

ESTUDO COMPARATIVO DE ALGUNS CIMENTOS IONOMÉRICOS
CONVENCIONAIS

Luís Gustavo Pessoa Corrêa

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 A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E MATERIAIS.

Aprovada por:

Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Luis Carlos Santiago, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO 2004

CORRÊA, LUÍS GUSTAVO PESSÔA

Estudo Comparativo de alguns cimentos
ionoméricos convencionais.

[Rio de Janeiro] 2004

XI, 107p. 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 Convencionais

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

A Deus todo poderoso, sobretudo;

Ao amigo Vinícius Bemfica pelo imensurável apoio em todo curso, valeu bocão!!!!!!!

Aos colegas de curso Sandra Marins, Valeska Rocha e Jeferson Seixas.

Aos meus pais, Sérgio e Rosa Maria, pois semearam amor e prosperidade nos corações dos seus filhos, e hoje, se fartam dos frutos da colheita.

A minha futura esposa, Camila, pelo amor, compreensão, paciência e companheirismo.

Aos meus irmãos Sérgio Luís e Cristiane que lutam comigo por dias melhores; E estamos conseguindo com êxito: “A firma enverga mas não quebra.” Autor desconhecido

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.).

ESTUDO COMPARATIVO DE ALGUNS CIMENTOS IONOMÉRICOS CONVENCIONAIS .

Luís Gustavo Pessoa Corrêa

Dezembro/2004

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Foi inicialmente feita uma revisão da literatura sobre ionômeros de vidro convencionais, pelo que ficou claro o mérito deste tipo de cimento quanto à sua adesão ao esmalte, à dentina e às ligas metálicas odontológicas, bem como a capacidade de liberação gradual e prolongada de fluoreto, com efeito, anti-cariogênico, porém baixa resistência mecânica coesiva e alta solubilidade em meio aquoso, motivando ao desenvolvimento de estudos que promovessem melhorias nestes cimentos resultando no surgimento das modificações dos cimentos ionoméricos como, por exemplo, os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, modificados por metais e as resinas modificadas por poliácidos(compômeros).

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 cinco cimentos (Vidrion R, Vidrion F e Vidrion C - SSWITE, Ketac Cem e Ketac Fill – ESPE) caracterizados como restauradores e cimentantes, isto é, utilizados na restauração de cavidades e cimentação de trabalhos odontológicos indiretos (confeccionados em laboratório), constituiu em: caracterização do pó original dos cimentos através de microscopia eletrônica de varredura; medição dos tamanhos de partícula dos pós; análise pela difração de raios X; e ensaios de resistência à compressão em amostras de cimento curado. Concluiu-se que os resultados são explicáveis.

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

COMPARATIVE STUDY OF SOME CONVENTIONAL
GLASS IONOMER CEMENTS

Luís Gustavo Pessoa Corrêa

December / 2004

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

At first, it was carried out the literature review on conventional glass-ionomer cements wherefrom resulted a clear overview about the merit of this kind of cement concerned with: (a) their adhesion to dental enamel, dentine or dental metal alloys; (b) the ability of these cements to graded and long lasting fluoride release, with accompanying effect against caries; (c) low cohesive strength and high solubility in aqueous medium. In order to overcome the referred limitations, these cements have been modified by resin, metals and polyacids (giving rise to compomers).

Thermodynamic developments have been made in order to have better understanding the glass components of these cements, as well as better interpretation of the experimental results of the present thesis research.

The experimental work was carried out using five cements: Vidrion R, Vidrion F and Vidrion C – SSWITE ; Ketac Cem and Ketac Fill – ESPE. The first, second and fifth cements are restorative cements (“filling cements”) while the others are luting cements. These cements have been characterized by: (a) Scanning Electron Microscopy, (b) X-ray diffraction, Particle Size Analysis, Compressive strength measurement, as appropriate. The conclusion: these cements present quite differing behaviors each other, but these results are quite well explained by the characteristics of the starting powders.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO CONVENCIONAL	04
2.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS	09
2.2.1. Resistência à compressão	10
2.2.2. Resistência à fratura	13
2.3. LIBERAÇÃO DO FLUORETO	15
2.4. O LÍQUIDO DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS	17
2.5. O PÓ DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS	18
2.6. ADITIVOS DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS E SEU PAPEL	25
2.7. REAÇÃO ÁCIDO-BASE	28
2.8. A ADESIVIDADE DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS	38
2.8.1. Adesão dos cimentos ionoméricos aos metais	40
3. DESENVOLVIMENTO TERMODINÂMICO	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. MATERIAIS	45
4.2. MÉTODOS	46
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós	46
4.2.2. Análise dos Pós por Difração de raio-X	47
4.2.3. Medição de Partículas de cada cimento de Ionômero de Vidro	47
4.2.4. Ensaio de Resistência à Compressão	48
5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	53
5.1. ANÁLISE MICROGRÁFICA ELETRÔNICA DO PÓ DOS CIMENTOS	53
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	60
5.3. MEDIÇÃO DE PARTÍCULAS	63

5.4. ENSAIO DE COMPRESSÃO	66
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
7. CONCLUSÕES	81
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
10. ANEXOS	95

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 – Comparação da resistência à fratura de vários materiais em relação à do amálgama [30]	14
Tabela 2.2 – Composição de vários ionómeros (fonte: Wilson & McLean [7] com permissão)	19
Tabela 2.3 – Efeito de ácidos quelantes sobre cimentos ionoméricos de vidro (fonte : Crisp et al [81])	26
Tabela 2.4 – Bandas espectroscópicas no infravermelho de sais carboxilatos de referência (fonte: Nicholson et al. [89])	30
Tabela 2.5 – Tempo do primeiro aparecimento de bandas espectroscópicas no infravermelho de poliacrilato de metal num cimento experimental de ionômero de vidro (fonte: Nicholson et al [89])	31
Tabela 2.6 – Liberação de íons a partir do vidro G338 em solução aquosa de ácido acético (fonte: Wasson & Nicholson [96]).	32
Tabela 2.7 – Resistências à compressão médias de cimentos feitos com vidro G338 e ácido acético aquoso 40% (desvios padrões entre parênteses) (fonte Wasson & Nicholson [100])	35
Tabela 2.8 – Efeito da neutralização sobre a densidade e viscosidade de soluções de ácido poliacrílico 40% (fonte: Wasson [105])	37
Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de compressão	67
Tabela 5.2 - Análise estatística da variância - resistência.	68
Tabela 5.3 – Análise estatística da resistência (Teste de Turkey)	69
Tabela 5.4 – Análise estatística da elasticidade (Teste de Turkey)	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 – Extração de íons das partículas de vidro pelo poliácido	07
Figura 4.1 – a) Cimento Vidrion R, b) Cimento Vidrion F, c) Cimento Vidrion C, d) Cimento Ketac Fill e e) Cimento Ketac Cem	45
Figura 4.2 – Equipamento utilizado para medição de partículas dos cimentos utilizados	47
Figura 4.3 – a) Silicone Honigum, b)Matriz de silicone e c) Matrizes entre placas	50
Figura 4.4 – a) Seringa Centrix com a ponta utilizada, b) Seringa centrix com a placa de vidro para manipulação do cimento	50
Figura 4.5 – a) Matriz de silicone com o cimento curado, b) Cilindros obtidos após a cura do cimento, c) Verificação de cada corpo de prova	51
Figura 4.6 –(a) Máquina de ensaio Instron 4204, (b) Corpo-de-prova no início do ensaio, (c) Corpo-de-prova durante o ensaio e (d) Corpo-de-prova após o ensaio	52
Figura 5.1 – Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Vidrion C	54
Figura 5.2 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Vidrion R	55
Figura 5.3 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Vidrion F	56
Figura 5.4 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Ketac Cem - ESPE	57
Figura 5.5 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Ketac Fill	58
Figura 5.6 – Difratograma de Raio-X do pó do cimento VIDRION C	60

Figura 5.7 - Difratoograma de Raio-X do pó do cimento VIDRION R	60
Figura 5.8 - Difratoograma de Raio-X do pó do cimento VIDRION F	61
Figura 5.9 - Difratoograma de Raio-X do pó do cimento KETAC Cem	61
Figura 5.10 - Difratoograma de Raio-X do pó do cimento VIDRION C	62
Figura 5.11 – Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION C	63
Figura 5.12 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION R	64
Figura 5.13 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION F	64
Figura 5.14 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – KETAC Cem	65
Figura 5.15 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – KETAC Fill	65
Figura 5.16 – Análise da resistência de cada cimentos ionoméricos	68
Figura 5.17 – Intervalo de confiança para a média da resistência dos cimentos ionoméricos	70
Figura 5.18 – Análise da elasticidade dos cimentos ionoméricos	70
Figura 5.19 – Intervalo de confiança para a média da elasticidade dos cimentos ionoméricos	72
Figura 5.20 – Testes de compressão do Vidrion C e Vidrion F após 02 (dois) meses de envelhecimento	75
Figura 5.21 – Testes de compressão do Ketac Cem e Ketac Fill	76
Figura 5.22 – Testes de compressão do Vidrion F, Vidrion C e Vidrion R	76

1 – INTRODUÇÃO

Segundo Nicholson [1], os ionômeros de vidro se tornaram disponíveis como um resultado dos estudos pioneiros de Wilson & Kent no Laboratório de Química Governamental, em Londres, no final da década de 1960 [2]. Cimentos dentais comerciais deste tipo foram lançados em 1975, embora estes tivessem propriedades muito inferiores quando comparadas com aquelas de materiais disponíveis hoje [3].

