

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA “ESPESSURA DE PELÍCULA” E DA
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CIMENTOS VEDANTES DE IONÔMERO
DE VIDRO CONVENCIONAL VERSUS REFORÇADO COM RESINA

Gustavo Tedesco de Carvalho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara D. Sc.

Prof^a. Maria Cecília de Souza Nóbrega D. Sc.

Dr^a. Mônica Calixto de Andrade D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2004

CARVALHO, GUSTAVO TEDESCO

Avaliação Comparativa da “Espessura de Película” e da Resistência à Compressão de Cimentos Vedantes de Ionômero de Vidro Convencional versus Reforçado com Resina [Rio de Janeiro] 2004

X, 70p. 29,7cm.(COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Comportamento de Cimentos de Ionômero de Vidro Modificados por Resina

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Arlete e Chrysantho que modelaram minha personalidade, caráter e fizeram de mim o homem que sou hoje.

A minha esposa, Luciana, pelo amor, compreensão, paciência e companheirismo.

Ao nosso filho pela ternura e inspiração de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Tsuneharu Ogasawara, pela orientação, contribuição e paciência, imprescindíveis neste meu caminho e sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao meu cunhado Ricardo Teles que me propiciou ingressar no meio acadêmico.

Ao meu cunhado Gustavo Teles pela ajuda na formatação.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente me estimularam.

Aos professores de minha graduação e da COPPE.

A secretária Cláudia por sua atenção.

Ao professor Victor do IMA pela ajuda.

Aos colegas Lucas e Thiago do suporte.

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

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA “ESPESSURA DE PELÍCULA” E DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CIMENTOS VEDANTES DE IONÔMERO DE VIDRO CONVENCIONAL VERSUS REFORÇADO COM RESINA

Gustavo Tedesco de Carvalho

Março/2004

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A revisão da literatura mostra que cimentos de ionômero de vidro convencionais possuem boa adesão tanto ao esmalte quanto aos metais, porém baixa resistência mecânica coesiva e alta solubilidade em meio aquoso, motivando ao desenvolvimento de cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, que, todavia, possuem também limitações decorrentes da tendência à expansão volumétrica pela absorção de umidade e dissolução em meio aquoso, embora muito menor do que aquela apresentada pelos cimentos ionoméricos convencionais.

Desenvolvimentos termodinâmicos foram realizados para melhor compreender os vidros componentes dos cimentos estudados, bem como melhor interpretar resultados experimentais da pesquisa da tese.

O trabalho experimental realizado com três cimentos (Ketac Cem - ESPE, Fuji Plus – GC e Vitremer – 3M) caracterizados como cimentantes, isto é, utilizados na cimentação de trabalhos odontológicos indiretos (confeccionados em laboratório), constituiu em: caracterização do pó original dos cimentos através de microscopia eletrônica de varredura; determinação da espessura de película de cimentação; análise por microscopia ótica de seções de corte de amostras de cimento curado; e ensaios de resistência à compressão em amostras de cimento curado.

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

COMPARATIVE EVALUATION OF FILM THICKNESS AND COMPRESSIVE
STRENGTH OF GLASS IONOMER LUTING CEMENTS, CONVENTIONAL
VERSUS RESIN MODIFIED GLASS IONOMER

Gustavo Tedesco de Carvalho

March / 2004

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department Metallurgic Engineering and of Materials

The literature review showed that conventional glass ionomer cements possess good adhesion to both dental enamel and metals, but low cohesive mechanical strength and high solubility in aqueous medium. These features conduced to the development of the resin modified glass ionomer cements, which, nevertheless, does still present limitations arising from: trends to volumetric expansion by moisture on water absorption, and dissolution into aqueous medium (although in lesser extent than that presented by the conventional glass ionomer cements).

Thermodynamic developments were carried out in orther to better understand the glass components making part the glass ionomer cements, as well as better interpret experimental results achieved in the present thesis work.

The experimental work performed with 3 luting cements (Ketac Cem - ESPE, Fuji Plus - GC e Vitremer - 3M) consisted of characterization of the original cement powders by SEM; determination of the thickness of the luting cement; optical microscopy analysis of the cross sections from cured cement samples; and compression strength tests on cured cement samples.

ÍNDICE

| | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 02 |
| 2.1. Cimento de Ionômero de Vidro Convencional | 02 |
| 2.1.1. Composição | 02 |
| 2.1.2. Reação de Cura | 07 |
| 2.1.3. Modificações no Cimento de Ionômero de Vidro | 14 |
| 2.2. Cimento de Ionômero de Vidro Modificado com Resina | 14 |
| 2.3. Expansão Higroscópica | 16 |
| 2.4. Liberação de Fluoretos | 16 |
| 2.5. Comportamento Mecânico dos Cimentos Ionoméricos | 17 |
| 2.6. Degradação por Absorção de Água | 18 |
| 3. DESENVOLVIMENTO TERMODINÂMICO | 19 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 4.1. Materiais | 21 |
| 4.2. Métodos | 22 |
| 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós | 22 |
| 4.2.2. Microscopia Ótica dos Cimentos Curados | 22 |
| 4.2.3. Ensaio de Espessura de Película | 23 |
| 4.2.4. Ensaio de Resistência à Compressão | 25 |
| 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 30 |
| 5.1. Análise Micrográfica do Pó dos Cimentos | 30 |
| 5.2. Espessura de Película | 32 |
| 5.3. Análise Micrográfica Ótica dos Cimentos Curados | 34 |
| 5.4. Ensaio de Compressão | 40 |
| 6. CONCLUSÕES | 48 |
| 7. SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DA PESQUISA | 49 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 49 |
| 9. ANEXOS | 55 |
| 9.1. Análise Termodinâmica | 55 |
| 9.2. Patentes | 62 |
| 9.3. Norma ISO 9917 | 70 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabela 1 – Propriedades de vidros de silicato de zinco selecionados e seus cimentos com ácido poliacrílico (Fonte: Darling & Hill [9]). | 05 |
| Tabela 2 – Efeito de ácidos quelantes sobre cimentos ionoméricos de vidro (Fonte: Crisp et al. [9]). | 06 |
| Tabela 3 – Tempo do primeiro aparecimento de bandas espectroscópicas no infravermelho de poliacrilato de metal num cimento experimental de ionômero de vidro (fonte: Nicholson et al. [22]). | 09 |
| Tabela 4 - Liberação de íons a partir do vidro G338 em solução aquosa de ácido acético (fonte: Wasson & Nicholson [30]). | 09 |
| Tabela 5 – Resistências à compressão médias de cimentos feitos com vidro G338 e ácido acético aquoso 40% (desvios padrões entre parêntesis) (Wasson & Nicholson [33]). | 11 |
| Tabela 6 – Efeito da neutralização sobre a densidade e viscosidade de soluções de ácido poliacrílico 40% (Fonte: Wasson [40]). | 13 |
| Tabela 7 – Liberação diária de fluoreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) [66] | 17 |
| Tabela 8 – Resistência à flexão 24 horas após manipulação. | 18 |
| Tabela 5.1 Ensaio espessura de película | 32 |
| Tabela 5.2 Análise estatística da espessura de película (ANOVA - Tukey). | 33 |
| Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Ketac Cem | 41 |
| Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Fuji Plus | 42 |
| Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Vitremer | 43 |
| Tabela 5.6 Comparação dos resultados estatísticos de tensão máxima de compressão dos cimentos estudados. | 44 |
| Tabela 5.7 Comparação estatística da tensão de escoamento dos cimentos Fuji Plus e Vitremer. | 46 |
| Tabela 5.8 Comparação estatística da percentagem de deformação de escoamento dos cimentos Fuji Plus e Vitremer. | 47 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 4.1 Cimentos testados | 21 |
| a) Cimento Ketack Cem | |
| b) Cimento Fuji Plus | |
| c) Cimento Vitremer | |
| Figura 4.2 Matrizes acrílicas preenchidas respectivamente com os cimentos Ketack Cem, Fuji Plus e Vitremer, curados; lixadas e polidas para análise micrográfica ótica. | 23 |
| Figura 4.3 Placas de vidro | 24 |
| Figura 4.4 Micrômetro Mitotoyo (Digimatic Micrometer) | 24 |
| Figura 4.5 | 25 |
| a) Sistema de paralelismo (placa branca = 230 g) | |
| b) Peso de aço (15,280 kg) | |
| c) Sistema + Peso + Placas | |
| d) Placas de vidro (par) com cimento | |
| Figura 4.6 | 27 |
| a) Silicone Honigum | |
| b) Matriz de silicone | |
| c) 5 matrizes entre placas. | |
| Figura 4.7 Cilindro plástico dimensões 6mm altura X 4mm diâmetro | 28 |
| Figura 4.8 Matriz de silicone + cilindro | 28 |
| Figura 4.9 Seringa Centrix | 28 |
| Figura 4. 10 Relação amostras X matriz | 28 |
| Figura 4.11 Ensaio de compressão | 29 |
| a) Máquina de ensaio Instron 4204 | |
| b) Corpo-de-prova no início do ensaio | |
| c) Corpo-de-prova durante o ensaio | |
| d) Corpo-de-prova após o ensaio | |
| Figura 5.1 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Ketac Cem. | 30 |
| Figura 5.2 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Fuji Plus. | 30 |
| Figura 5.3 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Vitremer | 31 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.4 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Ketac Cem com ampliação de 100X. | 35 |
| Figura 5.5 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Fuji Plus com ampliação de 100X. | 36 |
| Figura 5.6 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Vitremer com ampliação de 100X. | 36 |
| Figura 5.7 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Ketac Cem com ampliação de 1.000X. | 37 |
| Figura 5.8 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Fuji Plus com ampliação de 1.000X. | 38 |
| Figura 5.9 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Vitremer com ampliação de 1.000X. | 38 |

1. INTRODUÇÃO.

Os cimentos de ionômero de vidro se tornaram disponíveis com os estudos pioneiros de Alan Wilson e Brian Kent, em Londres, no Laboratório Nacional de Química no final da década de 60 [1]. Entretanto cimentos dentários desse tipo passaram a ser comercializados apenas por volta de 1975, com propriedades extremamente inferiores aos encontrados atualmente no mercado [2].

Os cimentos ionoméricos de vidro originais consistiam de uma solução aquosa de ácido poliacrílico numa concentração de cerca de 45%, que era reagida com um pó composto de um vidro de flúor-alumino-silicato de cálcio [1]. Tais vidros eram do mesmo tipo genérico que havia sido usado anteriormente nos cimentos dentais de silicato, entretanto, modificados para ganhar uma maior basicidade a fim de compensar a reduzida acidez do polímero quando comparada com o ácido fosfórico dos silicatos dentais. Os materiais precursores curavam-se vagorosamente, mostrando uma sensibilidade à umidade relativamente prolongada, e originavam cimentos bastante opacos. Em geral, as propriedades, têm sido melhoradas por mudanças incrementais ao sistema do cimento, especialmente na preparação dos pós-básicos de vidro.

O desenvolvimento do ionômero de vidro teve como precursora a compatibilidade biológica de sua estrutura cerâmica com as estruturas ósseas humanas, viabilizando inicialmente reparos e pequenas reconstruções ósseas na área crânio-facial (1).

A partir da composição básica do cimento ionomérico, modificações e evoluções foram conseguidas com a intenção de melhorar as propriedades químicas, mecânicas e/ou de manipulação do material, tais como a modificação de ácidos, incorporação de ácidos ao pó, adição ou incorporação de partículas metálicas, e adição de componentes resinosos.

Os cimentos de ionômero de vidro representaram um novo marco na clínica odontológica por apresentarem características biológicas de alta compatibilidade com os tecidos dentários, e propriedades químicas e mecânicas como: adesão, liberação de flúor, e coeficiente linear de expansão térmica semelhante às estruturas dentais. Entretanto características como: solubilidade e resistência à tração, compressão, cisalhamento e abrasão, dos cimentos ionoméricos convencionais foram melhoradas com modificações da fórmula original, e a adição de componentes metálicos ou resinosos em sua estrutura.

O estudo em questão tem por objetivo avaliar, em cimentos utilizados exclusivamente para cimentação de trabalhos protéticos indiretos, isto é, confeccionados em laboratórios, as reais melhorias mecânicas dos ionômeros modificados com resina em relação aos ionômeros convencionais, demonstrando a evolução obtida pela adição de componentes resinosos na estrutura do material.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cimento de ionômero de vidro convencional.

2.1.1.Composição.

Os cimentos de ionômero de vidro foram desenvolvidos a partir de uma evolução dos cimentos de silicato e de poliacarboxilato de zinco.

O pó do cimento ionomérico é constituído por um vidro de alumino-silicato, com alto conteúdo de fluoretos, possuindo três constituintes essenciais: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e fluoreto de cálcio (CaF_2), que se encontram em maior concentração que o vidro utilizado no cimento de silicato. A revisão bibliográfica sobre cimentos ionoméricos de vidro para uso odontológico revelou que os cimentos de poliacrilato são compostos por um vidro com a seguinte composição: $4,5\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-1,5\text{P}_2\text{O}_5-(5-z)\text{CaO}-z\text{CaF}_2$; para $z = 2$ tem-se um vidro de fórmula $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_5$

O líquido é composto essencialmente de ácido poliacrílico e aditivos ácidos, como o ácido itacônico, que tem por função diminuir a viscosidade do líquido e o ácido tartárico responsável pelo aumento da força coesiva, da resistência a compressão, e do tempo de trabalho.

Recentemente os ácidos presentes no líquido, por um processo de congelamento a seco passaram a ser incorporados ao pó, aumentando o prazo de validade dos produtos, dando origem aos ionômeros anidros, onde o pó é misturado a água destilada.

Componente Vidro

Os vidros usados nos cimentos ionoméricos comerciais são todos do tipo alumino-silicatos, contendo adicionalmente íons cálcio e fluorídrico. Eles são fabricados pela fusão da apropriada mistura de ingredientes na faixa de temperatura de 1200 a 1550°C [3]. Após a fusão, o vidro líquido é resfriado por choque térmico, quer pelo seu vazamento em cima de uma placa de metal frio e depois para dentro de água, ou por vazamento direto para dentro de água. O produto imediato é uma frita grossa, e esta é usualmente moída, tipicamente, por moagem a seco num moinho de bolas. Requisitos de tamanho de partícula para o pó de vidro final são que elas deveriam ser menores do que 45 µm para um cimento de grau preenchimento e menores do que 15 µm para um cimento de fina granulação para cimentação. Tratamento adicional pode ser empregado para reduzir a reatividade do pó de vidro, quer pelo recozimento em temperatura na faixa de 400 a 600°C, quer por lavagem em ácido orgânico diluído, tipicamente uma solução aquosa de ácido acético 5%.

Um grande número de vidros tem sido estudado como formadores de cimento, os principais deles têm sido aqueles estudados por Wilson et al. [4], e que se baseiam nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ou $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. Estes são similares àqueles usados no cimento dental de silicato, mas o trabalho introdutório foi realizado na suposição de que a basicidade deveria ser maior, para compensar a reduzida acidez do ácido poliacrílico comparada com o ácido fosfórico. Isto não foi estritamente necessário pois foram descobertos os efeitos modificadores do ácido tartárico(+), uma vez que é suficientemente resistente em ácido para reagir satisfatoriamente com as mais velhas formulações de vidro. Entretanto, a maioria dos ionômeros de vidro ainda emprega os vidros de maior basicidade primeiro descritos por Wilson et al.

As propriedades dos vidros podem ser entendidas em termos do modelo da Rede Randômica de Zachariasen [5]. Neste modelo, o vidro consiste de montagens randômicas de tetraedros individuais $[\text{SiO}_4^{4-}]$ ligados nos vértices para formar cadeias. O vidro mais simples possível deste tipo consistiria apenas de tais tetraedros, e seria impermeável a ataque ácido, devido à sua eletroneutralidade. A inclusão de alumínio na estrutura altera o comportamento do vidro, porque ele normalmente fornece apenas 3 cargas positivas, ainda pode ser forçado a tomar a coordenação quádrupla do tipo $[\text{SiO}_4^{4-}]$, deixando uma carga líquida negativa na estrutura [6]. Isto é balanceado pela inclusão de íons positivamente carregados, que para estes vidros são geralmente Ca^{2+} e

Na⁺. Esta substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ no vidro acontecerá apenas até o limite da razão alumínio-silício igual a 1:1 uma vez que acima deste limite, alumínio não é mais forçado a adotar a estrutura tetraédrica das unidades [SiO₄⁴⁻].

Os átomos de oxigênio descritos até aqui são todos do tipo “ligante”, isto é, eles ligam tetraedros. A inclusão de espécies tais como CaO no vidro conduz ao desenvolvimento de oxigênio “não-ligante” do tipo -Si-O-Ca²⁺-O-Si-.

Por causar esta alteração à estrutura do vidro, o cálcio é referido como um modificador de rede. O alumínio pode também agir adotando coordenação sêxtupla, e forçando a criação de sítios da estrutura onde átomos de oxigênio adicionais necessitam estar presentes, modificando o vidro por um dos dois possíveis mecanismos.

Em adição a alumino-silicatos, duas séries de vidros alternativos têm sido preparados para uso em ionômeros de vidro, aluminoboratos e silicatos de zinco. Os aluminoboratos foram descritos numa série de artigos por Combe et al. [7-9], e verificou-se que seus comportamentos são similares àqueles dos vidros de alumino-silicatos. Por exemplo, verificou-se que a sua reatividade varia com o teor de alumina, e cimentos formulados a partir deles com 5% de ácido tartárico-(+) apresentaram propriedades melhoradas, com uma cura mais acentuada, e maior resistência à compressão e à tração. Eles, entretanto, sofreram de uma substancialmente inferior estabilidade hidrolítica, quando comparados com cimentos feitos a partir de alumino-silicatos [8].

Os vidros de silicato de zinco que têm sido descritos são de duas séries: CaO-ZnO-SiO₂ e Al₂O₃-ZnO-SiO₂ [9]. Em ambas as séries, os vidros continham altos níveis de óxido de zinco e sílica, e apenas quantidades menores do terceiro óxido. Resultados selecionados a partir deste estudo estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades de vidros de silicato de zinco selecionados e seus cimentos com ácido poliacrílico (Fonte: Darling & Hill [9]).

| | | | |
|--|------|------|------|
| SiO ₂ | 0,42 | 0,42 | 0,46 |
| ZnO | 0,53 | 0,53 | 0,44 |
| Al ₂ O ₃ | - | 0,05 | 0,10 |
| CaO | 0,05 | - | - |
| Tempo de trabalho (min) | 1,1 | 1,3 | 1,8 |
| Resistência à Compressão (MPa) (na razão 3:1 p:1) | 54,8 | 93,8 | 31,3 |

Com estes vidros, a capacidade formadora do cimento não depende da razão de alumínio para silício, mas em lugar disto foi determinada grandemente pela conectividade do vidro. Um achado importante foi que o vidro que deu a melhor resistência à compressão (93 MPa) tinha uma razão Al:Si de 1:9, que tinha sido anteriormente pensado como demasiadamente baixa para um cimento de ionômero de vidro. Vale a pena notar, entretanto, que o cimento era ainda inaceitavelmente fraco para uso em odontologia clínica, como especificado pela norma ISO 9917 atual para cimentos restauradores dentais. Assim, estes vidros de silicato de zinco não provaram ser substitutos bem sucedidos para os alumino-silicatos em ionômeros de vidro práticos.

Aditivos

O principal aditivo que encontra uso em cimentos ionoméricos de vidro é o ácido tartárico(+), adicionado num nível de 5 ou 10% a fim de melhorar as propriedades de manuseio, o que o faz estendendo o tempo de trabalho e intensificando o estágio final de cura [9]. A resistência à compressão é, também, melhorada, como mostrado na Tabela 2, embora possa não ser estatisticamente significativa. Verificou-se que o ácido cítrico tem efeitos semelhantes, embora nunca tenha sido usado em cimentos clinicamente bem sucedidos, possivelmente devido ao leve aumento de solubilidade em água dos cimentos resultantes.

