ppm corresponde a ortofosfato (PO_4 com o oxigênio ligado a cátions de cálcio fazendo o balanço de cargas) o que pode ser identificado como apatita [85]. Entretanto a área correspondente a apatita cristalina é bem menor que 5% da área total, indicando que a fração de apatita cristalina representa menos que 3% em peso do material. Esta apatita pode corresponder a fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) pura ou uma mistura com hidroxifluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$), também de acordo com o espectro de ^{19}F RMN.

Pelos espectros de ^{31}P MAS RMN a intensidade do sinal de apatita a 3 ppm é máxima no vidro com conteúdo intermediário de flúor, no caso, a composição 1CaF_2 . Com interesse em comparar a variação da intensidade das fases apatita de cada espectro, visualmente diferentes, foram plotados os tamanhos aparentes de cada pico em função das proporções estequiométricas F:Ca e P:F presentes na fluorapatita (FAP) e das razões F:Ca e P:F em cada composição dos vidros, como pode ser observado na Figura 15. Entretanto não foi possível estabelecer nenhuma correlação entre as razões da FAP, F:Ca igual a 0,2 e P:F igual a 3 e a formação de apatita.

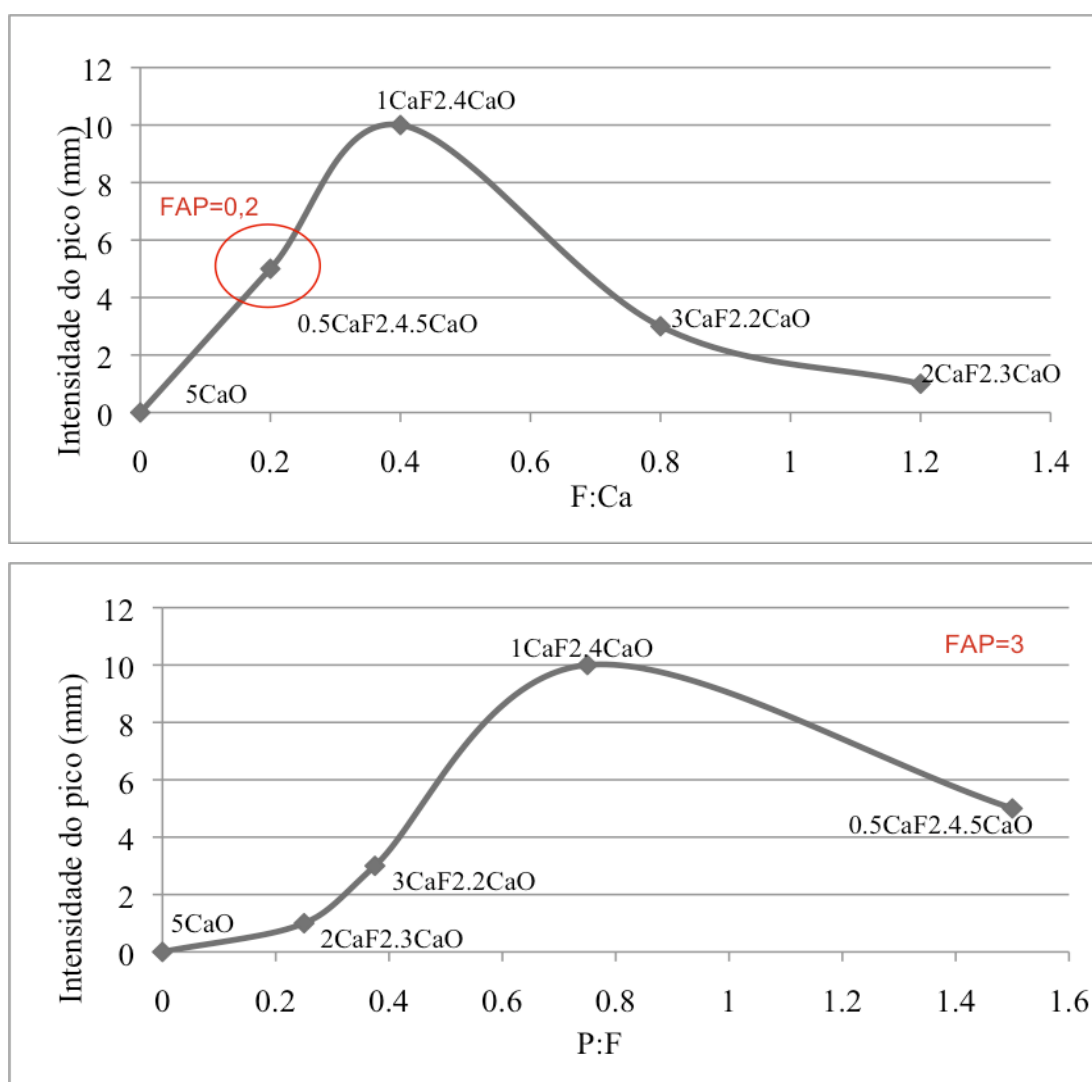


Figura 15. Estequiometria das composições em comparação com as proporções F:Ca (em cima) e P:F (em baixo) da fluorapatita

4.1.2. CIMENTOS

TEMPOS DE TRABALHO E DE CURA

Como pode ser observado na Figura 16 os tempos de trabalho e cura diminuem claramente com o aumento do conteúdo de flúor presente na estrutura do vidro. Pelo caráter de pH, substituindo CaO, mais básico, por CaF_2 , o vidro reduz a sua basicidade e como resultado reduziria a reatividade. De modo que os tempos de trabalho e cura deveriam aumentar, entretanto, o oposto acontece. Isso se deve ao intenso efeito de quebra da rede que o flúor promove, facilitando o ataque ácido.

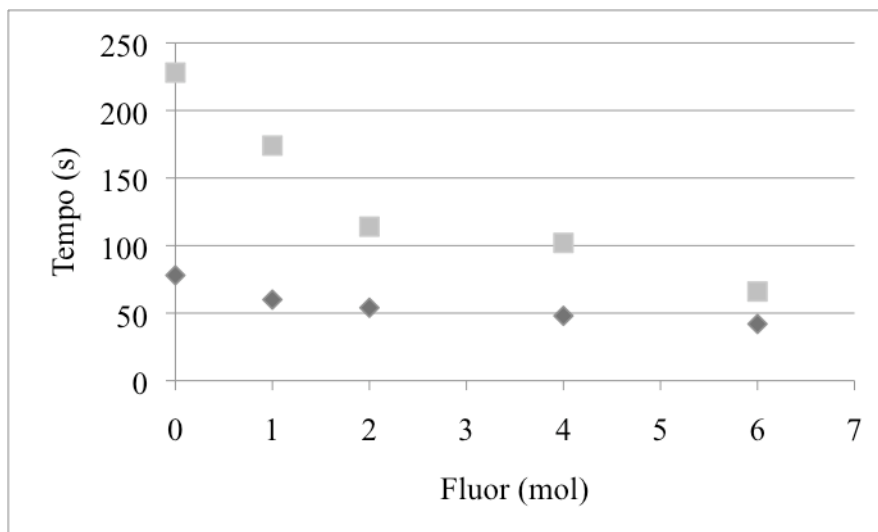


Figura 16. Efeito do conteúdo de flúor nos tempos de trabalho (◆) e de cura (■) dos cimentos

O espectro de ^{19}F RMN (Figura 14 (b)) também mostra a tendência do flúor em romper a rede, pois é possível observar que são formadas mais espécies $\text{Al-F-Ca}(n)$ com o aumento de flúor, o que corresponde a um átomo de alumínio ligado a um átomo de flúor não ligado.

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

A resistência a compressão dos cimentos esta apresentada na Figura 17 .

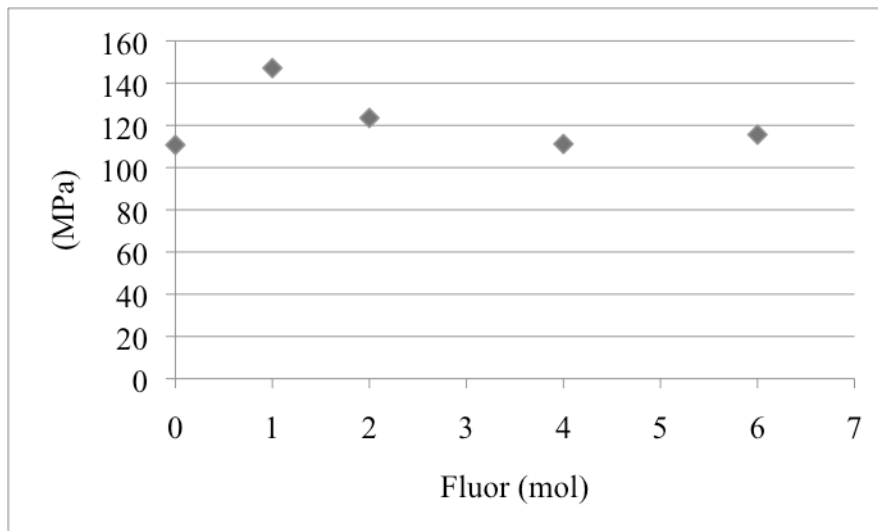


Figura 17. Resistência a compressão dos cimentos variando o conteúdo de flúor

Em publicações anteriores, a adição de flúor ao vidro foi correlacionada positivamente com a resistência a compressão e com a reatividade dos vidros [22, 23]. Entende-se que o flúor possui efeito na resistência dos cimentos de ionômero de vidro por formar fortes ligações de hidrogênio na matriz de polisais, tornando-o mais resistente [21]. Entretanto, flúor e fósforo [20] também são conhecidos por competir por íons metálicos pelas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. DEBARRA e HILL [21] observaram o efeito da adição do flúor no aumento das propriedades mecânicas com concentração entre 0,5 e 0,75 mol de CaF_2 e um decréscimo na resistência a compressão a partir deste limite sugerindo que os íons flúor se ligam a íons cálcio na matriz de polisais e como consequência causam a inibição da formação de ligações cruzadas por estes íons. Deve ser considerado também que cimentos com cura rápida, como os com alto conteúdo de flúor, resulta em uma mistura não completa, resultando na incorporação de defeitos no volume do cimento.

RADIOPACIDADE

A radiopacidade dos cimentos foi equivalente a uma folha de alumínio com 1 mm de espessura, sem variação significativa entre as diferentes composições (Figura 18).

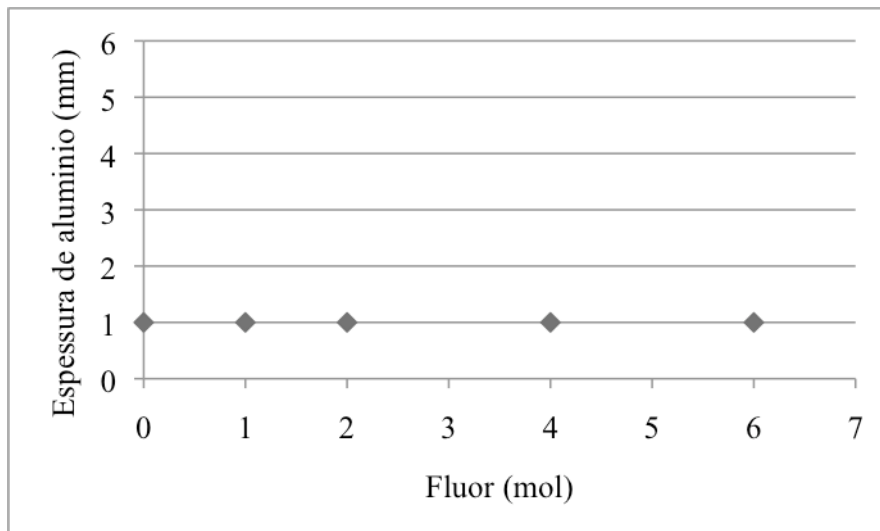


Figura 18. Radiopacidade de cimentos variando o conteúdo de flúor

Uma vez que o flúor foi o único elemento variando na série, o conteúdo de elementos radiopacos não variou, mantendo a radiopacidade constante.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Figura 19 mostra os espectros de ^{27}Al MAS RMN dos cimentos nos intervalos de 10 minutos, 1 hora, 6 horas e 24 horas de envelhecimento organizados de acordo com a composição química dos vidros.

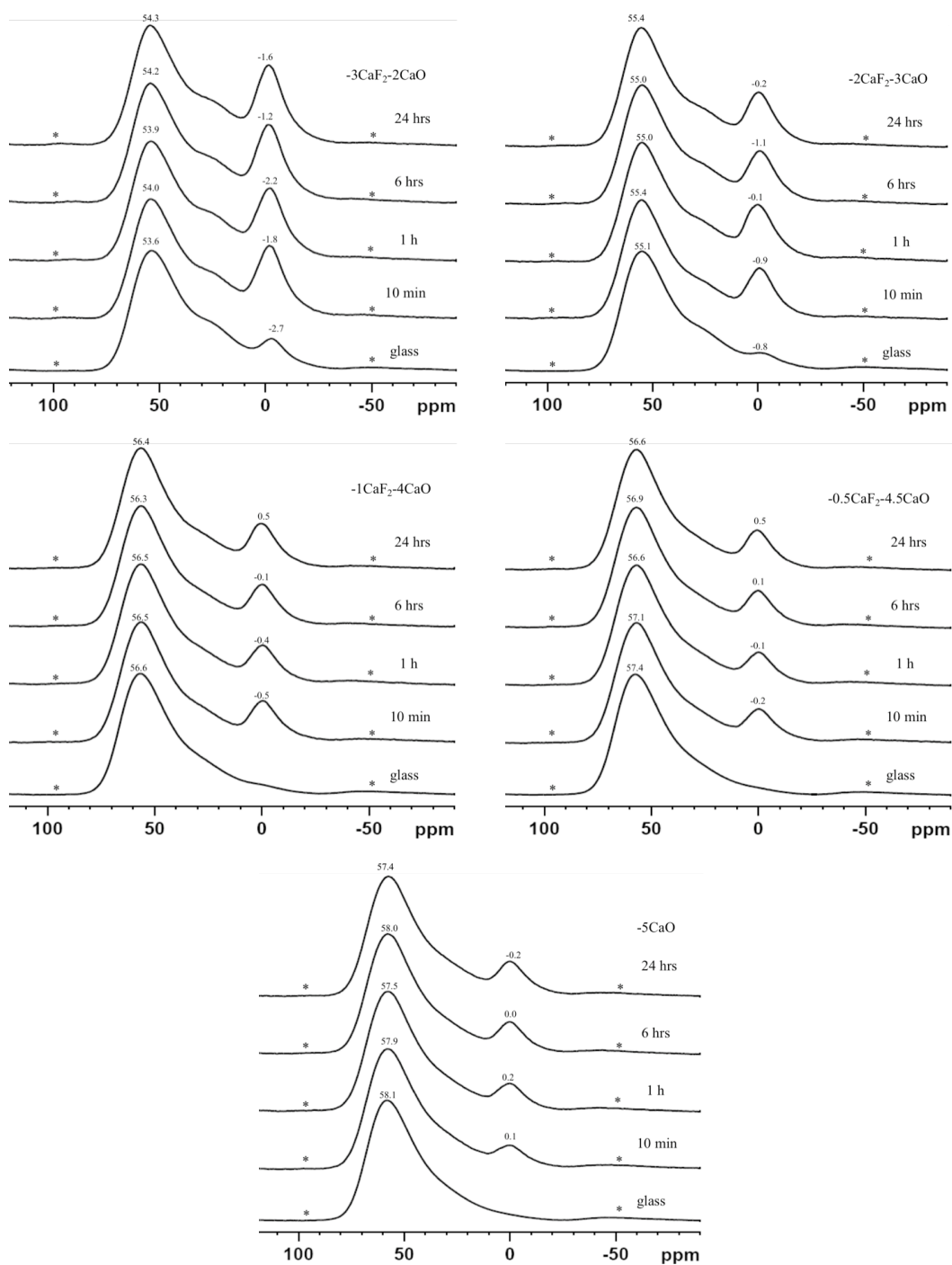


Figura 19. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN dos vidros para cada composição nos tempos indicados

Esta plotado também o espectro do vidro (glass) para cada composição adaptados da Figura 14 (a).