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 que consistia de vidro de fluoroalumino-silicato de cálcio [2]. Estes vidros eram do mesmo tipo genérico que tinha sido usado nos cimentos dentais de silicato anteriores, mas modificados para ganhar uma maior basicidade a fim de compensar a reduzida força ácida do polímero quando comparada com o ácido fosfórico dos silicatos dentais. Estes materiais precursores curavam-se vagarosamente, mostrando uma sensibilidade à umidade relativamente prolongada, e curavam-se dando cimentos bastante opacos. Em geral, estas propriedades, tinham sido melhoradas por mudanças incrementais ao sistema cimentício, especialmente na preparação dos pós básicos de vidro.

Jurecic [4] verificou que gelação de soluções de ácido poliacrílico concentrado em repouso devido à ligação por pontes de hidrogênio intra-cadeia pôde ser prevenida pelo uso de copolímeros ácido acrílico-ácido itacônico. O uso deste princípio [5] permitiu a produção de cimentos de ionômero de vidro restaurativos. Uma abordagem alternativa a este problema foi usar ácido poliacrílico seco misturado com o vidro de maneira a requer apenas a adição de água ou solução de ácido tartátrico à mistura cimentícia [6]. Entretanto, estas formulações têm sido usadas comercialmente apenas em anos relativamente recentes

(referência a 1998). A seqüência de estágios no desenvolvimento dos cimentos ionoméricos de vidro foi discutida em detalhe por Wilson & McLean [7]. A elaboração adicional deste e sistema foi apresentada recentemente numa série de artigos [7].

A revisão bibliográfica mostrou que os cimentos ionoméricos de vidro convencionais dependem unicamente da reação de cura ácido-base e demonstram as seguintes vantagens: (a) liberação de fluoreto durante longo tempo em serviço, ajudando a prevenir o desenvolvimento de cáries recorrentes nas margens vulneráveis das coroas; (b) boa adesão, isto é, boa capacidade de se ligar quimicamente à estrutura do dente, às ligas não preciosas e ao ouro recoberto com estanho. Suas desvantagens inerentes são: (c) susceptibilidade à desidratação; (d) muito baixa resistência à tração; (e) muito baixa tenacidade à fratura.

Estas características desvantajosas desafiam o desenvolvimento de melhorias na consistência coesiva deste considerado cimento. Limitadas melhorias parecem alcançáveis. Neste sentido, aumentos na razão pó-líquido[67], da concentração de poliácido [68] e da massa molecular do poliácido [69] têm conduzido a melhoria nas propriedades destes cimentos. A limitação vem da viscosidade e, portanto, das características de manuseio do cimento: um balanço é, assim, necessário.

O proponente desta pesquisa Tese de Mestrado é um dentista especializado em dentística restauradora, que lança mão frequentemente em sua prática clínica de restaurações temporárias, usando o cimento de ionômero de vidro convencional e deseja aperfeiçoar os seus conhecimentos da química deste cimento em meio aquoso, em condições simulativas da cavidade bucal, desde o instante do seu uso até a falha final. Assim, a proposição inicial foi desenvolver pesquisa teórico-experimental (análise termodinâmica e sua aplicação em previsão e interpretação), com preparação de corpos de

prova de cimento de ionômero de vidro e sua caracterização quanto à propriedades mecânicas (resistências à compressão e flexão), em função da composição química e distribuição de tamanho de partícula do material sólido do cimento ionomérico de vidro como encontrado no mercado.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CIMENTO IONÔMERO DE VIDRO CONVENCIONAL

Os cimentos de ionômero de vidro foram inicialmente descritos em 1971 e introduzidos no mercado somente no final da década de 60. Este nome deve-se ao fato de que esses materiais são compostos de um pó de vidro e um ácido ionomérico que contém grupos carboxílicos. Tal material pode ser também chamado de cimento de polialcanoato. Cimentos dentais comerciais deste tipo foram lançados em 1975, embora estes tivessem propriedades muito inferiores quando comparadas com aquelas de materiais disponíveis hoje [3].

O cimento de ionômero de vidro se constitui numa evolução dos cimentos de silicato e de policarboxilato. O pó do cimento de silicato teve sua proporção Al_2O_3 alterada. Nos pós dos cimentos de ionômero de vidro há três constituintes básicos: A sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e o fluoreto de cálcio (CaF_2). O flúor é um dos componentes mais importantes do pó dos cimentos ionoméricos. Entre as suas funções ele melhora as características de trabalho (Manipulação, tempo de presa etc.), aumenta a resistência do cimento e sua liberação para o meio oral confere propriedade anti-cariogênica ao material.

Em 1972 na Inglaterra, Wilson & Kent, avaliando as características do cimento de silicato e do policarboxilato de zinco, observaram que o primeiro tinha como fundamentos principais a presença de flúor e a baixa alteração dimensional, responsáveis pelo excelente comportamento do material [2]. Por sua vez, o cimento de policarboxilato de zinco, apresentava como aspecto relevante a adesividade à estrutura dentária, produzida principalmente pelo, ácido poliacrílico. Considerando estas duas particularidades, os

autores decidiram unir as duas qualidades de ambos, surgindo assim um cimento híbrido: O Ionômero de vidro.

O Pó e o líquido do cimento de ionomero de vidro será abordado com mais detalhes em topicos separados, contudo, o cimento é composto basicamente por óxido de silício (29%), óxido de alumínio (16,6%), fluoreto de cálcio (34,3%), fluoreto de alumínio(7,3%) fluoreto de sódio (3,0 %) e fosfato de alumínio (9,8 %). O líquido é uma solução aquosa com 45% de água, ácido poliacrílico(30%), ácido tartárico 10% e ácido itacônico 15%. Com esta formulação o produto foi lançado no mercado pela primeira vez com o nome de Aspa IV. Como este tantos outros foram lançados e este novo material começou a despertar atenção da comunidade odontológica.

Segundo Navarro, M.F.L.[9]. A reação de presa (cura) dos C.I.V. ocorrem em três estágios que se superpõem: A fase de deslocamento de íons, a fase de formação da matriz de hidrogel e a fase de gel de polissais

Fase de deslocamento de íons :

Durante a aglutinação do pó e líquido, a fase aquosa dos ácidos umedece e dissolve a camada externa das partículas de vidro do pó. O hidrogênio desloca os íons de cálcio e alumínio, que reagem inicialmente com o flúor, formando fluoretos de cálcio e de alumínio. Conforme a acidez aumenta, o fluoreto de cálcio, que é instável, se dissocia e reage com co-polímeros acrílicos para formar complexos mais estáveis. Essa reação é exotérmica e libera de 3° a 7°C, dependendo da quantidade de pó; maior o calor liberado. A mesma reação que ocorre entre o líquido e o pó, ocorre entre o líquido e as paredes cavitárias; o hidrogênio desloca íons de cálcio e fósforo, que reagem com os grupos carboxílicos,

aderindo quimicamente à estrutura dentária. A inserção do material deve ser feita na etapa inicial dessa fase enquanto o cimento apresenta brilho, indicando a presença de grupos carboxílicos livres para que ocorra a união química entre o ionômero e o dente.

Fase de Formação da Matriz de Poliácidos.

Nessa fase o cálcio, que está carregado positivamente, tem a sua liberação acelerada e reage com as cadeias aquosas de poliácidos, carregadas negativamente, para formar ligações cruzadas iônicas de poliacrilato de cálcio, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas aquosas e formando a matriz de gel. Quando esse processo atinge um certo estágio, o cimento endurece. Essa reação continua até que todos os íons estejam na forma insolúvel. Essa fase ocorre cerca de 5 a 10 minutos após o início da manipulação. A aparência do ionômero é então opaca por causa da grande diferença no índice de refração entre o vidro e a matriz, mas essa opacidade deve desaparecer quando o cimento atingir a presa final. Nessa fase o clínico deve ser cuidadoso para evitar a perda ou ganho de líquido pelo cimento, pois haveria danos irreversíveis para o ionômero. Se o material perder líquido, ele se apresentará com várias trincas e se houver ganho de água, a superfície se tornará opaca, frágil e anti-estética.