Tabela 2 – Efeito de ácidos quelantes sobre cimentos ionoméricos de vidro (Fonte: Crisp et al. [9]).

| Aditivo | Nível (%) | Tempo de trabalho (min.) | Tempo de cura (min.) | Resistência à compressão (em 24 h) (MPa) |
|---------------------|-----------|--------------------------|----------------------|--|
| Nenhum | - | 2,5 | 6,0 | 165 |
| Ácido tartárico-(+) | 5 | 2,0 | 4,0 | 181 |
| Ácido cítrico | 5 | 2,0 | 3,75 | 192 |

O modo de ação do ácido tartárico-(+) não é inteiramente entendido, entretanto o efeito é influenciado pela estereoquímica, uma vez que nem o ácido tartárico(-), nem o ácido tartárico(±), influenciaram os processos de cura da mesma maneira que o isômero (+). Estudos usando espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e no Infravermelho com Transformada de Fourier mostraram que o ácido tartárico-(+) forma carboxilatos de metal antes do ácido poliacrílico. Isto foi interpretado como implicando que o ácido tartárico-(+) reage preferencialmente com o vidro, um resultado presumivelmente de sua maior acidez do que aquela do polímero. Sabe-se que compostos quelatos de tartarato de cálcio e de alumínio são estáveis num pH bastante baixo, isto é, 3 a 4 [10], portanto ele seria capaz de existir sob as condições de um cimento em cura. Mais tarde, picos no espectro infravermelho devido ao tartarato de cálcio desaparecem, presumivelmente mascarados por aqueles picos mais largos de poliacrilato de metal que se desenvolvem mais lentamente. Verificou-se que o tempo de formação dos poliacrilatos de metal varia quando o ácido tartárico-(+) estiver presente: os sais de cálcio se formam mais lentamente, mas os sais de alumínio se formam mais rapidamente [11].

Embora não sendo estritamente um aditivo, o fluoreto, na reação de cura, parece melhorar a resistência à compressão dos cimentos resultantes, pois cimentos contendo fluoretos são capazes de alcançar resistências à compressão acima de 200 MPa após 24 h, enquanto que cimentos isentos de fluoreto raramente alcançam resistência à compressão maior do que 100 MPa [12]. Uma sugestão inicial [12] foi de que o fluoreto se ligou fortemente ao alumínio a fim de formar complexos do tipo AlF_2^- , espécies que são bem estabilizadas em outros sistemas químicos [13,14]. Entretanto, não existe

nenhuma evidência direta para a ocorrência do fato. Além disso, existem outras possibilidades, como por exemplo, a formação de estruturas nas quais íons fluoreto estão fortemente ligados a grupos de ácidos carboxílicos do polímero. Sabe-se que existem ligações de hidrogênio entre íons fluoreto e ácidos carboxílicos [15], e que são fortes; de fato, verificou-se há vários anos atrás que a mais forte de todas as ligações de hidrogênio é uma formada numa solução de fluoreto de potássio em ácido fórmico [16]. Tais possibilidades que ainda não foram estudadas em qualquer detalhe para ionômeros de vidro, podem ter efeitos importantes sobre a reatividade e a taxa de criação da estrutura final.

2.1.2.Reação de cura

Nos primórdios do desenvolvimento de vidros de ionômeros, percebeu-se que um número de fatores influencia a resistência à compressão e as propriedades de manuseio dos cimentos. Estes incluíram a massa molecular do polímero [17], a concentração da solução ácida [18], razão pó:líquido [19] e a presença de agentes quelantes [20], dos quais ácido tartárico-(+) é o único que encontrou alguma importância nos cimentos comerciais. Foi estabelecido que os cimentos continuaram a passar por reações à medida que eles envelheciam, processo acompanhado por aumento da resistência à compressão, aumento da translucência e aumento na razão de água combinada e não combinada. Esta última propriedade foi demonstrada pela exposição de amostras de cimento a condições dessecantes, quer em temperaturas elevadas (105°C) ou num dessecador sob a ação de um poderoso dessecante, tal como ácido sulfúrico concentrado. A quantidade de perda de água seguindo um tal tratamento se torna menor na medida em que o cimento envelhece, entretanto, houve sempre alguma água retida pelo cimento. Este último foi referido como água combinada, enquanto que aquela que pôde ser removida foi descrita como “não combinada”. A proporção de água não combinada foi baixando à medida que os cimentos envelheceram.

Os detalhes da química de cura de vidros de ionômeros foram estudados com uma variedade de técnicas, incluindo espectroscopia infravermelha [21], espectroscopia infravermelha transformada de Fourier [22], espectroscopia RNM com C¹³ [23], microanálise eletrônica [23, 24] e mudança de pH [25-27]. Todas estas técnicas demonstram que a cura destes cimentos envolve neutralização do poliácido pelo vidro

básico, com a formação das unidades de poliacrilato de metal. Embora a neutralização quase nunca se complete, como mostrado tanto pela espectroscopia no infravermelho [21, 22], como por estudos de pH [25-27], esta reação essencial de cura conduziu à classificação destes materiais como cimentos ácido-base [28, 29].

Quando os componentes são misturados, os prótons acídicos rapidamente atacam as partículas do vidro não uniformemente, pelo menos não para aqueles vidros que passaram por separação de fase numa certa extensão durante o resfriamento. Em vez disto, o ataque parece ocorrer preferencialmente nos sítios de cálcio [23]. Isto pode ser prontamente explicado quando se considerar que o cálcio está presente no vidro para neutralizar aquelas partes da estrutura na qual alumínio substituiu o silício com uma rede de tetraedros MO_4 . O alumínio, sendo formalmente Al^{3+} , comparado com Si^{4+} , requer cátions adicionais para promover eletroneutralidade local. A alumina é também mais básica do que a sílica, portanto estas partes do vidro não são apenas ricas em cálcio, mas também são mais básicas.

O que acontece após o ataque ácido tem sido o assunto de considerável volume de pesquisa. Inicialmente, parece que o cálcio é preferencialmente liberado, e que após algum tempo, o alumínio segue para dentro da fase matriz. Esta seqüência foi suposta seguindo estudos espectroscópicos no infravermelho [21], uma vez que foi a ordem na qual bandas devidas aos respectivos carboxilatos de metal foram observados no espectro. Esta aparência seqüencial de carboxilato de cálcio e depois do alumínio foi confirmada usando espectroscopia transformada de Fourier no infravermelho [22], (Tabela 3) uma técnica que emprega tempos de varredura muito mais rápidos do que a espectroscopia no infravermelho convencional, e, portanto proporciona indicação mais confiável de quando uma particular espécie encontra-se presente em primeiro lugar.

A despeito destes resultados, houve dúvida sobre a seqüência de liberação de íons. Cook reportou um estudo [21] no qual ele examinou a composição de cimentos recém preparados pela dissolução dos mesmos numa solução de hidróxido de potássio a 3%. As espectroscopias de absorção atômicas das soluções resultantes mostraram que alumínio estava presente na matriz logo no começo do processo de cura. Cook concluiu a partir destes resultados que o alumínio bem como o cálcio foi envolvido na reação inicial de cura.

Tabela 3 – Tempo do primeiro aparecimento de bandas espectroscópicas no infravermelho de poliacrilato de metal num cimento experimental de ionômero de vidro (fonte: Nicholson et al.[22]).

| Poliacrilato de metal | Tempo do primeiro aparecimento (s) |
|-----------------------|------------------------------------|
| Ca-PAA | 45 |
| Al-PAA | 540 |

A questão de liberação de íon a partir dos vidros foi considerada por Wasson & Nicholson, que examinaram o efeito da lavagem de vidros formadores de cimento com soluções diluídas de ácido acético [30]. Seguindo a lavagem com ácido, as soluções foram analisadas por espectroscopia de emissão ótica a plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Em ambos os vidros estudados, o alumínio foi detectável nas lavagens desde os primeiros instantes em que foi possível fazer medições. Dois vidros foram usados neste estudo, um dos quais (G338) tem sido largamente estudado e é a base de um grupo de cimentos ionoméricos de vidros comerciais. É um vidro de fases separadas, e os resultados para a liberação de íon a partir dele estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Liberação de íons a partir do vidro G338 em solução aquosa de ácido acético (fonte : Wasson & Nicholson [30]).

| Força Ácida (%) | Tempo (min) | Moles de Al ($\times 10^3$) | Moles de Ca ($\times 10^3$) | Moles de Si ($\times 10^3$) | Moles de Na ($\times 10^3$) | Razão molar Al:Si | Razão molar Al:Ca |
|-----------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| 2,5 | 60 | 4,04 | 1,95 | 2,75 | 3,07 | 1,47 | 2,07 |
| 10,0 | 60 | 10,44 | 3,72 | 6,61 | 6,82 | 1,58 | 2,81 |
| 5,0 | 2 | 3,52 | 1,62 | 2,16 | 2,37 | 1,62 | 2,17 |
| 5,0 | 5 | 4,11 | 1,85 | 2,76 | 3,04 | 1,49 | 2,22 |
| 5,0 | 10 | 4,12 | 1,81 | 2,86 | 3,06 | 1,44 | 2,28 |
| 5,0 | 60 | 6,35 | 2,68 | 4,25 | 4,46 | 1,49 | 2,37 |

As razões alumínio-cálcio nas lavagens foram consistentemente menores do que a razão no próprio vidro, uma indicação de que o ácido está atacando sítios ricos em cálcio, como anteriormente sugerido por Barry et al. [23]. Em adição às espécies catiônicas presentes no vidro, foram detectados sódio e silício, nas avaliações, desde os instantes iniciais. Houve, assim, evidência de que a porção do vidro atacada não liberava cálcio por um mecanismo de troca iônica, mas sim como o resultado da dissolução integral daquela parte do vidro.

Os achados de Wasson & Nicholson [27] suportaram aqueles de Waters et al.[31], e mostraram bastante claramente que o alumínio foi liberado na fase inicial da reação de cura. A fim de reconciliar isto com as observações feitas pela espectroscopia no infravermelho de que carboxilatos de alumínio são de lenta formação, Wasson & Nicholson postularam que o alumínio foi liberado na forma em que não era disponível para reação. Íons Al^{3+} livres são improváveis de existir nestas condições, sendo pequenos e muito polarizantes, e de qualquer maneira o alumínio estava originalmente presente no vidro como óxido. Wasson & Nicholson assinalaram o conhecimento de que espécies condensadas tais como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ocorrem em solução aquosa [31], estruturas deste tipo geralmente poderiam ser formadas rapidamente por ataque de ácidos sobre vidros de alumino-silicatos. Se tais espécies fossem formadas nos cimentos em cura, esperar-se-ia que a extração de íons de alumínio seria lenta. Assim, a liberação de alumínio logo no início a partir do vidro não coincidiria com a disponibilidade inicial de íons de alumínio para se ligar a sítios de carboxilato.

A sugestão de que os elementos sódio e silício poderiam ser envolvidos numa certa maneira na reação formadora da matriz recebeu suporte adicional num estudo microestrutural de Hatton & Brook [24]. Eles estudaram seções finas de cimentos curados do vidro G338 no microscópio eletrônico de transmissão, e encontraram pela análise de raios-X que o silício estava presente através de toda a matriz. Havia sido pensado anteriormente que ele estava confinado às partículas de vidro não reagidas e locais destituídos de íons ao redor de partículas individuais, mas Hatton & Brook mostraram estar nos interstícios também. Mostrou-se que esta parte da matriz consistia não de sais polimetacrilato de um único metal, mas também de metais remanescentes da rede do vidro. Mostrou-se também que o fósforo se encontrava distribuído através de toda a matriz [24].

A existência de silício e fósforo dentro da matriz conduziu à sugestão de que estes elementos formavam uma rede inorgânica deles mesmos, possivelmente

interpenetrantes com a rede de poliacrilato de metal. A fim de testar se isto poderia ser o caso, Wasson & Nicholson realizaram um outro estudo no qual eles prepararam cimentos a partir do vidro G338 com ácido acético [32]. Os cimentos não eram inicialmente estáveis em água, mas se tornaram após 6 horas. Espectroscopia no infravermelho mostrou que tinha havido uma rápida neutralização para formar acetato de cálcio e alumínio, mas que não resultou em estabilidade na água. Além disso, sabe-se que acetatos de cálcio e alumínio simples são solúveis em água, portanto o componente orgânico provavelmente não teria qualquer papel estabilizador do cimento, sugerindo que era, de fato, a espécie inorgânica que estava agindo na formação da matriz. O envelhecimento de tais cimentos ao longo do período de 6 meses, mostrou que eles têm sua resistência à compressão aumentada (Tabela 5) [33], como cimentos convencionais preparados a partir deste vidro com ácido poliacrílico aquoso já haviam revelado este comportamento anteriormente [34]. Wasson & Nicholson tomou isto como uma indicação de que esta rede inorgânica provavelmente tem o papel principal no aumento da resistência à compressão com o tempo em cimentos de ionômero de vidro apropriadamente formulados.

Tabela 5 – Resistências à compressão médias de cimentos feitos com vidro G338 e ácido acético aquoso 40% (desvios padrões entre parêntesis) (Wasson & Nicholson [33]).

| Tempo de estocagem (dias) | Resistência à compressão (MPa) |
|---------------------------|--------------------------------|
| 1 | 4,8 (2,4) |
| 7 | 29,3 (8,2) |
| 30 | 45,9 (17,2) |
| 90 | 109,1 (22,5) |
| 180 | 120,1 (27,3) |

A determinação de qual das possíveis estruturas, silicato ou fosfato, é o real formador da matriz tem sido recentemente considerado por Wilson [35]. Ele usou uma técnica simples para conformar amostras de matriz, em que pequenas quantidades de vidro de íon lixiviável foram agitadas em água, e a seguir em solução aquosa de 40% de ácido acético, seguido de repouso durante vários dias. Dois vidros foram usados, um contendo fosfato, o outro isento de fosfato. Ambos deram origem a sólidos friáveis na

região acima do pó de vidro. ICP-OES revelou que o vidro isento de fosfato deu um sólido contendo alumínio e silício, presumivelmente uma estrutura alumino-silicato, enquanto que o vidro contendo fosfato deu um produto que também continha fósforo, presumivelmente um silicato/fosfato misto. Assim, parece que um silicato puro ou um silicato/fosfato misto pode formar o componente inorgânico da matriz de um ionômero de vidro [35].

A existência desta estrutura inorgânica é importante, uma vez que ela explica porque um vidro é necessário nestes cimentos, e não simplesmente uma mistura de compostos de cálcio e alumínio. O vidro não é meramente uma matriz para os íons formarem ligações cruzadas, mas sim um importante reagente na formação do cimento. A presença da estrutura inorgânica também explica a observação de que os cimentos ionoméricos de vidro têm resistência superior à hidrólise do que os cimentos de policarboxilato de zinco, a despeito de serem derivados dos íons cálcio e alumínio, cujas associações com ácidos orgânicos são conhecidas como sendo fracas e instáveis.

O papel da rede do silicato/fosfato hidratado agora parece claro. Ele contribui para a insolubilidade destes cimentos, e também responde pelo gradual aumento na resistência à compressão com o tempo, uma mudança na resistência à compressão que não tem nenhum paralelo em cimento de policarboxilato de zinco, a despeito da sua similar composição com os ionômeros de vidro [36]. Entretanto, cimentos de ácido acético-vidro eram muito fracos após 24 horas, e, de fato, durante um considerável tempo além deste tempo. Isto contrasta com os ionômeros de vidro, onde a resistência à compressão após 24 horas pode ser maior do que 200 MPa [37]. Assim o endurecimento inicial é certamente devido à imediata reação de neutralização, presumivelmente o resultado da formação da matriz de poliacrilato rígida, cruzadamente ligada ionicamente, identificada nos estudos iniciais.

Em solução diluída, neutralização de polieletrólitos, tais como ácido poliacrílico, é conhecida conduzir à extensão da cadeia [38], à medida que o polímero passa por uma mudança a partir de bobina randômica para uma estrutura tipo haste, a última tendo um maior volume excluído e uma maior rigidez de cadeia do que a conformação em bobina randômica [39]. Isto geralmente acontece num grau de neutralização bem definido, mas pode ser suprimido pela adição de um eletrólito de baixa massa molecular, tal como cloreto de sódio, à solução. Em soluções altamente concentradas usadas na formação de cimento, existe também evidência para este tipo e expansão da bobina. Wasson [40] estudou o efeito de progressiva neutralização de soluções aquosas 40% de ácido

poliacrílico usando hidróxido de sódio tanto sobre a densidade quanto sobre a viscosidade da solução, a última sendo determinada com o viscosímetro de bola em queda (Tabela 6). O uso de hidróxido de sódio como base evitou quaisquer complicações de ligação cruzada iônica e insolubilização do polímero. Os resultados foram chocantes em termos do aumento de densidade e o enorme aumento de viscosidade em altos graus de neutralização. Apesar de não conclusivos, estes resultados estão consistentes com a noção de que mesmo em altas concentrações de cimentos, a neutralização conduz à expansão da bobina e enrijecimento da cadeia no polímero, e que pelo menos algumas das mudanças que ocorrem na cura de cimentos ionoméricos de vidro são devidas a estas alterações na conformação do polímero.

Tabela 6 – Efeito da neutralização sobre a densidade e viscosidade de soluções de ácido poliacrílico 40% (Fonte: Wasson [40]).

| Neutralização (%) | pH | Densidade (g.cm ⁻³) | Viscosidade (cP) |
|-------------------|------|---------------------------------|------------------|
| 0 | 1,38 | 1,15 | 100 |
| 10 | 3,16 | 1,17 | 410 |
| 25 | 3,83 | 1,19 | 910 |
| 40 | 4,33 | 1,24 | 2210 |
| 55 | 4,71 | 1,27 | 4330 |
| 70 | 5,30 | 1,33 | 5330 |
| 85 | 5,84 | 1,35 | 13100 |
| 100 | 7,83 | 1,36 | 51550 |

Ionômeros de vidro comercialmente bem sucedidos têm sido também preparados a partir de co-polímeros ácido acrílico/ácido maleico. Suas propriedades não são idênticas àquelas de cimentos feitos a partir de homopolímero de ácido acrílico e, em particular, eles não ficam progressivamente mais fortes com o tempo. Verificou-se que tanto a resistência à compressão [41] quanto à resistência flexural [42] passam por um máximo, e declinam nos primeiros poucos meses da vida do cimento. Isto foi originalmente atribuído à instabilidade hidrolítica [41, 42], uma vez que todas as amostras foram estocadas em água durante o processo de envelhecimento. Entretanto, mais recentemente, foram observadas mudanças similares na resistência à compressão sob condições anidras, isto é, seguindo estocagem em ar seco ou em óleo vegetal,

conduzindo à conclusão de que o efeito não pode surgir da hidrólise [43]. Ao contrário, a reação lenta progressiva nestes cimentos parece conduzir à fraqueza, possivelmente porque a alta densidade de grupos funcionais nos segmentos do ácido maleico fornece uma densidade muito alta de ligações cruzadas dentro do cimento. Esta alta densidade de ligação cruzada correspondentemente aumenta a fragilidade, portanto, a uma sensibilidade aumentada à falhas superficiais e outras imperfeições nas amostras com aumentada idade.

2.1.3. Modificações no cimento de ionômero de vidro

Desde a introdução de cimentos ionoméricos de vidro à profissão odontológica por Wilson & McLean [44], há mais de 20 anos, ocorreram numerosas etapas em seu desenvolvimento. Logo cedo, um grande avanço relacionado às características de cura veio com a adição de ácido tartárico por Wilson et al. [4]. Melhorias adicionais foram encontradas pela inclusão de poliácidos mais reativos (por exemplo, copolímeros de ácidos acrílico e maleico), por meio de pré-tratamento das superfícies do vidro e com composições de vidro modificadas. A adição de elementos tais como lantânio ou estrôncio à formulação do vidro conduziu à criação de cimentos radiopacos. A sinterização do vidro junto com metais (por exemplo, prata) resultou nos assim chamados “cermets”, onde a parte metálica pode absorver tensão mecânica até uma certa extensão e subseqüentemente reduz a fragilidade do sistema do cimento.

Aumentos da razão pó-líquido [45], da concentração de poliácido [46] ou da massa molecular do poliácido [47] são métodos clássicos para melhorar as propriedades físicas de “GICs”. Entretanto, a limitação é dada pela viscosidade e subseqüentemente pela característica de manuseio do cimento. Portanto, um apropriado balanço deve ser encontrado. Um aumento adicional nas propriedades mecânicas sem uma mudança acentuada na viscosidade inicial pode ser obtida pela adição do poliácido na forma seca ao pó de vidro. Estas modificações sobre o lado do ácido requerem mutuamente uma adaptação do vidro. A fim de manter uma rápida reação de cura, um tratamento especial e uma otimizada distribuição de tamanho de partícula do vidro são necessários [48].

2.2. Cimento de ionômero de vidro modificado com resina

A despeito de todas as melhorias, dois problemas com os “GICs” ainda remaneceram: sensibilidade à umidade e a falta de controle da cura. Para superar estes problemas, tentativas têm sido feitas para combinar a química do ionômero de vidro com a bem conhecida química de resinas para compósitos [49]. No final da década de 80 e início da década de 90 um par dos assim chamados “ionômeros de vidros de polimerização pela luz” foi lançado no mercado.