Para todos os espectros, é possível observar que há um aumento progressivo do alumínio nos estados de coordenação Al(5) e Al(6) com o passar do tempo de reação

para todas as composições. As espécies Al(5) e Al(6) aumentam significativamente nos 10 primeiros minutos de reação, se mantendo aparentemente estáveis depois de 1 hora.

A Figura 20 mostra os espectros de ^{27}Al MAS-RMN para os cimentos em função do tempo.

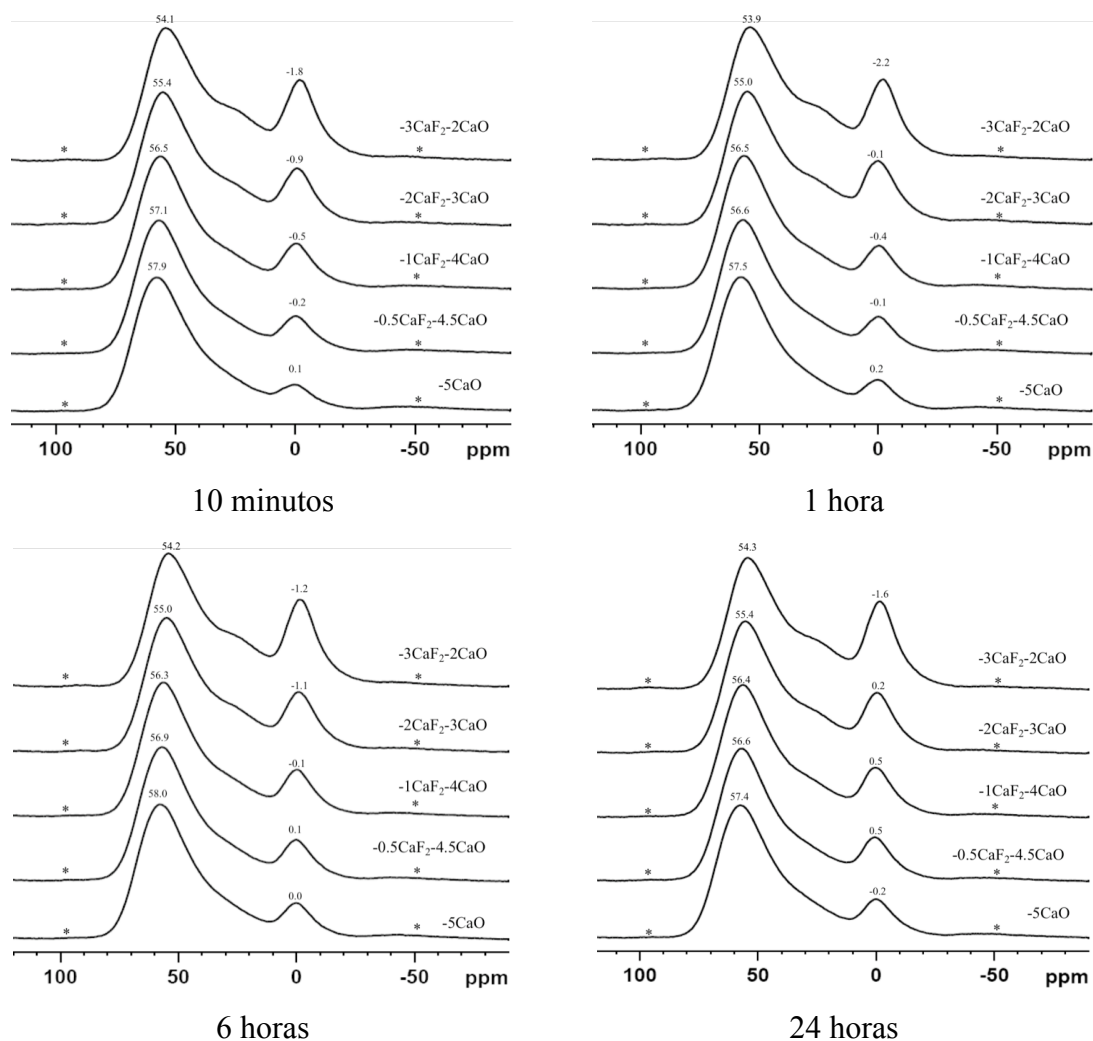


Figura 20. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN para os cimentos da série $\text{XCaF}_2.(5-\text{X})\text{CaO}$ em função do tempo de envelhecimento

A deconvolução dos espectros e a quantificação de cada uma das fases será apresentada na Figura 21 mas é possível observar que os espectros organizados em função do tempo mostram que a presença de flúor interfere no aumento da presença de Al(6) e de Al(5) e simultaneamente no decréscimo de Al(4), indicando a transformação do alumínio durante o processo da reação. Uma vez que a técnica de espectroscopia por RMN é

quantitativa, a razão entre a quantidade de Al(6) para Al(4) em cada intervalo de tempo indica o progresso da reação de presa e, pode ser um indicativo também de o quanto de vidro foi consumido durante a reação de cura. De acordo com o fundamento que o flúor contribui para acelerar a velocidade da reação, podemos comparar as taxas de conversão de Al(4) em Al(6) e observar mais um indicativo de que quanto mais flúor, mais reativo o vidro, uma vez que esta taxa é maior conforme o conteúdo de flúor.

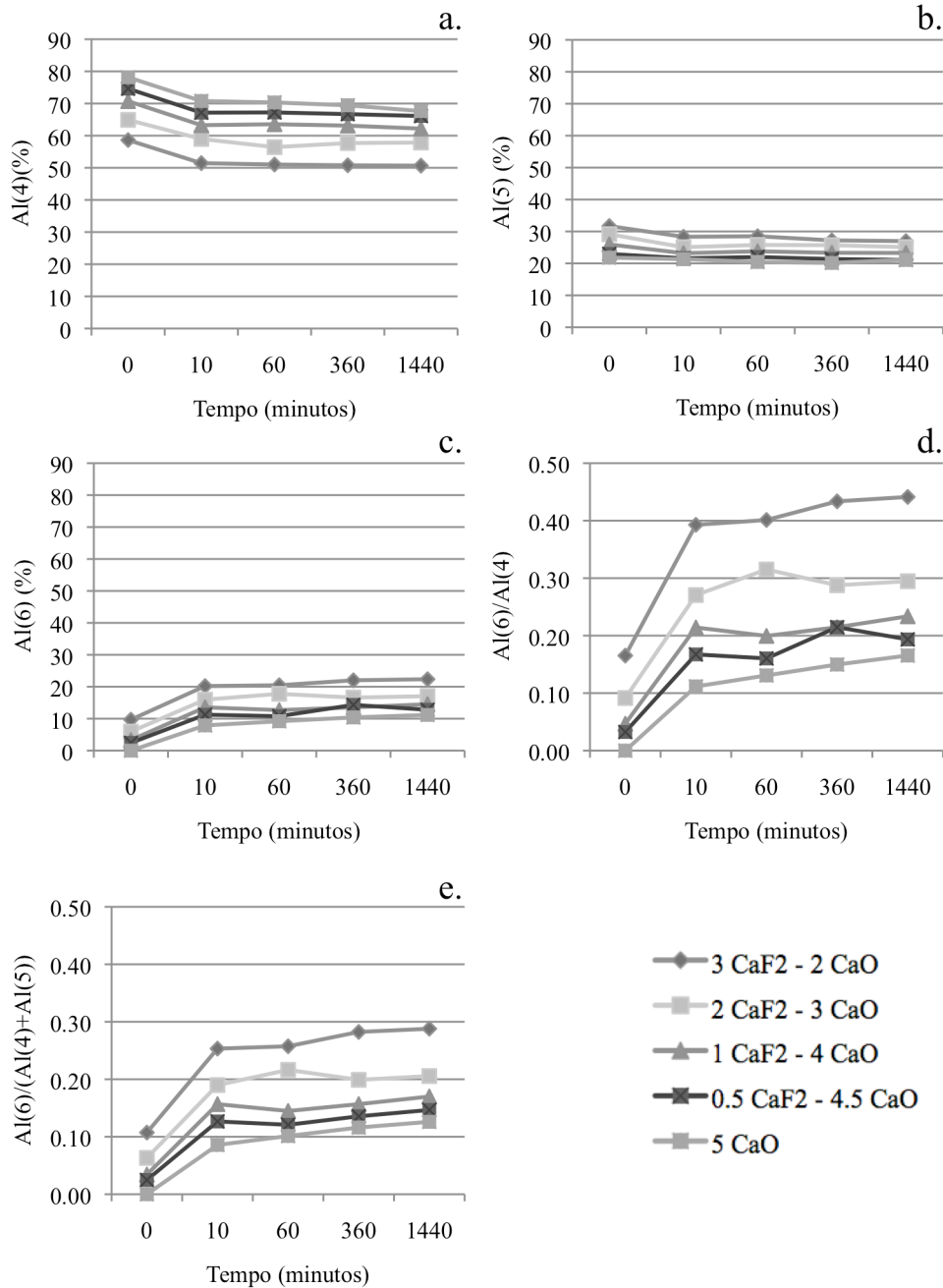


Figura 21. Proporção em % das fases Al(4) (a); Al(5) (b); Al(6) (c); Razão

$$\text{experimental } \frac{Al(6)}{Al(4)} \text{ (d) e } \frac{Al(6)}{Al(4) + Al(5)} \text{ (e)}$$

As fases Al(4), Al(5) e Al(6) foram quantificadas por deconvolução dos espectros da Figura 20 e estão apresentadas na Figura 21 com o tempo e de acordo com o conteúdo de flúor.

Para todos os vidros, a proporção de Al(4) é a maior no início e decresce com o tempo. O decréscimo ocorre intensamente nos primeiros 10 minutos de reação e em seguida a quantidade de Al(4) permanece aproximadamente constante. Sendo esta fase mormente encontrada nos vidros, a redução de Al(4) sugere o quanto de vidro reagiu na reação de presa.

De 20 a 30% do alumínio presente esta na forma de Al(5), esta fase ocorre em todas as composições e reduz levemente nos primeiros minutos, mas com comportamento praticamente estável.

A quantidade de Al(6) cresce significativamente no início da reação de presa e também, depois de 10 minutos cresce mais lentamente. A razão entre Al(6):Al(4) correlaciona as espécies, indicando o grau de conversão de Al(4), presente nos vidros, para Al(6), presente nos cimentos. A razão entre Al(6):Al(4)+Al(5) foi calculada considerando que as espécies Al(5) não variam significativamente ao longo do tempo de envelhecimento e correspondem a uma fase intermediária entre Al(4) e Al(6). O perfil do gráfico de ambas as razões é bastante similar e indicam que, apesar de mais lenta, a conversão $\text{Al(4)} \rightarrow \text{Al(6)}$ continua ao longo do tempo.

Como conclusão desta parte da tese, mostramos é possível produzir e caracterizar vidros e cimentos com conteúdo de flúor e fósforo controlado e assim contribuir para o desenvolvimento do conhecimento e das propriedades dos Cimentos Ionômero de Vidro. Vidros para CIV com conteúdo reduzido de fósforo e com a adição de flúor apresentam maior reatividade do sistema, uma vez que reduzindo o Fósforo, menos ligações estáveis como Al-O-P são formadas e aumentando o flúor, resulta em uma rede vítrea mais rompida. Desta forma, a adição de flúor resulta em vidros com temperaturas de fusão e cristalização (determinadas pelo espectro de DSC) mais baixas.

A adição de flúor pode ser relacionada com a coordenação do alumínio, com mais flúor nos vidros, mais espécies do tipo Al(5) e Al(6) são formadas. Os espectros de ^{31}P MAS-

RMN dos vidros mostram, além do pico principal a 3 ppm, a formação de uma fase que se expressa em um pico fino que atinge o máximo para conteúdos de flúor intermediários aos limites desta pesquisa. Os espectros de ^{19}F MAS-RMN mostram que a quantidade de espécies Al-F-Ca(n) aumenta com o conteúdo de flúor nos vidros, tornando-se predominante a F-Ca(n) com o aumento do conteúdo de flúor.

Sabendo do efeito do flúor na reatividade do vidro, com mais flúor na composição, foram observados menores os tempos de trabalho e de presa. A resistência a compressão dos cimentos parece não ser significativamente alterada. Os espectros de ^{27}Al MAS RMN para os cimentos, seguindo a reação de presa por até 3 meses, mostram que a quantidade de Al(6) aumenta tanto com o flúor como com o tempo.

Para efeito de comparação, a T_g dos vidros desta série estão apresentados na Figura 22 com vidros com maior conteúdo de fósforo da série semelhante, mas com 1,5 P_2O_5 , adaptado de GRIFFIN e HILL [22].

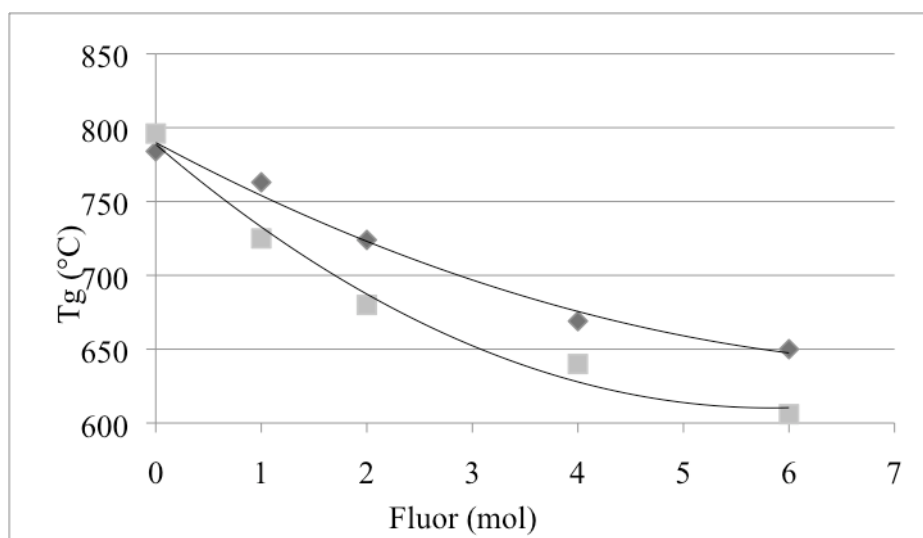


Figura 22. Temperaturas de transição vítrea (T_g) em função do conteúdo de flúor com baixo (■) e alto [22] (◆) conteúdo de fósforo

Pela análise do gráfico pode-se observar que com menos fósforo, menor é a temperatura requerida para atingir a T_g do vidro. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de menos ligações estáveis do tipo Al-O-P com menos fósforo.

Os tempos de trabalho e de cura variando o conteúdo de flúor nos sistemas com conteúdos de fósforo 1,5 P₂O₅ e 0,75 P₂O₅ estão apresentados na Figura 23. Neste caso, os cimentos apresentaram um tempo de trabalho muito mais longo por que com um elevado conteúdo de fósforo, uma vez que se formam mais ligações estáveis do tipo Al-O-P.