Fase de Formação do Gel de Sílica e Incorporação do Vidro à Matriz.

A fase de gel de polissais ocorre principalmente nas primeiras 24 horas, acompanhada de pequena expansão em condições de alta umidade, quando o material atinge seu endurecimento final, que se continua por meses ou anos. A maturação da matriz

ocorre quando o alumínio que é liberado mais lentamente, auxilia na formação do hidrogel de polissais que circunda as partículas de vidro não reagidas. A translucidez melhora com o passar do tempo. A experiência clínica tem mostrado que as restaurações de ionômero de vidro antigas devem ser protegidas com vaselina toda vez que o campo operatório for isolado com dique de borracha e for usado o ar comprimido nas proximidades das restaurações, ou seja, o paciente que possui uma restauração com C.I.V. e o mesmo for submetido a um tratamento dentário em que o elemento que sofrerá a intervenção situar-se próximo de um elemento que possui uma restauração com o C.I.V., o mesmo deverá ser isolado com vaselina pois o isolamento do campo operatório com subseqüentes jatos de ar poderá promover desidratação da restauração de C.I.V. influenciando bruscamente em suas propriedades.

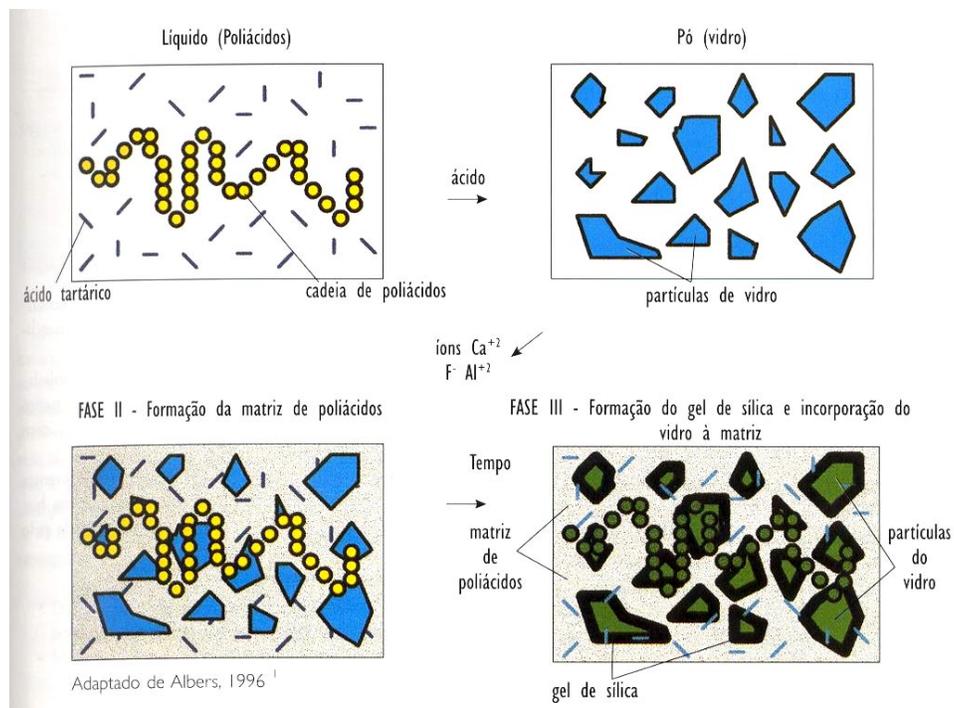


Figura 2.1 – Extação de íons das partículas de vidro pelo poliácido

Os detalhes da química de cura de vidros de ionômeros estão explicados detalhadamente no ítem 2.7, que descreve a reação ácido-base dos cimentos ionoméricos.

A partir destes materiais iniciais, um número de modificações se tornaram disponíveis. Elas são:

(i) o uso de polímeros alternativos, tais como ácido acrílico/maleico, como o componente poliácido;

(ii) o uso de pós de polímero secos misturados com o vidro, e ativado pela adição de água [10];

(iii) o desenvolvimento de cimentos contendo “cermet”, nos quais o pó consiste de um cimento (isto é, um híbrido cerâmica-metal, neste caso sendo vidro de fluoroalumino-silicato de cálcio fundido sobre a prata) em lugar de um vidro puro [11]. Estes materiais são usados em situações onde a radiopacidade é requerida, e para a construção do núcleo sob coroas.

(iv) cimentos reforçados com metal, onde um metal, tal como liga prata-estanho [12] ou aço inoxidável [13], é adicionado a um vidro ionomérico convencional numa tentativa de reforçar o cimento curado;

(v) cimentos modificados com resina, nos quais componentes convencionais ácido-base são complementados com monômeros e iniciadores capazes de passar por polimerização fotoquímica.

Fora da odontologia, ionômeros de vidro começaram a encontrar uso nas aplicações que exploram a sua boa biocompatibilidade. Estas incluem ossículos artificiais de ouvido e como placas substitutas de osso para a reconstrução craniofacial [15]. Estudos experimentais têm reportado outros usos fora da odontologia clínica, incluindo ortopedia

[15] e cirurgia “ENT” [16] (para fixação de implantes de “cochlear” e para a vedação de defeitos no crânio). Dentro da odontologia, embora também explorando a biocompatibilidade do osso a estes cimentos, foi o trabalho de Brook et al. [17, 18] no aumento de rebordo alveolar em pacientes edentulos, com vidro de ionômero. Estes são os biomateriais bem estabelecidos, que tem toda perspectiva de se tornar mais importante numa variedade de aplicações cirúrgicas nos anos que virão pela frente [19].

2.2 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS

Os cimentos de ionômero de vidro , têm sido usado para vários propósitos na prática clínica porque estes cimentos se aderem bem à estrutura dentária e à metais, outra propriedade inerente a estes materiais que é a liberação constante de fluoreto, e são relativamente biocompatíveis com a polpa dentária [20]. Entretanto, estudos anteriores indicaram que um problema com os cimentos ionoméricos é a falha de resistência do material em si, não da ligação adesiva ao substrato [20, 21-24].

Apesar das constantes pesquisas em busca do aperfeiçoamento do cimento de ionomero de vidro, o profissional deve se conscientizar das limitações do material, e que o mesmo pode ser considerado um material crítico, logo podemos concluir que o profundo conhecimento das propriedades físico-químicas do material e de suma importância no que diz respeito a utilização e conseqüentemente o sucesso do material restaurador.

Os cimentos de ionomero de vidro sempre serão alvo de estudos comparativos com outros materiais restauradores com relação as propriedades mecânicas. Nesta linha de pesquisa que um estudo realizado em três centros de pesquisa diferentes com ionômero, amálgama e resina composta de um mesmo lote de fabricação, avaliando as propriedades

mecânicas do mesmo material de um mesmo lote de fabricação. Foram observados resultados semelhantes em relação ao amalgama e a resina, porém resultados discrepantes em relação aos cimentos de ionômero de vidro. [25]

2.2.1 - Resistência à Compressão

Podemos considerar a resistência a compressão um indicador crítico dos materiais odontológicos. Pois um material odontológico deve possuir alta resistência a compressão para resistir aos esforços masticatórios diretos, todavia não se sabe ainda um valor exato de resistência necessário para suportar tais esforços[26]. Considerando que os cimentos de ionômero de vidro são materiais novos, os valores da resistência a compressão de outros materiais utilizados com sucesso pelos profissionais podem servir de parâmetro de comparação quando se estuda tal propriedade de um novo material. No caso dos cimentos de ionômero de vidro indicados para restaurações, é comum o material ser comparado com amalgama de prata e às resinas compostas [27]. Entretanto, como já mencionado, novos materiais surgem e estudos comparativos de novos tipos de cimentos de ionômero de vidro, como os reforçados, com os já existentes são realizados para avaliação das propriedades mecânicas destes novos cimentos comparadas as dos cimentos convencionais[28].