Do ponto de vista químico existem duas diferentes rotas em direção a estes materiais híbridos. A primeira segue o método de adaptação da matriz de resina à matriz de “GIC” de maneira que dois diferentes mecanismos de cura conduzem a uma rede interpenetrante [50]. O segundo mecanismo é a modificação parcial do poliácido pela anexação de grupos polimerizáveis (por exemplo, pela esterificação com 2-hidroxietil metacrilato [51] HEMA), enquanto que os grupos carboxílicos remanescentes deveriam permitir uma reação ácido-base com o vidro [48].

Ionômero de vidro modificado por resina é o nome dado àqueles materiais que consistem substancialmente de componentes de ionômero de vidro [52], isto é, ácido polimérico solúvel em água, vidro de íons lixiviáveis e água, junto com monômeros orgânicos polimerizáveis e seu sistema de iniciação associado. O primeiro destes materiais foi descrito numa aplicação em patente, desde então abandonado, e compreendeu misturas simples de ingredientes, incluindo 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), para agir como solvente para componentes orgânicos e aquosos [53]. Logo depois, Mitra [54] anunciou o desenvolvimento de um sistema formador de cimento baseado num copolímero enxertado (“grafted”) de ácido poliacrílico no qual uma porção menor de grupos funcionais de ácido carboxílico foi substituída com ramos cruzadamente ligados que terminavam em grupos vinílicos. Estes materiais, também, necessitaram HEMA para reter todos os componentes numa única fase.

Em termos da química de cura, vidros ionoméricos modificados por resina são complexos. Num estudo de cura, verificou-se que o HEMA reduz os tempos de trabalho e de cura de um ionômero de vidro, e que aumenta a resistência à compressão [54]. Os clínicos supõem que a profundidade de cura não é uma consideração importante com estes materiais, porque, a reação ácido-base pode ocorrer em qualquer profundidade.

O HEMA afeta a reação de cura do ionômero de vidro claramente por afetar a energia das reações iônicas, uma vez que íons estariam relutantes para formar-se em meio orgânico, com menor constante dielétrica [55]. Em adição, sabe-se que as

moléculas orgânicas influenciam a conformação da molécula de ácido poliacrílico [56]. Supõe-se que o metanol, que tem efeitos semelhantes na taxa de cura e na resistência à compressão dos ionômeros de vidro, reduz o raio de giração do ácido poliacrílico em solução. Em outras palavras, ele induz com que a molécula se enrole mais agrupada do que faria em água pura. A água pura em si não é um solvente particularmente bom para ácido poliacrílico [57], mas ela se torna consideravelmente pior na presença de moléculas orgânicas.

Na medida em que a cura se desenvolve em ionômeros de vidro modificados por resina, a tendência dos componentes para a separação de fases se torna mais forte. O desenvolvimento de uma solução crescentemente iônica leva consigo a concomitante redução na miscibilidade em água de moléculas orgânicas mesmo levemente polares. Assim, à medida que a reação se processa, a tendência dos íons pararem de agregar formando fases que se separam a partir daquelas fases do domínio orgânico deve evoluir na mesma proporção. Até hoje, tem havido poucas evidências de separação de fase nestes materiais [58], e as suas conseqüências não são claras.

2.3. Expansão higroscópica em presença de água

Tem-se verificado que os ionômeros de vidros modificados com resina, qualquer que seja o detalhe de sua composição, se aderem ao esmalte e à dentina [59], e também liberam quantidades clinicamente úteis de fluoreto [60, 61]. Adversamente, tem-se verificado que eles se incham em meio aquoso [62]. Este inchamento parece ser movido pelo potencial químico do sistema solvente, portanto é maior em água pura do que em, por exemplo, uma solução contendo 0,9% de cloreto de sódio [63].

2.4. Liberação de fluoretos

Uma das principais reivindicações de produtos de todos os grupos é a capacidade de liberar fluoretos, embora os fabricantes raramente enfatizem os efeitos terapêuticos de uma tal característica. Fazer isso provavelmente resultaria na reclassificação de materiais como medicamento requerendo um licenciamento de produto muito mais rigoroso, e caro. Existe alguma evidência de que o mecanismo de liberação de fluoreto

varia, sendo principalmente devida à troca iônica em alguns produtos com um grau de “erosão” ou dissolução ocorrendo em outros produtos. A última é caracterizada pela lixiviação de outros íons, em particular cálcio, junto com fluoreto e uma gradual desintegração do material. Quando a troca iônica predomina, a liberação de fluoretos causa pouca, se alguma, deterioração nas propriedades do cimento [64]. Tem sido reportado [65] que taxas de liberação de fluoretos podem ser aumentadas pela redução do tempo de cura para materiais ativados pela luz, embora haja dúvidas de que isto tenha qualquer significância prática quanto às propriedades físicas dos materiais.

Tabela 7 – Liberação diária de fluoreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) [66]

| Material | Semana 1 | | Semana 22 | |
|------------|----------|---------------|-----------|---------------|
| | média | Desvio padrão | média | Desvio padrão |
| Fuji II LC | 25,9 | 9,4 | 9,3 | 2,4 |
| Vitremer | 21,2 | 7,1 | 8,8 | 2,8 |
| Dyract | 7,8 | 1,8 | 7,8 | 1,2 |
| Compoglass | 12,9 | 6,5 | 6,7 | 1,2 |

Não existe nenhuma evidência convincente dos níveis de fluoreto requeridos para produzir um efeito terapêutico. Tem sido mostrado que um material modificado por resina teve efeito inibidor a cáries equivalente àquele para um ionômero de vidro convencional quando testado “in vitro” [66].

2.5. Comportamento mecânico dos cimentos ionoméricos

Todos os cimentos ionoméricos reforçados com resinas são reportados como tendo resistências de flexão/tração e tenacidade à fratura significativamente maior do que os ionômeros de vidro convencionais [67,68]. A rigidez dos ionômeros de vidro modificados com resina tende a ser menor do que aquela dos compósitos como demonstrado pelos baixos valores de módulo elástico [69]. Existem resultados contraditórios sobre os efeitos de estocagem em água [70, 71, 72, 73]. A visão predominante é que a estocagem em água causa um pequeno decréscimo na resistência

mecânica, isto é surpreendente em vista dos grandes valores de absorção de água exibidos por alguns materiais.

Tabela 8 – Resistência à flexão na idade de 24 horas.

| Material | N | Resistência MPa | Módulo de Weibull |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Vitrebond | 80 ^a | 28,5 | 4,0 |
| Fuji Liner LC | 80 ^a | 24,5 | 2,6 |
| Fuji II LC | 80 ^a | 49,6 | 2,5 |
| Fuji II LC | 15 ^b | 24,7 | 6,6 |
| Photac-bond | 80 ^a | 17,8 | 2,8 |
| Variglass-Rest | 80 ^a | 34,5 | 3,8 |
| Vitremer | 15 ^b | 68,1 | 5,8 |
| Dyract | 15 ^b | 116,3 | 8,8 |
| Compoglass | 15 ^b | 108,8 | 10,3 |

^a Resultados de centros de teste múltiplos (de acordo com a ISO 4049).

^b Resultados de um único centro de teste (de acordo com a ISO 4049).

Valor mínimo aceitável para materiais baseados em resina é 80 MPa (ISO 4049).

O coeficiente linear de expansão térmica dos ionômeros de vidro convencionais é extremamente semelhante ao da estrutura dental, minimizando tensões decorrentes da mudança brusca de temperatura na cavidade oral. Entretanto os componentes resinosos adicionados ao material, embora tenham melhorado características mecânicas e químicas, alteraram o coeficiente do ionômero convencional para o lado dos compósitos. A avaliação das diferenças de coeficiente linear de expansão térmica entre os ionômeros convencionais e os reforçados com resina é um assunto pouco abordado na literatura, merecendo maior atenção, pois a ciclagem térmica a qual os cimentos ficam expostos na cavidade oral origina tensões indesejáveis, enfraquecendo, com o passar do tempo a força adesiva cimento/dente, cimento/metálico, e cimento/cerâmica.

2.6. Degradação por absorção de água

Os cimentos de ionômero de vidro foram introduzidos inicialmente na profissão odontológica em 1972 por Wilson & Kent [77]. Nos anos recentes, desenvolvimentos no campo dos cimentos ionoméricos de vidro conduziram à introdução de cimentos de ionômero de vidro modificado por resina polimerizada pela ação da luz. Estes cimentos foram desenvolvidos para superar os problemas das resistências mecânicas e sensibilidade à umidade nos tempos iniciais contados de serviço associados aos cimentos ionoméricos de vidro convencionais. A capacidade de controle na cura desses materiais juntamente com suas favoráveis propriedades adesivas e de liberação de fluoreto os levou ao seu uso disseminado como materiais de restauração, revestimento e colagem. Embora se pense que a ocorrência de reação fotoquímica conduza a uma redução da sensibilidade inicial à umidade, estudos sobre os efeitos de estocagem em água indicaram que as propriedades físicas dos cimentos mudam acentuadamente ao se expor à umidade [78]. Tais mudanças em propriedades podem ser trazidas pela absorção/adsorção de água ou reações químicas como uma consequência da absorção de água. Absorção de água de um material representa a quantidade absorvida na superfície e para dentro do corpo do material durante a fabricação ou durante o serviço da restauração [79]. A adsorção/absorção de água contribui também para a perda marginal de integridade, propriedades de superfície e de estética resultando na falha da restauração [80] e são assim clinicamente significativos.

3.DESENVOLVIMENTO TERMODINÂMICO

A literatura recente sobre a química dos cimentos de ionômero de vidro convencionais, nos oferece uma preciosa base química dos materiais e dos processos envolvidos na produção e utilização dos referidos cimentos, mas ainda assim a visão termodinâmica referente ao assunto encontra-se aquém do desejável (comparado aos padrões de utilização da termodinâmica na síntese e processamento de materiais cerâmicos e metálicos), o que se compreende pela escassez de dados termodinâmicos referentes a polímeros e vidros. Diante disto, foram estimadas as energias livres de formação tanto do vidro de flúor-silico-aluminato-fosfatado de cálcio, quanto de poliacrilato de cálcio. A partir disto, diagramas Eh-pH tanto do vidro quanto do poliacrilato de cálcio, foram construídos e analisados. As principais conclusões são:

I) O referido vidro é instável em soluções aquosas bem arejadas, onde tende a se decompor nas seguintes fases: fluoreto de cálcio, silicato de alumínio e fluorapatita de cálcio.

II) Há indícios de estabilidade do vidro em condições pouco ou desaerada.

III) Não há fase sólida estável de poliacrilato de cálcio em solução aquosa.

IV) Em decorrência de I e III acima, deduz-se que o cimento ionomérico de vidro é muito reativo com a água, sofrendo transformações profundas que podem resultar em sólido consistente caso quantidade relativa de água no meio for suficientemente baixa.

Maiores detalhes sobre o assunto podem ser encontrados nos anexos encontrados após o final desta tese.

O comportamento termodinâmico do vidro utilizado no pó do cimento ionomérico de vidro, pode nos auxiliar no entendimento das características físico-químicas apresentadas pelo material exposto a fluidos bucais. Estudos complementares devem ser realizados para maior compreensão e análise do material.

O estudo das características apresentadas pelo cimento de ionômero de vidro após sua manipulação e utilização em ambiente rico em saliva poderia ajudar a elucidar comportamentos clínicos, mecânicos e químicos, como a liberação de fluoretos, solubilidade do cimento e resistência à tração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Dois cimentos de ionômero de vidro modificados pela adição de polímeros resinosos, Fuji plus – GC e Vitremer (rely X luting cement) – 3M (Figura 4.1), foram estudados e avaliados comparativamente aos resultados apresentados pelo cimento ionomérico convencional Ketac Cem – ESPE, todos específicos para a cimentação de próteses dentárias.

a)



b)



c)



Figura 4.1 a) Cimento Ketack Cem b) Cimento Fuji Plus c) Cimento Vitremer.

4.2. Métodos

Avaliações dos pós referentes aos três cimentos estudados foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, além da avaliação microscópica ótica da estrutura interna de corpos obtidos de forma idêntica aos utilizados nos ensaios de compressão.

Testes de compressão e espessura de película determinados pela ISO 9917, para avaliação de cimentos odontológicos a base de água, foram escolhidos para comparação dos materiais estudados.

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura dos pós

A avaliação da estrutura do pó dos cimentos estudados teve como objetivo determinar aproximadamente o tamanho médio das maiores partículas inorgânicas presentes, estabelecendo parâmetros para a avaliação da espessura de película originada pelos cimentos na interface dente/restauração.

4.2.2. Microscopia óptica dos cimentos curados

Três matrizes em resina acrílica (Figura 4.2), uma para cada um dos três cimentos estudados foram confeccionadas de forma a apresentarem internamente as mesmas dimensões dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de compressão (4mm de diâmetro por 6mm de comprimento). O método de preenchimento das referidas matrizes foi idêntico ao utilizado no preenchimento das matrizes de silicone, usadas para confecção dos corpos-de-prova para os ensaios de compressão. Análises de micrografia ótica

foram realizadas em quatro seções de cada amostra, possibilitando assim, uma avaliação da reprodutibilidade dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de compressão, no que diz respeito à homogeneidade (possível presença de bolhas), assim como uma averiguação da estrutura dos cimentos. As seções de corte foram submetidas, anteriormente à análise, ao desgaste com lixas nas granulações 1.000, 800, e 600, refrigeradas com água, e polimento final com alumina.



Figura 4.2 Matrizes acrílicas preenchidas respectivamente com os cimentos Ketack Cem, Fuji Plus e Vitremer, curados; lixadas e polidas para análise micrográfica ótica.

4.2.3. Ensaio de espessura de película

Os ensaios para a avaliação da espessura da película apresentada pelos cimentos estudados baseou-se na determinação proposta pela ISO 9917 para cimentos a base de água.

Doze ensaios foram realizados para cada tipo de cimento estudado, tendo sido os cimentos manipulados e proporcionados rigorosamente segundo as orientações dos fabricantes, e pesados de maneira que em todos os testes o peso de cimento utilizado fosse de aproximadamente um grama.

Pares de placas de vidro com dimensões de 200mm x 200mm, e espessura de 5mm (Figura 4.3), foram separadas, unidas com fita adesiva externamente e tiveram a

espessura de suas medidas em conjunto avaliadas pôr um micrômetro Mitutoyo - Digimatic Micrometer (Figura 4.4) com acuidade de 1micrômetro. As medidas iniciais foram anotadas nas fitas adesivas em cada uma das quatro arestas das placas, e a posição das placas cuidadosamente marcadas com pilot de retroprojeter de forma que após a colocação do cimento entre elas, a posição entre placas fosse mantida, coincidindo lados, arestas e posicionamento.

Posteriormente à pesagem e manipulação a uma temperatura aproximada de 23 graus Celsius, o cimento foi colocado sobre uma das placas do par, e pressionado pela outra através de um sistema onde uma força de aproximadamente 152 N foi aplicada verticalmente sobre a placa superior (Figura 4.5). Decorridos dez minutos da aplicação da força sobre o cimento, a carga foi removida e a espessura das arestas foi medida novamente, com o mesmo micrômetro utilizado, entretanto com a presença do cimento entre as placas. A média aritmética entre as arestas foi calculada para a determinação da espessura inicial (sem cimento) e final (com cimento) das placas, e a espessura da película foi obtida pela diferença entre as médias calculadas.

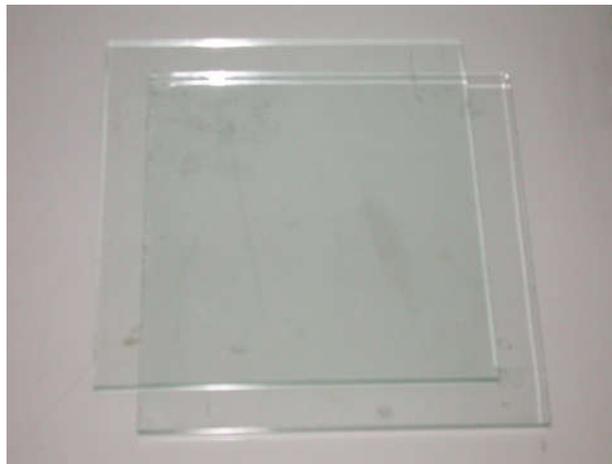


Figura 4.3 Placas de vidro (par) quadradas com 200 mm de lado e 5mm de espessura.



Figura 4.4 Micrômetro Mitutoyo (Digimatic Micrometer) - acuidade de 1 micrômetro.



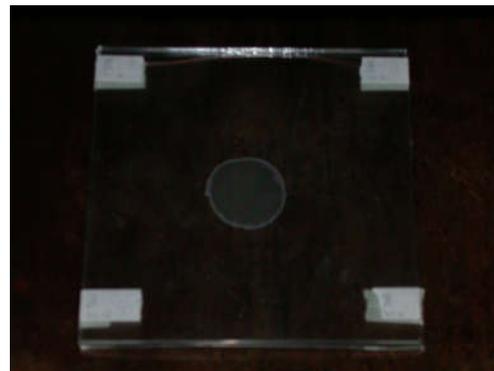
a)



b)



c)



d)

Figura 4.5

- a) Sistema de paralelismo (placa branca = 230 g)
- b) Peso de aço (15,280 kg)
- c) Sistema + Peso + Placas
- d) Placas de vidro (par) com cimento

4.2.4. Ensaio de resistência à compressão

Testes com a finalidade de avaliar a capacidade de resistência à compressão de quinze corpos-de-prova de cada cimento estudado foram feitos no laboratório do IMA-UFRJ, na máquina de ensaios Instron 4204, seguindo as normas ISO 9917 como descritas.

Cinco matrizes em silicone de adição (Honigum-3M/ESPE - Figura 4.6) foram confeccionadas, através da duplicação de um cilindro plástico com medidas precisas de 6mm de altura por 4mm de diâmetro (Figura 4.7) com a finalidade da obtenção de corpos-de-prova cilíndricos nas mesmas dimensões, tendo-se o cuidado de utilizar o mesmo padrão plástico para a obtenção das cinco matrizes, evitando assim discrepâncias no padrão inicial.

As matrizes foram confeccionadas com um diâmetro aproximado de cinco centímetros, excedendo em mais de 10 vezes as dimensões dos corpos-de-prova, procurando assim evitar distorções do elastômero utilizado, durante a confecção dos corpos-de-prova.

O material elástico foi manipulado rigorosamente seguindo as instruções do fabricante, e introduzido em uma forma plástica pré-confeccionada, sobre uma placa de vidro. Anteriormente a catalisação do silicone o padrão plástico com as dimensões de 4mm de diâmetro e 6mm de altura foi introduzido no centro da forma e pressionado por uma segunda placa de vidro. As placas de vidro limitadas por padrões de 6mm de altura foram utilizadas para manter um paralelismo entre as superfícies superior e inferior das matrizes, objetivando posterior obtenção dos corpos-de-prova com superfícies paralelas entre si (Figura 4.8).

A polimerização dos elastômeros obedeceu 2 vezes o tempo estipulado pelo fabricante para a presa final do material, a uma temperatura de 25 graus Celsius, totalizando 20 minutos. Após a remoção de cada corpo-de-prova confeccionado, 20 minutos foram obedecidos de modo que o material polimérico voltasse as suas dimensões originais.

Os cimentos foram manipulados a uma temperatura aproximada de 23 graus Celsius, segundo o termostato do ar condicionado digital existente no laboratório onde as manipulações foram efetuadas, e à umidade relativa do ar em torno de 45 a 55 %,

seguindo rigorosamente as proporções e materiais de manipulação determinados pelo fabricante para a obtenção dos cimentos. Após a manipulação, o material foi introduzido nas matrizes existentes com o auxílio de uma seringa desenvolvida especificamente para trabalhos odontológicos, chamada Centrix (Figura 4.9), com a finalidade de evitar ao máximo bolhas de ar internas nos corpos-de-prova, provenientes de falhas no momento da inserção. Imediatamente após o preenchimento das matrizes, que se encontravam sob a superfície de uma placa de vidro, uma outra placa de vidro foi posicionada sobre as matrizes, limitada por batentes externos com altura exata de 6mm, procurando manter o paralelismo entre as placas, e desta forma originar corpos-de-prova com superfícies paralelas entre si. Decorridos 60 minutos após a manipulação dos cimentos, os corpos-de-prova foram removidos de suas matrizes, imersos em saliva, e mantidos durante 23 horas na temperatura de 37 graus Celsius em uma estufa, tendo-se o cuidado de identificar a matriz de origem de todos os padrões confeccionados (Figura 4.10).