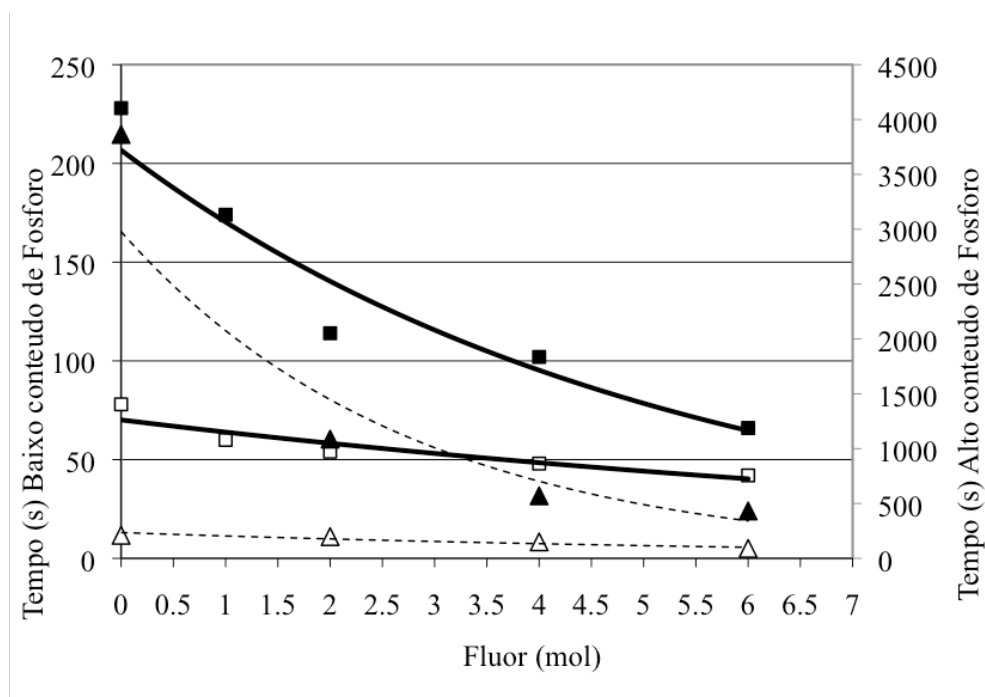


Figura 23. Tempos de trabalho e de cura para vidros com baixo conteúdo de fósforo (□■) em linhas cheias e com alto [22] conteúdo de fósforo (△▲) em linhas pontilhadas

O gráfico da 0 apresenta os resultados de resistência a compressão dos cimentos desta pesquisa em linha cheia e para efeito de comparação, a resistência a compressão dos cimentos preparados com vidros semelhantes, mas com maior conteúdo de fósforo, com linhas pontilhadas.

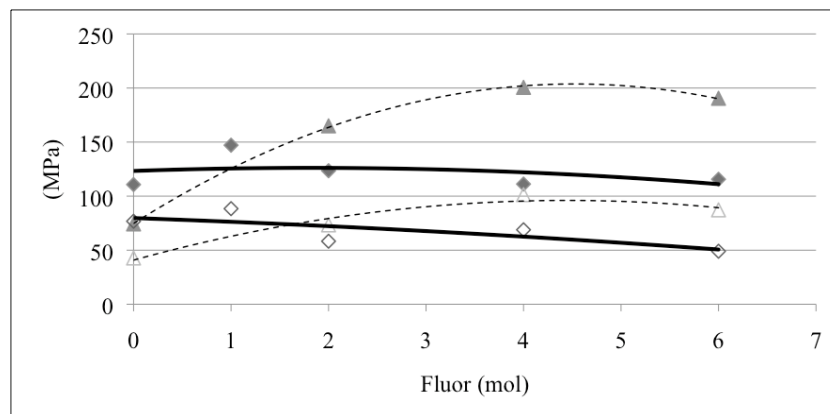


Figura 24. Resistência a compressão dos cimentos com 0,75 P₂O₅ e proporção pó:liquido 2,5:1 (◇) e 3:1 (◆) seguidos por linha cheia em negrito e cimentos com 1,5 P₂O₅ [22] e proporção de 2:1 (△) e 2,5:1 (▲) seguidos por linha pontilhada

Como pode ser observado, a resistência a compressão dos cimentos preparados com 0,75P₂O₅ apresenta uma tendência suave de decréscimo com o aumento do conteúdo de flúor. Tanto para os cimentos preparados com proporção pó:liquido 2,5:1 como para os preparados com proporção pó:liquido 3:1. Os cimentos preparados com 1,5P₂O₅ mostram uma tendência a aumentar a resistência a compressão com o conteúdo de flúor e a partir de uma determinada concentração, a resistência começa a decrescer.

4.2. ESTUDO DO EFEITO DO ESTRÔNCIO

4.2.1. VIDROS

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A frita obtida para todas as composições se apresentaram visualmente claras e translúcidas. Os resultados de difração de raios X mostrados na Figura 25 demonstram que os vidros, como sintetizados, são amorfos ou pode ser assumido que qualquer fase cristalina eventualmente presente não excede 100 nm pelo limite do difratômetro.

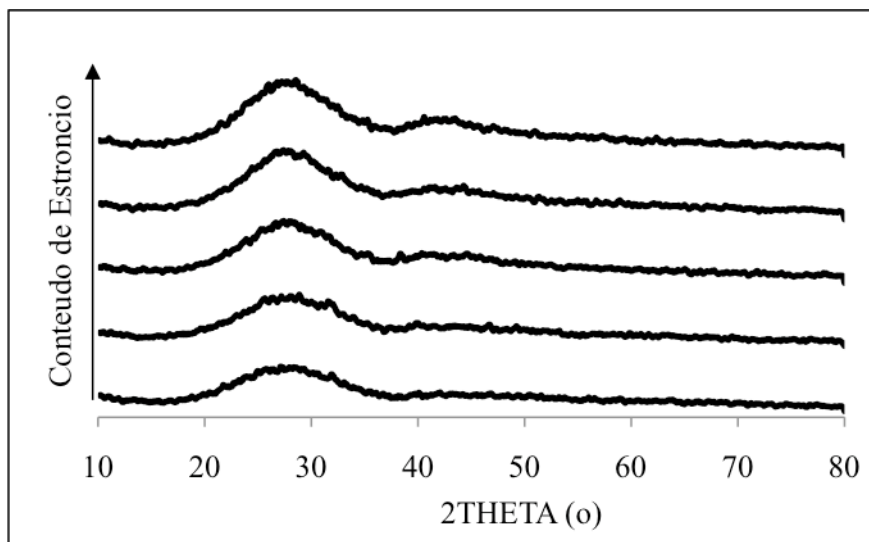


Figura 25. Espectros de difração de raios X para os vidros variando o conteúdo de estrôncio

Como o raio iônico do estrôncio é maior que o do cálcio, espera-se que a rede vítrea se expanda e como consequência, que o halo amorfo também seja mais largo. Entretanto não foi possível observar tais mudanças nos padrões de raios X da Figura 25.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Pelos traços de calorimetria da Figura 26 é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) para cada uma das composições de acordo com o conteúdo de estrôncio na composição.

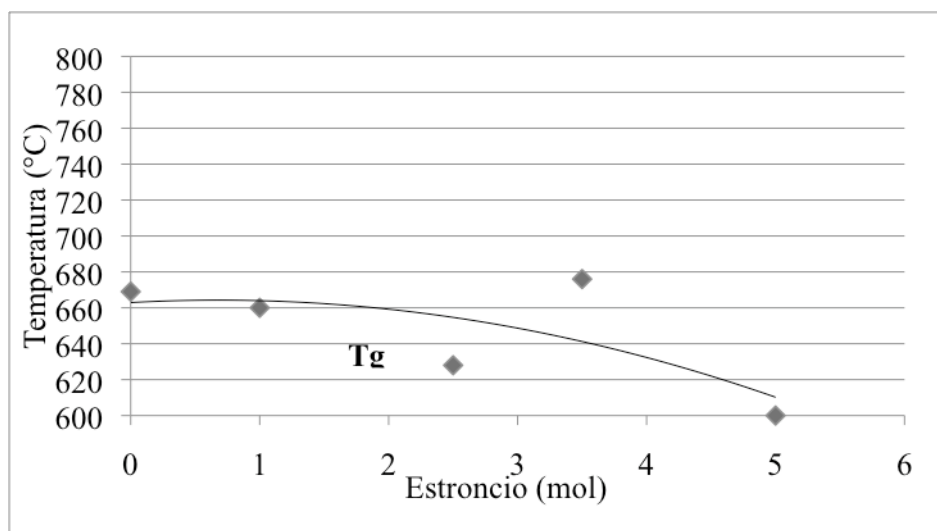


Figura 26. Temperaturas T_g para os vidros variando o conteúdo de estrôncio

Sabe-se que o estrôncio participa na rede vítrea assim como o cálcio, fazendo o balanço de cargas na rede. Entretanto observa-se uma tendência a redução da T_g , que pode ser explicada pela expansão da rede vítrea em função do maior tamanho do estrôncio em relação ao cálcio e das interações iônicas Sr-O, mais fracas [27] tornando a rede mais expandida. Na Figura 26 observa-se uma tendência a redução da T_g .

TAMANHO DE PARTICULA

A Tabela 11 mostra o tamanho máximo das partículas em micrômetros em que 10%, 50% e 90% da amostra dos pós se encontra após peneiramento de acordo com o descrito nas técnicas experimentais.

Tabela 11. Tamanho de partícula do vidro (μm)

	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
2SrF ₂ .3SrO	1,11	5,32	18,51
1,5CaO.2SrF ₂ .1,5SrO	1,00	5,10	17,54
2,5CaO.2SrF ₂ .0,5SrO	1,07	6,25	21,60
1CaF ₂ .3CaO.1SrF ₂	1,07	5,90	19,63
2CaF ₂ .3CaO	1,06	6,54	19,29

A variação no tamanho de partícula não foi significativamente diferente e não será considerada como uma variável neste estudo.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ²⁷Al MAS RMN, ¹⁹F MAS RMN e ³¹P MAS RMN estão apresentados na Figura 27.

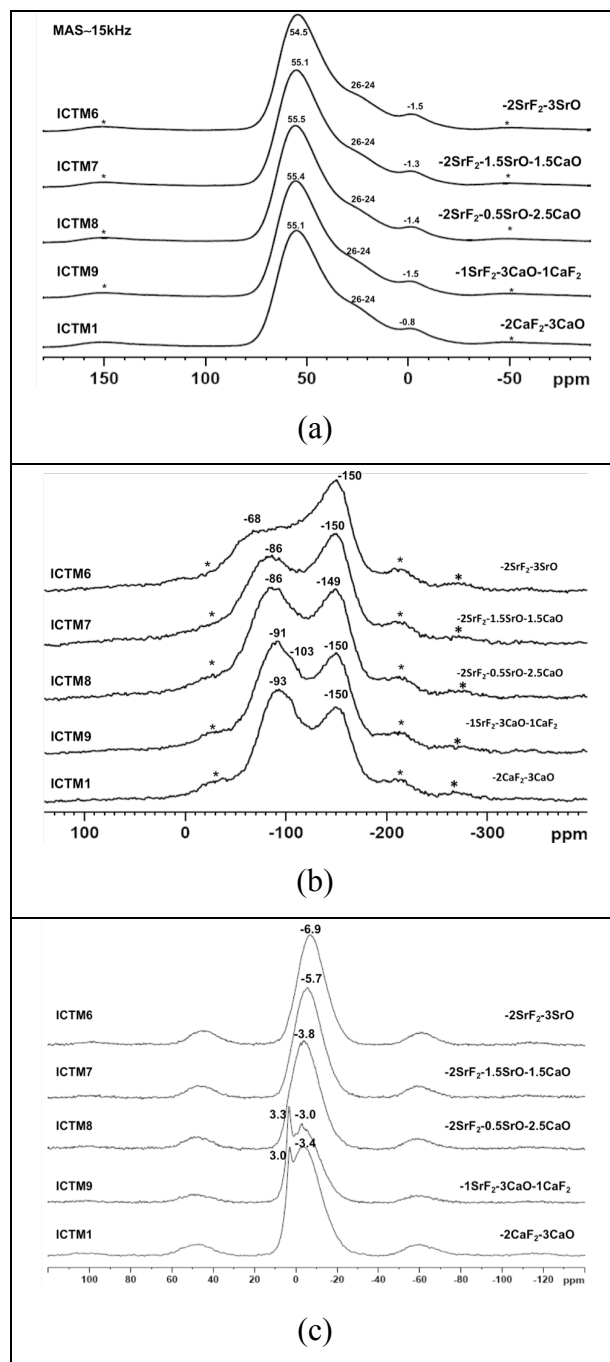


Figura 27. Espectros ^{27}Al MAS RMN (a), ^{19}F MAS RMN (b) e de ^{31}P MAS RMN (c) dos vidros

Os espectros de ^{27}Al MAS RMN mostram um pico principal a 55 ppm para todas as composições correspondente ao Al(4), um pico secundário de -0,8 a -1,5 correspondente a Al(6) e ainda um ombro de 26 a 24 ppm correspondente ao Al(5). Os espectros são bastante similares e refletem a semelhança entre os íons de estrôncio e cálcio no balanço de cargas dos tetraedros de alumínio. Não foi possível, portanto, observar nenhuma alteração relevante entre os picos considerando a variação da composição dos vidros.

Os espectros de ^{19}F MAS-RMN da Figura 27 (b) mostram dois picos largos principais, correspondendo a $\text{F-Ca}(n)$ ou $\text{F-Sr}(n)$, onde n é o número de átomos ao redor do flúor, entre -68 a -93 ppm e um segundo pico ca. -150 ppm correspondendo a espécies $\text{Al-F-Ca}(n)$ ou $\text{Al-F-Sr}(n)$. As fases $\text{F-Ca}(n)$ ou $\text{F-Sr}(n)$ correspondem a um átomo de flúor cercado por n átomos de cálcio ou estrôncio e $\text{Al-F-Ca}(n)$ corresponde a um átomo de alumínio ligado a um átomo de flúor não ligado e um de cálcio. Pelo espectro é possível observar que na ausência de estrôncio, forma-se mais $\text{F-Ca}(n)$ ou $\text{F-Sr}(n)$. Com o aumento do conteúdo de estrôncio, há um deslocamento significativo para valores mais positivos do pico correspondente a $\text{F-Ca}(n)$ ou $\text{F-Sr}(n)$, bem como uma redução na intensidade do pico. A posição do pico correspondente a $\text{Al-F-Ca}(n)$ ou $\text{Al-F-Sr}(n)$ não muda significativamente com o aumento de estrôncio. O ombro entre os picos principais, melhor identificado na composição $1\text{SrF}_2\text{-}3\text{CaO-}1\text{CaF}_2$, em -103ppm corresponde a presença de fluorapatita, em que o átomo de flúor está circundado por 3 cátions de cálcio $\text{F-Ca}(3)$ [88].

O espectro de ^{31}P MAS RMN mostra um pico principal em torno de -3 a -7 ppm correspondente ao pirofosfato Q^1 , tipicamente de 5 a -8 ppm. As espécies pirofosfato correspondem a um fósforo ligado covalentemente a outro átomo de fósforo ou mais provavelmente, neste caso, a um átomo de alumínio formando Al-PO_4^{3-} . O deslocamento químico move-se levemente para valores mais negativos com a adição de estrôncio. De vidros sem estrôncio a -3,4 ppm para vidros com substituição total de cálcio por estrôncio a -6,9 ppm. Cálcio e estrôncio fazem o balanço de cargas de Al-PO_4^{3-} . Uma vez que o cálcio é um íon menor e portanto, com maior acessibilidade aos átomos de fósforo, contribuem mais eficientemente para o balanço de cargas que os átomos de estrôncio. Com a substituição da cálcio por estrôncio, pode-se dizer ao invés de ligações do tipo iônicas, provavelmente estão sendo formadas espécies $\text{Al}_2\text{PO}_4^{2-}$, correspondentes a metafosfato. O metafosfato corresponde a um átomo de fósforo, ligado a quatro átomos de oxigênio e dois átomos de alumínio (ou fósforo) ligados a átomos de oxigênio e são correspondentes a picos em -15 a -30 ppm nos espectros de ^{31}P MAS RMN.

Alem do pirofosfato, uma espécie adicional pode ser identificada por um pico destacado a aproximadamente 3 ppm. Esta espécie já foi observada anteriormente e identificada

como cálcio em um ambiente de ortofosfato, que pode ser tanto fluorapatita como hidroxifluorapatita. Maiores quantidades de apatitas foram observadas quando na ausência de estrôncio, ou ainda mais pronunciada, na composição $1\text{SrF}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 1\text{CaF}_2$, entretanto, assim como no sistema variando a quantidade de flúor, não foi possível estabelecer uma correlação direta com a estequiometria da fluorapatita. Da mesma maneira, a área correspondente a apatita cristalina é bem menor que 5% da área total, indicando que a fração de apatita cristalina não representa o material.

4.2.2. CIMENTOS

RADIOPACIDADE

Um exemplo da radiografia de um disco de cimento com a escala de alumínio esta apresentado na Figura 28. A medida da radiopacidade do cimento e dos degraus de alumínio foram tomadas dos pontos indicados com círculos ilustrados na Figura 28.