D.Xie et al.[28]. Realizou um estudo com o objetivo de determinar a resistência flexural (FS), resistência à compressão (CS), resistência à tração diametral (DTS), dureza Knoop (KHN) e resistência à abrasão de 10 cimentos ionoméricos de vidro comerciais (GICs). As superfícies de fratura destes cimentos foram examinadas usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para se assegurar das correlações entre as propriedades mecânicas e as microestruturas destes cimentos. Os cimentos de ionômero de

vidro comerciais têm sido divididos em 2 categorias principais, isto é, cimentos de ionômero de vidro convencional (C GICs) e cimentos de ionômeros de vidro modificado por resina (RM GICs) [29]. Em geral, reporta-se que os RM GICs (Cimento de ionômero de vidro modificado por resina) mostram melhores propriedades mecânicas do que os C GICs (Cimento de ionômero de vidro convencional), mesmo embora existam diferenças individuais provenientes de marca para marca [29, 30]. As propriedades mecânicas mais comuns e úteis para a caracterização dos GICs são a resistência à compressão, resistência à flexão (FS), resistência à tração diametral (DTS), tenacidade à fratura (FT), microdureza (Knoop (KHN) ou Vickers (VHN)), taxa de desgaste (WR), fadiga e fluência [6-10]. Estas propriedades mecânicas de GICs foram revistas nos anos passados [29, 30, 31]. Surpreendentemente, existem poucas publicações de pesquisa que trataram tanto das propriedades mecânicas quando das microestruturas dos GICs.

No caso do estudo de D. Xie et ali.[28]. O Teste mecânico das amostras foi realizado numa máquina movida por parafuso (Modelo 4202, Instron Corp., Canton, MA, USA) com uma velocidade da ponte de 1 mm.min^{-1} para medições DS, DTS e FS. O teste FS foi realizado em flexão por 3 pontos, com um vão de 20 mm entre os suportes. Os tamanhos de amostra eram $n = 6$ para os testes CS e DTS, e $n = 7$ para as medições de FS.

A resistência à compressão foi calculada a partir da equação

$$CS = P/\pi r^2, \quad (1)$$

onde P é a carga na fratura e r é o raio do cilindro da amostra. A resistência à tração diametral foi determinada a partir da correlação

$$DTS = 2P/\pi dt, \quad (2)$$

onde d é o diâmetro e t é a espessura, respectivamente, do cilindro. A resistência à flexão na flexão por 3 pontos foi obtida usando a expressão

$$FS = 3Pl / 2bd^2 \quad (3)$$

onde l é a distância entre os dois suportes, b é a largura e d é a profundidade da amostra.

A fim de avaliar melhor ainda o comportamento de deformação mecânica, curvas tensão compressiva versus deformação foram também obtidas para os materiais investigados. A fim de obter medições precisas da deformação da amostra, uma muito fina peça de aço inoxidável rígida (0,08 mm de espessura e 4mm de diâmetro) foi usada para obter o deslocamento da armação de carregamento como uma função da força aplicada. Este deslocamento da armação de carregamento foi subsequentemente subtraído a partir dos observados deslocamentos das amostras de ionômero de vidro a fim de fornecer valores corrigidos para a deformação. Dez curvas tensão-deformação em compressão foram obtidas a partir de cada 10 GICs investigados.

Os GICs modificados por resina (RM GICs) exibiram muito maiores FS e DTS, não geralmente maiores CS, às vezes menores durezas Knoop e geralmente mais baixas resistências ao desgaste, comparados aos GICs convencionais (C GICs). Vitremer (3M) tinha maiores valores de FS e DTS; Fuji II LC (GC International) e Ketac-Molar (ESPE) tinham as mais altas CS; Ketac-Fil (ESPE) tinham as mais altas KHN. Ketac-Bond (ESPE)

tinha a mais baixa FS; α -Silver (DMG-Hamburg) tinha a mais baixa CS. Quatro GICs (α -Fil (DMG-Hamburg), α -Silver, Ketac-Bond e Fuji II) tinham os mais baixos valores de DTS, que eram significativamente diferentes entre si; α -Silver e Ketac-Silver tinham os mais baixos valores de KHN. O mais alto valor de resistência ao desgaste foi exibido pelo α -Silver e Ketac-Fil; F2LC tinha a mais baixa resistência ao desgaste. O C GICs exibiu o comportamento frágil, enquanto que o RM GICs passou por substancial deformação plástica em compressão. Quanto mais integrada a microestrutura, tanto maiores foram FS e DTS. Maior CS estava correlacionada com menores partículas de vidro, e maiores KHN foram encontradas onde havia uma combinação de menores tamanhos de partícula e menor porosidade. Maiores tamanhos de partícula e microestrutura mais integrada contribuíram a uma maior resistência. D. Xie conclui que as propriedades mecânicas dos GICs estavam estreitamente relacionadas à suas microestruturas. Fatores tais como a integridade da interface entre as partículas do vidro e a matriz de polímero, o tamanho de partícula, e o número e tamanho de vazios tiveram papéis importantes na determinação das propriedades mecânicas[28].

2.2.2 - Resistência à Fratura

Uma outra propriedade que é muito importante no que diz respeito ao comportamento clínico do cimento de ionômero de vidro é sua resistência à fratura. Os cimentos ionoméricos são muito inferiores às resinas compostas, são também mais vulneráveis ao desgaste quando comparados às resinas compostas em testes de abrasão *in*

in vitro(Testes que simulam a escovação). A tabela 2.1 compara a resistência à fratura de vários materiais comparadas à do amálgama [30].

Tabela 2.1 - Comparação da resistência à fratura de vários materiais em relação à do amálgama [30].

	$\frac{\text{Resistência(amalgama)}}{\text{Resistência(material)}}$
Resinas compostas para dentes posteriores	0,83-1,3
Ionômero do tipoII (convencional)	0,11
Ionômero modificado por resina	0,29
Ionômero reforçado com liga de prata	0,27

Obs: Para resistência à fratura do amálgama foi atribuído valor 1, e o(s) valor(es) apresentado(s) para outros materiais são frações comparativas.

O que podemos concluir de acordo com o quadro acima é que apesar de mais de cem anos de uso, no quesito “propriedades mecânicas”, o amálgama ainda hoje é um material que serve de parâmetro para os novos materiais que são desenvolvidos com a finalidade de restaurar parte de estrutura dentária perdida. As resinas compostas também são alvo de vários estudos, que além de melhorias no que tange à estética, também buscam melhores propriedades mecânicas o que acarretará em possibilidades de uso em elementos dentários que exigem maiores esforços mastigatórios, podendo presumir uma possível substituição do amálgama de prata. Podemos confirmar esta evolução da resina composta analisando o quadro e observar que é o material que mais se aproxima, em valores de resistência, do amálgama de prata.

2.3 - LIBERAÇÃO DO FLUORETO

Vários estudos têm mostrado a liberação do flúor tanto no cimento ionomérico convencional quanto no modificado por resina.

A Liberação de flúor dos cimentos ionoméricos ocorre com maior intensidade nas primeiras 24-48 horas, e permanece em menor concentração por longos períodos.[46,47]. Esse fenômeno decorre da presa lenta do cimento, que desloca uma maior quantidade de elementos ionicamente ativos, nas primeiras etapas da geleificação[9]. Nesta dinâmica, à medida que os íons vão reagindo com a matriz, a liberação do fluoreto diminui. O flúor liberado pelo material é provavelmente lixiviado por difusão[48].

Segundo Navarro et ali.[9]. Considera que o íon flúor e outros íons liberados (sódio, sílica) não são de importância estrutural para o material, e portanto sua liberação não provoca nenhuma perda de resistência para o mesmo [46,47]. Entretanto estudos mais recentes reportam o contrário. Nicholson[40] considera que embora não sendo estritamente um aditivo, existe comparável incerteza sobre o papel de fluoreto na reação de cura. O fluoreto pode melhorar a resistência à compressão dos cimentos resultantes, cimentos contendo fluoretos sendo capazes de alcançar resistências à compressão acima de 200 MPa após 24 h, enquanto que cimentos isentos de fluoreto raramente alcançam resistências à compressão maiores do que 100 MPa. Uma sugestão inicial [48] foi de que fluoreto se ligou fortemente ao alumínio a fim de formar complexos do tipo AlF_2^- , espécies que são bem estabilizadas em outros sistemas químicos [49,50]. Entretanto, não existe nenhuma evidência direta para a ocorrência de tais espécies. Além disso, existem outras possibilidades, 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 [51], 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 [52]. Tais possibilidades que ainda não foram estudadas em qualquer detalhe para ionômeros de vidro, podem ter efeitos importante sobre a reatividade e a taxa de criação da estrutura final.

De uma maneira geral, os cimentos ionoméricos podem ser encontrados em 02 (dois) vidros separados, onde um se encontra o pó do cimento e o outro o líquido, que serão abordados separadamente no próximo tópico, e também pode ser encontrado em cápsulas pré-dosadas onde o pó e o líquido encontram-se em porções adequadas à mistura. Estudos apontam que há uma maior liberação de flúor nos pré capsulados que nos proporcionados manualmente[47]. A hipótese mais satisfatória é que o pré encapsulamento proporciona uma maior padronização dos constituintes do pó e do líquido, que não ficam sujeitos à acomodação que ocorre durante a armazenagem e que prejudicaria uma maior homogeneização na hora do uso[52]. Além disso o pré encapsulamento permite a inclusão de uma maior quantidade de pó ao mesmo volume de líquido. Adicionalmente a trituração mecânica aumenta a reação entre o líquido e as partículas de vidro, resultando em maior quantidade de matriz e menor volume de partículas não reagidas.