Os ensaios de resistência a compressão foram realizados 24 horas após a mistura inicial, no laboratório do IMA-UFRJ, utilizando-se a máquina Instron 4204, com uma velocidade de 1,00 milímetros /minuto até a ruptura final das amostras (Figura 4.11).

a)



b)



c)

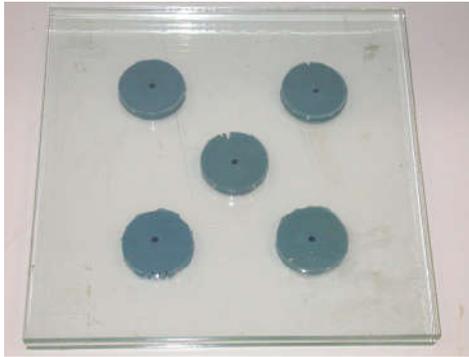


Figura 4.6 a) Silicone Honigum b) Matriz de silicone c) 5 matrizes entre placas.



Figura 4.7 Cilindro plástico com dimensões de 6mm de altura e 4mm de diâmetro.



Figura 4.8 Matriz de silicone + cilindro.



Figura 4.9 Seringa Centrix

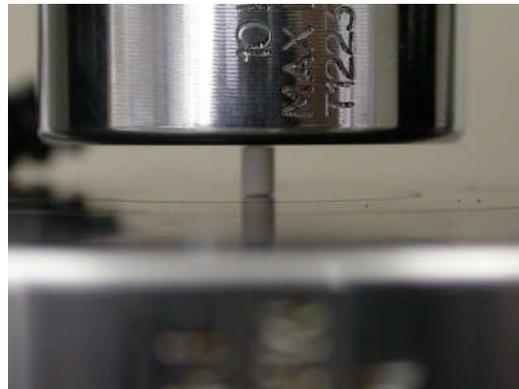


Figura 4. 10 Relação amostras X matriz.

a)



b)



c)

d)



Figura 4.11

- a) Máquina de ensaio Instron 4204
- b) Corpo-de-prova no início do ensaio
- c) Corpo-de-prova durante o ensaio
- d) Corpo-de-prova após o ensaio

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análise micrográfica eletrônica do pó dos cimentos

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as micrografias eletrônicas de varredura do pó dos cimentos de ionômero de vidro Ketac Cem – ESPE, Fuji Plus – GC e Vitremer luting – 3M, respectivamente.

a)

b)

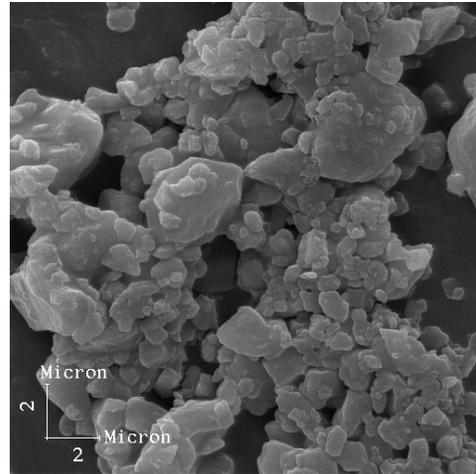
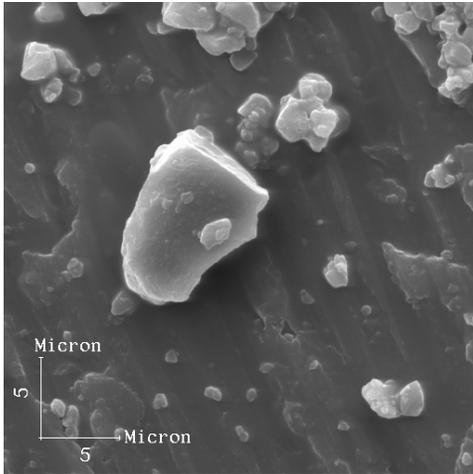
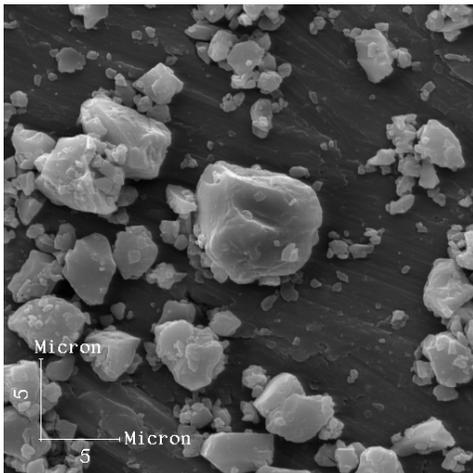


Figura 5.1 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Ketac Cem.

a) Aumento de 3.000 X b) Aumento de 5.000 X

a)



b)

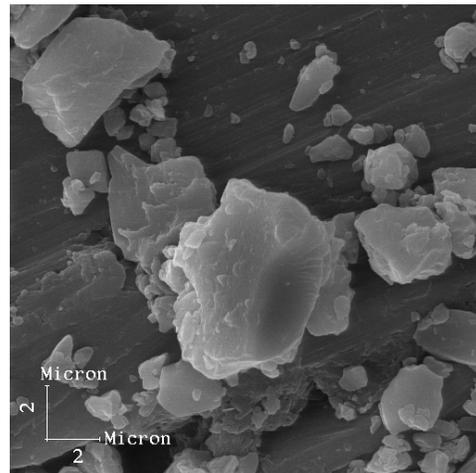


Figura 5.2 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Fuji Plus.

a) Aumento de 3.000 X b) Aumento de 5.000 X

a)

b)

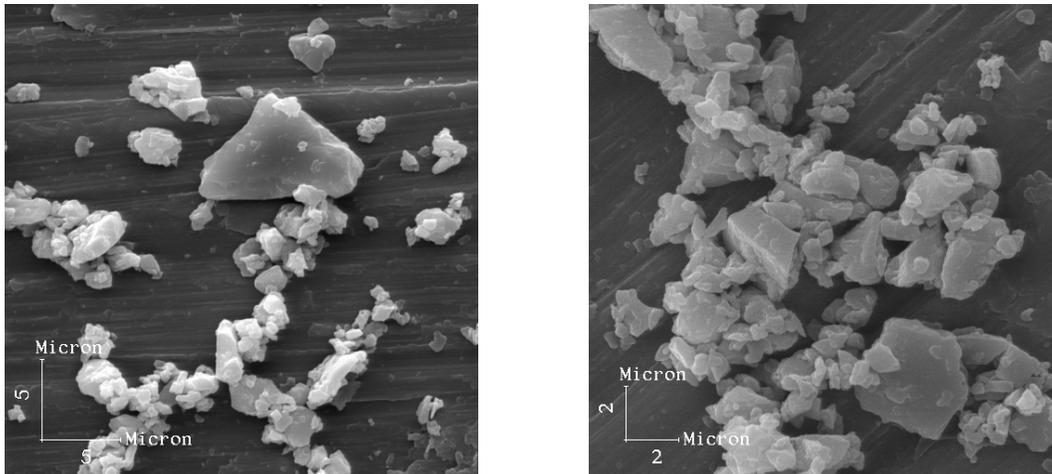


Figura 5.3 Micrografia eletrônica de varredura do pó do cimento Vitremer.

a) Aumento de 3.000 X b) Aumento de 5.000 X

A primeira constatação é de que os três cimentos apresentam grande dispersão, ou seja, partículas grandes de aproximadamente quinze micrometros, partículas intermediárias e partículas extremamente finas da ordem de um micrometro ou menos. Um leigo pensaria em julgar os cimentos como inapropriados devido à heterogeneidade granulométrica, supondo que um bom pó deveria apresentar uma disposição menos dispersa. Entretanto a variedade granulométrica possibilita um empilhamento de partículas com maior densidade na película do cimento, originando assim maior resistência coesiva. Assim sendo, os três cimentos estudados afiguram-se microestruturalmente como apropriados no quesito distribuição de tamanho de partículas.

Os requisitos de tamanho de partícula determinados pela American Dental Association [28] para o pó de vidro final são que elas deveriam ser menores do que 45 μm para um cimento de preenchimento e menores do que 15 μm para um cimento de fina granulação para cimentação. Neste ponto os cimentos cumprem fielmente a determinação. No entanto se as maiores partículas encontram-se aproximadamente com dimensões de quinze micrometros, a espessura da película dos cimentos será necessariamente maior que esta dimensão. Em caso de sobreposição de partículas no momento da cimentação a espessura torna-se cada vez maior, um efeito altamente indesejável, pois quanto maior a espessura da película deixada pelo cimento menor sua força coesiva e maior a área de cimento a ser solubilizada em meio bucal.

Secundariamente pode-se observar a presença de arestas pouco arredondadas, especialmente nas partículas de maior tamanho. O fato constatado poderia influenciar na resistência coesiva do material, tendo em vista a concentração de tensões nestas regiões, possibilitando o início de trincas, assim como a propagação delas. A falha coesiva do cimento neste ponto colocaria em risco a manutenção do trabalho protético, logo, uma mudança na forma de obtenção do pó, ou simplesmente um tratamento superficial das partículas inorgânicas dos cimentos de ionômero de vidro que possibilitasse o arredondamento das arestas em questão, seria de grande utilidade clínica. Entretanto, o ataque das partículas inorgânicas pelo poliácido, quando da manipulação na preparação do cimento, minimiza significativamente a presença de arestas como pode ser observado nas micrografias óticas com aumento de 1.000 X (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9).

5.2 Espessura de película

A tabela 5.1 apresenta os resultados do ensaio de espessura de película dos três cimentos ionoméricos estudados, assim como as médias dos resultados e os respectivos desvios padrões, onde se pode observar que aparentemente o cimento Fuji Plus apresenta maior espessura de película, seguido do Ketac Cem, cabendo ao Vitremer a menor espessura, isto é, o melhor comportamento.

Tabela 5.1 Ensaio de espessura de película em micrômetros

| Amostra | Ketac cem | Fuji plus | Vitremer |
|---------------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 23 | 25 | 20 |
| 2 | 24 | 24 | 22 |
| 3 | 24 | 25 | 22 |
| 4 | 24 | 25 | 22 |
| 5 | 23 | 24 | 21 |
| 6 | 22 | 23 | 21 |
| 7 | 24 | 25 | 22 |
| 8 | 23 | 24 | 21 |
| 9 | 23 | 26 | 22 |
| 10 | 24 | 25 | 22 |
| 11 | 24 | 24 | 20 |
| 12 | 23 | 26 | 21 |
| Média | 23,42 | 24,67 | 21,33 |
| Desvio Padrão | 0,6686 | 0,8876 | 0,7785 |

Estatisticamente a análise de mão única da variância (ANOVA) com o teste de múltipla faixa de Tukey, utilizada em trabalhos relatados na literatura, Williams JA, Billington RW [37]; Williams JA, Billington RW [41]; PearsonGJ, Atkinson AS [42]; Li JG et al. [67] e [68]; D. Xie et al. [81] foi utilizada para determinar a real significância dos resultados obtidos, com um nível de precisão de 95% (alfa = 0,05). Os resultados foram inseridos no programa Primer of biostatistics, que através da comparação entre as médias e os valores dos desvios padrões dos três cimentos concluiu (Tabela 5.2) que as diferenças apresentadas entre os cimentos são significativas tanto entre Ketac Cem e Fuji Plus, como entre Fuji Plus e Vitremer; e Ketac Cem e Vitremer, isto é, o cimento Vitremer é estatisticamente melhor que o cimento Ketac Cem, que por sua vez é melhor que o cimento Fuji Plus no que diz respeito à espessura de película deixada na interface dente restauração.

Tabela 5.2 Análise estatística da espessura de película (ANOVA - Tukey).

--- Análise da variância (ANOVA) ---

| Grupo | N | Média | DP | SEM |
|-------|----|-------|--------|--------|
| 1 | 12 | 23.42 | 0.6686 | 0.193 |
| 2 | 12 | 24.67 | 0.8876 | 0.2562 |
| 3 | 12 | 21.33 | 0.7785 | 0.2247 |

| Fonte de Variação | SS | DF | MS |
|-------------------|-------|----|--------|
| Entre grupos | 10.97 | 11 | |
| No grupo | 77.33 | 24 | |
| Tratamentos | 68.06 | 2 | 34.03 |
| Resíduo | 9.278 | 22 | 0.4217 |
| Total | 88.31 | 36 | |

$$F = \frac{MStrat}{MSres} = \frac{34.03}{0.4217} = 80.689 \quad P = 0.000$$

--- Comparação Múltipla - Tukey ---

| Comparação | diferença médias | SE | p | q | P<0.05 |
|------------|------------------|-------|--------|---|------------|
| 2 vs 3: | 24.67 - 21.33 = | 3.333 | 0.1875 | 3 | 17.781 Sim |
| 2 vs 1: | 24.67 - 23.42 = | 1.25 | 0.1875 | 3 | 6.668 Sim |
| 1 vs 3: | 23.42 - 21.33 = | 2.083 | 0.1875 | 3 | 11.113 Sim |

Grau de liberdade: 22

Outro ponto a ser discutido é o da correlação entre espessura de película e o tamanho máximo da partícula do pó, analisado pelas micrografias eletrônicas de varredura, e neste ponto os resultados mostram-se coerentes, pois as espessuras médias obtidas como resultados (25 micrômetros) são superiores aos 15 micrômetros apresentados como tamanho máximo de partículas dos pós originais, como demonstram as figuras 5.1, 5.2, e 5.3.

Outrossim, a espessura menor obtida com o cimento Vitremer estar coerente com o menor tamanho médio de suas partículas (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 – micrografias óticas com aumento de 1.000X), a possível explicação para o melhor desempenho do cimento Ketac Cem em relação ao Fuji Plus, que se equivalem quanto ao tamanho médio de suas partículas, deve advir do reforço da matriz polimérica com a resina, tornando mais difícil o escoamento do sistema partículas inorgânicas-polímero resinoso. Isto quer dizer que uma melhor espessura de película com o cimento Fuji Plus deve ser buscada com a diminuição do tamanho médio de suas partículas, conforme demonstrado com sucesso pelo cimento Vitremer, que associa menor tamanho médio de partículas ao cimento reforçado com resina.

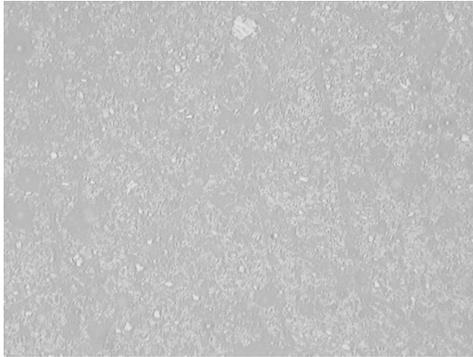
Um detalhe adicional, a ser investigado, é o fato de que clinicamente o tempo de presa do cimento Fuji Plus parece ser menor que o do Vitremer, circunstância observada similarmente nas experiências de laboratório. O fato em questão pode significar que no tempo de execução do teste (como feito na presente tese) o cimento Vitremer se encontrava em um estágio de cura incompleta, enquanto que o Fuji Plus completamente curado.

5.3 Análise micrográfica ótica dos cimentos curados

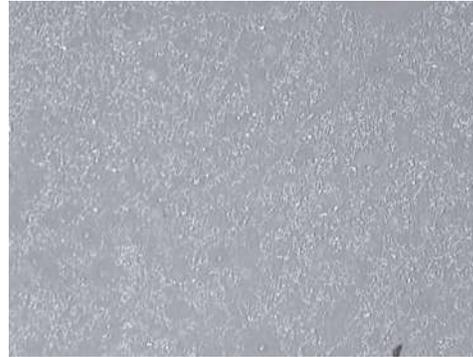
A figura 5.4 mostra a micrografia ótica de quatro seções de corte do cimento Ketac Cem curado com uma ampliação de 100X, onde a seção (a) corresponde ao topo da amostra, enquanto as seções (b), (c), e (d) são as de corte do segundo, terceiro e quarto planos, aproximadamente equidistantes entre si a partir do topo da amostra, para sua base. Pode-se observar uma equivalência micrográfica entre as quatro áreas avaliadas em termos de densidade e homogeneidade de distribuição das partículas ao longo das seções de corte, revelando simultaneamente a homogeneidade granulométrica

e estrutural do cimento, assim como uma apropriada e reprodutível técnica de preparação, inserção e cura do cimento.

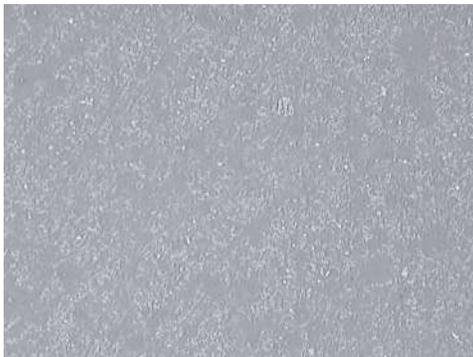
a)



b)



c)

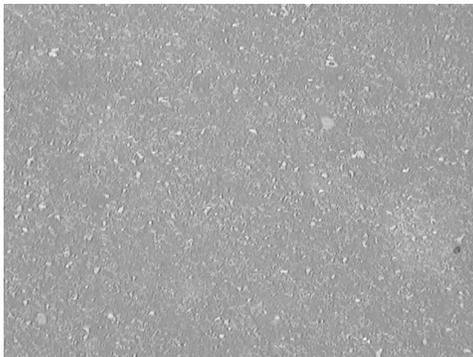


d)



Figura 5.4 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Ketac Cem com ampliação de 100X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4

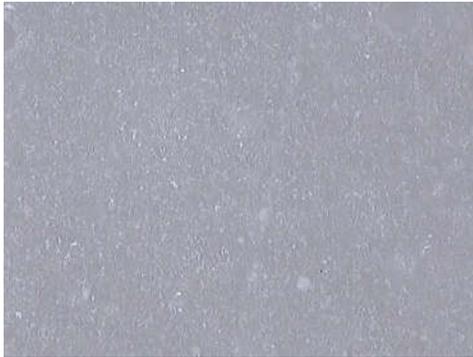
a)



b)



c)



d)



Figura 5.5 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Fuji Plus com ampliação de 100X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4

a)



b)



c)



d)



Figura 5.6 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Vitremer com ampliação de 100X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4

As figuras 5.5 e 5.6 mostram, também com 100X de aumento, que os cimentos Fuji Plus e Vitremer, curados, apresentaram a mesma homogeneidade e distribuição de partículas nas quatro seções de corte (a), (b), (c), e (d).

A comparação entre as figuras 5.4 e 5.5 não revela diferença notável de partículas entre os cimentos Ketac Cem e Fuji Plus, enquanto que a figura 5.6 induz à conclusão de que o cimento Vitremer possui uma densidade de partículas menor que os dois primeiros cimentos.