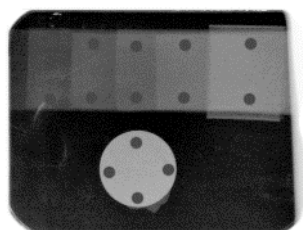


Figura 28. Medida da radiopacidade do disco e da escala de alumínio

A radiopacidade dos cimentos em função do conteúdo de estrôncio esta apresentada no gráfico da Figura 29.

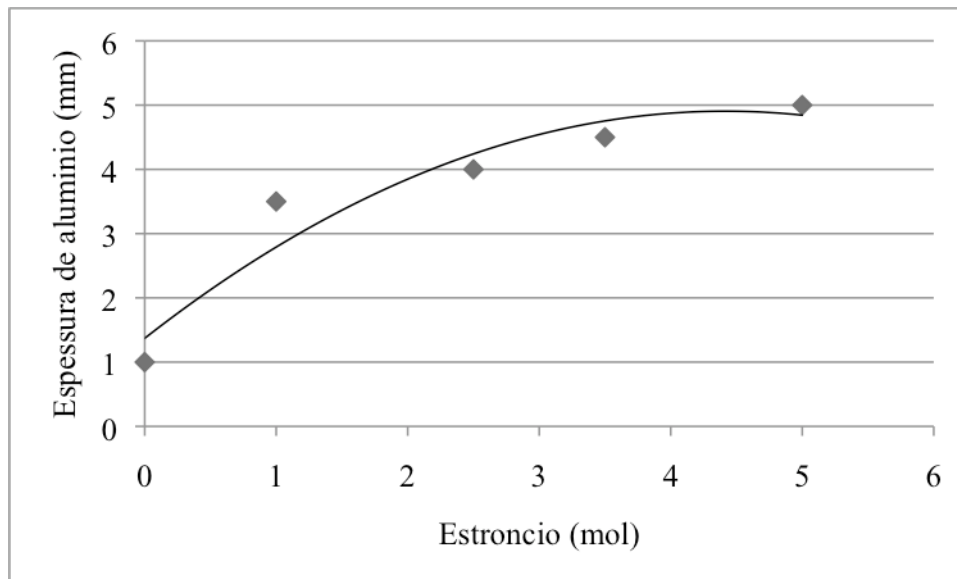


Figura 29. Radiopacidade dos cimentos com proporção pó:líquido de 3:1 em função do conteúdo de Estrôncio

A radiopacidade cresce rapidamente com a adição de 1 mol de estrôncio em relação ao cimento sem estrôncio e segue crescendo aproximadamente linearmente para as composições com estrôncio. Em publicação recente [89], foi observado que discos de 1mm de ionômero de vidro Fuji II apresentam radiopacidade equivalente a 2,10 mm de alumínio. A norma (ISO) 6876/2001 estabelece a padronização para ensaios de radiopacidade de materiais endodônticos em que o disco de material deve possuir 1mm de espessura e ao serem comparados com degraus de alumínio, devem ser pelo menos tão radiopacos quanto 3 mm de alumínio. Todos os cimentos deste estudo que tiveram a adição de estrôncio apresentaram radiopacidade equivalente a 3 mm de alumínio ou mais. Sem a adição de estrôncio, como na série variando o conteúdo de flúor, a radiopacidade corresponde a 1 mm de folha de alumínio. Entretanto os cimentos para preenchimento radicular em tratamentos endodônticos devem ter seus limites radiográficos bem nítidos em comparação com o a dentina circundante. A dentina é menos radiopaca que o esmalte dentário por possuir menor conteúdo mineral. Sendo assim, podem ser requeridos limites mínimos adequados para a radiopacidade de materiais restauradores maiores que o equivalente para os cimentos endodônticos. A norma ISO 9917 [80] para CIVs não estabelece limites para radiopacidade, apenas para opacidade.

TEMPOS DE TRABALHO E DE CURA

Os tempos de trabalho e de cura estão apresentados no gráfico da Figura 30.

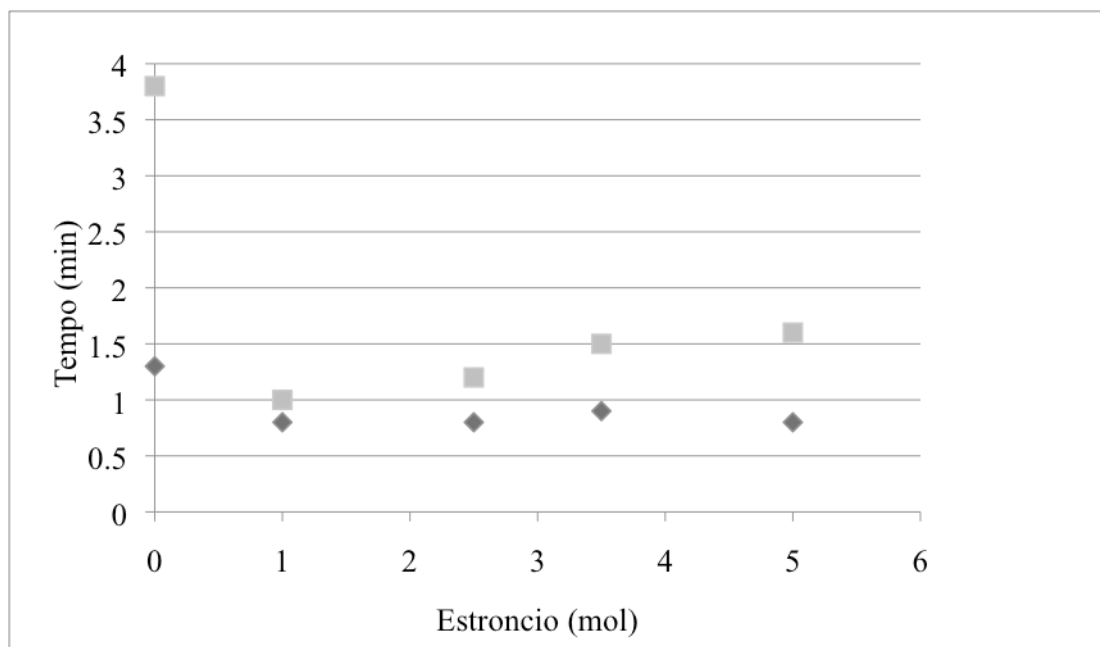


Figura 30. Efeito do conteúdo de estrôncio nos tempos de trabalho (◆) e de cura (■) dos cimentos

Uma vez que a norma ISO 9917 estabelece que o tempo de presa mínimo para esta classe de cimentos em 1,5 minutos, apenas os cimentos com o maior conteúdo de estrôncio esta entre os limites que a norma estabelece. Esta característica provavelmente deve-se ao baixo conteúdo de fósforo dos vidros estudados, fazendo com que a reatividade do vidro seja mais intensa. Apesar da adição de estrôncio já ter sido associada a maiores tempos de trabalho e de presa por NICHOLSON [90], freqüentemente se observa [91, 92] que não é possível estabelecer uma correlação clara entre a adição de estrôncio e os tempos de trabalho e de presa.

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

A resistência a compressão dos cimentos esta apresentada na Figura 31.

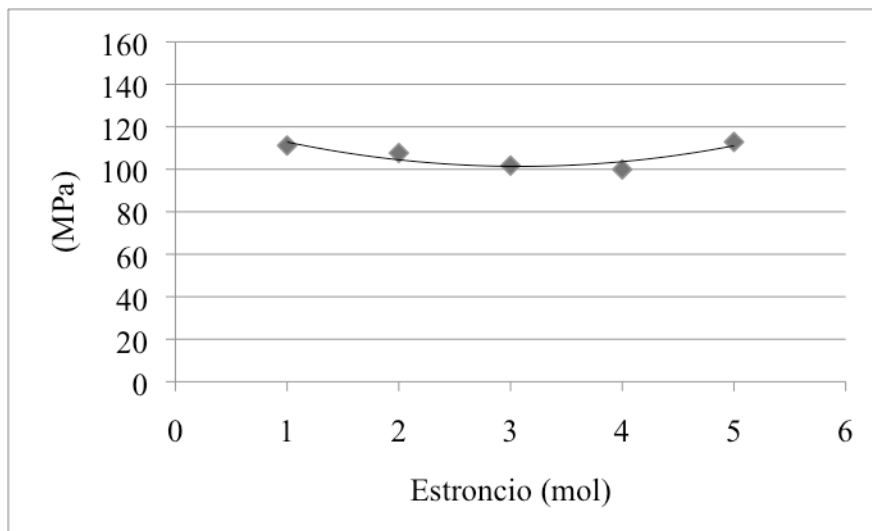


Figura 31. Resistência a compressão dos cimentos variando o conteúdo de estrôncio

A resistência a compressão dos cimentos com estrôncio não foi significativamente diferente entre as composições estudadas. É possível fazer a substituição de cálcio por estrôncio na rede vítrea sem prejuízo nas propriedades mecânicas, uma vez que ambos fazem o balanço de rede com os oxigênios no fim das cadeias e o estrôncio possui raio iônico aproximadamente semelhante ao do cálcio, ligeiramente maior. Da mesma forma que o cálcio, os íons Sr^{2+} são liberados durante o ataque ácido e formam ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [90].

4.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE CaF_2 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ E P_2O_5

4.3.1. VIDROS

Os vidros para esta parte da pesquisa foram produzidos por CLIFFORD [25] como descrito anteriormente.

TAMANHO DE PARTÍCULA

O tamanho de partícula dos vidros foi medido e esta apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Tamanho das partículas de vidro (μm)

	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
A1	1,2	6,7	21,3
A2	1,3	9,6	26,6
A3	0,9	3,2	16,6
B0	1,2	6,7	21,5
B1	1	6,6	20,1
B2	1,2	7,5	24,8
B3	1,6	11,6	30,9
C0	1,1	5,9	18,9

C1	1,25	7,2	23,0
C2	1,31	7,3	21,6
D1	1,5	9,3	27,6
D2	1,3	7,1	23,8
D5	1,2	7,28	24,9
D6	0,8	2,8	14,2
E0	1,2	6,2	21,6
E1	0,9	4,17	22,8
E3	1,5	8,3	21,1

Entre a composição com o pó com a granulometria mais fina (D6) e o pó com a composição com a granulometria mais grosseira (B3) há uma variação significativa, de cerca de 100%. Para a interpretação dos resultados esta variável não será considerada como isolada.

4.3.2. CIMENTOS

TEMPOS DE TRABALHO E DE CURA

O efeito da quantidade de flúor e de fósforo pode ser observado no gráfico da Figura 32.

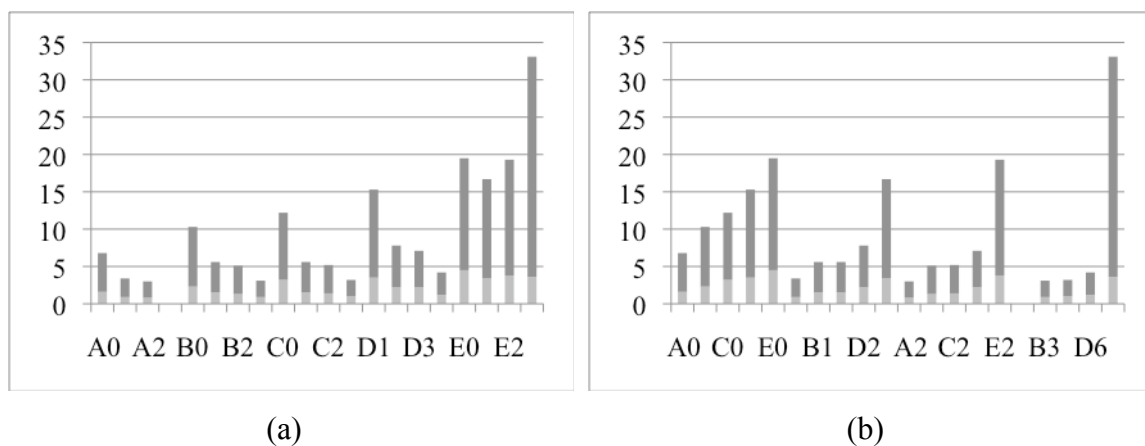


Figura 32. Efeito da quantidade flúor (a) e do fósforo (b) nos tempos de trabalho e de presa dos cimentos (em minutos)

O efeito de ambos os elementos, flúor e fósforo está bem ilustrado na Figura 32. Uma vez que o flúor rompe a rede vítrea, quanto mais flúor, mais rápido o processo de ataque ácido e menores os tempos de trabalho e de cura. Exceto pelo comportamento da série E, quanto maior o conteúdo de CaF_2 , maiores os tempos de trabalho e de cura. O fósforo contribui para reduzir a reatividade do vidro, aumentando o tempo de cura. Este fenômeno pode ser compreendido pela formação de ligações estáveis do tipo Al-O-P, fazendo com que menos íons alumínio sejam liberados para fazer ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

O efeito da granulometria não prevaleceu sobre o efeito dos elementos. O pó D6, por ser muito fino, poderia apresentar tempos muito curtos e o pó B3, por ser mais grosseiro, poderia apresentar tempos muito longos, entretanto estas composições fazem parte da série A3-E3, que compara o efeito do fósforo e apresentou comportamento claramente dependente do efeito do fósforo.

Os tempos de trabalho e presa em minutos para cada um dos cimentos esta apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Tempos de trabalho e de presa em minutos

	Trabalho	Presa			
A0	1,6	5,2	C2	1,4	3,8
A1	0,9	2,5	C3	1	2,2
A2	0,8	2,2	D1	3,5	11,8
A3	0	0	D2	2,2	5,6
B0	2,3	8	D3	2,2	4,9
B1	1,5	4,1	D6	1,2	3
B2	1,3	3,8	E0	4,5	15
B3	0,9	2,2	E1	3,4	13,3
C0	3,2	9	E2	3,8	15,5
C1	1,5	4,1	E3	3,6	29,5

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

As amostras cilíndricas foram submetidas a ensaios de compressão após 24 horas em água destilada a 37°C e os resultados estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Resistência a compressão em MPa

Amostra	Resistência a compressão	Desvio Padrão
A1	67,9	8,5
A3	muito reativo	
B1	65,8	8,0
B3	89,2	23,3
D2	120,7	12,2
D6	114,5	12,0
E0	52,0	3,7
E1	75,0	6,5
E3	88,4	5,5