Tal propriedade dos cimentos ionoméricos, o torna alvo de constantes pesquisas, pois converge com a tendência mundial da odontologia preventiva e conservadora na evolução da tecnologia face aos males bucais que acometem populações de todo o mundo. Pois a presença constante de flúor no meio bucal confere aos cimentos ionoméricos propriedades anticariogênicas, promovendo uma inversão no processo de desmineralização do dente. Além da possibilidade de incorporação do flúor liberado dos cimentos

ionomericos aos tecidos mineralizados do dente tornando mais resistentes aos ciclos de desmineralizacao, estudos laboratoriais apontam a capacidade destes cimentos de remineralizacao da estrutura dental desmineralizada adjacente a restauracao[46]. Estudos apontam também uma outra peculiaridade dos cimentos ionomericos, que e a capacidade de aquisicao de ions fluor de distintas fontes, e funcionar como um reservatorio deste elemento, permitindo sua liberacao a longo prazo, e conseqüentemente suas propriedades anticariogenicas[9].

2.4 - O LÍQUIDO DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS

Como visto anteriormente, o componente líquido dos cimentos ionoméricos de vidro originais era uma solução aquosa de ácido poliacrílico. Uma baixa massa molecular foi requerida para encontrar uma alta concentração sem gelação. O último problema foi superado pelo uso do copolímero ácido acrílico-ácido itacônico [53, 54]. Uma variedade de outros ácidos carboxílicos não saturados e monômeros têm sido propostos e patenteados para copolímeros com ácido acrílico mas os principais materiais copoliméricos adicionais em uso prático aparecem como tendo sido ácido acrílico-ácido maleico [54,55] e ácido acrílico-ácido 3-buteno-1,2,3-tricarboxílico [55]. A introdução de ácidos dicarboxílico ou tricarboxílico na cadeia do polímero não apenas previne a gelação do líquido mas também provê maior reatividade por causa do aumento número de grupos carboxílicos por unidade de cadeia e maior acidez. Aumentada ligação cruzada da cadeia provavelmente também ocorre no cimento curado final conduzindo a melhores propriedades físicas. A longo prazo, entretanto, existe alguma evidência de que pode ocorrer aumentada fragilidade [56].

A massa molecular e a distribuição do poliácido influencia as características de viscosidade do líquido. Copolímeros de alta massa molecular melhoram propriedades físicas de cimentos [57-60] e a limitação de viscosidade cresce no líquido do cimento e mistura de cimento pode ser no mínimo parcialmente superada pela incorporação de pó seco de ácido poliacrílico ou de copolímero ao vidro para produzir um material que é misturado com água ou solução de ácido tartárico. Entretanto, materiais misturados com água parecem possuir menor resistência à fadiga [58]. A influência da massa molecular de poliácido sobre as propriedades de “GIC” foi recentemente re-examinada por Wilson et al. [59]. Darling & Hill [60] citam dados que mostram que ácidos poliacrílicos de comparável massa molecular média numérica, a tenacidade à fratura (K_{IC}) de cimentos policarboxilato de zinco é consideravelmente maior do que a dos cimentos ionoméricos de vidro. Em ambos os casos K_{IC} é substancialmente aumentado em maior massa molecular.

2.5 - O PÓ DOS CIMENTOS IONOMERICOS

Os vidros originais de íon lixiviável [6] basearam-se na composição $SiO_2-Al_2O_3-CaF_2-AlPO_4-Na_3AlF_6$. De acordo com Wilson & McLean [46] é requerida uma razão Al_2O_3/SiO_2 igual a 1:2 ou mais e o teor de F pode ser até 23%. Os últimos vidros em materiais comerciais continham mais sódio e menos fluoreto [7]. Composições químicas típicas são fornecidas na Tabela 2.2 [7]. Mais recentemente vidros contendo Sr, Ba e Zn têm sido usados em materiais comerciais.

Tabela 2.2 – Composição de vidros ionoméricos (fonte: Wilson & McLean [7] com permissão).

Espécies	Composição	
	A	B
SiO ₂	41,9	35,2
Al ₂ O ₃	28,6	20,1
AlF ₃	1,6	2,4
CaF ₂	15,7	20,1
NaF	9,3	3,6
AlPO ₄	3,8	12,0

O efeito de variações na composição de vidro foi discutido por Wilson & McLean [7], Barry et ali.[61], Wilson et ali. [62] e por Wood & Hill [63].

Duas modificações a estes vidros possuem importância comercial. Primeiramente, maior tempo de trabalho no cimento e reduzida sensibilidade à água do cimento curado podem ser obtidos mediante a destituição de cálcio da camada mais externa de 10 a 100 µm das partículas do pó por tratamento com ácidos tais como HCl [64]. Em segundo lugar, o vidro pulverizado pode ser misturado com pó de metal tal como prata, platina ou paládio [65]. Tem sido reivindicado que o resultante produto fundido e moído fornece enchimentos com mais resistência ao desgaste do que os vidros de cálcio destituído referidos acima [65].

Pouca pesquisa tem sido reportada sobre outros tipos de vidros. Bertenshaw et ali. [66] desenvolveram vidros aluminossilicatos alcalinos que se revelaram capazes de fornecer cimentos fortes de apropriadas características de cura com ácido poliacrílico. Neve et al. [67-70] descreveu recentemente tais materiais tendo melhoradas propriedades apesar das resistências mecânicas menores do que as dos cimentos convencionais. Numa outra

abordagem Darling & Hill [60] desenvolveram cimentos hidroliticamente estáveis de alta resistência mecânica baseados em vidros de alumino-silicato de zinco.

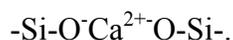
Os vidros usados em cimentos ionoméricos de vidro comerciais são todos do tipo alumino-silicato, contendo adicionalmente íons cálcio e fluoreto. Eles são fabricados pela fusão da apropriada mistura de ingredientes na faixa de temperatura de 1200 a 1550°C [70]. Após a fusão, o vidro líquido é resfriado 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 enchimento e menores do que 15 µm para um cimento de fina granulação para colagem (“luting”). 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. Os principais deles têm sido aqueles estudados por Wilson et al. [71, 72], 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 anterior, mas trabalho inicial 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 uma vez que foram descobertos os efeitos modificações de taxa de ácido tartárico-(+) , uma vez que isto é suficientemente forte em ácido para reagir satisfatoriamente com as mais

velhas formulações de vidro. Entretanto, a maioria dos ionômeros de vidro ainda empregam os vidros de maior basicidade primeiros descritos por Wilson et al.

As propriedades dos vidros podem ser entendidas em termos do modelo da Rede Randômica de Zachariasen [73]. Neste modelo, o vidro consiste de montagens randômicas de tetraédros individuais $[\text{SiO}_4^{4-}]$ ligados nos cantos para formar cadeias. O vidro mais simples possível deste tipo consistiria apenas de tais tetraédros, e seria impermeável a ataque ácido, devido a sua eletroneutralidade. A inclusão de alumínio na estrutura altera o comportamento do vidro, porque ele formalmente 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 [74]. Isto é balanceado pela inclusão de íons positivamente carregados, que para estes vidros são geralmente Ca^{2+} e Na^+ . Esta substituição de Si^{4+} por Al^{3+} 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 $[\text{SiO}_4^{4-}]$.

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



Porque ele causa esta alteração à estrutura do vidro, cálcio é referido como um modificador de rede. Alumínio pode também agir desta maneira, adotando coordenação sextupla, e forçando a criação de sítios da estrutura onde átomos de oxigênio adicionais necessitam estar presentes. O alumínio pode assim modificar o vidro por um dos dois possíveis mecanismos.

Wilson recentemente analisou as capacidades formadoras de cimento dos vidros em termos de sua acidobasicidade [75]. Este conceito baseia-se na premissa de que o próton na solução aquosa. Portanto:



Basicidade é determinada pela capacidade destes íons para ceder elétrons, uma tendência que é máxima com íons O^{2-} livres e mínima quando O^{2-} se encontra fortemente polarizado por cátions pequenos altamente carregados, por exemplo Si^{4+} ou P^{5+} . Com estes cátions, alguma desta carga negativa é transferida a partir do O^{2-} , impondo algum caráter covalente e reduzindo a disponibilidade de elétrons para interações ácido-base. Wilson revisitou as formulações de vidro de óxido descritas num artigo muito mais anterior deste grupo [72] e calculou a acidobasicidade para cada. Dois conjuntos de valores obtidos para cada vidro dependendo da base na qual a acidobasicidade foi calculada. Em ambos os casos, uma estimativa da polarização dos íons O^{2-} foi requerida. Uma estimativa é baseada na força do campo eletrostático, F , do cátion associado. F é definida pela expressão:

$$F = z/a^2 \quad (4)$$

onde z é a o número de oxidação do cátion e a distância entre os átomos do cátion e do oxigênio.