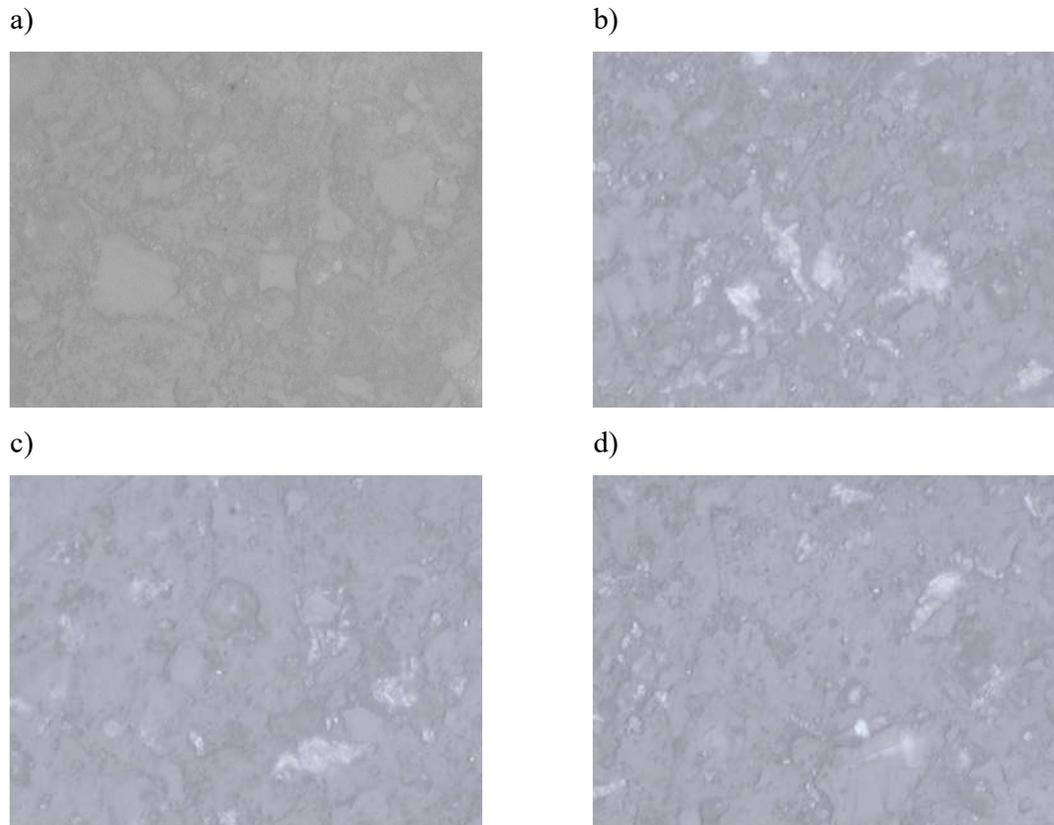
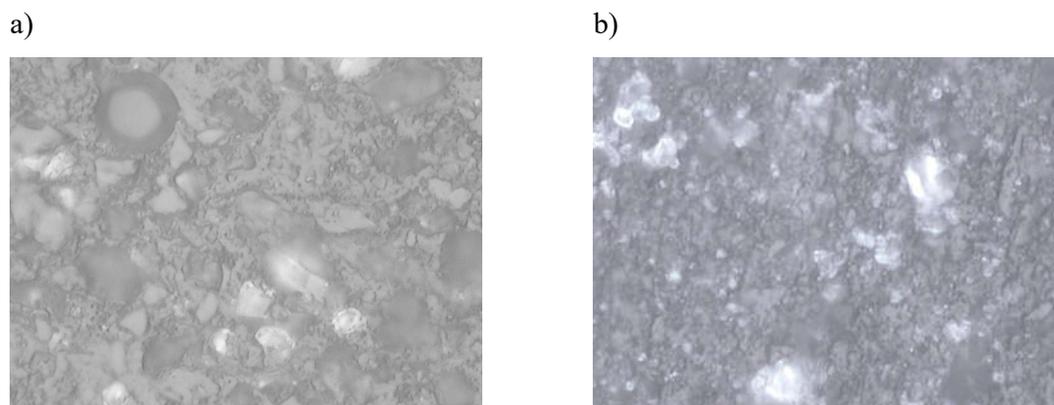
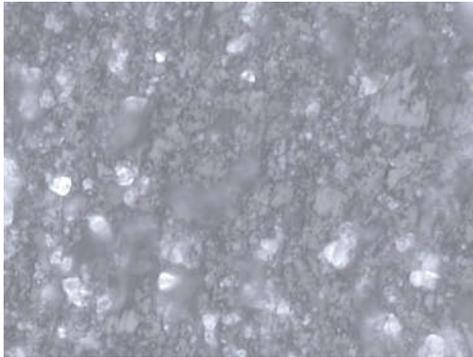


Figura 5.7 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Ketac Cem com ampliação de 1000X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4



c)



d)

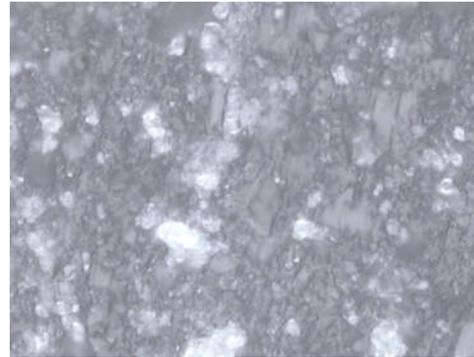
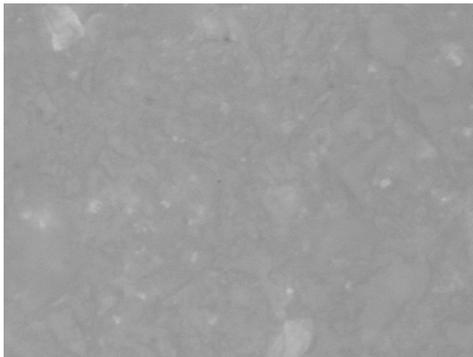


Figura 5.8 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Fuji Plus com ampliação de 1000X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4

a)



b)



c)



d)



Figura 5.9 Micrografia ótica de 4 seções de corte do cimento Vitremer com ampliação de 1000X a) corte 1 b) corte 2 c) corte 3 d) corte 4

Nas figuras 5.7, 5.8, e 5.9 pode-se observar a micrografia ótica dos quatro cortes de seções realizados nos cimentos Ketac Cem, Fuji Plus e Vitremer, respectivamente,

com aumentos de 1.000 X. A morfologia dos grãos residuais de vidro em suas formas seccionadas pelo plano de polimento (grãos claros), assim como grãos encobertos pelo polímero (grãos “cinza”) pode ser observada. Os grãos claros, como aparece, por exemplo, nas figuras 5.7b,c,d, 5.8 a,b,c,d 5.9 a,b,c,d, apresentam contornos arredondados e mal definidos por uma razão básica: exposição direta à água durante o lixamento e polimento, com o que se degradam, isto é, se decompõem liberando íons para a solução aquosa, deixando na superfície: sílica, alumina, ou alguma forma de silicato de alumínio menos solúvel. Esta reação com a água explica a baixa densidade superficial de partículas seccionadas do cimento no seu estado curado. Os grãos encobertos de polímero transparente revelam que as partículas originais do cimento sofreram o devido ataque pelo ácido poliacrílico durante sua preparação e cura, que as deixou arredondadas e porosas como pode ser visto nitidamente nas figuras 5.7 a, 5.8 a, 5.9 b.

As características apresentadas pelos cimentos Ketac Cem e Fuji Plus com aumentos de 1.000 X parecem confirmar a comparação realizada anteriormente entre as figuras 5.4 e 5.5 (aumentos de 100 X), mostrando estruturas bastante semelhantes no que diz respeito a granulometria e disposição de partículas, assim como a densidade das cargas inorgânicas presentes.

A figura 5.9 demonstra que as partículas inorgânicas do cimento Vitremer parecem estar presentes em quantidade menor do que aquelas apresentadas pelos outros dois cimentos, isto é, o cimento Vitremer parece possuir um maior volume relativo de matriz orgânica (resina + polímeros de poliácido), bem como menor tamanho médio de partículas inorgânicas residuais. Além disso, o componente resinoso do cimento Vitremer, parece ser translúcido ou opaco, diferentemente da matriz transparente encontrada nos cimentos Ketac Cem e Fuji Plus, encobrindo mais a visualização de seus grãos residuais, levando à aparência de interfaces granulares mal definidas na avaliação de suas micrografias óticas. Outrossim, grande parte das indefinições micrográficas observadas é decorrente do modo como o lixamento e polimento foram realizados nas amostras. Em primeiro lugar deve-se utilizar um lixamento não aquoso, isto é, um líquido lubrificante refrigerante no qual o vidro do cimento ionomérico seja praticamente insolúvel. Em segundo lugar o polimento deveria ser feito com pasta de diamante, que possui um gume cortante melhor que o da alumina, já que o material que está sendo polido é um vidro, quase tão frágil e duro quanto o próprio elemento desbastador. Esta maneira diferenciada de efetuar o lixamento e polimento, permitirá o

uso do recurso de ataque químico da superfície de polimento com reagente seletivo, ou pela própria água, a fim de estudar a alteração da morfologia do vidro sob ação do meio aquoso ou de agentes específicos.

5.4 Ensaio de compressão

As tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam os resultados dos ensaios de compressão dos cilindros dos cimentos curados, Ketac Cem, Fuji Plus e Vitremer respectivamente, fornecidos pelo programa do computador acoplado à máquina de ensaios Instron 4204 (série IX - sistema automatizado de testes de materiais), encontrada no laboratório do IMA-UFRJ, realizados na tarde de 12 de setembro de 2003.

A tabela 5.6 compara os resultados estatísticos de tensão máxima de compressão dos três cimentos através da análise de mão única da variância (ANOVA) com o teste de múltipla faixa de Tukey, usada em trabalhos relatados na literatura, Williams JA, Billington RW [37]; Williams JA, Billington RW [41]; Pearson GJ, Atkinson AS [42]; Li JG et al. [67] e [68]; D. Xie et al. [81], utilizada para determinar a real significância dos resultados obtidos, com um nível de precisão de 95% ($\alpha < 0,05$), através do programa Primer of biostatistics, onde se observa a existência de diferenças significativas dos mesmos entre si no que se refere a esta propriedade. O melhor resultado pertence ao Fuji Plus, enquanto que o Vitremer é o segundo cimento mais resistente, ficando o Ketac Cem na condição de cimento menos resistente. Este último fato mostra o quanto é importante o reforço da matriz polimérica com resina no que diz respeito à resistência compressiva dos cimentos, como demonstrado por C.A Mitchel, W.H.Douglas, Y.S.Cheng [82].

Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Ketac Cem

| Amostra | Carga Max. (KN) | Desl. no Max. (mm) | Tensão Máx. (MPa) | % Deform. na Max. (%) | Carga Escoam/o (KN) | Desl. no Escoam/o (mm) | Tensão Escoam/o (MPa) | % Deform. Escoam/o (MPa) | Módulo Young |
|-----------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------|
| 1 | 0,3595 | 0,1096 | 28,61 | 1,827 | 0,3550 | 0,1072 | 28,2500 | 1,787 | 2.344,00 |
| 2 | 0,4368 | 0,1070 | 34,76 | 1,783 | ----- | ----- | ----- | ----- | 3.158,00 |
| 3 | 0,3801 | 0,6218 | 30,25 | 10,360 | 0,0075 | 0,1580 | 0,5984 | 2,633 | 36,51 |
| 4 | 0,6196 | 0,1620 | 49,31 | 2,700 | 0,6105 | 0,1595 | 48,5800 | 2,658 | 3.066,00 |
| 5 | 0,3618 | 0,6939 | 28,79 | 11,570 | 0,0103 | 0,0633 | 0,8229 | 1,055 | 128,30 |
| 6 | 0,2772 | 0,6222 | 22,06 | 10,370 | 0,0066 | 0,3346 | 0,5236 | 5,577 | 30,27 |
| 7 | 0,4498 | 0,0868 | 35,79 | 1,447 | 0,4426 | 0,0863 | 35,2200 | 1,438 | 2.449,00 |
| 8 | 0,4673 | 0,1159 | 37,19 | 1,932 | 0,4599 | 0,1119 | 36,6000 | 1,866 | 2.535,00 |
| 9 | 0,3510 | 0,6672 | 27,92 | 11,120 | 0,0066 | 0,3245 | 0,5236 | 5,408 | 20,56 |
| 10 | 0,5756 | 0,1042 | 45,81 | 1,737 | ----- | ----- | ----- | ----- | 2.906,00 |
| 11 | 0,4090 | 0,0627 | 32,55 | 1,044 | 0,4090 | 0,0664 | 32,5500 | 1,106 | 2.942,00 |
| 12 | 0,5455 | 0,5977 | 43,41 | 9,962 | 0,0105 | 0,1970 | 0,8332 | 3,284 | 67,70 |
| 13 | 0,5568 | 0,0819 | 44,31 | 1,365 | 0,5356 | 0,0746 | 42,6200 | 1,243 | 3.424,00 |
| 14 | 0,4226 | 0,8994 | 33,56 | 14,990 | 0,0085 | 0,1505 | 0,6732 | 2,508 | 34,92 |
| 15 | 0,3611 | 0,1119 | 28,74 | 1,865 | ----- | ----- | ----- | ----- | 2.723,00 |
| Média | 0,4382 | 0,3363 | 34,87 | 5,605 | 0,2385 | 0,2003 | 18,9829 | 2,325 | 1.724,00 |
| Desvio Padrão | 0,0980 | 0,3018 | 7,80 | 5,030 | ----- | ----- | 18,91 | 1,494 | 1.438,00 |
| Média -2 * DP | 0,2423 | ----- | 19,28 | -4,454 | ----- | ----- | -15,3762 | -0,663 | ----- |
| Média + 2 * DP | 0,6341 | 0,9398 | 50,46 | 15,660 | ----- | ----- | 56,810 | 5,314 | 4.601,00 |
| Mínimo | 0,2772 | 0,0627 | 22,06 | 1,044 | ----- | ----- | ----- | ----- | 20,56 |
| Máximo | 0,6196 | 0,8994 | 49,31 | 14,990 | ----- | ----- | ----- | ----- | 3.424,00 |
| Co var | 22,35 | 89,74 | 22,35 | 89,74 | ----- | ----- | ----- | ----- | 83,40 |

Instron 4204

Série IX sistema automatizado de testes de materiais 1.19

Data 12 de setembro 2003

Umidade 50%

Temperatura 25° C

Material: Ketac Cem

Teste tipo: compressão

Operador: Victor Pita

Identificação: AN337-03

Interface tipo: Série 4200

Parâmetros do teste:

- Ritmo amostra (pts/s): 10,000
- Velocidade (mm/min): 1,0000

Dimensões

| Amostra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Diâmetro (mm) | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 |
| Espaço garras (mm) | 5,3796 | 5,3770 | 6,0018 | 5,4320 | 5,9539 | 5,9122 | 5,4368 | 5,3759 |
| Altura (mm) | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 |

15 amostras, 0 excluídas.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Fuji Plus

| Amostra | Carga Max. (KN) | Desl. no Max. (mm) | Tensão Max. (MPa) | % Deform. na Max. (%) | Carga Escoam/o (KN) | Desl. no Escoam/o (mm) | Tensão Escoam/o (MPa) | % Deform. Escoam/o (MPa) | Módulo Young |
|-----------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------|
| 1 | 1,1320 | 0,3882 | 90,08 | 6,470 | 1,1320 | 0,3878 | 90,05 | 6,464 | 2.169 |
| 2 | 0,9485 | 0,3379 | 75,48 | 5,631 | 0,9342 | 0,3270 | 74,35 | 5,449 | 2.431 |
| 3 | 1,4580 | 0,3366 | 116,00 | 5,609 | 1,4570 | 0,3329 | 116,0 | 5,548 | 2.604 |
| 4 | 1,2210 | 0,3052 | 97,17 | 5,087 | 1,2100 | 0,3031 | 96,30 | 5,052 | 2.153 |
| 5 | 1,1150 | 0,2323 | 88,73 | 3,872 | 1,1030 | 0,2319 | 87,75 | 3,865 | 2.961 |
| 6 | 1,5240 | 0,3528 | 121,30 | 5,881 | 1,5110 | 0,3469 | 120,20 | 5,782 | 2.264 |
| 7 | 1,1500 | 0,4052 | 91,52 | 6,752 | 1,1420 | 0,4059 | 90,90 | 6,765 | 2.083 |
| 8 | 1,3340 | 0,4470 | 106,20 | 7,450 | 1,3340 | 0,4444 | 106,20 | 7,406 | 2.605 |
| 9 | 1,3140 | 0,4269 | 104,60 | 7,115 | 1,3130 | 0,4277 | 104,50 | 7,128 | 2.948 |
| 10 | 1,0990 | 0,3241 | 87,46 | 5,402 | 1,0969 | 0,3264 | 87,22 | 5,440 | 2.308 |
| 11 | 1,1560 | 0,4257 | 91,99 | 7,905 | 1,1540 | 0,3646 | 91,86 | 6,077 | 2.791 |
| 12 | 0,8830 | 0,4832 | 70,27 | 8,054 | 0,8814 | 0,4791 | 70,14 | 7,986 | 1.764 |
| 13 | 0,7984 | 0,2628 | 63,54 | 4,380 | 0,7984 | 0,2619 | 63,54 | 4,365 | 2.245 |
| 14 | 1,4610 | 0,3671 | 106,30 | 6,119 | 1,4600 | 0,3629 | 116,20 | 6,049 | 3.002 |
| 15 | 1,2720 | 0,3258 | 101,20 | 5,431 | 1,2700 | 0,3238 | 101,00 | 5,397 | 2.067 |
| Média | 1,1910 | 0,3614 | 94,78 | 6,023 | 1,1860 | 0,3551 | 94,41 | 5,918 | 2.426 |
| Desvio Padrão | 0,2116 | 0,0690 | 16,84 | 1,150 | 0,2116 | 0,0666 | 16,84 | 1,110 | 377 |
| Média -2 * DP | 0,7680 | 0,2233 | 61,11 | 3,722 | 0,7631 | 0,2218 | 60,33 | 3,696 | 1.673 |
| Média + 2 * DP | 1,6140 | 0,4994 | 128,50 | 8,342 | 1,6100 | 0,4883 | 128,10 | 8,139 | 3.189 |
| Mínimo | 0,7984 | 0,2323 | 63,54 | 3,872 | 0,7984 | 0,2319 | 63,53 | 3,865 | 1.764 |
| Máximo | 1,5240 | 0,4832 | 121,30 | 8,054 | 1,5110 | 0,5791 | 120,20 | 7,986 | 3.002 |
| Co var | 17,66 | 19,10 | 17,76 | 19,10 | 17,84 | 18,76 | 17,84 | 18,76 | 15,52 |

Instron 4204

Série IX sistema automatizado de testes de materiais 1.19

Data 12 de setembro 2003

Umidade 50%

Temperatura 25° C

Material: Fuji Plus

Teste tipo: compressão

Operador: Victor Pita

Identificação: AN337-03

Interface tipo: Série 4200

Parâmetros do teste:

- Ritmo amostra (pts/s): 10,000
- Velocidade (mm/min): 1,0000

Dimensões

| Amostra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Diâmetro (mm) | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 |
| Espaço garras (mm) | 5,3482 | 5,3679 | 5,3466 | 5,3752 | 5,4223 | 5,4528 | 5,4752 | 5,3570 |
| Altura (mm) | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 |

15 amostras, 0 excluídas.

Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios de compressão em cilindros curados do cimento Vitremer

| Amostra | Carga Max. (KN) | Desl. no Max. (mm) | Tensão Max. (MPa) | % Deform. na Max. (%) | Carga Escoam/o (KN) | Desl. no Escoam/o (mm) | Tensão Escoam/o (MPa) | % Deform. Escoam/o (MPa) | Módulo Young |
|-----------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------|
| 1 | 1,0720 | 0,8733 | 85,31 | 14,550 | 1,0720 | 0,8640 | 85,29 | 14,400 | 940,9 |
| 2 | 0,7898 | 0,7103 | 62,85 | 11,840 | 0,7898 | 0,7063 | 62,85 | 11,770 | 1.001,0 |
| 3 | 0,8513 | 0,8527 | 67,75 | 14,210 | 0,8507 | 0,8456 | 67,70 | 14,090 | 980,4 |
| 4 | 0,8870 | 0,7780 | 70,59 | 12,970 | 0,8848 | 0,7707 | 70,41 | 12,840 | 919,5 |
| 5 | 1,1320 | 0,9564 | 90,08 | 15,940 | 1,1320 | 0,9542 | 90,05 | 15,900 | 1.180,0 |
| 6 | 0,6282 | 0,6967 | 49,99 | 11,610 | 0,6274 | 0,6940 | 49,93 | 11,570 | 780,3 |
| 7 | 0,9409 | 0,7226 | 74,88 | 12,040 | 0,9407 | 0,7324 | 74,86 | 12,210 | 1.135,0 |
| 8 | 0,9256 | 0,7221 | 73,66 | 12,030 | 0,9251 | 0,7147 | 73,62 | 11,910 | 1.084,0 |
| 9 | 1,0210 | 0,9978 | 81,25 | 16,630 | 1,0210 | 0,9989 | 81,24 | 16,650 | 858,9 |
| 10 | 1,0400 | 0,8325 | 82,76 | 13,880 | 1,0390 | 0,8353 | 82,68 | 13,920 | 914,5 |
| 11 | 0,9785 | 0,8356 | 77,87 | 13,930 | 0,9779 | 0,8368 | 77,82 | 13,950 | 961,3 |
| 12 | 0,7928 | 0,8087 | 63,09 | 13,480 | 0,7922 | 0,8078 | 63,04 | 13,460 | 781,1 |
| 13 | 0,6639 | 0,5134 | 52,83 | 8,557 | 0,6634 | 0,5125 | 52,79 | 8,542 | 1.207,0 |
| 14 | 1,0220 | 0,8051 | 81,33 | 13,420 | 1,0210 | 0,7942 | 81,24 | 13,240 | 1.143,0 |
| 15 | 0,8352 | 0,8524 | 86,46 | 14,210 | 0,8338 | 0,8481 | 66,36 | 14,130 | 8856,6 |
| Média | 0,9053 | 0,7972 | 72,05 | 13,290 | 0,9047 | 0,7944 | 71,99 | 13,240 | 969,6 |
| Desvio Padrão | 0,1465 | 0,1165 | 11,66 | 1,942 | 0,1466 | 0,1163 | 11,66 | 1,939 | 149,1 |
| Média -2 * DP | 0,6123 | 0,5641 | 48,73 | 9,401 | 0,6115 | 0,5617 | 48,66 | 9,362 | 671,4 |
| Média + 2 * DP | 1,1980 | ----- | 95,37 | 17,170 | 1,1980 | ----- | 95,32 | 17,120 | 1.268,0 |
| Mínimo | 0,6282 | 0,5134 | 49,99 | 8,557 | 0,6274 | 0,5125 | 49,93 | 8,542 | 780,3 |
| Máximo | 1,1320 | 0,9978 | 90,08 | 16,630 | 1,1320 | 0,9989 | 90,05 | 16,650 | 1.207,0 |
| Co var | 16,18 | 14,62 | 16,18 | 14,62 | 16,20 | 14,64 | 16,20 | 14,64 | 15,38 |

Instron 4204

Série IX sistema automatizado de testes de materiais 1.19

Data 12 de setembro 2003

Umidade 50%

Temperatura 25° C

Material: Vitremer

Teste tipo: compressão

Operador: Victor Pita

Identificação: AN337-03

Interface tipo: Série 4200

Parâmetros do teste:

- Ritmo amostra (pts/s): 10,000
- Velocidade (mm/min): 1,0000

Dimensões

| Amostra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Diâmetro (mm) | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 | 4,0000 |
| Espaço garras (mm) | 5,3233 | 5,3503 | 5,3727 | 5,4180 | 5,3664 | 5,3467 | 5,3326 | 5,3721 |
| Altura (mm) | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 | 6,0000 |

15 amostras, 0 excluídas.