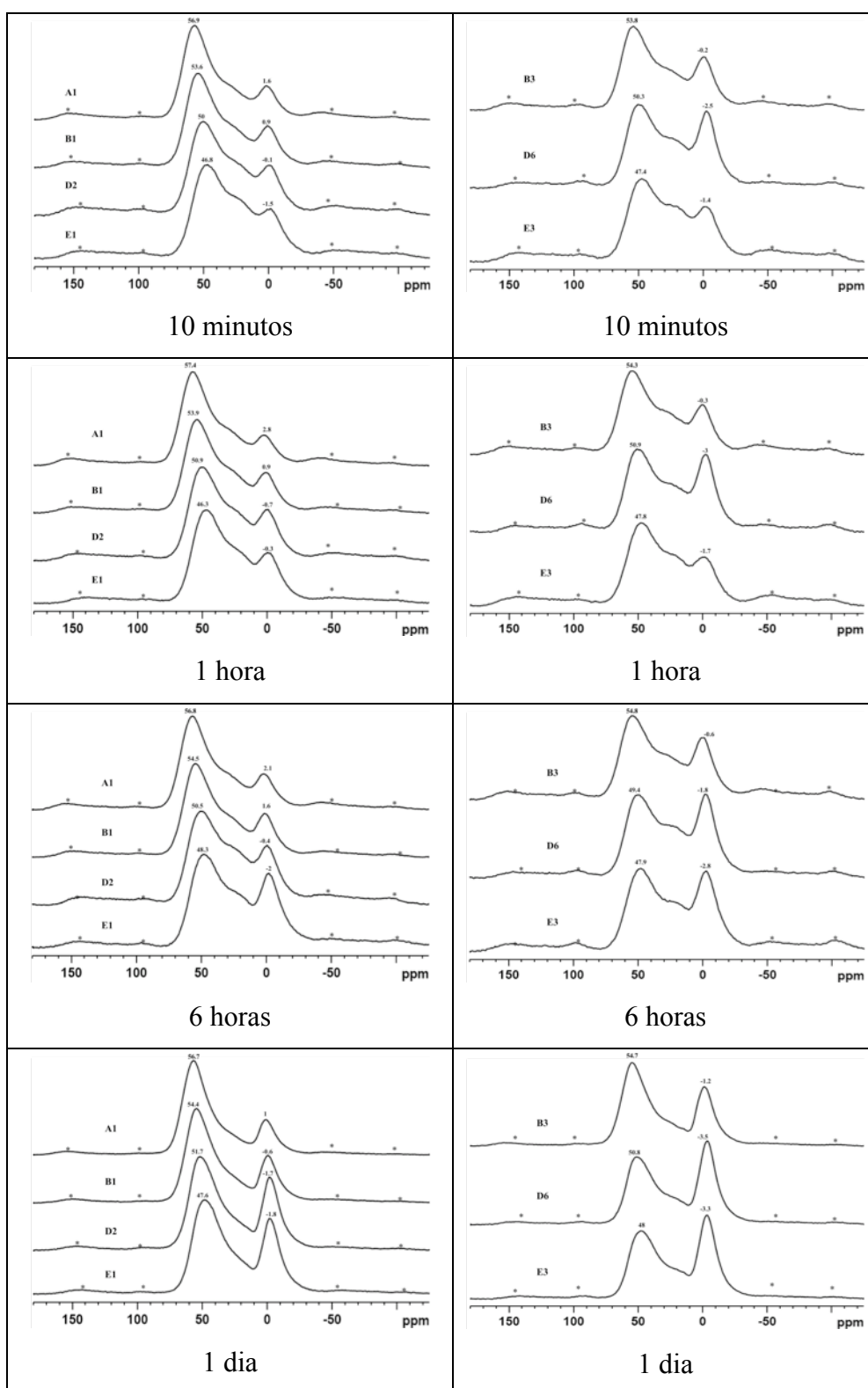
Foi observado por outros autores que o flúor faz com que o cimento se torne mais resistente uma vez que forma ligações de hidrogênio na matriz de polisais [22, 23]. Entretanto também sabe-se que o flúor compete com os íons Ca^{2+} e Al^{3+} pelos sítios COO^- livres nas cadeias poliméricas [20], sendo deletério para as propriedades mecânicas. Para analisar o efeito do flúor, verifica-se que apenas para as séries B e E é possível estabelecer uma correlação entre conteúdo de flúor e resistência mecânica.

Foi observado que o aumento do conteúdo de fósforo nos vidros, resulta no aumento da resistência mecânica ate um limite de 2,5 moles em vidros similares ao deste estudo [20]. Seguindo com a adição de fósforo, a resistência a compressão passa a decrescer. Este mesmo perfil de comportamento pode ser observado nos vidros deste estudo, em que a resistência aumenta entre as séries A, B e D e começa a decrescer em E.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

^{27}Al MAS-RMN

A Figura 33 mostra os espectros de ^{27}Al MAS RMN dos cimentos nos intervalos de 10 minutos, 1 hora, 6 horas, 24 horas, 1 mês e 3 meses de envelhecimento organizados de acordo com a composição química dos vidros.



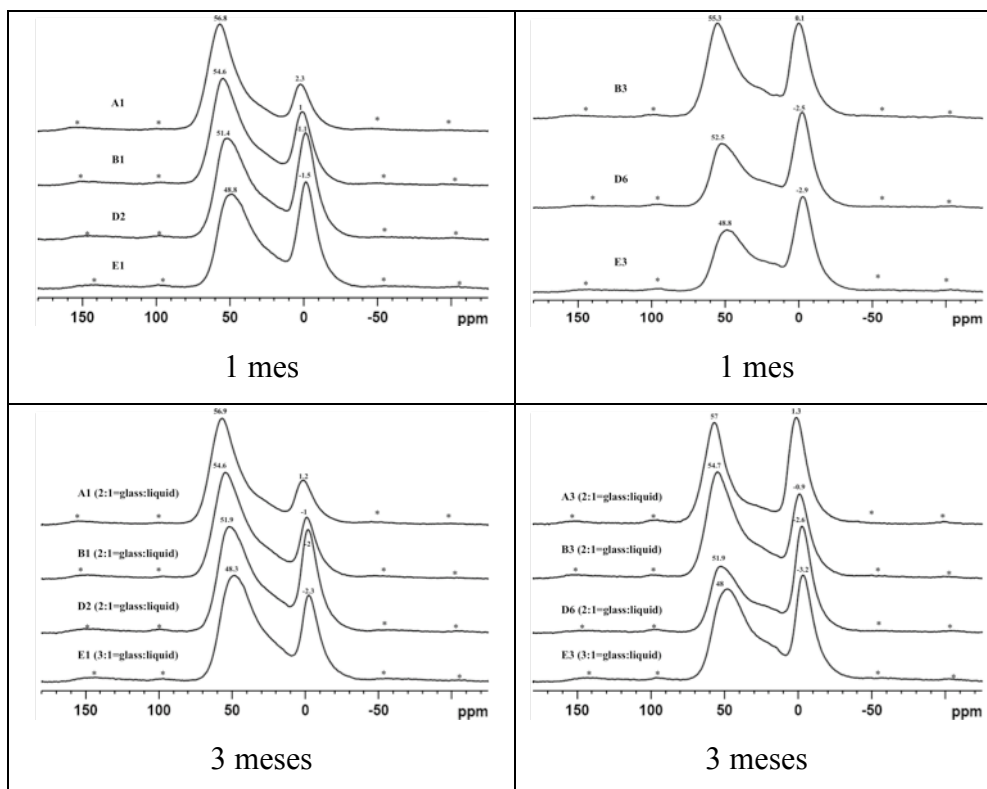


Figura 33. Espectros de ^{27}Al RMN para cimentos do sistema ternário de acordo com o tempo de envelhecimento e com o conteúdo de P_2O_5

Os espectros de RMN estão apresentados quanto ao tempo de envelhecimento e seguindo o equilíbrio estequiométrico para a razão $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{CaF}_2$ igual a 0,7:0,3 para a primeira coluna e 0,5:0,5 para a segunda. Já foi observado em estudos anteriores que o fósforo tem grande influencia no espectro de ^{27}Al RMN dos vidros deste sistema e pode-se observar que os resultados dos cimentos ordenados pelo conteúdo de fósforo nos cimentos também apresentam grande variação.

Pode ser observada a prevalência de espécies $\text{Al}(4)$, em torno de 45 a 60 ppm, no início da reação e com o tempo de envelhecimento, um aumento da quantidade de $\text{Al}(6)$, em torno de -2 a 2 ppm, indicando a evolução da reação. Os picos de $\text{Al}(4)$ sofrem uma tendência a desvio químico para valores mais negativos com o aumento de fósforo (de A para E), que pode ser explicada pela formação de mais ligações $\text{Al}(4)\text{-O-P}$ e pela eletronegatividade do fósforo, dando origem a ligações mais negativas. Desta forma pode-se dizer que o fósforo está fazendo parte da rede.

Nos estágios iniciais, para todos os cimentos com 10 minutos e 1 hora de reação a

quantidade de Al(4) prevalece em relação a Al(6). Conforme a reação avança, os cimentos preparados com os vidros D6 e E3, com maior conteúdo de fósforo, apresentam maior conteúdo de Al(6) que de Al(4).

4.4. ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DO MANGANÊS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

Os vidros contendo manganês apontam que este elemento entra na rede vítrea como um modificador, substituindo metais alcalinos e alcalino terrosos, como cálcio e estrôncio, na forma de Mn^{2+} nos vidros de silicato [93]. Com a adição de MnO em substituição a Li_2O os autores observaram um aumento na T_g , o que sugere que a rede vítrea está mais coesa, apesar do manganês apresentar raio iônico maior que do lítio.

No caso deste estudo estudamos a viabilidade de adição do manganês na composição dos vidros na presença de outros elementos modificadores, como cálcio, estrôncio e sódio (metais alcalinos e alcalino-terrosos), que também fazem o balanço de cargas na rede.

4.4.1. VIDROS

Os vidros foram preparados pela rota tradicional de choque térmico do material fundido em água. O pó foi preparado com moagem da frita e peneiramento abaixo de 38 μm .

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O resultado de difração de raios X esta apresentado na Figura 34.

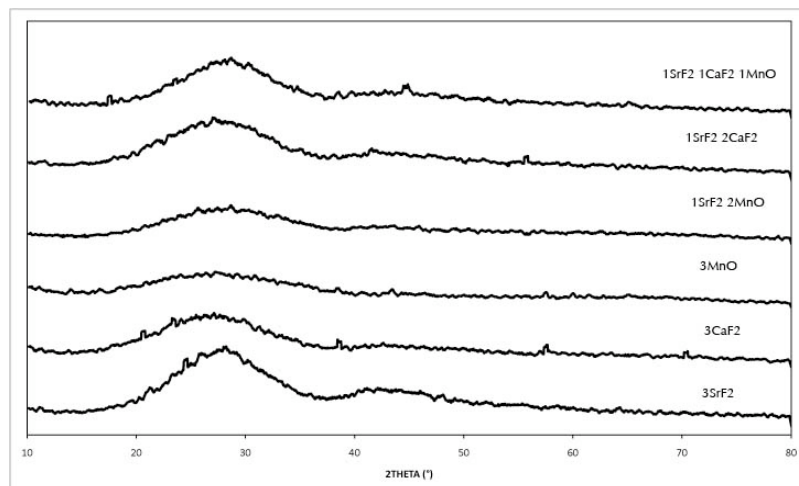


Figura 34. Difração de raios X para vidros contendo manganês

Os vidros se apresentaram translúcidos e a difração mostra que são completamente amorfos.

TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição do tamanho de partículas das amostras obtidas estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Tamanho de partícula dos vidros (μm)

	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
3SrF ₂	1,03	4,17	15,71
3CaF ₂	1,13	6,25	18,3
3MnO	1,05	5,02	15,98
1SrF ₂ 2MnO	1,02	5,47	16,32
1SrF ₂ 2CaF ₂	1,04	4,95	16,59
2SrF ₂ 1CaF ₂ 1MnO	0,93	4,68	17,69

No caso destes pós, pode-se considerar que a granulometria é uma variável isolada já que os tamanhos das partículas não são significativamente diferentes entre si.

4.4.2. CIMENTOS

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

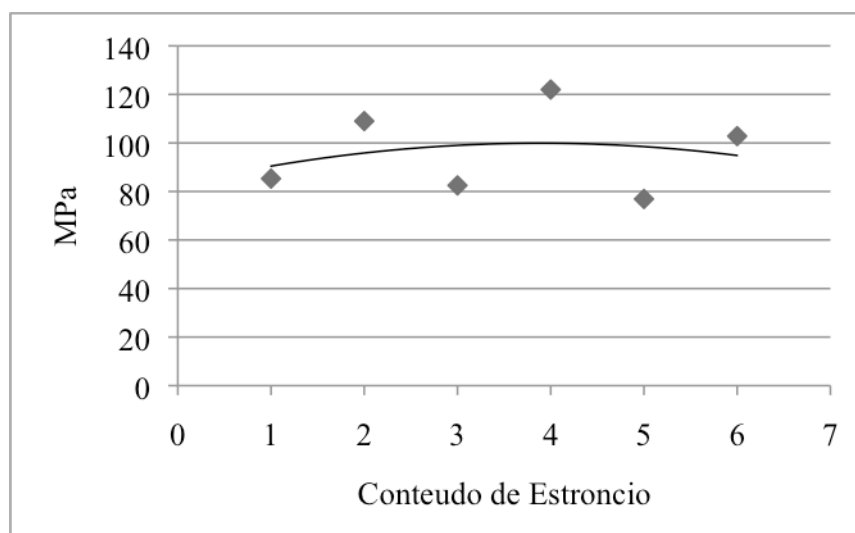
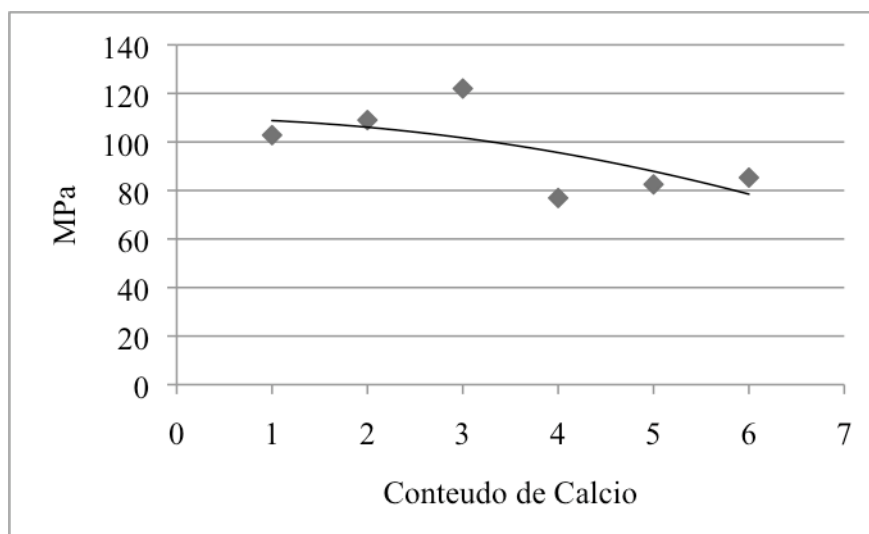
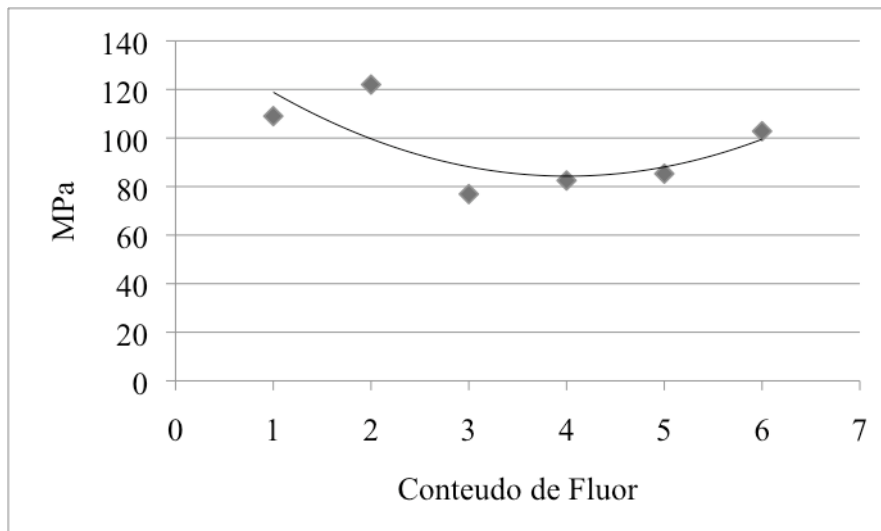
Os resultados preliminares mostram que é viável a produção de vidros contendo manganês bem como a produção de cimentos. Os cimentos formam pastas homogêneas e com fácil trabalhabilidade e os resultados de resistência a compressão dos cimentos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resistência a compressão dos cimentos

	(MPa)	Desvio Padrão
3SrF ₂	102,8	37,7
3CaF ₂	85,3	11,3
3MnO	109	4,6
1SrF ₂ .2MnO	122	10
1SrF ₂ .2CaF ₂	82,5	7,1
2SrF ₂ .1CaF ₂ .1MnO	76,9	0

A resistência a compressão para a série não mostrou uma tendência clara. Pode ser observado que os cimentos formados com os vidros com composição 2SrF₂.1CaF₂.1MnO apresentaram resistência a compressão significativamente menor que os outros, mas estes vidros apresentam 1 mol a mais que os outros vidros, variando completamente a proporção molar entre os elementos.

O efeito isolado de cada um dos elementos na resistência a compressão dos cimentos esta apresentado na Figura 35.