Acidobasicidade, σ , é então dada por:

$$\sigma = R_{Ca}F_{Ca} + R_{Al}F_{Al} + R_{Si}F_{Si} \quad (5)$$

onde os valores de F são as respectivas forças de campo, e os valores de R são as razões de oxigênio associadas com o particular cátion ao oxigênios totais.

Alternativamente, potencial de ionização, I , pode ser usado para dar uma estimativa da polarização. Potencial de ionização é a medida direta da força requerida para remover um elétron a partir de um átomo ou um íon, e pode ser determinado com grande precisão usando métodos espectroscópicos. Valores são obtidos para o estado gasoso, e sua aplicação ao estado sólido é assim apenas uma aproximação. Usando este parâmetro, um valor alternativo de acidobasicidade, ϕ , pode ser obtido a partir da expressão:

$$\phi = R_{Ca}I_{Ca} + R_{Al}I_{Al} + R_{Si}I_{Si} \quad (6)$$

Encontrou-se que o coeficiente de correlação de tempo de trabalho para acidobasicidade tanto para σ quanto para ϕ foi 0,987. Um particular vidro, G2784, curou-se muito vagorosamente com solução aquosa 47,5% de ácido poliacrílico, e pode ser considerado como estando na linha limite de formação de cimento. Para este vidro, $\sigma = 1,31$ e $\phi = 38,2$. Estes podem ser assim considerados como números de corte para acidobasicidade, a cima dos quais o vidro seria insuficientemente básico para reação.

O uso desta abordagem é mais simples do que o graficamento de diagramas de fases triangular, como usado anteriormente. Por outro lado, a abordagem é limitada a vidros de óxidos, e sua extensão a vidros mistos de óxido-fluoreto de cimentos ionoméricos de vidro práticos ainda não foi tentada.

Os vidros usados em cimentos práticos são usualmente de fases separadas. Isto complica o cálculo da acidobasicidade e introduz uma importante variável no processo de

fabricação do vidro, uma vez que a extensão na qual ocorrerá a separação de fase é governada pela rapidez do processo de têmpera. Controle da etapa de têmpera é portanto essencial para que os vidros tenham reprodutibilidade. Em geral, a separação de fases reduz a reatividade dos vidros, uma vez que os sítios reativos se tornam desmembrados nas diferentes fases. Estas fases podem consistir de gotículas discretas, ou de duas fases essencialmente contínuas, uma das quais forma uma estrutura tipo gotículas conectadas, a outra das quais é uma matriz contínua; esta estrutura é o resultado da assim chamada decomposição espinoidal [76]. Vidros de fases separadas tendem a resultar cimentos de maior resistência à compressão do que os vidros monofásicos. O cimento mais forte produzido a partir de um vidro monofásico tinha uma resistência à compressão de cerca de 130 MPa, enquanto que vidros de fases separadas tipicamente dão cimentos de resistência à compressão de 200 MPa ou maior. A presença de fluoreto, também, conduz a cimentos mais fortes, como mostrado pelo fato de que o cimento de resistência máxima preparado a partir de um vidro de óxido puro tinha uma resistência apenas marginalmente acima de 100 MPa .

Em adição a alumino-silicatos, duas séries de vidros alternativos têm sido preparados para uso em ionômeros de vidro, isto é aluminoboratos e silicatos de zinco. Os aluminoboratos têm sido descrito numa série de artigos por Combe et ali. [77,78], 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 melhoradas propriedades, com uma cura mais acentuada e maiores 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 [78].

Os vidros de silicato de zinco que têm sido descritos eram de 2 séries, CaO-ZnO-SiO₂ e Al₂O₃-ZnO-SiO₂ [79]. Em ambas as séries, vidros continham altos níveis de óxido de zinco e sílica, e apenas quantidades menores do terceiro óxido.

Com estes vidros, a capacidade formadora do cimento não dependeu 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 (isto é, 93 MPa) tinha uma razão Al:Si de 1:9, que tinha sido anteriormente pensado como demasiado baixo para dar um cimento ionômero de vidro. Vale a pena notar, entretanto, que este cimento era ainda inaceitavelmente fraco para uso em odontologia clínica, como especificado pela normal ISO corrente para cimentos restaurativos dentais [80]. Assim, estes vidros de silicato de zinco não provaram ser substitutos bem sucedidos para os alumino-silicatos em ionômeros de vidro práticos.

2.6 - ADITIVOS DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS E SEU PAPEL

O principal aditivo que encontra uso em cimentos ionoméricos de vidro é o ácido tartárico-(+). Ele é adicionado num nível de 5 ou 10% a fim de melhorar as propriedades de manuseio, o que ele faz estendendo o tempo de trabalho e acentuando (intensificando) o estágio final de cura [81]. A resistência à compressão é melhorada, também, como mostrado na Tabela 2.3, embora esta possa não ser estaticamente significativa. Verificou-se que o ácido cítrico tem efeitos semelhantes, mas esta substância nunca tem sido usada em cimentos clinicamente bem sucedidos, possivelmente devido ao leve aumento de solubilidade em água dos cimentos resultantes.

Tabela 2.3 – Efeito de ácidos quelantes sobre cimentos ionoméricos de vidro (Fonte: Crisp et al. [81]).

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 de ácido tartárico-(+) não é inteiramente entendido. O efeito é influenciado pela estereoquímica, uma vez que o ácido tartáricos - (-), 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 que o ácido poliacrílico faz. 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 [82], portanto ele seria capaz de existir sob as condições de um cimento em cura. Mas tarde, picos no espectro infravermelho devido ao tartarato de cálcio desaparece, 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 [89]. Como isto é encontrado, ou o que poderia ser a sua significância completa, ainda não está claro.

Uma variedade de outros ácidos carboxílicos não saturados e monômeros têm sido propostos e patenteados para copolímeros com ácido acrílico mas os principais materiais copoliméricos adicionais em uso prático aparecem como tendo sido ácido acrílico-ácido maleico [89, 90] e ácido acrílico-ácido 3-buteno-1,2,3-tricarboxílico [55]. A introdução de ácidos dicarboxílico ou tricarboxílico na cadeia do polímero não apenas previne a gelação do líquido mas também provê maior reatividade por causa do aumento número de grupos carboxílicos por unidade de cadeia e maior acidez. Aumentada ligação cruzada da cadeia provavelmente também ocorre no cimento curado final conduzindo a melhores propriedades físicas. A longo prazo, entretanto, existe alguma evidência de que pode ocorrer aumentada fragilidade [56].

Pelo uso de homopolímeros de ácido polimaleico ou ácido poli-itacônico (ou seus copolímeros) líquido ainda mais reativos podem ser feitos que sozinhos ou em misturas com ácido poliacrílico curar-se-ão rapidamente com vidros de silicato tradicionais de maior resistência mecânica [83]. Entretanto, estes poliácidos mostra baixa adesão a tecidos calcificados [91, 92]. Uma tendência similar pode ser encontrada nos copolímeros com ácido acrílico que se ligam menos fortemente ao esmalte e dentina do que o ácido poliacrílico. Não obstante, se as propriedades ótimas estiverem presentes, por exemplo uma razão molar de cerca de 1:1 em copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico, um líquido mais reativo com comparável adesão ao ácido poliacrílico pode ser obtido [54].

A massa molecular e a distribuição do poliácido influencia as características de viscosidade do líquido. Copolímeros de alta massa molecular melhoram propriedades

físicas de cimentos [93-94] e a limitação de viscosidade cresce no líquido do cimento e mistura de cimento pode ser no mínimo parcialmente superada pela incorporação de pó seco de ácido poliacrílico ou de copolímero ao vidro para produzir um material que é misturado com água ou solução de ácido tartárico. Entretanto, materiais misturados com água parecem possuir menor resistência à fadiga [85]. A influência da massa molecular de poliácido sobre as propriedades de “GIC” foi recentemente re-examinada por Wilson et al. [59]. Darling & Hill [60] citam dados que mostram que ácidos poliacrílicos de comparável massa molecular média numérica, a tenacidade à fratura (K_{IC}) de cimentos policarboxilato de zinco é consideravelmente maior do que a dos cimentos ionoméricos de vidro. Em ambos os casos K_{IC} é substancialmente aumentado em maior massa molecular.