Tabela 5.6 Comparação dos resultados estatísticos de tensão máxima de compressão dos três cimentos estudados através da análise de mão única da variância (ANOVA) com o teste de múltipla faixa de Tukey.

--- Análise da variância (ANOVA) ---

| Grupo | N | Média | DP | SEM |
|-------|----|-------|-------|-------|
| 1 | 15 | 34.87 | 7.796 | 2.013 |
| 2 | 15 | 94.79 | 16.84 | 4.348 |
| 3 | 15 | 72.05 | 11.66 | 3.011 |

| Fonte de Variação | SS | DF | MS |
|-------------------|-----------|----|-----------|
| Entre grupos | 1702 | 14 | |
| No grupo | 3.247e+04 | 30 | |
| Tratamentos | 2.745e+04 | 2 | 1.372e+04 |
| Resíduo | 5023 | 28 | 179.4 |
| Total | 3.417e+04 | 45 | |

$$F = \frac{MStrat}{MSres} = \frac{1.372e+04}{179.4} = 76.501 \quad P = 0.000$$

--- Comparação Múltipla - Tukey ---

| Comparação | diferença médias | SE | p | q | P<0.05 |
|------------|-----------------------|-------|---|--------|--------|
| 2 vs 1: | 94.79 - 34.87 = 59.92 | 3.458 | 3 | 17.326 | Sim |
| 2 vs 3: | 94.79 - 72.05 = 22.74 | 3.458 | 3 | 6.577 | Sim |
| 3 vs 1: | 72.05 - 34.87 = 37.17 | 3.458 | 3 | 10.750 | Sim |

Grau de liberdade: 28

A maior resistência máxima do cimento Fuji Plus em relação ao Vitremer está coerente com a maior espessura de película do primeiro em relação ao segundo, o que confirma a visão de que o cimento Vitremer foi testado nas condições da presente tese em estado de cura parcial, portanto mais deformável que o cimento Fuji Plus, que se encontrava totalmente curado. Mesmo assim pode-se observar que a resistência do cimento Vitremer supera claramente a apresentada pelo cimento convencional Ketac Cem.

As tabelas 5.3, 5.4, e 5.5 revelam que:

a) A percentagem de deformação na tensão máxima é bastante uniforme nos cimentos Fuji Plus e Vitremer, com este último apresentando uma média maior que o cimento Fuji Plus, o que novamente corrobora com a visão de que o

cimento Vitremer foi testado em condições de cura parcial, enquanto que o Fuji Plus foi totalmente curado;

b) O cimento Ketac Cem apresenta uma percentagem média de deformação na tensão máxima (5,605) menor que aquelas dos cimentos Fuji Plus (6,023) e Vitremer (13,29), mostrando que aparentemente o cimento Ketac Cem é mais rígido que os outros dois, mas o desvio padrão do Ketac Cem (5,030) bem maior que os apresentados por Fuji Plus (1,50) e Vitremer (1,942) indica que o cimento Ketac Cem apresenta comportamento irregular quanto à deformação na tensão máxima (com 9 amostras apresentando deformação máxima na faixa de 1,044 a 2,700 e 5 amostras apresentando percentagem de deformação na tensão máxima entre 10,360 e 14,990). Estes resultados sugerem a continuação de estudos sobre o cimento Ketac Cem de maneira pormenorizada a fim de determinar que razões conduzem aos comportamentos mais plásticos e mais rígidos num lote de 15 amostras preparadas de maneira supostamente igual.

Os resultados contidos nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 mostram também a maior homogeneidade dos módulos de Young dos cimentos Fuji Plus e Vitremer em relação ao cimento Ketac Cem, este último apresentando média de 1.724 e desvio padrão de 1.438, enquanto que Fuji Plus apresenta média de 2.426 com desvio padrão de 377 (portanto com maior resultado do módulo de Young dos três cimentos) e Vitremer com média de 969,9 e desvio padrão de 149,1, portanto mais homogêneo que Ketac Cem porém menos rígido que o mesmo. Cabe ainda assinalar que no cimento Ketac Cem as amostras que apresentaram menor deformação na tensão máxima, foram justamente as que apresentaram, coerentemente, maiores resultados no módulo de Young.

As tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam também os resultados de tensão de escoamento e de percentagem de deformação no escoamento dos cimentos estudados, onde se pode observar que:

a) O cimento Fuji Plus apresenta maior tensão média de escoamento (94,41 MPa) que o cimento Vitremer (71,99 MPa), que por sua vez é bem mais resistente que o cimento Ketac Cem (18,98 MPa). O cimento Vitremer é mais homogêneo (DP 11,66 MPa) que o cimento Fuji Plus (DP 16,84 MPa) que por sua vez é mais homogêneo que o cimento Ketac Cem (DP 18,91 MPa). A análise estatística mostra que a tensão de escoamento do cimento Fuji Plus é significativamente

maior que a do cimento Vitremer (Tabela 5.7), quando testadas nas condições da presente tese.

Tabela 5.7 Comparação estatística da tensão de escoamento dos cimentos Fuji Plus e Vitremer, através da análise de mão única da variância (ANOVA) com o teste de múltipla faixa de Tukey.

--- Análise da variância (ANOVA) ---

| Grupo | N | Média | DP | SEM |
|-------|----|-------|-------|-------|
| 1 | 15 | 94.41 | 16.84 | 4.349 |
| 2 | 15 | 71.99 | 11.66 | 3.012 |

| Fonte de Variação | SS | DF | MS |
|-------------------|------|----|-------|
| Entre grupos (eg) | 3771 | 1 | 3771 |
| Nos grupos (ng) | 5877 | 28 | 209.9 |
| Total | 9648 | 29 | |

$$F = \frac{s2_eg}{s2_ng} = \frac{MSeg}{MSng} = \frac{3771}{209.9} = 17.96 \quad P = 0.000$$

--- Comparação Múltipla - Tukey ---

| Comparação | diferença médias | SE | p | q | P<0.05 |
|------------|-----------------------|-------|---|-------|--------|
| 1 vs 2: | 94.41 - 71.99 = 22.42 | 3.741 | 2 | 5.994 | Sim |

Grau de liberdade: 28

b) A tensão média de escoamento do cimento Ketac Cem apresenta uma distribuição bimodal, com 6 amostras apresentando valores entre 5,236 MPa e 0,8332 MPa, e 6 amostras com valores na faixa de 28,25 MPa a 42,62 MPa, havendo correspondência direta desses altos valores com baixas percentagens de deformação na tensão máxima; e os baixos valores na tensão de escoamento correspondendo a altos valores de percentagem de deformação na tensão máxima.

c) A percentagem média de deformação no escoamento do cimento Vitremer (13,24) é maior que a do Fuji Plus (5,918), que por sua vez é maior que a apresentada pelo cimento Ketac Cem (2,325), sendo os resultados de Fuji Plus mais homogêneos (DP 1,11) que o cimento Ketac Cem (DP 1,494), que por sua vez é mais homogêneo que o Vitremer (DP 1,939). A análise estatística mostra que a percentagem de deformação de escoamento do cimento Vitremer é significativamente maior que a do

cimento Fuji Plus (Tabela 5.8), o que mais uma vez corrobora com a visão de que, nas condições da presente tese o cimento Vitremer foi testado em estado parcial de cura, enquanto que o Fuji Plus encontrava-se curado totalmente. Um aspecto adicional que merece avaliação pormenorizada é o fato de que a percentagem média de deformação de escoamento do cimento Ketac Cem é baixa (média = 2,325 e DP = 1,494), paralelamente ao fato de que três das 15 amostras submetidas ao ensaio se romperam fragilmente na tensão máxima, com baixa percentagem de deformação (entre 1,737 e 1,865), inviabilizando a determinação na tensão de escoamento e na percentagem da deformação de escoamento. Isto tudo leva a crer que o cimento Ketac Cem é altamente suscetível às condições de preparação e teste, ao contrário dos cimentos ionoméricos modificados por resina Fuji Plus e Vitremer, que se mostraram mais reprodutíveis e consistentes em comportamento.

Tabela 5.8 Comparação estatística da percentagem de deformação de escoamento dos cimentos Fuji Plus e Vitremer, através da análise de mão única da variância (ANOVA) com o teste de múltipla faixa de Tukey.

--- Análise da variância (ANOVA) ---

| Grupo | N | Média | DP | SEM |
|-------|----|-------|-------|--------|
| 1 | 15 | 5.918 | 1.11 | 0.2866 |
| 2 | 15 | 13.24 | 1.938 | 0.5004 |

| Fonte de Variação | SS | DF | MS |
|-------------------|-------|----|-------|
| Entre grupos (eg) | 402 | 1 | 402 |
| Nos grupos (ng) | 69.84 | 28 | 2.494 |
| Total | 471.8 | 29 | |

$$F = \frac{s2_eg}{s2_ng} = \frac{MSeg}{MSng} = \frac{402}{2.494} = 161.17 \quad P = 0.000$$

--- Comparação Múltipla - Tukey ---

| Comparação | diferença médias | SE | p | q | P<0.05 |
|------------|-----------------------|--------|---|--------|--------|
| 2 vs 1: | 13.24 - 5.918 = 7.321 | 0.4078 | 2 | 17.954 | Sim |

Grau de liberdade: 28

6.CONCLUSÕES

Nas condições experimentais da presente tese, com pós de partida específicos, condições de preparação e de testes das amostras dos cimentos também específicas, pode-se concluir que:

a) A espessura de película do cimento Vitremer é significativamente menor que a do cimento Ketac Cem, que por sua vez é significativamente menor que a do Fuji Plus, como decorrência da distribuição média do tamanho das partículas da fase inorgânica e da resistência ao escoamento da fase polimérica orgânica;

b) As análises das micrografias óticas das seções de corte das amostras dos cimentos curados demonstraram a boa homogeneidade dos cimentos produzidos, atestando a homogeneidade dos pós das fritas e a boa qualidade da técnica de preparação do cimento;

c) A análise micrográfica ótica em seções de corte das amostras de cimentos curados confirmou a similaridade de distribuição do tamanho de partículas dos pós dos cimentos Ketac Cem e Fuji Plus, confirmando também o menor tamanho médio de partículas do cimento Vitremer, cuja visualização na seção polida revelou-se mais difícil, pela maior opacidade conferida pela resina reforçadora;

d) A resistência à compressão do cimento Fuji Plus é significativamente maior que a do cimento Vitremer, que por sua vez é maior que a do Ketac Cem;

e) O cimento Vitremer, nos ensaios de resistência à compressão, foi testado em estado parcial de cura, enquanto que o cimento Fuji Plus integralmente curado;

f) Os resultados de percentagem de deformação na tensão máxima revelam que o cimento Ketac Cem tem um grau de escoamento maior que os outros dois cimentos, tendo ao mesmo tempo comportamento irregular bimodal, indicando alta suscetibilidade às pequenas variações nas condições de preparação e teste;

g) A tensão de escoamento do cimento Fuji Plus é significativamente maior que a do cimento Vitremer;

h) A percentagem média de deformação no escoamento do cimento Vitremer é significativamente maior que a apresentada pelo cimento Fuji Plus.

7.SUGESTÕES PARA A CONTINUAÇÃO DA PESQUISA

I) Na micrografia ótica de seções de corte de cimentos ionoméricos de vidro curados deve-se efetuar toda preparação, desde o lixamento até o polimento final, em meio não aquoso, pois os grãos residuais das partículas inorgânicas originais do cimento degradam-se no contato com a água; usando pasta de diamante no lugar de alumina durante o polimento a fim de se obter melhor resolução;

II) Estudos adicionais pormenorizados devem ser realizados com a finalidade de avaliar as razões que conduziram de forma heterogênea o comportamento do cimento Ketac Cem no que diz respeito a sua plasticidade e rigidez nos ensaios de compressão;

III) Caso não haja modificação no tempo de cura do cimento Vitremer, alterações nos padrões determinados pela ISO 9917, em relação aos ensaios de compressão, devem ser relevadas em detrimento da cura parcial dos corpos-de-prova do cimento, para uma avaliação mais precisa entre os cimentos modificados por resina estudados.

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kent BE, Wilson AD, The properties of a glass-ionomer cement, Br. Dent. J. 1973,135:322-6.
- [2] Mount GJ, A colour atlas of glass-ionomer cements, 2nd. Edn., London, Martin Dunitz, 1994.
- [3] Kent BE, Lewis BG, Wilson AD. Glass-ionomer formulations. I. The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine. J. Dent. Res. 1979: 58: 1607-19.
- [4] Wilson AD, Crisp S, Prosser HJ, Lewis BG, Merson SA, Aluminosilicate glass for polyelectrolytic cements. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 1980: 19: 263-70.
- [5] Zachariasen WH. The atomic arrangements in glass. J. Am. Chem. Soc. 1932: 54: 3841-51.
- [6] Lowenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates. Amer. Mineral. 1954: 39: 92-6.
- [7] Neve AD, Piddock V, Combe EC. Development of novel dental cements. I. Formulation of aluminoborate glasses. Clin. Mater. 1992: 9: 13-20.

- [8] Neve AD, Piddock V, Combe EC. Development of novel dental cements. II. Cement properties. *Clin. Mater.* 1992; 9: 21-9.
- [9] Neve AD, Piddock V, Combe EC. The effect of glass heat treatment on the properties of a novel polyalkenoate cement. *Clin. Mater.* 1993; 12: 113-5.
- [10] Mehrotra RC, Bohra R. *Metal carboxylates.* New York: Academic Press. 1983.
- [11] Nicholson JW, BrookmanPJ, Lacy OM et al. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements. *J. Dent. Res.* 1988, 67:1451-4.
- [12] Crisp S, Wilson AD, Reaction in glass ionomer cements. I. Decomposition of the powder. *J. Dental Res.* 1974: 53: 1408-13.
- [13] Connick RE, Poulsen RE. Nuclear magnetic resonance studies of aluminium fluoride complexes. *J. Am. Chem.Soc.* 1957: 79: 5153-7.
- [14] Akitt JW, Greenwood NN, Lester GD. Nuclear magnetic resonance and Raman studies of aluminium complexes formed in aqueous solutions of aluminium salts containing phosphoric acid and fluoride salts. *J. Chem. Soc. A.* 1971: 2450-7.
- [15] Hoyte OPA, Emsley J. Caesium fluoride solutions in carboxylic acids. *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* 1976:2219-22.
- [16] Emskey J, Hoyte OPA, Overill Re. The strongest hydrogen bond. *J. chem.. Soc. Chem. Commun.* 1977: 225-6.
- [17] Wilson AD, Crisp S, Lewis BG, Characterisation of glass-ionomer cements. 4. Effect of molecular weight on properties. *J. Dent.* 1977:5:117-20.
- [18] Crisp S, Lewis BG, Wilson AD, Characterisation of glass-ionomer cements. 3. Effect of polyacid concentration on physical properties, *J. Dent.* 1977:5: 51-6.
- [19] Crisp S, Lewis BG, Wilson AD, Characterisation of glass-ionomer cements. 2. The effect of powder:liquid ration on physical properties. *J. Dent.* 1976:4: 287-90.
- [20] Wilson AD, Crisp S, Ferner AJ, Reactions in glass-ionomer cements. IV. Effect of chelating comonomers. *J. Dent. Res.* 1976: 55: 489-95.
- [21] Crisp S, Pringuer MA, Wardleworth D, Wilson AD, Reactions in glass-ionomer cements. II. An infrared spectroscopic study, *J. Dent. Res.* 1974:53:1414-9.
- [22] Nicholson JW, BrookmanPJ, Lacy OM et al. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements. *J. Dent. Res.* 1988, 67:1451-4.
- [23] Barry TI, Clinton DJ, Wilson AD. The structure of a glass-ionomer cement and its relationship to setting. *J. Dent. Res.* 1979: 58: 1072-9.

- [24] Hatton P, Brook IM, Characterisation of the ultrastructure of glass-ionomer (glass polyalkenoate) cement. *Br. Dent. J.* 1992; 173: 275-7.
- [25] Smith DC, Ruse ND. Acidity of glass-ionomer cements during setting and its relation to pulp sensitivity. *J. Am. Dent. Assoc.* 1986; 112: 654-7.
- [26] Woolford M. The surface pH of glass-ionomer cavity lining agents, *J. Dent.* 1989; 17: 295-300.
- [27] Wasson EA, Nicholson JW. Change in pH during setting of polyelectrolyte dental materials. *J. Dent.* 1993;21: 122-6.
- [28] Wilson AD. The chemistry of dental cements. *Chem. Soc. Rev.* 1978; 7: 265-96.
- [29] Wilson AD, Nicholson JW. Acid-base cements: their biomedical and other applications. Cambridge: The University Press, 1993.
- [30] Wasson EA, Nicholson JW. A study of the relationship between setting chemistry and properties of modified glass polyalkenoate cements. *Br.Polym. J.*, 1990; 23: 179-83.
- [31] Waters DN, Henry MS, Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium(III) salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977: 243-5.
- [32] Wasson EA, Nicholson JW. Studies on the setting chemistry of glass-ionomer cements. *Clin.Mater.* 1991; 7: 289-93.
- [33] Wasson EA, Nicholson JW. The New aspects of the setting chemistry of glass-ionomer cements. *J. Dent. Res.* 1993; 72: 481-3.
- [34] Wasson EA, Nicholson JW. Glass-ionomer cements in orthopaedic surgery: design of laboratory tests. *Clin. Mater.* 1991; 8: 125.
- [35] Wilson AD. Secondary reactions in glass-ionomer cements. *J. Mater. Sci. Lett.* 1996; 15: 275-6.
- [36] Nicholson JW, Hawkins SJ, Wasson EA. A study of the structure of zinc polycarboxylate dental cements. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1993; 4: 32-6.
- [37] Williams JA, Billington RW. Increase in compressive strength of glass-ionomer restorative materials for use in posterior primary dentition. *J.Oral Rehab.*1989; 16: 475-9.
- [38] Mandel M. In: Hara M. editor. *Polyelectrolytes – Science and technology*. Chapter I. New York, Marcel Dekker, 1992.
- [39] Zhang W., Nilsson S. Helix-coil transition of a titration polyelectrolyte analyzed within the Poisson-Boltzmann cell model: Effect of pH and counterion valency. *Macromolecules* 1993, 26: 2866-70.
- [40] Wasson Ea, The development of glass polyalkenoate [glass-ionomer] cements for orthopaedic applications. PhD thesis. Brunel University, Uxbridge, 1992.