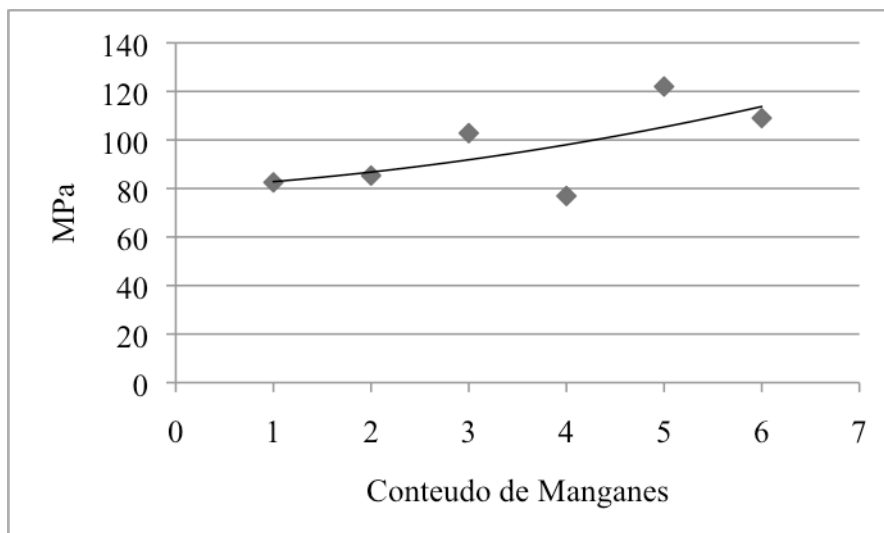


Figura 35. Efeito do conteúdo de flúor, cálcio, estrôncio e manganês (mol) na resistência a compressão de cimentos

A presença de flúor e de estrôncio não mostra um efeito claro nas propriedades mecânicas. De qualquer modo, há vidros livres de flúor não sendo esta portanto a série ideal para observar o efeito deste elemento isoladamente. Os gráficos para cálcio e manganês sugerem que estes elementos possuem efeitos antagônicos na resistência mecânica dos cimentos. A presença crescente de cálcio indica que há uma tendência a decréscimo na resistência mecânica. Enquanto que a presença crescente de manganês indica que há uma tendência a uma melhora na resistência mecânica.

Uma vez que os cimentos ionômero de vidro também são aplicados em restaurações estéticas, principalmente em restaurações do tipo classe III e classe V, é importante considerar que os vidros contendo manganês variam a coloração numa escala de marrom. Apesar de a tecnologia de ajuste da cor dos vidros ser conhecida e bem estabelecida, não foram elaboradas composições com interesse em controlar a cor dos vidros resultantes.

TEMPOS DE TRABALHO E DE PRESA

Os tempos de trabalho e de presa registrados para os cimentos da série contendo manganês estão apresentados na Figura 36.

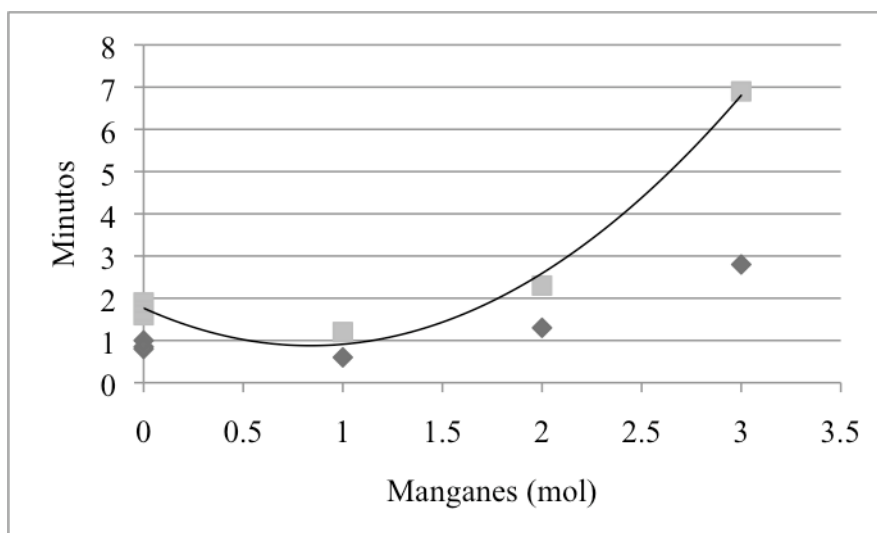


Figura 36. Tempos de trabalho e de presa (em minutos) para os cimentos variando o conteúdo de manganês

Todos os cimentos produzidos com manganês apresentaram tempos de trabalho adequados para o preparo de uma massa homogênea, entretanto apenas o cimento preparado com 2 moles de manganês apresentou tempo de presa dentro dos limites do intervalo de 1,5 a 6 minutos estabelecidos pela norma ISO 9917:2003 para CIVs. Interessante observar também que este foi o cimento com as melhores propriedades mecânicas de compressão.

EFEITO ANTIBACTERIANO

A ação antibacteriana de CIVs é um achado recorrente na literatura e é atribuída tanto ao pH do cimento, quanto a presença de flúor e de estrôncio [94]. A atividade antibacteriana dos cimentos contendo manganês foi avaliada pelo método de difusão em placa de agar. Neste estudo, foram produzidos discos de cimento com 10mm de diâmetro e imersos em água desmineralizada a 37°C por 24 horas antes de serem

colocados em placas de cultura com bactérias *Streptococcus mutans*¹⁹ em meio agar sangue²⁰ por 24 horas. Além dos discos, também foi feito um punch cilíndrico no agar onde foram depositados 130 µl da água desmineralizada em que os discos estavam imersos.

Entretanto não foi possível identificar nenhum halo de inibição de crescimento em nenhum dos cimentos testados.

O fato de nenhum dos cimentos ter apresentado ação antibacteriana, mesmo os sem manganês, com flúor ou estrôncio, sugere que os cimentos produzidos sejam muito estáveis e não tenham liberados íons no meio. Sabe-se que o manganês é incorporado a rede vítrea assim como o cálcio e estrôncio, fazendo o balanço de cargas e da mesma maneira, o íon metálico Mn^{2+} pode se incorporar as cadeias poliméricas fazendo a ligação entre terminais COO^- . Entretanto o potencial de liberação de Mn^{2+} no meio não foi estudada e pelos resultados encontrados pode ser ausente ou insuficiente para promover a inibição de bactérias.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Não é possível obter espectros de RMN de amostras contendo manganês por causa de seu caráter paramagnético.

4.5. ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DE CIMENTOS IONÔMERO DE VIDRO

Conforme descrito em técnicas experimentais, a reação de cura do CIV comercial Fuji IX para restauração odontológica foi estudada por RMN em intervalos de tempo entre 5 minutos e 3 meses. A Figura 37 mostra os espectros de ^{27}Al MAS-RMN do vidro e dos cimentos preparados para este estudo.

¹⁹ NCTC 10449

²⁰ OXOID CM0271

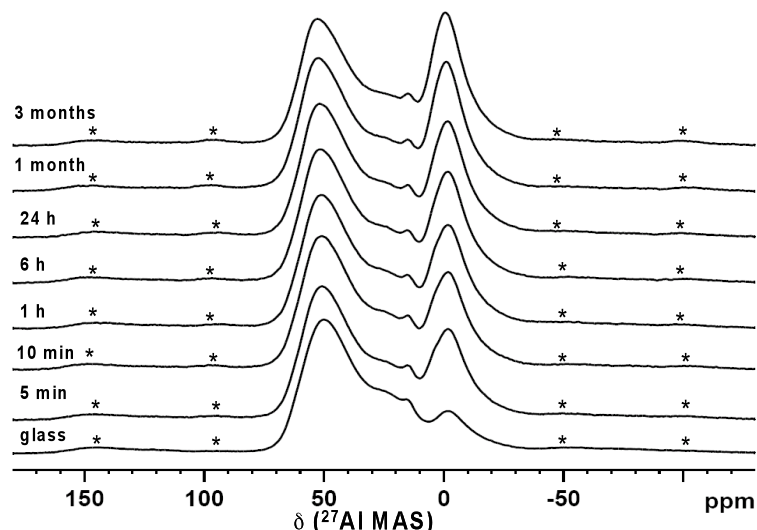


Figura 37. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN do vidro e dos cimentos Fuji IX GP. O tempo de envelhecimento dos cimentos estão indicados. Os asteriscos marcam bandas laterais de spinning a 15 kHz.

O primeiro espectro de baixo para cima corresponde ao vidro como fornecido pelo fabricante. Dois sinais principais podem ser observados: um de 50 a 53 ppm correspondente a espécies $\text{Al}(4)$ e predominante no material inicial. O outro sinal relevante ocorre em torno de 0 ppm é atribuído as espécies $\text{Al}(6)$, presentes no cimento da ligação entre os cátions Al^{3+} com as cadeias poliméricas.

A espécie $\text{Al}(4)$ é a forma como o alumínio é encontrado na rede vítrea. Conforme a reação acontece, o sinal de $\text{Al}(4)$ sofre deslocamento químico para a direita, de 50 para 53 ppm.

O crescimento continuo do sinal de $\text{Al}(6)$ e o decréscimo simultâneo da fração de $\text{Al}(4)$ com o tempo demonstra a migração do alumínio da parte vítrea para a matriz do cimento. Pode ser observado que o sinal de $\text{Al}(6)$ nos cimentos é mais largo nos estágios iniciais e também assimétrico. Assim como nos vidros produzidos nesta tese para a série variando o conteúdo de flúor, também é possível observar que uma pequena porção de $\text{Al}(6)$ esta presente desde os estágios iniciais nos vidros com maiores conteúdos de flúor. Entretanto, sabe-se que muitos fabricantes fazem tratamento com ácido acético nos vidros para otimizar a trabalhabilidade do cimento em vidros com composições com elevado conteúdo de flúor, como é o caso da GC Corp, fabricante do Fuji IX. Ainda não foi feito nenhum estudo de RMN avaliando o efeito do tratamento

com ácido acético no estado de coordenação do alumínio.

O sinal entre Al(4) e Al(6) na região de 20 a 30 ppm corresponde ao alumínio no estado de coordenação Al(5). Da Figura 37 esta espécie está presente desde o vidro e se mantém presente com o envelhecimento. Ainda pode ser observada uma espécie a 14-15 ppm claramente presente desde o vidro e que se mantém presente nos cimentos.

O espectro ^{19}F MAS-RMN para os cimentos pode ser observado na Figura 38.

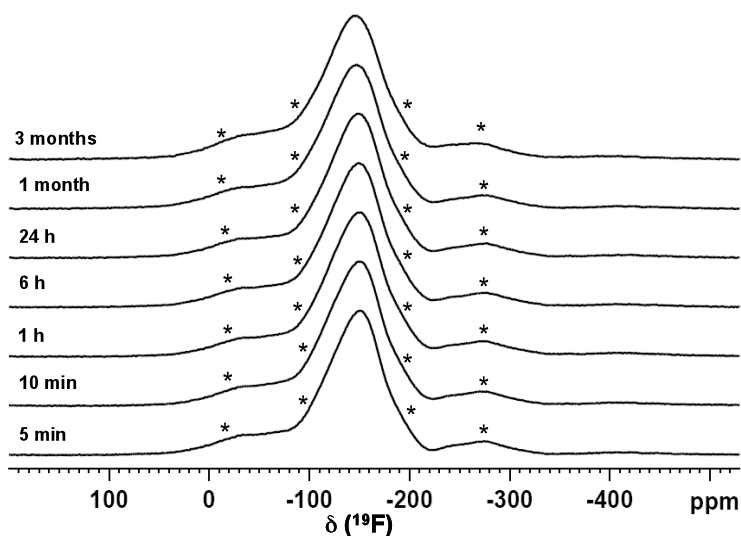


Figura 38. Espectro ^{19}F MAS-RMN de cimentos de Fuji IX GP. A idade dos cimentos está indicada. Os asteriscos marcam as bandas laterais de spinning a 11,5 kHz

O sinal principal se encontra na posição -151 ppm nos cimentos com 5 minutos, alarga levemente e desvia para -147 ppm depois de 1 mês.

Foram feitas novas medidas mais detalhadas de Ressonância Magnética Nuclear utilizando a técnica de 3QMAS RMN em que são observados os eixos x e z dos espectros. A Figura 39 apresenta espectros 2D ^{27}Al 3QMAS RMN do cimento envelhecido por 5 minutos.

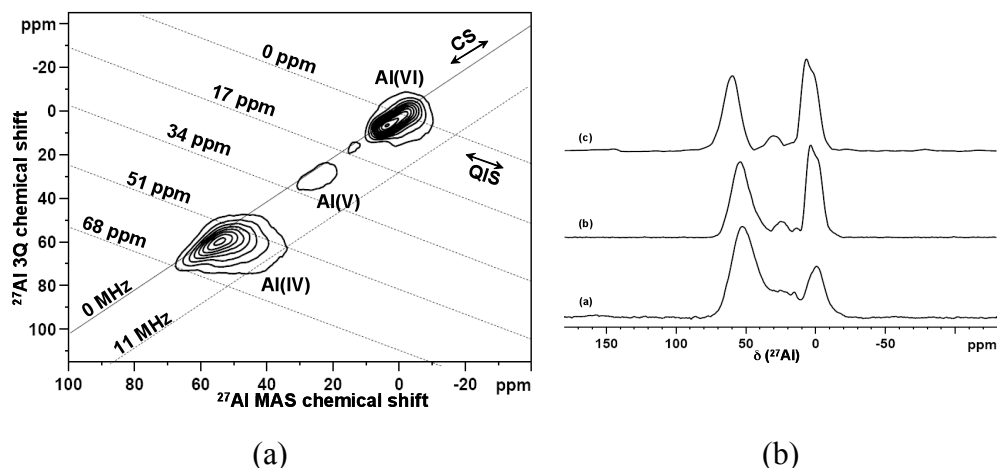


Figura 39. (a): Espectro 2D ^{27}Al 3QMAS-RMN do cimento de Fuji IX envelhecido por 5 minutos; (b): Espectro ^{27}Al MAS-RMN (a) de um cimento envelhecido por 5 minutos com campo alto de 18.8 T e as projeções horizontais (b) do espectro 2D.

Utilizando o experimento 2D da Figura 39, podem ser identificados claramente quatro sinais principais, enquanto no espectro unidimensional, eles ficam sobrepostos. No experimento 2D (campo magnético: 18.8 Tesla) há uma melhor resolução em função da separação parcial dos eventos que contribuem para a formação das linhas do espectro de MAS (campo magnético: 14.1 Tesla), reduzindo o efeito quadrupolar. As projeções em duas dimensões (x e z) no espectro 2D confirmam a contribuição de duas espécies Al(6) e a característica múltipla do sinal correspondente a Al(4).

Os resultados de ^{27}Al MAS-RMN mostram a conversão de Al(4) do vidro em espécies Al(6), que se torna mais complexa pela presença de mais de 10% de Al(6) inicialmente no vidro. Pelo menos duas espécies diferentes de Al(6) foram detectadas nos cimentos pouco envelhecidos, com uma das espécies se tornando dominante com o tempo. Esta espécie pode ser assumida como poliacrilato de alumínio, originaria da reação entre o PAA e o vidro.

A razão de alumínio no cimento para o alumínio remanescente no vidro, não reagido foi determinada pela deconvolução dos espectros. Os dados mostram que a conversão de alumínio é um processo controlado por difusão e ocorre entre 1 e 6 horas. A liberação acontece intensamente nos primeiros instantes, segue uma relação aproximadamente em parábola com o tempo e depois estabelece uma relação aproximadamente linear. Os

dados experimentais mostram que a maioria de cátions de alumínio não forma tricarboxilatos, mas sim está coordenado com 1 ou 2 grupos carboxílicos e outros ligantes, como flúor, hidroxila ou água.

O espectro de ^{19}F RMN para os cimentos com até um dia são idênticos ao espectro do vidro. Isto indica que a liberação de flúor com o tempo ocorre do interior do vidro em um segundo estágio da reação de presa.