2.7 - A REAÇÃO ÁCIDO-BASE

Nos primórdios do desenvolvimento de vidros de ionômeros, percebeu-se que um número de fatores influenciam a resistência à compressão e as propriedades de manuseio dos cimentos. Estas incluíram a massa molecular do polímero [86], a concentração da solução ácida [86], razão pó:líquido [87] e a presença de agentes quelantes [87], dos quais ácido tartárico-(+) é o único que encontrou alguma importância nos cimentos comerciais. Foi estabelecido que os cimentos continuaram a passar por reação à medida em que eles se envelheciam, este processo posterior ao endurecimento sendo acompanhado por aumentada resistência à compressão, aumentada 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 à medida em que o cimento se 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”. Como mencionado anteriormente, a proporção de água não combinada foi baixando à medida em que os cimentos envelheceram-se.

Os detalhes da química de cura de vidros de ionômeros foram estudados com uma variedade de técnicas, incluindo espectroscopia infra-vermelha [88]. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier [89], espectroscopia RNM com C^{13} [90], microanálise eletrônica [87, 88] e mudança de pH [88-90]. Todas estas técnicas demonstram que a cura destes cimentos envolve neutralização do poliácido pelo vidro básico, com a formação das unidades de poliácido de metal. Embora neutralização quase nunca se complete, como mostrado tanto pela espectroscopia no infravermelho [86-89] e estudos de pH [90-92], esta reação essencial de cura conduziu à classificação destes materiais como cimentos ácido-base [93-95].

Espectroscopia no infravermelho provou-se útil no estudo da cura de ionômeros de vidro porque ela é capaz de distinguir entre as duas possíveis unidades salinas de metal formadas durante a cura, isto é, acrilato de cálcio ou acrilato de alumínio. Ela é capaz de fazer isto porque as bandas provenientes do esticamento do carboxilato caem em diferentes partes do espectro (ver Tabela 2.4). Em adição, os possíveis sais do importante modificação da reação ácido tartárico-(+) também caem em diferentes partes do espectro, de maneira que todas as 4 espécies podem ser detectadas onde se estiver fazendo uso apropriado da espectroscopia no infravermelho.

Tabela 2.4 – Bandas espectroscópicas no infravermelho de sais carboxilatos de referência (fonte: Nicholson et al. [89]).

Sal	Esticamento assimétrico C-O (cm ⁻¹)	Esticamento simétrico C-O (cm ⁻¹)
Ca-PAA	1550	1410
Al-PAA	1559	1460
Ca-tartarato	1595	1385
Al-tartarato	1670	1410

Obs.: Ca-PAA = poliacrilato de cálcio; Al-PAA = poliacrilato de alumínio; Ca-tartarato = tartarato de cálcio; Al-tartarato = tartarato de alumínio.

Quando os componentes forem misturados, os prótons ácidos rapidamente atacam as partículas do vidro. Ataque não é uniforme, 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 [91]. 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 tetraédros MO₄. O alumínio, sendo formalmente Al³⁺, comparado com Si⁴⁺, requer cátions adicionais para promover eletroneutralidade local. Alumina é também mais básica do que sílica, portanto estas partes do vidro são não apenas ricas em cálcio, mas sim elas também são mais básicas.

O que acontece seguindo o ataque ácido tem sido o assunto de considerável volume de pesquisa. Inicialmente, parece que o cálcio foi preferencialmente liberado, e que após algum tempo, alumínio o seguiu para dentro da fase matriz. Esta seqüência foi suposta

seguindo estudos de espectroscópicos no infravermelho [88], uma vez que esta foi a ordem na qual bandas devidas aos respectivos carboxilatos de metal foram observados no espectro. Esta aparência sequencial de carboxilato de cálcio e depois do alumínio foi confirmada usando espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier [89], uma técnica que emprega tempos de varredura muito mais rápidos do que a espectroscopia no infravermelho convencional, e portanto dá indicação mais confiável de quando uma particular espécie estiver presente em primeiro lugar.

A despeito destes resultados, houve dúvida sobre a seqüência de liberação de íon. Cook reportou um estudo [88] no qual ele examinou a composição de cimentos recém preparados pela dissolução dos mesmos numa solução de hidróxido de potássio a 3%. Espectroscopia de absorção atômica das soluções resultantes mostraram que alumínio estava presente na matriz em cura logo no começo do processo de cura. Cook concluiu a partir destes resultados que alumínio bem como cálcio foi envolvido na reação inicial de cura.

Tabela 2.5 – Tempo do primeiro aparecimento de bandas espectroscópicas no infravermelho de poliacrilato de metal num cimento experimental de ionômero de vidro (fonte: Nicholson et al.[89]).

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 [96]. 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, 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 número 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 2.6.

Tabela 2.6 - Liberação de íon a partir do vidro G338 em solução aquosa de ácido acético (fonte : Wasson & Nicholson [96]).

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. [91]. Em adição, das as espécies catiônicas presentes no vidro foram detectadas nas lavagens desde os instantes iniciais, incluindo sódio e silício. Houve, assim, evidência de que a porção do vidro atacada não liberada

cálcio por um mecanismo de troca iônica, mas sim como o resultado da dissolução integral daquela parte do vidro. Nós vamos retornar à questão do papel destas outras espécies químicas logo mais.

Os achados de Wasson & Nicholson suportaram aqueles de Cook, e mostraram bastante claramente que 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 [98], estruturas deste tipo geral 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 discretos 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 [92]. Eles estudaram seções finas de cimentos curados do vidro G338 no microscópio eletrônico de transmissão, e encontrou 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 sim também de metais remanescentes da rede do vidro. Mostrou-se também que o fósforo se encontrava distribuído através de toda a matriz [92].

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 [99]. 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 acetados 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 de período de 6 meses mostrou que eles têm sua resistência à compressão aumentada (vide Tabela 2.7) [99], como cimentos convencionais preparados a partir deste vidro com ácido poliacrílico aquoso) já haviam revelado este comportamento anteriormente [100]. 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 2.7 – Resistências à compressão médias de cimentos feitos com vidro G338 e ácido acético aquoso 40% (desvios padrões entre parêntesis) (Wasson & Nicholson [100]).

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 [100]. 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 se formar o componente inorgânico da matriz de um ionômero de vidro [100].

A existência desta estrutura inorgânica é importante, uma vez que ela explica porque um vidro é necessários nestes cimentos, e não simplesmente uma mistura de compostos de cálcio e alumínio. O vidro não é meramente uma bastante cara carga (enchedora) e reservatório para os íons fazedores de ligação cruzada, mas sim ele próprio

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 similaridade composicional com os ionômeros de vidro [101]. 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 [102]. 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 [103], 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 [104]. Isto geralmente acontece num bem definido grau de neutralização, 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 [105] estudou o

efeito de progressiva neutralização de solução aquosas 40% de ácido poliacrílico usando hidróxido de sódio sobre tanto a densidade quanto sobre a viscosidade da solução, a última sendo determinada com o viscosímetro de bola em queda (Tabela 2.8). 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 na densidade e o enorme aumento na viscosidade em altos graus de neutralização. Apesar de não conclusivo, estes resultados estão consistentes com a noção de que mesmo em altas concentrações de cimentos práticos, 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 2.8 – Efeito da neutralização sobre a densidade e viscosidade de soluções de ácido poliacrílico 40% (Fonte: Wasson [105]).

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

Discussões até aqui concentraram-se no comportamento de cimentos preparados a partir do ácido poliacrílico. Entretanto, ionômeros de vidro comercialmente bem sucedidos têm sido também preparados a partir de co-polímeros ácido acrílico/ácido maleico. Suas propriedades não são idênticas com aquelas 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 [106] quanto a resistência flexural [107] passam por um máximo, e se declinam nos primeiros poucos meses da vida do cimento. Isto foi originalmente atribuído à instabilidade hidrolítica [108, 109], 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 [108]. Ao contrário, reação lenta progressiva nestes cimentos parecem conduzir à fraqueza, possivelmente porque a alta densidade de grupos funcionais nos segmentos do ácido maleico fornecem uma muito alta densidade de ligação cruzada dentro do cimento. Esta alta densidade de ligação cruzada correspondentemente aumenta a fragilidade, portanto a uma aumentada sensibilidade a falhas superficiais e outras imperfeições nas amostras com aumentada idade.

2.8 - A ADESIVIDADE DOS CIMENTOS IONOMÉRICOS

A adesão dos cimentos de ionômero de vidro às estruturas dentárias se dá de maneira semelhante ao que acontece na reação ácido/base entre o líquido e o pó desses cimentos. A superfície é molhada pelo líquido, os íons de hidrogênio reagem com a

superfície mineralizada, deslocando íons de cálcio e fosforo que ficam ligados aos grupos carboxila e ao dente. Inicialmente essas ligações são frágeis, mas conforme elas maturam Há então uma dinâmica de substituição da união pelo hidrogênio por uniões do tipo iônico/polar. É impressionante que a superfície dentária a ser restaurada seja limpa e a energia de superfície seja diminuída para que o cimento, que apresenta alta energia possa molhar completamente as paredes da cavidade. Vários tratamentos de superfície prévios à restauração com cimentos ionoméricos foram propostos.