- [41] Williams JA, Billington RW. Changes in compressive strength of glass-ionomer restorative materials with respect to time periods of 24 h to 4 months. *J. Oral Rehab* 1991; 18: 163-8.
- [42] Pearson GJ, Atkinson AS. Long-term flexural strength of glass ionomer cements. *Biomaterials*, 1991; 12: 685-60.
- [43] Nicholson JW, Abiden F. Changes in compressive strength on ageing in glass polyalkenoate (glass-ionomer cements) prepared from acrylic/maleic acid copolymers. *Biomaterials* 1997; 18: 59-62.
- [44] Wilson AD, McLean JW, *Cimento Ionomérico de Vidro*, Chicago Quintessence, 1988.
- [45] Crisp S, Lewis BG, Wilson AD. Characterization of glass-ionomer cements. 2. Effect of the powder: liquid ratio on the physical properties, *J. Dent.* 1976;4: 287-90.
- [46] Crisp S, Lewis BG, Wilson AD. Characterization of glass-ionomer cements. 3. Effect of polyacid concentration on the physical properties. *J. Dent.* 1977;5: 51-6.
- [47] Wilson AD, Crisp S, Abel G. Characterization of glass-ionomer cements. 4. Effect of molecular weight on physical properties. *J. Dent.* 1977;5: 117-20.
- [48] Gasser O. Evolution of the glass systems. *Proceedings of the Second International Symposium on Glass Ionomers*, 1994, 23-31.
- [49] Mathis R, Ferracane IL. Properties of a new glass ionomer/composite resin hybrid restorative. *J. Dent. Res.* 1987;66:113 (Abstr.51).
- [50] Antonucci JM, McKinney JE, Stansbury JW. Resin modified glass-ionomer dental cement. U.S. Patent Application No. 160856, 1988.
- [51] Engelbrecht J. Polymerizable cement mixtures. European Patent No. 219058, 1994.
- [52] McLean JW, Nicholson JW, Wilson AD. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quint. Int.* 1994; 25: 587-9.
- [53] Antonucci JM, McKinney JE, Strassbury RW, Resin modified glass ionomeric cement. US Patent application No. 160856, 1988.
- [54] Anstice HM, Nicholson JW. Studies in the setting of polyelectrolyte materials. 2: the effect of organic compounds on a glass polyalkenoated cement. *J. Mater. Sci.Mater. Med.* 1994; 5: 299-302.
- [55] Nicholson JW, Anstice HM. The physical chemistry of light-cured glass-ionomers. *J. Mater. Sci.Mater.Med.* 1994;5: 119-22.
- [56] Klooster NTM, van der Trouw F, Mandel M. Solvent effects in polyelectrolyte solutions. 3. Spectrophotometric results with (partially) neutralized polyacrylic acid in

methanol and general conclusion concerning these systems. *Macromolecules* 1984: 17: 2087-93.

[57] Molyneux P. in> Frauks F. editor. *Water: a comprehensive treatise*. New York, Plenum Press. 1975.

[58] Mitra SB. Personal communication quoted in Anstice HM. *Studies on ligh-cured dental cements*. PhD Thesis, Brunel University, Uxbridge, 1993. [2067] Mitra SB. Adhesion in dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. *J. Dent. Res.* 1991:70:72-4.

[59] Mitra SB. Adhesion in dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. *J. Dent. Res.* 1991:70:72-4.

[60] Mitra SB. In vitro fluoride release from a ligh-cured glass-ionomer line/base. *J. Dent. Res.* 1991:70: 75-8.

[61] Forss H. Release of fluoride and other elements from ligh-cured glass-ionomers in neutral and acidic conditions. *J. Dent. Res.* 1993: 72: 1257-62.

[62] Nicholson JW, Anstice HM, McLean JW. A preliminary report on the effect of storage in water on commercial light-cured glass-ionomer cements. *Br. Dental J.* 1992: 173: 98-101.

[63] Anstice HM, Nicholson JW, *Studies on the structure of ligh-cured glass-ionomer cements*. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1992: 3: 447-51.

[64] Mitra SB, Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass ionomer liner/base. *J. Dent. Res.* 1991:70:72-74.

[65] Ulukapi H, Benderli Y, Soyman M, Determination of fluoride release from light-cured glass ionomers and a fluoridated composite resin from the view of curing time. *J. Oral Rehabil.* 1996:23:197-201.

[66] Dunne SM, Goodnik JS, Millar BJ, Seddon RP, Caries inhibition by aresin-modified and conventional glass ionomer cement, in vitro. *J. Dent.* 1996:24:91-4.

[67] Li JG, Vonbeetzen M, Sundstrom F, Strength and setting behaviour of resin-modified glass-ionomer cements. *Acta Odeont. Scand.* 1995:53:311-17.

[68] Li JG, Liu YJ, Liu Y, Soremark R, Sundstrom F, Flexure strength of resin-modified glass-ionomer cements and their bond strength to dental composites. *Acta Ocont. Scand.* 1996:54: 55-58.

[69] Braem MJA, Lambrechts P, Gladys S, Banherle G, In vitro fatigue behaviour of restorative composites and glass ionomers. *Dent. Mater.* 1995: 11: 137-41.

- [70] Mitra SB, Kedrowski BL, Long-term mechanical properties of glass ionomers. *Dent. Mater.* 1994; 10: 78-82.
- [71] Uno S., Finger WJ, Fritz U, Long-term mechanical characteristics of resin-modified glass-ionomer restorative materials. *Dent. Mater.* 1996; 12:64-69.
- [72] Nicholson JW, Anstice HM, McLean JW, A preliminary report on the effect of storage in water on the properties of commercial light-cured glass-ionomer cements, *Br. Dent. J.* 1992; 173:98-101.
- [73] Mitra SB, Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass ionomer liner/base. *J. Dent. Res.* 1991;70:72-74.
- [74] J. W. Nicholson. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials* 19(1998) 485-494.
- [75] D.C. Smith. Development of glass-ionomer cements systems. *Biomaterials* 19(1998) 467-478.
- [76] R. Guggenberger, R. May, K.P. Stefan. New trends in glass-ionomer chemistry. *Biomaterials* 19 (1998), 479-483.
- [77] Wilson AD, Kent BE, A new translucent cement for dentistry, The glass ionomer cement. *Br. Dent. J.* 1972, 132:133-135.
- [78] Nicholson JW, Anstice HM, McLean JW, A preliminary report on the effect of storage in water on the properties of commercial light-cured glass ionomer cements. *Br. Dent. J.* 1992;173:98-101.
- [79] Craig RG, *Restorative Dental Materials*, London: The C.V. Mosby Co. 1989.
- [80] Braden M, Recent advances in dental materials. *Dental Update* 1977;1:369-373.
- [81] D. Xie, W. Brantley, B.M. Culbertson, G. Wang, mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dental Materials* 16 (2000) 129-138.
- [82] C.A. Mitchell, W.H. Douglas, Y.S. Cheng, fracture toughness of conventional, resin-modified glass-ionomer and composite luting cements. *Dental Materials* 15 (1999) 7-13.

9. ANEXOS

9.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO EM MEIO AQUOSO DO VIDRO FLUORFOSFATO DE CA-SI-AL PARA CIMENTO IONOMÉRICO DE USO ODONTOLÓGICO

Luís Gustavo Pessôa Corrêa¹
Gustavo Tedesco de Carvalho²
Tsuneharu Osagawara³

O aumento do uso dos cimentos ionoméricos na odontologia, vem despertando interesse à pesquisa do produto e de seu processo de fabricação. No entanto o domínio da termodinâmica aquosa do vidro fluorfosfato de Ca-Si-Al destinado à preparação do cimento a fim de evoluir tecnologicamente em relação ao tradicional tratamento empírico deste material e de seu processamento representa o principal objetivo do trabalho, revisando e analisando criticamente a literatura e as patentes mais interessantes, a fim de apreender o estado da técnica deste material e do seu processamento, Cálculo e construção do diagrama Eh-pH e atividade-pH do sistema Ca-Si-Al-P-F-Água, no todo e em partes componentes. Análise das previsões dos diagramas e confrontos dos resultados com o existente na literatura. Os diagramas desenvolvidos mostraram que não existe nenhuma espécie penta elementar ou tetraelementar no sistema considerado e que, portanto, os diagramas mais relevantes são aqueles dos sistemas tri-elementares (Ca-Si-Al, Ca-Si-F, Al- Si-F, Ca-P-F). A análise destes sistemas representa um grande avanço no entendimento da química do material.

Palavras-chaves: Cimentos ionoméricos, vidro fluorfosfato

Introdução

Os cimentos de ionômero de vidro foram inicialmente divulgados em 1971 e introduzidos no mercado no final da década de 70. Esses materiais são também conhecidos como cimentos de polialcenoato de vidro, pois o líquido é uma solução aquosa de ácido polialcenóico. Dennis reporta detalhadamente o desenvolvimento dos cimentos ionoméricos, que em meados da década de 60 face a necessidade da invenção de um material com propriedades físico-químicas satisfatórias no que diz respeito à sua adesividade ao esmalte e a dentina dentária, no que resultou na descoberta do cimento de silicato e de poliacarboxilato. Podemos dizer hoje que o cimento de ionômero de vidro se constitui numa evolução desses cimentos. O pó do cimento de silicato teve sua proporção Al_2O_3/SiO_2 modificada. Nos pós dos ionômeros de vidro há três constituintes que são essenciais: a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e o fluoreto de cálcio (CaF_2). O flúor é um componente importantíssimo do pó dos cimentos de ionômero de vidro, porque ele melhora as características de trabalho e aumenta a resistência do cimento, bem como sua liberação para o meio bucal confere propriedade anticariogênica ao material. O uso desses cimentos vem crescendo a cada ano em odontologia devido as propriedades já mencionadas. Todavia, o cimento de ionômero de

vidro não é recomendado para restaurações em áreas de grande carga mastigatória, uma vez que as fórmulas atuais não apresentam resistência à fratura e são mais suscetíveis ao desgaste quando comparado às resinas compostas e com o amálgama dental. Porém, em meados da década de 80, foi sugerida a inclusão de liga para amálgama no pó do cimento ionomérico, e mais recentemente a inclusão de componentes resinosos resultando nos cimentos de ionômero de vidro modificados por resina. Ambos foram desenvolvidos para aumentar a resistência (à fratura, à compressão, à abrasão) do material. O enfoque deste trabalho limitar-se-á ao cimento ionomérico convencional. Segundo Xie, Brantley, Culbertson e Wang, que estudaram as propriedades mecânicas e microestrutura dos cimentos de ionômero de vidro, o cimento de ionômero modificado por resina apresentou maiores resistências à compressão e tensão, e dureza do que o cimento ionomérico convencional da mesma marca.

Dados termodinâmicos

Os dados termodinâmicos usados no trabalho foram extraídos da base de dados do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao programa de engenharia metalúrgica e de materiais da COPPE- UFRJ.

O vidro Flúor-Fosfato-Alumínio-Silicato de Cálcio tem a fórmula geral :

$4,5 \text{ SiO}_2 - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ P}_2\text{O}_5 - (5-z) \text{ CaO} - z \text{ CaF}_2$, que para $z=2$ resulta:

$4,5\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ P}_2\text{O}_5 - 3\text{CaO} - 2\text{CaF}_2$, que é equivalente a:

$\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}$ (am), onde (am) significa amorfo, por se tratar de vidro. A reação de formação deste vidro a partir de seus óxidos e fluoretos simples é a seguinte :



$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0 \text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am}) - 9\Delta H_f^0 \text{SiO}_2 - 6 \Delta H_f^0 \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\Delta H_f^0 \text{P}_2\text{O}_5(\text{c}) - 6\Delta H_f^0 \text{CaO} (\text{c}) - 4\Delta H_f^0 \text{CaF}_2 (\text{c}).$$

A 25° C, supondo $\left[\frac{\Delta H_R^0}{\sum n_i \Delta H_{f_i}^0} \right] = 0,00412055$, igual aquela de $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (am),

tem-se:

$$\Delta H_R^0 (25^\circ\text{C}) = 0,00412055 [9 (-217720) + 6(-400500) + 6(-151790) + 4(-291500)] = -30941 \text{ Cal.}$$

E portanto :

$$\Delta H_f^0 \text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am}) = 9 (-217200) + 6(-400500) + 3(-356600) + 6(-151790) + 4(-291500) + (-30941) = -7,539,961 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por métodos convencionais, a entropia molar e a capacidade calorífica a pressão constante do considerado vidro podem ser calculadas de seguinte maneira, à 25° C:

$$S^0_{\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am})} = 9 S^0_{\text{SiO}_2(\text{am})} + 6 S^0_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})} + 3 S^0_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})} + 6 S^0_{\text{CaO}(\text{c})} + 4 S^0_{\text{CaF}_2(\text{c})}$$

$$= 9(11,2) + 6(12,17) + 3(54,70) + 6(9,50) + 4(16,46) = 378,71 \text{ Cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C^0_{\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am})} = 9 C^0_{\text{p SiO}_2(\text{am})} + 6 C^0_{\text{p Al}_2\text{O}_3(\text{c})} + 3 S^0_{\text{p P}_2\text{O}_5(\text{c})} + 6 C^0_{\text{p CaO}(\text{c})} + 4 C^0_{\text{p CaF}_2(\text{c})}$$

$$= 9(10,6) + 6(18,9) + 3\left(\frac{50,00}{2}\right) + 6(10,23) + (16,02) = 410,1 \text{ Cal. Mol}^+\text{K}^{-1}$$

Esses dados foram incorporados à base de dados do usuário do já citado programa aplicativo HSC Chemistry for windows 4.1

Cálculo e construção dos diagramas

Diagramas Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-Água a 25° C/100° C/200° C foram construídos para diferentes valores de atividade dos elementos de interesse em solução aquosa. Em cada temperatura pares de valores de atividade – pH correspondentes a cada um dos limites de predominância das espécies derivantes foram extraídas e usadas na construção dos diagramas pCa-pH para solução aquosa bem arejada.

Apresentação e interpretação dos diagramas

As figuras 1 a 6 apresentam os diagramas Eh-pH e pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 100°C para $a_{\text{Si}} = 0,9$, $a_{\text{Ca}} = 1,2$, $a_{\text{Al}} = 1,2$, $a_{\text{P}} = 0,6$, $a_{\text{F}} = 0,8$ e mostram que em condições de solução aquosa bem arejada o vidro $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}$ é instável e se decompõe em fluorita, fluorapatita de cálcio e silicato de alumínio, conforme detalhadamente indicadas pelas figuras 2, 4 e 6. As figuras 1, 3 e 5 mostram que em condições de solução aquosa pouco arejada, ou não arejada, o referido vidro é estável termodinamicamente em toda a faixa de pH (o exame da variação do seu campo de predominância em função das atividades dos elementos-chaves (Ca, F, P, Si, Al) requerirá a construção de diagramas pCa-pH nestas condições de baixo potencial de oxigênio).

Nos três diagramas Eh-pH (figuras 1, 3 e 5), contruídos em temperaturas deiferentes (25°C, 100°C e 200°C) não apresenta restrições quanto a faixa de pH a ser utilizada, mas sim em função do pontencial escolhido que na faixa de tal a X, permite a formação do silicato em questão. Os diagramas de atividade em função do pH (figuras 2, 4 e 6) nas três faixas de temperaturas estudas permitem que a substância em questão seja obtida na faixa de pH entre 8 –12.

Fig. 1 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 25°C para $a_{\text{Ca}} = 1$ molar; $a_{\text{Si}} = 0,9$, $a_{\text{Al}} = 1,2$, $a_{\text{P}} = 0,6$, $a_{\text{F}} = 0,8$.

Fig. 2 – Diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 25°C para $a_{\text{Si}} = 0,9$, $a_{\text{Al}} = 1,2$, $a_{\text{P}} = 0,6$, $a_{\text{F}} = 0,8$ e $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm.

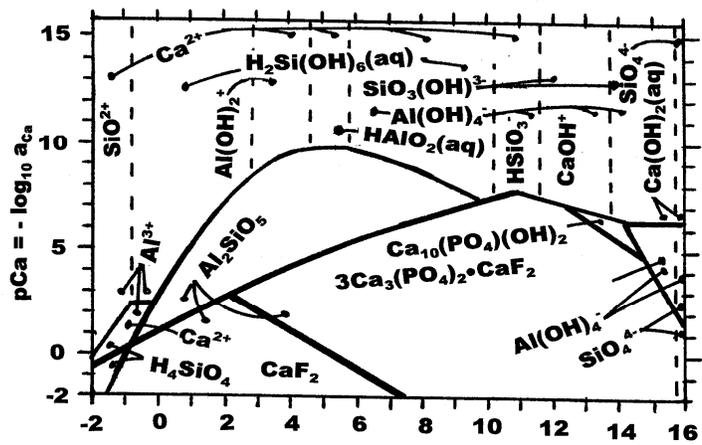
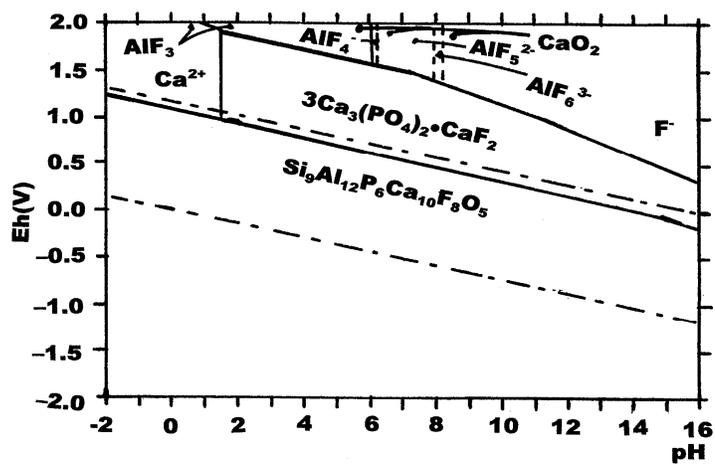
Fig. 3 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 100°C para $a_{Ca} = 1$ molar; $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$.

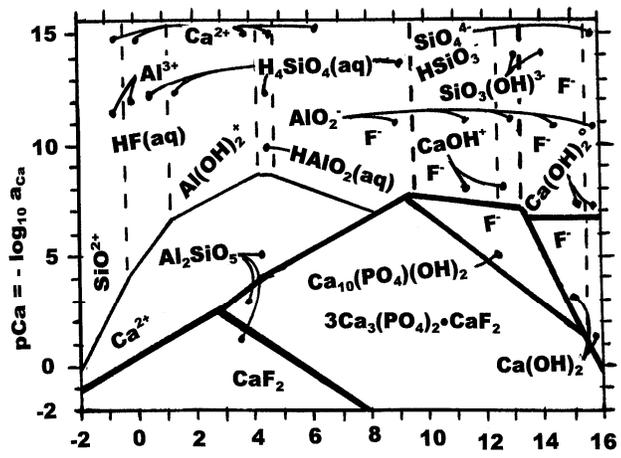
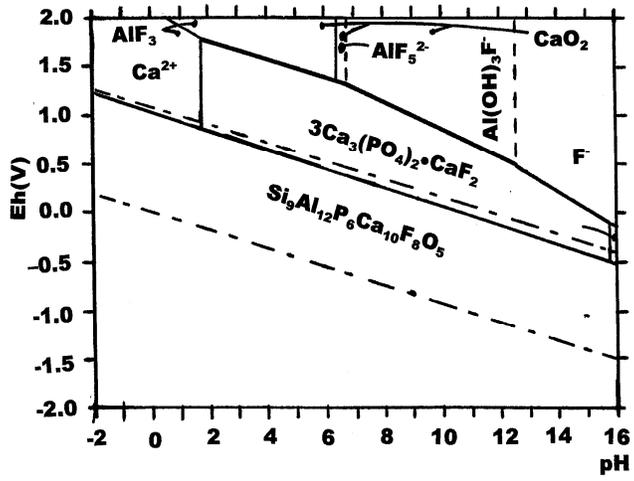
Fig. 4 – Diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 100°C para $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$ e $p_{O_2} = 0,263$ atm.

Fig. 5 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 200°C para $a_{Ca} = 1$ molar; $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$.

Fig. 6 – Diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 200°C para $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$ e $p_{O_2} = 0,333$ atm.

As Figuras 1.a, 1.b, e 1.c mostram diagramas Eh-pH, em cada uma das já citadas temperaturas. Ao analisar os diagramas Si-Al-Ca-F-H₂O, observa-se que não há nenhuma espécie tetraelementar em qualquer temperatura. Assim podemos presumir que o diagrama do sistema é análogo ao do sistema Ca-Si-Al-H₂O





Discussão Final

A instabilidade termodinâmica de vidro do tipo fluorofosfato-silico-aluminado de cálcio em água ficou claramente determinada pelos diagramas desenvolvidos aqui neste trabalho. Esta previsão concorda com os fatos experimentalmente verificados por pesquisas anteriores feitas por outros investigadores, que não deixam dúvida que tais vidros (produzidos por fusão em altas temperaturas) decompõe-se (isto é, sofrem separação de fases) no próprio resfriamento, dependendo da velocidade de resfriamento. No contato com a água experimentam (cada fase) reações diferentes, conforme previstos pelos diagramas.

Assim sendo, os diagramas aqui desenvolvidos acrescentam conhecimento novo muito útil para a compreensão do comportamento deste tipo de vidro usado como componente de cimentos ionoméricos de vidro.

Conclusões

- (A) Os vidros do tipo $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_5$ não são estáveis em soluções aquosas bem arejadas, em toda a faixa de temperatura de 25°C até 200°C, decompondo-se em fluorita, fluorapatita de cálcio e silicato de alumínio;
- (B) Esta separação do vidro em diferentes fases é um fato experimentalmente verificado durante o resfriamento do vidro a partir da temperatura de sua formação por fusão;
- (C) Esta tendência à decomposição em presença de água, por outro lado, é indicativo de reatividade do vidro como componente de cimento dental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte ao trabalho realizado.