As espécies Al(6) que aparecem como um ombro a 4 ppm no espectro de MAS da Figura 37 podem ser observadas em muito maior abundância no espectro 2D (a) da Figura 39. Esta diferença nas resoluções entre o espectro 2D (e seus rebates) e o espectro de MAS é causada pela eficiência da excitação 3Q nas espécies com pequeno acoplamento quadrupolar. Neste caso, os dados obtidos pelo espectro 2D foram considerados quantitativamente, bem como foi feita a deconvolução dos espectros MAS. Os resultados desta deconvolução estão apresentados na Figura 40 onde as frações das espécies de alumínio de diferentes estados de coordenação foram plotadas em função do tempo de envelhecimento.

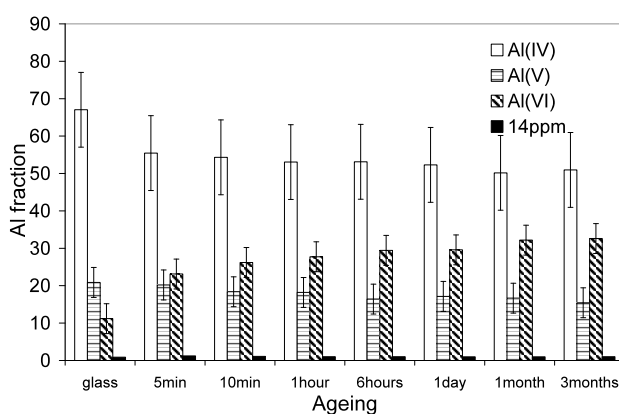


Figura 40. Frações das diferentes espécies de alumínio como resultado da deconvolução do espectro de ^{27}Al MAS-RMN *versus* tempo de envelhecimento

É possível observar uma significativa redução de espécies Al(4) no cimento com 5 minutos de envelhecimento em comparação com o vidro. Depois de 5 minutos, a quantidade de Al(4) continua a decrescer. Esta mudança está inversamente relacionada com a evolução de espécies Al(6) . Uma conversão de mais de 10% do Alumínio presente inicialmente no vidro em cátions liberados da rede vítrea foi observada nas

amostras com 5 minutos de envelhecimento. Apesar de termos observado a formação de múltiplas espécies de Al(6), o conteúdo total da soma das espécies Al(6) esta apresentado. Foi possível separar o sinal a 14 ppm com a deconvolução, correspondendo a 1% do total de alumínio. A evidencia de que esta fase esta presente desde o inicio e permanece constante com o envelhecimento revela a natureza inerte da fase em relação a reação ácido-base. É provável que o pó de vidro tenha sido submetido a uma pré-lavagem com ácido e que deu origem a formação de novas espécies na superfície.

Na literatura, freqüentemente se encontra que durante a reação de cura, antes de se formarem cátions de Alumínio para reagir com as cadeias poliméricas, forma-se $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ como uma fase intermediaria [17] e diz-se que o cálcio inicia o processo de presa. Entretanto, na Figura 40 é possível observar o crescimento de Al(6) desde o inicio da reação. Se o Al(6) formado fosse atribuído ao $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ nos espectros de ^{27}Al MAS-RMN da Figura 37, permaneceria presente em ate 3 meses de envelhecimento. Esta afirmação não parece correta uma vez que esta fase não desaparece.

PIRES et al. [95] observou sítios múltiplos para Al(6) bem como para Al(4) por ^{27}Al RMN no cimento Fuji II envelhecido por 17 meses. O sinal de Al(6) com deslocamento químico a 4.3 ppm foi o mais abundante (45%), sendo o segundo mais abundante, aquele com deslocamento químico a -2 ppm, correspondendo a 4,5%. Similarmente, a maior parte de Al(6) foi atribuída a espécies na matriz do cimento e a uma pequena parte a Al(6) encontrado na superfície das partículas de vidro. Apesar de o cimento Fuji II ser do tipo foto-polimerizável, a composição da fase vítrea parece ser bem próxima ou mesmo idêntica ao Fuji IX. Alternativamente, em função da presença de ácido tartárico tanto em cimentos Fuji IX GP, estudados nesta pesquisa, como no Fuji II estudado por PIRES [95] o tartarato de alumínio pode ser levado em conta como espécies Al(6) adicionais nos espectros. Observe que não foi possível identificar espécies do tipo Al(5) nos cimentos Fuji II mais envelhecidos enquanto que o Al(5) corresponde a 15% das espécies para os cimentos Fuji IX com 3 meses de envelhecimento, o que é apenas um pouco menos que os 20% para este estado de coordenação nos cimentos com 5 minutos de envelhecimento.

A formação de $[Al_{13}(H_2O)_{12}(OH)_{24}]^{7+}$ foi proposta baseada na observação da detecção tardia do Alumínio ligado a poliacrilato nas bandas de FTIR (a 1559 e 1460 cm^{-1}) [17, 96]. Entretanto, a maioria dos estudos de FTIR foram feitos com vidros tais como G309 [97], G338 [17] ou G200 [98] que são conhecidos por possuírem composição que não seguem as regras de LOEWENSTEIN [14] que mantém o alumínio no estado Al(4). A presença notável de espécies Al(6) no vidro pode ser determinante no processo de dissolução do vidro. Esta também é uma consideração a ser feita para a composição dos vidros do Fuji IX. Desta forma, dados obtidos com modelos mais simples são necessários para substanciar estas suposições.

A fim de seguir a reação de cura, a razão entre Al(6), ligado as cadeias poliméricas, para Al(5) mais Al(4), espécies presentes no volume do vidro, da mesma forma que para os vidros da série variando o conteúdo de flúor, foi feita a deconvolução dos resultados. A fração de Al(6) observada no vidro foi subtraída da fração de Al(6) encontrada nos cimentos e somada as espécies Al(4) mais Al(5), sendo considerada portanto parte do início da reação. Os valores obtidos podem ser observados na Figura 41 .

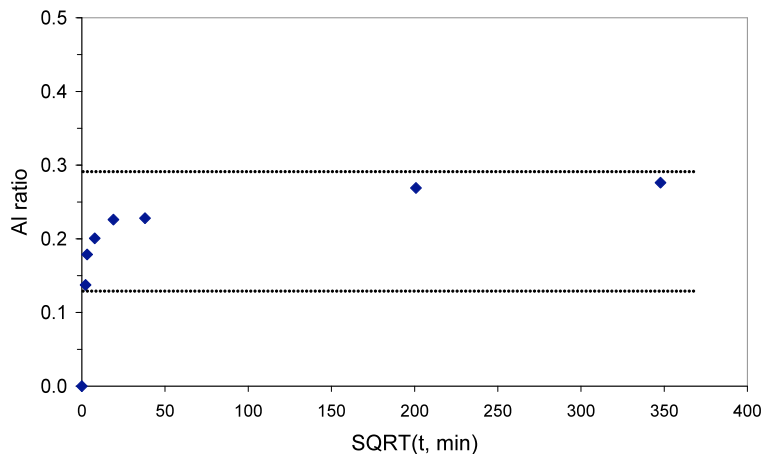


Figura 41. Razão de Al $\frac{Al(6) - Al(6)_{vidro}}{Al(4) + Al(5) + Al(6)_{vidro}}$ versus $\sqrt{t}$.

Uma vez que a razão de Al presente foi corrigida para o Al(6) presente no vidro, a razão no início da reação de presa é 0. Uma visão geral destes dados mostra que a cura é praticamente completada entre 1 e 6 horas. No período inicial de cura, até 1 hora, os dados crescem linearmente com $\sqrt{t}$, o que é consistente com o mecanismo de reação controlado por difusão proposto por YOUNG [99] a partir de observações de mudanças

na absorbância do espectro de FTIR em que a intensa redução da taxa de cura depois de 30 minutos foi discutida em função da quantidade insuficiente de água com o passar do tempo.

Pode-se considerar que todos os alumínio são coordenados a um triplo complexo carboxílico no cimento, correspondendo assim a uma elevada conversão, correspondendo ao máximo em 0,29 representado no gráfico com uma linha pontilhada. Teoricamente, o cátion Al^{3+} também pode estar coordenado a apenas um grupo carboxílico no cimento, resultando na razão teórica de 0,13. Para ambas as situações, o cálcio foi considerado ligado como Ca^{2+} as cadeias. A Figura 41 ilustra que a conversão real está compreendida neste intervalo e que cada cátion de Alumínio não forma complexos carboxílicos triplos. É bem provável que esta taxa de dissolução mais lenta do Fuji IX GP ocorre devido a alta razão pó:líquido. A ausência de múltiplos sítios Al(6) nos vidros experimentais serve como uma evidência adicional a favor da proposta da existência de uma rota alternativa para a dissolução dos vidros. NICHOLSON et al. [97] sugerem que a formação de tricarboxilatos de alumínio não está relacionada com a pequena habilidade hidrolítica destes complexos, mas sim com o fato de que alumínio são ligados a apenas 1 ou 2 grupos carboxílicos mais estáveis.

Ao contrário do espectro de ^{27}Al MAS-RMN, o espectro ^{19}F MAS-RMN não muda significativamente como está mostrado na Figura 38. O espectro para os cimentos é bastante similar ao espectro do vidro publicado por STAMBOULIS [40]. O pico principal a ca. -150 ppm corresponde ao flúor coordenado como Al-F-Sr(n) . O pico a -68 ppm é próximo ao flúor em fluorapatita substituída por estrôncio Sr-F(3) a -65 ppm entretanto, esta parte do espectro está sobreposta com bandas laterais de spinning e não pode ser completamente resolvida. O sinal principal desloca-se levemente para valores mais positivos com o envelhecimento do cimento e está relacionado com a formação de espécies de flúor fora da rede vítrea. Entretanto, em função da elevada razão entre pó:líquido para este material comercial, a quantidade de vidro efetivamente reagida com líquido é relativamente pequena. Desta forma, a maior parte do flúor ainda deve permanecer no volume do vidro. Assumindo que a mesma estimativa teórica feita para o alumínio pode ser feita para o flúor, apenas uma fração de 10-15% de todo o conteúdo de flúor no vidro irá ser atingida pela reação e degradação do vidro. Este dado está de pleno acordo com a evolução observada no espectro de ^{19}F RMN da Figura 38 e

confirma que o flúor liberado quando o cimento esta funcionando como material restaurador vem do volume do vidro.

5. CONCLUSÕES

Na realização do presente trabalho, desde a sua concepção, passando pela fabricação dos vidros, pela produção dos ionômeros e pela caracterização desses produtos, o conhecimento técnico e científico no tema, bem como o discernimento crítico de suas potencialidades e de suas limitações, foram consolidados. As conclusões relacionadas com as propostas de investigação levadas a cabo foram:

- O aumento da concentração de flúor não interfere na produção de vidros amorfos com as composições propostas, diminui a temperatura de transição vítrea e, como observado por outros autores, contribui para a formação de espécies do tipo Al(6)
- O aumento da concentração de flúor contribui para a reatividade dos vidros e, conseqüentemente, podem ser observados menores tempos de trabalho e presa em ionômeros produzidos com aqueles de maiores teores desse elemento. Isso tem como conseqüência a incorporação de defeitos no volume do cimento e resulta num comprometimento da resistência a compressão.
- O aumento da concentração de estrôncio não interfere na produção de vidros amorfos com as composições propostas e também diminui a temperatura de transição vítrea. Os vidros com maior conteúdo de estrôncio mostram um deslocamento do pico do espectro de ^{31}P MAS RMN de pirofosfato para metafosfato.
- O aumento da concentração de estrôncio não reduz o tempo de trabalho embora estes sejam inferiores a 1,5 min, tempo este inferior ao mínimo estabelecido pela norma ISO 9917. Dessa forma a resistência a compressão, embora baixa, não fica comprometida com o aumento do teor desse elemento. Sabe-se que o estrôncio é um elemento radiopaco, portanto os cimentos com maior concentração de estrôncio apresentam maior radiopacidade.
- Apesar de os vidros para as séries variando o conteúdo de flúor e estrôncio serem amorfos uma pequena fração de apatita pode ser detectada nos espectros de ^{31}P RMN
- Os vidros contendo manganês são potencialmente interessantes para aplicação em cimentos ionômero de vidro pois apresentaram compatibilidade com o sistema no que se refere as propriedades mecânicas e tempos de trabalho e de presa.
- O aumento da concentração de fósforo nos vidros com CaF_2 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ constantes prolonga os tempos de trabalho e de presa enquanto o aumento da concentração de flúor nos vidros com $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e P_2O_5 reduz. A resistência a compressão aumenta com o aumento da concentração de fósforo, mas decresce se esta concentração é aumentada.
- A reação de cura do cimentos ionômero de vidro comercial Fuji IX foi acompanhada por ^{27}Al MAS RMN e mostrou que os íons de alumínio estão disponíveis no meio da reação por um processo de difusão desde os primeiros instantes: acontece mais intensamente na primeira hora e o processo esta praticamente completo em 6 horas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de uma série de vidros para estudar o efeito do estrôncio na prevenção de doença cárie com conteúdo de P_2O_5 intermediário entre 0,75 e 1,5 moles
- Elaboração de uma série adequada para estudar o efeito do manganês e ainda elaborar pigmentos para controlar a cor dos vidros como objetivo de alcançar a escala de cores odontológica
- Desenvolver metodologia padronizada para estudar a radiopacidade de CIVs
- Elaboração de um modelo de vidros simples para estudar a reação de presa de CIVs

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IBGE, Contagem da População 2007
- [2] Ministério da Saúde. Projeto SB Brasil 2003: condições de saúde bucal da população brasileira 2002-2003: resultados principais / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. – Brasília: Ministério da Saúde, 2004
- [3] Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Ciência e Tecnologia. Agenda nacional de prioridades de pesquisa em saúde / Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Ciência e Tecnologia. 2. ed. Brasília : Editora do Ministério da Saúde, 2008
- [4] Anuário Estatístico 2006 em www.desenvolvimento.gov.br
- [5] WILSON, ALAN D. “A Hard Decade's Work: Steps in the Invention of the Glass-ionomer Cement” *Journal of Dental Research* (1996) v75 i10 pp 1723-1727
- [6] QUEIROZ, V A O “Uso do Cimento de Ionomero de Vidro na pratica Odontológica” Faculdade de Odontologia USP Bauru, Dissertação de Mestrado, 94 paginas, 2004
- [7] FRENCKEN J, HOLMGREN C. Atraumatic Restorative Treatment for Dental Caries. Nijmegen, The Netherlands: STI b.v.; 1999
- [8] ALVES O.L., GIMENEZ I.F., MAZALI I.O. “Vidros” Cadernos Temáticos– QUÍMICA NOVA Edição especial Fev. 2001
- [9] BARSOUM, M.W. Fundamentals of Ceramics, 1ª ed. McGraw-Hill Comp.1997
- [10] GOLDSCHMIDT V., SKRIFTER NORSKE VIDENSKAPS. AKAD. (Oslo) I, Matematisk-Naturwiss. Klasse 1 (1926) 7
- [11] ZACHARIASEN, W.H. “The atomic arrangement in glass” *Journal American Chemistry Society* v.54, pp.3841-3851 1932
- [12] MAIA S.B. “O Vidro e sua Fabricação” Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003
- [13] ARANHA, N “Vidros Niobofosfatos: Preparação, Caracterização e Propriedades” Tese de Doutorado, IQ, UNICAMP, 1994
- [14] LOEWENSTEIN W. “The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates” *American Mineralogist* 1954;39:92-6
- [15] CAPEK I. “Nature and properties of ionomer assemblies II” *Adv Coll Int Sci* v.118 pp.73-112 2005

-
- [16] CATTANI-LORENTE M.A., GODIN C., MEYER J.M. "Early strength of glass ionomer cements" *Dent Mater* v.9, pp.57-62 1993
- [17] NICHOLSON, J.W. "Chemistry of glass-ionomer cements: a review" *Biomaterials* v.19, pp.448-494 1998
- [18] GRIFFIN, S. HILL, R. "Influence of poly(acrylic acid) molar mass on the fracture properties of glass polyalkenoate cements" *Journal of Materials Science* (1998) v.33 i.22 pp.5383-5396
- [19] GRIFFIN S.G., HILL R.G. "Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part I: influence of aluminum to silicon ratio" *Biomaterials* v.20, pp.1579-1586 1999
- [20] GRIFFIN S.G., HILL R.G. "Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part II: influence of phosphate content" *Biomaterials* v.21, pp.399-403 2000
- [21] DE BARRA E., HILL R.G. "Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part III: influence of fluorite content" *Biomaterials* v.21, pp.563-569 2000
- [22] GRIFFIN S.G., HILL R.G. "Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part IV: influence of fluorine content" *Biomaterials* v.21, pp.693-698 2000
- [23] WILSON A.D., CRISP S., PROSSER H.J., LEWIS B.G., MERSON S.A. "Aluminosilicate Glasses for Polyelectrolyte Cements" *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* v.19 pp.263-270 1980
- [24] KNOWLES J.C. "Phosphate based glasses for biomedical applications" *J Mater Chem* v.13 pp.2395-2401 2003
- [25] CLIFFORD A., HILL R. G., TOWLER M. R., WOOD D. J. "The crystallisation of glasses from the ternary $\text{CaF}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-P}_2\text{O}_5$ system" *Journal of Materials Science* v36 pp 3955-62 2001
- [26] HILL R.G. STEVENS M. M. "Bioactive Glass" World International Property Organization International Patent Number WO 2007/144662 A1 (2007)
- [27] HILL R.G., STAMBOULIS A., LAW R.V., CLIFFORD A., TOWLER M.R., CROWLEY C. "The influence of strontium substitution in fluorapatite glasses and glass-ceramics" *J Non-Cryst Sol* v.336 pp.223–229 2004

-
- [28] CROWLEY C.M., DOYLE J., TOWLER M.R. et al. "Influence of acid washing on the surface morphology of ionomer glasses and handling properties of glass ionomer cements" *J Mater Sci: Mat Med* v.18 n.8 aug 2007
- [29] NOURMOHAMMADI J., SALARIAN R., SOLATI-HASHJIN M., MOZTARZADEH F. "Dissolution behavior and fluoride release from new glass composition used in glass ionomer cements" *Ceram Int* v.33 pp.557–561 2007
- [30] BOYD D., M.R.TOWLER "The processing, mechanical properties and bioactivity of zinc based glass ionomer cements" *J. Mat Sci: Mat Med* v.16 pp.843– 850 2005
- [31] GU Y.W., YAP A.U.J., CHEANG P., KOH Y.L., KHOR K.A. "Development of zirconia-glass ionomer cement composites" *J Non-Cryst Sol* v. 351 i.6-7, 15 pp.508-514 2005
- [32] GERBER G.B., LEONARD A., HANTSON PH. "Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds" *Critical Reviews in Oncology/Hematology* v.42 pp.25–34 2002
- [33] LUTHEN, F., BULNHEIM, U., MULLER, P.D., RYCHLY, J., JESSWEIN, H., NEBE, J.G.B. "Influence of manganese ions on cellular behavior of human osteoblasts in vitro" *Biomolecular Engineering* v.24 pp.531–536 2007
- [34] DURGA D.K., VEERAIAH N. "Role of manganese ions on the stability of $\text{ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glass system by the study of dielectric dispersion and some other physical properties" *J Phys Chem Solids* v.64 n.1 pp.133-146 2003
- [35] ARDELEAN I., MURESAN N., PASCUTA P. "EPR and magnetic susceptibility studies of manganese ions in $70\text{TeO}_2\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SrO}$ glass matrix" *Mater Chem Phys* v.101 pp.177-181 2007
- [36] VALLET-REGÍ M., SALINAS A.J., ROMÁN J., GIL M. "Effect of magnesium content on the in vitro bioactivity of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ sol-gel glasses" *J Mater Chem* v.9, pp.515–518 1999
- [37] BERTOLINI M.J., "Preparação e caracterização de ionômeros de vidro para aplicações odontológicas" Tese de doutorado UNESP Araraquara 2005 98p
- [38] BERTOLINI M.J., ZAGHETE M. A., GIMENES R., PADOVANI G. C. "Determination of the properties of an experimental glass polyalkenoate cement prepared from niobium silicate powder containing fluoride" *Dent Mater* IN PRESS (2007)
- [39] ZAINUDDIN N. KARPUKHINA N. HILL R. G. LAW R. V. "A long-term study

-
- on the setting reaction of glass ionomer cements by Al-27 MAS-NMR spectroscopy” *Dental Materials* v.25 i.3 pp.290-295 2009
- [40] STAMBOULIS A., MATSUYA S., HILL R.G., LAW R.V., UDOH K., NAKAGAWA M., MATSUYA Y. “MAS-NMR spectroscopy studies in the setting reaction of glass ionomer cements” *J. Dent.* v.34 pp.574-581 2006
- [41] MATSUYA S., STAMBOULIS A., HILL R.G., LAW R.V. “Structural characterization of ionomer glasses by multinuclear solid state MAS-NMR spectroscopy” *J. Non-Cryst. Sol* v.353 pp.237–243 2007
- [42] MATSUYA S., MAEDA T., OHTA M. “IR and NMR analyses of Hardening and Maturation of Glass-ionomer Cement” *J Dent Res* v.75 n.12 pp.1920-1927 1996
- [43] ELLIOTT J.C. “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates” Amsterdam: Elsevier; 1994
- [45] HARA M., SAUER J.A. “Mechanical-Properties of Ionomers” *Jour Macrom Sci Reviews Macrom Chem Phys C* v.34 i.3 pp.325-373 1994
- [46] STOREY R.F., BAUGH D.W. “Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymers and ionomers therefrom: morphology as determined by small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy” *Polymer* v.41 i.9 pp.3205-3211 2000
- [47] NAVARRO M. F. L., PASCOTTO R. C. *Cimentos de Ionômero de Vidro – Aplicações Clínicas em Odontologia Artes Médicas Série EAP-APCD* 1998
- [48] WASSON E.A., NICHOLSON J.W. “New aspects of the setting of glass ionomer cements” *J Dent Res* v.72, n.2, pp.481-483 1993
- [49] CATTANI-LORENTE M.A., GODIN C., MEYER J.M. “Mechanical behavior of glass ionomer cements affected by long-term storage in water” *Dent Mater* v.10 n.1 pp.37-44 1994
- [50] MOUNT G.J. *Atlas de Cimentos de Ionômero de Vidro* Livraria Santos Editora 1996
- [51] BILLINGTON R.W., PEARSON, G.J., WILLIAMS J.A. “Uptake of fluoride ions by the glass component of glass ionomer cement” *Journal of Dentistry* v.35 pp.452-455 2007
- [52] ITOTA T., AL-NAIMI, O.T., CARRICK, T.E., YOSHIYAMA, M., MCCABE, J.F. “Fluoride release from aged resin composites containing fluoridated glass filler” *Dental Materials* v.21 pp.1033-1038 2005

-
- [54] YAN Z., SIDHU, S.K., CARRICK, T.E., MCCABE, J.F. "Response to thermal stimuli of glass ionomer cements" *Dental Materials* v.23 pp.597-600 2007
- [55] KISHEN A., ASUNDI, A. "Investigation of thermal property gradients in the human dentine" *Journal of Biomedical Materials Research* v.55 pp.121-130 2001
- [56] HATTON P.V., HURRELL-GILLINGHAM K., BROOK I.M. "Biocompatibility of glass-ionomer bone cements" *J Dent* v.34 pp.598-601 2006
- [57] RIBEIRO D.A., MARQUES M.E.A., SALVADORI D.M.F. "Biocompatibility of glass-ionomer cements using mouse lymphoma cells in vitro" *J Oral Rehab* v.33 pp.912-917 2006
- [58] UPADHYA P.N., KISHORE G. "Glass ionomer cement –The different generations" *Trends Biomater Artif Organs* v.18 n.2 pp.158-165 2005
- [59] NOGUCHI T., KATO K., NAKASEKO H US Patent n° 2007/0072957
- [60] XIE D., BRANTLEY W., CULBERTSON A.B.M., WANG G. "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements" *Dental Materials* v.16 n.2 pp.129-138 2000
- [61] YAMAZAKI, T., SCHRICKER, S.R., BRANTLEY, W.A., CULBERTSON, B.M., JOHNSTON, W. "Viscoelastic behavior and fracture toughness of six glass-ionomer cements" *The Journal of Prosthetic Dentistry* v.96 n.4pp.266-272 2006
- [62] OLDFIELD C.W.B., ELLIS B. "Fibrous reinforcement of glass-ionomer cements" *Clinical Materials* v.7-4 pp.313-323 1991
- [63] LOHBAUER U., WALKER J., NIKOLAENKO S. "Reactive fibre reinforced glass ionomer cements" *Biomaterials* v.24 pp.2901 2003
- [64] LOHBAUER U., FRANKENBERGER R., CLARE A. et cols. "Toughening of dental glass ionomer cements with reactive glass fibres" *Biomaterials* v.25 n.22 pp.5217-5225 2004
- [65] LEHMANN F., EICKEMEYER G., RAMMELSBERG P. "Fracture resistance of metal-free composite crowns—Effects of fiber reinforcement, thermal cycling, and cementation technique" *J Prosth Dent* v.92-3 pp.258-264 2004
- [66] DOWLING A.H., STAMBOULIS A., FLEMING G.J.P. "The influence of montmorillonite clay reinforcement on the performance of a glass ionomer restorative" *J Dent* v.34 pp.802-810 2006
- [67] TRAN N.H., G.R. DENNIS, A.S. MILEV, et al "Interactions of sodium montmorillonite with poly(acrylic acid)" *J Coll Int Sci* v.290 n.2 pp.392-396 2005

-
- [68] GU Y.W., YAP A.U.J., CHEANG P., KUMAR R. "Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements" *Biomaterials* v.25 n.18 pp.4029-4035 2004
- [69] KLEVERLAAN, C.J., VAN DUINEN, R.N.B., FEILZER, A.J. "Mechanical properties of glass ionomer cements affected by curing methods" *Dental Materials* v.20, pp.45-50 2004
- [70] NOMOTO R., KOMORIYAMA, M., MCCABE, J.F. et al "Effect of mixing method on the porosity of encapsulated glass ionomer cement" *Dental Materials* v.20 pp.972-978 2004
- [71] GEIRSSON J., THOMPSON, J.Y., BAYNE, S.C. "Porosity evaluation and pore size distribution of a novel directly placed ceramic restorative material" *Dental Materials* v.20 pp.987-995 2004
- [72] FANO L., FANO, V., MA, W.Y. et al "Structure of dental glass-ionomer cements by confocal fluorescence microscopy and stereomicroscopy" *Biomaterials* v.22, pp.2353-2358 2001
- [73] DENISOVA, L.A., MAEV, R.G., POYUROVSAKAYA, I.YA. et al "The use of acoustic microscopy to study the mechanical properties of glass ionomer cement" *Dental Materials* v.20, pp.358-363 2004
- [74] MUNHOZ, T "Efeito das variáveis microestruturais nas propriedades mecânicas de Cimento Ionômero de Vidro Convencional" COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005
- [75] PRENTICE L.H., TYAS M.J., BURROW M.F. "Ion leaching of a glass-ionomer glass: an empirical model and effects on setting characteristics and strength" *J.Mater Sci: Mater Med* v.18 pp.127-131 2007
- [76] PRENTICE, L.H., TYAS, M.J., BURROW, M.F. "The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement" *Dental Materials* v.21 n.6 pp.505-510 2005
- [77] FLEMING, G.J.P., FAROOQ, A.A., BARRALET, J.E. "Influence of powder/liquid ratio on the performance of a restorative glass-ionomer dental cement" *Biomaterials* v.24 pp.4173-4179 2003
- [78] ADABO, G.L., CRUZ, C.A.S., FONSECA, R.G., VAZ, L.G. "The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth" *Journal of Dentistry* v.31 pp.353-359 2003

-
- [79] MILUTINOVIC-NIKOLIC, A., MEDIC, V.B., VUKOVIC, Z.M. "Porosity of different dental luting cements" *Dental materials* v.23 pp.674-678 2007
- [80] Technical Committee, ISO/TC 106 ISO 9917 Part I:2003 (E) Dental water based cements 2003
- [81] ZIMEHL, R., HANNIG, M. "Non metallic restorative materials based on glass ionomer cements – recent trends and developments" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v.163, pp.55-62 2000
- [82] YAP, A. U. J., WANG, X., WU, X. et al "Comparative hardness and modulus of tooth colored restoratives: A depth-sensing microindentation study" *Biomaterials* v.25, pp.2179-2185 2004
- [83] MASSIOT, D., FAYON, F., CAPRON, M., KING, I., LE CALVÉ, S., ALONSO, B., DURAND, J-O., BUJOLI, B., GAN, Z., HOATSON, G. "Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra" *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40 70-76 2002
- [84] STAMBOULIS, A., HILL, R. G., LAW, R. V. "Characterization of the structure of calcium alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR)" *Journal of Non-Crystalline Solids* v.333 i.1 pp.101-107 2004
- [85] HILL, R. G., STAMBOULIS, A., LAW, R. V. "Characterisation of fluorine containing glasses by ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P MAS-NMR spectroscopy" *Journal of Dentistry* v.34 pp.525 – 532 2006
- [86] MATSUYA, S., STAMBOULIS, A., HILL, R. G., LAW, R. V. "Structural characterization of ionomer glasses by multinuclear solid state MAS-NMR spectroscopy" *Journal of Non-Crystalline Solids* v.353 pp.237–243 2007
- [87] STAMBOULIS, A., HILL, R. G., LAW, R. V. "Structural characterization of fluorine containing glasses by ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P MAS–NMR spectroscopy" *Journal of Non-Crystalline Solids* v.351 pp.3289–3295 2005
- [88] BRAUN M, HARTMANN P, JANA C. " ^{19}F and ^{31}P NMR spectroscopy of calcium apatites" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* v.6 1995
- [89] TAGGER, M. KATZ, A. "A standard for radiopacity of root-end (retrograde) filling materials is urgently needed" *International Endodontic Journal* v.37 i.4 pp.260-264 2004
- [90] DEB, S., NICHOLSON, J. W., "The effect of strontium oxide in glass ionomer

-
- cements” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* v.10 pp.471-474 1999
- [91] BOYD, D. TOWLER, M. R. WATTS, S. HILL, R. G. WREN, A. W. CLARKIN, O. M. “The role of Sr^{2+} on the structure and reactivity of SrO-CaO-ZnO-SiO_2 ionomer glasses” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* v.19 i.2 pp.953-957 2008
- [92] WREN, A., BOYD, D. TOWLER, M. R. “The processing, mechanical properties and bioactivity of strontium based glass polyalkenoate cements” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* v.19 pp.1737–1743 2008
- [93] REDDY, P.V., KANTH, C.L. KUMAR, V.P., VEERAIAH, N., KISTAIAH, P., “Optical and thermoluminescence properties of $\text{R}_2\text{O-RF-B}_2\text{O}_3$ glass systems doped with MnO ” *Journal of non-crystalline solids* v.351 i.49-51 pp.3752 -3759 2005
- [94] GUIDA, A. TOWLER, M. R. WALL, J. G. HILL, R. G. ERAMO, S. “Preliminary work on the antibacterial effect of strontium in glass ionomer cements” () *Journal of Materials Science Letters* v.22 pp.1401-1403 2003
- [95] PIRES R, NUNES T, ABRAHAMS I, HAWKES G, MORAIS C, FERNANDEZ C. “Stray-field imaging and multinuclear magnetic resonance spectroscopy studies on the setting of a commercial glass-ionomer cement” *Journal of Materials Science Materials in medicine* v.15 i.3 pp.201-208 2004
- [96] COOK WD. “Degradative analysis of glass ionomer polyelectrolyte cements” *Journal of Biomedical Materials Research* v.17 i.6 pp.1015-27 1983
- [97] NICHOLSON JW, BROOKMAN PJ, LACY OM, WILSON AD. “Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements” *J Dent Res* v.67 pp.1451-4 1988
- [98] CRISP S, PRINGUER MA, WARDLEWORTH D, WILSON AD “Reactions in glass ionomer cements: II. An Infrared spectroscopic study” *J Dent Res* v.53 i.6 pp.1414-9 1974
- [99] YOUNG AM “FTIR investigation of polymerisation and polyacid neutralisation kinetics in resin-modified glass-ionomer dental cements” *Biomaterials* v.23 pp.3289-95 2002