9.2. PATENTES

Fonte: [4014]

CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO

[4014] R.P. Rusin, J. D. Oxman, E. J. Winters, GLASS IONOMER CEMENT, United States Patent Number: US 6,437,019 b1; Date of Patent: Aug.20, 2002.

RESUMO

A presente invenção provê um sistema de cimento ionomérico de múltiplas partes compreendendo uma composição orgânica que é substancialmente livre de água adicionada, e uma composição compreendendo água. A composição orgânica contém pelo menos um componente hidrofílico e um composto funcional ácido que é provido como mais de 1,0% em peso da composição orgânica. Os ingredientes líquidos das composições são miscíveis, tanto como composições separadas quanto quando misturados juntos.

Pelo menos um dentre a composição orgânica e a composição aquosa compreende um enchimento (“filler”) reativo com ácido, desde que a composição aquosa não contenha tanto um enchimento reativo com ácido quanto um ácido. Pelo menos um entre a composição orgânica e a composição aquosa compreende um componente polimerizável. Pelo menos um dentre a composição orgânica e a composição aquosa compreende um catalisador de polimerização para iniciar a polimerização do dito componente polimerizável. Finalmente, a composição orgânica e a composição aquosa são substancialmente livres de surfactante.

EXEMPLO PREPARATÓRIO 1: Vidro de Fluoroalumino-silicato tratado.

Os ingredientes discriminados abaixo na Tabela 1 foram misturados, fundidos num forno a arco a aproximadamente 1350-1450°C, vazados do forno numa fina corrente e temperados (resfriados bruscamente) usando rolos refrigerados para prover um vidro de fluoroalumino-silicato monofásico amorfo.

Tabela 1

| Ingredientes | Partes |
|----------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 37 |
| AlF ₃ | 23 |
| SrCO ₃ | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 10 |
| Na ₃ AlF ₆ | 6 |
| P ₂ O ₅ | 4 |

Uma solução de silanol foi preparada misturando-se juntos 24 partes de gama-metacriloxipropil trimetoxisilana (“A-174”, Union Carbide Corp.), 12,6 partes de metanol, 36,5 partes de água e 0,33 partes de ácido acético. A mistura foi magneticamente agitada durante 60 minutos à temperatura ambiente, adicionada a 60,8 partes de pó de vidro e transformada em lama durante 30 minutos à temperatura ambiente. A lama foi vazada numa bandeja revestida com plástico e seca durante 10 horas a 80°C. O pó seco tratado com silanol foi peneirado através de uma peneira de malha de 60 micrômetros.

EXEMPLO PREPARATÓRIO 2: Sílica OX 50 Tratada.

Silana A-174 (3,7g) foi adicionada com agitação a 50 g de água deionizada acidificada até pH entre 3 e 3,3 por adição a gotas de ácido trifluoroacético. A mistura resultante foi agitada a cerca de 25°C durante 1 hora tempo em que 95g de sílica OX 50 foram adicionados à mistura com continuada agitação durante 4 horas. A lama foi vazada dentro de uma bandeja revestida com plástico e seca a 35°C durante 36 horas. O pó seco tratado com silanol foi peneirado através de uma peneira de 74 micrômetros.

EXEMPLO PREPARATÓRIO 3

Os ingredientes discriminados abaixo na Tabela II foram misturados, fundidos num forno a arco a cerca de 1350-1450°C, vazados do forno numa corrente fina e temperados (resfriados bruscamente) usando rolos refrigerados para prover um vidro de fluoroalumino-silicato de zinco.

Tabela II

| Ingredientes | Partes |
|----------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 27 |
| AlF ₃ | 23 |
| SrO | 12,6 |
| Al ₂ O ₃ | 0,8 |
| Na ₃ AlF ₆ | 10,6 |
| P ₂ O ₅ | 1 |
| ZnO | 21 |
| B ₂ O ₃ | 2 |
| MgO | 2 |

O vidro foi moído em moinho de bolas para prover uma frita pulverizada com uma área de superfície de 2,5 a 3,2 m²/g medida usando o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

Uma solução de silanol foi preparada misturando-se juntos 2,4 partes de gama-metacriloxipropil trimetoxisilana ("A-174, Union Carbide Corp.), 12,6 partes de metanol, 36,5 partes de água e 0,33 partes de ácido acético. A mistura foi agitada magneticamente durante 60 minutos à temperatura ambiente, adicionada a 60,8 partes de pó de vidro e transformada em lama durante 30 minutos à temperatura ambiente. A lama foi vazada num bandeja revestida com plástico e seca durante 10 horas a 80°C. O pó seco tratado em silanol foi peneirado através de uma peneira de 74 micrômetros.

EXEMPLO 1

Para cada um dos números de corrida na tabela ii, o monômero designado foi independentemente combinado com 5% de um copolímero ácido insaturado etilicamente preparado tal como o polímero seco precipitado do exemplo 11 do u.s. patente no. 5,130,347 (“cp”) ou 5% poliacrílico ácido (“paa”; massa molecular 2000; aldrich). os ingredientes de cada número de corrida foram pesados num frasco de vidro, misturado durante 3 dias usando um misturador seco de casca geminada (“twin shell dry blender”, de paterson-kelley company, east stroudsburg, pa.) deixada em repouso sem perturbação durante 4 semanas e a seguir a aparência foi visualmente observada. “solução clara” foi notada em corridas de números 1 a 4 nas quais nenhum precipitado, matéria não dissolvida, turbidez (“cloudness”) ou separação foi observada; portanto, estas eram soluções claras nas quais os ingredientes eram miscíveis e seriam soluções adequadas da invenção. “sedimento” foi notado nas corridas de número 2-3 e 5-17 nas quais um precipitado, matéria não dissolvida, turbidez ou separação foram observados.

Tabela III

| Número da corrida | Monômero | CP | PAA |
|-------------------|--|---------------|---------------|
| 1 | 2-Hydroxietil metacrilato | Solução clara | Solução clara |
| 2 | Hidroxipropil metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 3 | Polietileno glicol dimetacrilato, M = 400 ¹ | Sedimento | Sedimento |
| 4 | Glicerol monometacrilato | Solução clara | Solução clara |
| 5 | Polietileno glicol monometacrilato, M = 400 | Sedimento | Sedimento |
| 6 | Polietileno glicol monometacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 7 | Glicerol dimetacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 8 | Metil metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 9 | Etil metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 10 | 2-tert-Butilaminometil metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 11 | Tertahidrofurfuril metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 12 | Etilenoglicol monometacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 13 | 30%Bis-GMA ³ , 50%TEGDMA ⁴ | Sedimento | Sedimento |
| 14 | Uretano dimetacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 15 | Dimetilaminoetil metacrilato | Sedimento | Sedimento |
| 16 | Ácido metacrílico | Sedimento | Sedimento |
| 17 | Bis-EMA ⁵ | Sedimento | Sedimento |

¹Polietilenoglicol₄₀₀ dimetacrilato (Rohm-Tech, Malden MA)

²Glicerol monometacrilato

³2,2-Bis(4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil)propano.

⁴Trietilenoglicol dimetacrilato.

⁵Etóxido bisfenol A dimetacrilato (6 moles, Sartomer Company, Exton, PA)

Fonte: [4015]

PÓ DE VIDRO DE FLUROSSILICATO DE ALUMÍNIO EMPOBRECIDO EM CÁLCIO

[4015] W.Schmidt, R. Purrmann, P. Jochum, O. Gasser, CALCIUM DEPLETED ALUMINUM FLUROSILICATE GLASS POWDER FOR USE IN DENTAL OR BONE CEMENTS, United States Patent Number 4,376,835; Date of Patent: Mar.15, 1983.

RESUMO

Foi inventado um pó de vidro de fluor-silicato de alumínio e cálcio que tem tamanho médio de partícula de pelo menos 0,5 μm , e é caracterizado pelo fato de que o cálcio na superfície das partículas do pó é escasseado de maneira que o quociente da razão atômica si/ca na superfície das partículas e a razão atômica si/ca na região do núcleo das partículas e pelo menos 2,0, mais preferencialmente pelo menos 3,0 e na maioria preferencialmente pelo menos 4,0. o pó de vidro pode ser preparado pelo tratamento superficial das partículas do pó de vidro de fluor-silicato de alumínio e cálcio com um ácido o que forma sais de cálcio, remoção por lavagem os sais de cálcio das partículas tratadas e secagem das partículas lavadas.

O pó de vidro tem utilidade no auto endurecimento dos cimentos de ionômero de vidro, tais como cimentos dentários e ósseos. Cimentos formados a partir do pó de vidro exibem reduzidos períodos de sensibilidade à água, enquanto permite suficiente tempo para o processamento.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os pós de vidro de fluor-silicato de alumínio e cálcio da invenção preferencialmente consistem de:

| Componente | Calculado como | % em peso |
|------------|--------------------------------|-----------|
| Si | SiO ₂ | 20-60 |
| Al | Al ₂ O ₃ | 10-30 |
| Ca | CaO | 1-40 |
| F | F | 1-40 |
| Na | Na ₂ O | 0-10 |
| P | P ₂ O ₅ | 0-10 |

além do oxigênio, na região do núcleo as partículas do pó, e todos eles juntos de 0 a 20% em peso, calculados como óxidos, de B, Bi, Zn, Mg, Sn, Ti, Zr, La ou outros lantanídeos trivalentes, K, W, Ge, bem como outros aditivos que não afetem adversamente as propriedades e que não tenham objeções fisiologicamente.

Preferencialmente a região do núcleo das partículas do pó consistem de:

| | | |
|----|-------------------------------------|----------------|
| Si | como SiO ₂ | 23-50% em peso |
| Al | como Al ₂ O ₃ | 10-40% em peso |
| Ca | como CaO | 10-35% em peso |
| F | | 5-30% em peso |
| Na | como Na ₂ O | 0-8% em peso |
| P | como P ₂ O ₅ | 1-10% em peso |

e 0 a 10% em peso de B₂O₃, Bi₂O₃, ZnO, MgO, SnO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃ ou outros óxidos de lantanídeos trivalentes, K₂O, WO₃, GeO₂ e outros aditivos que não afetam adversamente as propriedades e que não tenham objeções fisiologicamente.

Componentes especialmente preferidos são:

| | | |
|----|-------------------------------------|----------------|
| Si | como SiO ₂ | 25-45% em peso |
| Al | como Al ₂ O ₃ | 20-40% em peso |
| Ca | como CaO | 10-30% em peso |
| F | | 10-30% em peso |
| Na | como Na ₂ O | 1-8% em peso |
| P | como P ₂ O ₅ | 1-10% em peso |

Exemplos de composições preferidas na região do núcleo estão listados na seguinte Tabela I:

TABELA I – EXEMPLOS PARA COMPOSIÇÃO DA REGIÃO DO NÚCLEO DE PÓS DE VIDRO DA INVENÇÃO

| % em peso | A | B | C | D |
|--|------|------|------|------|
| Si como SiO ₂ | 35,0 | 27,6 | 29,0 | 45,4 |
| Al como Al ₂ O ₃ | 30,4 | 26,0 | 25,1 | 35,0 |
| Ca como CaO | 14,9 | 28,8 | 24,6 | 10,1 |
| F | 17,7 | 17,0 | 23,0 | 10,4 |
| Na como Na ₂ O | 2,7 | 2,1 | 2,2 | 6,9 |
| P como P ₂ O ₅ | 6,9 | 8,3 | 5,8 | 2,4 |

Os seguintes exemplos servem para explicar a invenção.

EXEMPLO 1

De acordo com métodos conhecidos por si (por exemplo, OS No.2,061,513) é preparado um pó de vidro consistindo de:

| | |
|--|---------------|
| Si como SiO ₂ | 35,0% em peso |
| Al como Al ₂ O ₃ | 30,4% em peso |
| Ca como CaO | 14,9% em peso |
| F | 17,3% em peso |
| Na como Na ₂ O | 2,7% em peso |
| P como P ₂ O ₅ | 6,9% em peso |

Um pó de vidro finamente particulado é obtido por moagem, num moinho de bolas, da composição de vidro temperado (resfriado bruscamente). 100 gramas do dito pó são transformados em lama em 1000 gramas de uma solução aquosa de 0,15% de HCl e vigorosamente agitada durante 1 hora. Após isto a lama é filtrada, lavada para remoção de cloreto, seca durante 2 horas a 120°C, e peneirado para se ter tamanho de partícula menor do que 60 µm. O pó então tem um tamanho médio mássico de partícula de cerca de 8 µm.

A partir da seguinte Tabela II os resultados de medições ESCA da composição atômica da amostra tratada de acordo com a invenção em várias profundidades estão evidentes:

TABELA II

| | Porcentagem atômica (padronizada para $\Sigma = 100\%$) | | | | | | |
|------------|--|------|------|------|-----|------|-----|
| | Si/Ca | O | Si | Al | Ca | F | P |
| Superfície | 18,0 | 53,7 | 27,0 | 11,8 | 1,5 | 2,4 | 3,5 |
| 2,5 nm | 16,9 | 51,5 | 27,0 | 13,7 | 1,6 | 3,2 | 3,1 |
| 5 nm | 15,4 | 50,0 | 27,8 | 14,1 | 1,8 | 3,5 | 2,7 |
| 10 nm | 9,8 | 49,0 | 25,5 | 15,8 | 2,6 | 5,0 | 2,1 |
| 15 nm | 7,6 | 47,6 | 24,4 | 16,5 | 3,2 | 6,2 | 2,0 |
| 20 nm | 6,2 | 47,0 | 23,7 | 16,8 | 3,8 | 7,0 | 1,7 |
| 30 nm | 5,2 | 47,2 | 22,5 | 16,9 | 4,3 | 7,5 | 1,5 |
| 50 nm | 4,2 | 45,8 | 20,9 | 18,7 | 5,0 | 8,4 | 1,2 |
| 75 nm | 3,5 | 44,5 | 19,8 | 19,9 | 5,7 | 10,0 | 1,0 |
| 100 nm | 3,2 | 44,0 | 19,6 | 18,9 | 6,2 | 10,1 | 1,1 |
| 125 nm | 3,1 | 42,4 | 19,9 | 20,2 | 6,4 | 10,0 | 1,1 |
| 150 nm | 2,9 | 41,9 | 19,3 | 20,6 | 6,6 | 10,5 | 1,0 |
| 200 nm | 2,8 | 41,8 | 19,0 | 21,0 | 6,9 | 10,7 | 0,7 |
| 250 nm | 2,5 | 41,2 | 18,4 | 20,9 | 7,3 | 11,3 | 0,9 |

A partir da tabela e da figura anexa fica evidente e que a razão Si/Ca a partir da superfície em direção ao centro das partículas se aproxima assintoticamente um limite na região do núcleo de cerca de 2,3. O quociente da razão atômica Si/Ca na superfície e aquela na região do núcleo portanto é de cerca de 7,8 neste exemplo.

EXEMPLO 2

O pó usado no exemplo 1 é tratado da mesma maneira descrita no exemplo 1 exceto que em lugar de ácido clorídrico, os ácidos listados na tabela são usados com os correspondentes períodos de agitação.

| Ácido | Concentração do ácido | Período de agitação |
|------------------|-----------------------|---------------------|
| Ácido sulfúrico | 0,5% | 1 hora |
| Ácido acético | 0,3% | 20 horas |
| Ácido nítrico | 0,5% | 1 hora |
| Ácido acético | 3,0% | 1 hora |
| Ácido propiônico | 2,0% | 1 hora |
| Ácido perclórico | 0,3% | 1 hora |

Em cada instância são obtidos pós de vidro que correspondem aproximadamente àquele do Exemplo 1.

Fonte: [4016]

COMPONENTE DE MISTURA PARA CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO

[4016] W. Schmidt, R. Purrmann, P. Jochum, O. Gasser, MIXING COMPONENT FOR DENTAL GLASS IONOMER CEMENTS, United States Patent Number 4,360,605; Date of Patent: Nov. 23, 1982.

RESUMO

Cimentos de ionômero de vidro são obtidos pelo uso como um componente de mistura para a preparação da mistura do cimento final um componente líquido de mistura compreendendo uma solução aquosa de um certo copolímero de ácido maleico-ácido acrílico e opcionalmente aditivos usuais ou um sólido, componente de mistura de pó compreendendo uma mistura de pó de um pó de cimento de ionômero de vidro e copolímero de ácido maleico-ácido acrílico em forma sólida e opcionalmente aditivos usuais.

DESCRIÇÃO DAS CORPORIFICAÇÕES PREFERIDAS

O objeto desta invenção é encontrado pelo uso de um copolímero de ácido maleico-ácido acrílico tendo uma composição especificamente selecionada, na preparação de cimentos de ionômero de vidro.

De acordo com a invenção é provido um componente de mistura para os cimentos de ionômero de vidro, que pode ser um componente de mistura líquido (caso a) e num tal caso consiste de uma solução aquosa compreendendo 20 a 65% em peso de copolímero de ácido maleico-ácido acrílico e opcionalmente contém ainda aditivos usuais ou pode ser um componente de mistura sólido (caso b) e, em tal caso, consiste de uma mistura de pó de um cimento de ionômero de vidro e um copolímero de ácido maleico-ácido acrílico, opcionalmente com aditivos usuais. A invenção é caracterizada pelo fato de que o copolímero consiste de 20 a 65 mol% de unidades de ácido acrílico e 80 a 35 mol% de unidades de ácido maleico.

Considerando o acima descrito estado da técnica, foi surpreendente que copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico tendo a acima definida faixa de composição mostrar especialmente melhorada resistência adesiva à dentina e ao esmalte. De acordo com o estado da técnica anterior quando se usava ácido polimaleico como um componente de mistura para cimentos de ionômero de vidro existe obtido um cimento que mostra resistência adesiva insatisfatória à dentina e ao esmalte.

O uso de uma solução aquosa de ácido poliacrílico como um componente de mistura para cimentos de silicato provê uma resistência adesiva suficiente, mas em tal caso é obtido um sistema que possui características desfavoráveis de cura. Se for tentado incorporar uma pequena quantidade de unidades de ácido maleico dentro do polímero de ácido acrílico a adesão do assim formado cimento é drasticamente deteriorada.

Foi portanto bastante inesperado que o uso de copolímeros de ácido maleico-ácido acrílico dentro da faixa de maiores concentrações de unidades de ácido maleico, ao contrário, pode ser obtido um máximo de resistência mecânica entre o cimento e o esmalte e a dentina do dente.

EXEMPLO 1

Um copolímero de ácido acrílico-ácido maleico (razão molar 3:2), adequado para propósitos dental medico é misturado com água numa concentração de cerca de 43% em peso. A solução tem uma viscosidade de 12 poise/25°C. Este líquido é misturado com pó de cimento de silicato comercial (Syntrex) numa razão em peso de 1:2,5, para obter uma pasta que é bem adequada para propósitos clínicos. A pasta é introduzida de maneira conhecida dentro de cavidades dentárias preparadas. A mistura se endurece após uns poucos minutos e tem no estado curado uma transparência correspondente à do dente natural. O enchimento mostra boa adesão à substância do dente limpo, mesmo quando as retensões mecânicas usuais não estão preparadas.

EXEMPLO 2

Um copolímero tendo uma razão molar de ácido maleico-ácido acrílico de 1:1 é usado de acordo com o Exemplo 1 para preparar líquido de mistura para cimentos dentais. Um pó de cimento de ionômero de vidro comercial (Fuji da GC) é misturado com este líquido numa razão mássica de 2:3:1 para formar uma pasta. O cimento assim obtido é útil como um material de enchimento para cavidades dentais. A resistência adesiva ao esmalte do dente atinge 50 kp por cm². A resistência compressiva é 1,860 kp/cm².

EXEMPLO 3

O copolímero do exemplo 2 é dissolvido em água para formar uma solução aquosa de uma concentração de 35% em peso (viscosidade: 3 poise/25°C). Após este líquido tiver sido misturado com pó de cimento de ionômero de vidro comercial para uso como fixador (De Trey Chem-Bond), numa razão pó-líquido de 1,2:1, um cimento finamente escoante é obtido o qual mostra uma boa adesão ao dente substrato e tem uma resistência à compressão de 1,100 kp por cm².

EXEMPLO 4

240 mg de um pó de cimento de ionômero de vidro comercial (aspa) são enchidos dentro de um comportamento de mistura de uma taça de chaqualhamento ("shaking") de acordo com german offenlegungsschrift no. 19 10 885. como um comportamento separado esta cápsula contém uma bolsa de tira de alumínio plastificado, que é enchido com 96 mg da solução do copolímero descrito no exemplo 1. quando uma tal cápsula enchida é usada, como descrito em de-os no. 19 10 885, após mistura por meio de um dispositivo de misutra mecânico é obtido um cimento que é útil como um material de enchimento permanente para cavidades dentais (especificamente para lesões cervicais) e que tem uma boa resistência adesiva à substância do dente.

9.3. ISO 9917