Tem sido geralmente verificado que um condicionador de superfície é benéfico para a ligação de materiais ionoméricos de vidro Tipo II ao esmalte. Para o ionômero de vidro convencional, Hotz et al. [109] verificou que um pré-tratamento crítico do esmalte com ácido cítrico resultou num aumento de aproximadamente 60% na resistência da ligação quando comparada com o esmalte não tratado. Powis et al. [110] também examinou o efeito de um número de condicionadores de superfície sobre a resistência de ligação ao esmalte e encontrou que todos os tratamentos resultaram num aumento de resistência de ligação. Em particular, verificou-se que uma solução de ácido poliacrílico 25% é bastante eficiente, com resistências de ligação crescendo num fator aproximadamente igual a 2. Entretanto, mais recentemente, Attin et al. [111] mostraram que nenhuma diferença significativa entre a ligação um ionômero de vidro convencional a um esmalte não condicionado, quando comparado com aquela da ligação ao um esmalte condicionado com uma solução de ácido poliacrílico 25%.

Eileen A. Glasspoole *et ali.*[112] realizou um estudo cujo objetivo foi avaliar o efeito de vários tratamentos de superfície sobre a resistência mecânica da ligação de vários ionômeros de vidro ao esmalte, e examinar a resultante interface de ligação. Utilizando amostras de esmalte bovino moído foram divididas em grupos que foram pré-tratados numa

das seguintes maneiras: (1) nenhum tratamento; (2) revestida com “primer” de Vitremer; (3) ataque com ácido acrílico 10% ou (4) ataque com ácido fosfórico 35%. Um ionômero de vidro convencional e dois ionômeros de vidro modificados com resina (RMGI's) foram ligados às superfícies pré-tratadas de esmaltes, estocadas em água durante 24 horas e medidas as resistências cizalhantes das ligações.

Os RMGI's foram testados em forma de materiais polimerizados por luz ou auto-curados. Seções transversais de amostras preparadas de modo semelhante foram atacadas com ácido fosfórico durante 60s a fim de remover parcialmente o esmalte e expor a interface esmalte/ionômero de vidro. A morfologia da interface foi examinada por MEV. Eileen conclui que o condicionamento com ácido poliacrílico e ácido fosfórico resultou em resistências de ligação ao esmalte significativamente aumentadas para todos os 3 materiais ionoméricos de vidro, quando comparadas com aquela de material que não recebeu nenhum tratamento ($p < 0,01$). Resistências de ligação no caso de material curado por luz foram, na maioria dos casos, significativamente maiores do que aquelas de material auto-curado ($p < 0,01$). Exame das interfaces ligadas revelou a presença de alças de polímero no esmalte condicionado com ácido poliacrílico e ácido fosfórico. Condicionadores melhoraram significativamente a ligação ao esmalte dos ionômeros de vidro convencionais e dos RMGI's que foram examinados neste estudo. Ligação micromecânica pode desempenhar um papel no mecanismo de ligação do ionômero de vidro ao esmalte.

2.8.1 - Adesão dos Cimentos Ionoméricos a Metais

Na odontologia corrente, o desempenho clínico de cimentadas restaurações metálicas obtidas por fundição é influenciada tanto pela qualidade da ligação adesiva quanto pela integridade estrutural da camada de cimento. A primeira depende das interações entre o adesivo e o substrato para a qual um pré-requisito é a estreita adaptação no nível molecular [113]. Para a última, o fator dominante é a capacidade da camada de cimento para resistir às tensões geradas dentro dela quando a restauração for carregada com força oclusal [114]. Portanto, falha da restauração ocorre por causa destes dois processos. Se a ligação adesiva for fraca em relação à resistência do cimento, uma falha adesiva ocorrerá provavelmente na interface entre o cimento e o substrato [115]. Quaisquer melhorias deveriam ser então focalizadas na integridade da interface adesiva. Entretanto, se a ligação adesiva for forte e durável mas o cimento em si for fraco, a falha ocorrerá devida à quebra do adesivo, que se manifestaria como uma fratura coesiva da camada do adesivo. Numa tal situação, o foco deveria ser na melhoria das propriedades mecânicas do adesivo.

Ionômeros de vidro (cimentos polialquenoatos de vidro) têm sido usados para vários propósitos na prática clínica porque estes cimentos se aderem bem à estrutura de dentes e metais, possuem uma propriedade liberadora de fluoreto, e são relativamente biocompatíveis com a polpa dentária [116]. Entretanto, estudos anteriores indicaram que um problema com os ionômeros de vidro é a falha de resistência coesiva do material em si, não da ligação adesiva ao substrato [114, 116-118]. Portanto, nós fazemos a hipótese de que a ligação entre ionômeros de vidro e metais podem ser melhoradas pela melhoria das propriedades mecânicas do cimento quando o modo de falha for predominantemente coesivo ou a melhoria da adesão quando o modo de falha for predominantemente interfacial. Embora tenha havido muitas investigações que reportadas sobre as propriedades

mecânicas de cimentos de ionômero de vidro [118, 119], pouca informação é disponível sobre a correlação entre as propriedades mecânicas do cimento a resistência da ligação do cimento a metais. Yasushi Hibino [119] atentando para esta questão realizou um estudo com o objetivo de examinar a possível correlação entre a resistência mecânica dos ionômeros de vidro e a força de sua adesão a metais. Utilizando três diferentes marcas de ionômeros de vidro misturadas com 4 diferentes razões P/L foram avaliadas. As resistências à compressão e à tração diametral dos cimentos foram determinadas. As resistências de ligação foram determinadas entre 4 diferentes tipos de ligas dentais de fundição e o cimento feito com as 4 diferentes razões P/L . Yasushi observa significativos aumentos ($p > 0,05$) na resistência de ligação a qualquer uma das superfícies metálicas foram verificados nas amostras de cimento misturado na mais alta razão P/L comparada com aquelas misturadas na mais baixa razão P/L ($p < 0,05$), uma significativa correlação entre as resistências à tração diametrais e as resistências de ligação. É sugerido que o uso de ionômeros de vidro com alta resistência mecânica é um importante fator de melhoria da adesão a superfícies metálicas.

3 - DESENVOLVIMENTOS TERMODINÂMICOS

Nicholson [1] assinala que ainda remanescem incertezas sobre os aspectos da química da cura de cimentos ionoméricos de vidro convencionais, por exemplo sobre o papel do ácido tartárico-(+) na reação de cura, e sobre a natureza das espécies de fluoreto que se forma durante a reação; a conclusão é de que a microestrutura do cimento depende completamente da composição e da cinética do processo de cura, e que um entendimento da química da cura destes materiais é, assim, importante para o seu uso clínico ótimo.

Por seu turno, Smith [118] aponta que a completa documentação das vantagens específicas de cimentos ionoméricos de vidro reforçados pela adição de resina sobre os cimentos ionoméricos de vidro convencionais ainda terá que ser feita, isto é, as vantagens podem ser limitadas e as causas não explicadas.

Outrossim, Guggenberger et ali.[119] sustentam que ainda há melhorias potenciais dos ionômeros de vidro convencionais, desde que se otimize a razão sólido:líquido, a concentração e a massa molecular do poliácido.

Há, no entanto, uma completa falta de diagramas de fase e de equilíbrio destes cimentos em meios aquosos, o que se compreende pela não disponibilidade de dados termodinâmicos das espécies-chaves do sistema considerado. Isto motivou a realização de desenvolvimentos termodinâmicos dentro do escopo desta proposta de Tese de Mestrado, a começar pela estimação dos dados de energia livre de formação do vidro de fluoro-fosfato-alumino-silicato de cálcio e do poliacrilato de cálcio.

Diagramas Eh-pH do sistema Ca-F-P-Si-Al-H₂O a 25, 100 e 200°C foram construídas para diferentes atividades dos elementos-chaves em solução aquosa. Em condições de solução aquosa bem arejada, pares de dados de atividade-pH correspondentes

a cada um dos limites de predominância das espécies dominantes foram extraídos e usados na construção dos diagramas pCa-pH destes sistemas em cada uma das 3 referidas temperaturas. Os diagramas, bem como informações pormenorizadas, correspondentes se encontram no Anexo 1. Suas principais conclusões foram:

- (a) o vidro do tipo fluorofosfato-silico-aluminato de cálcio é instável em água;
- (b) no contato com a água, o referido vidro tendem a reagir para decompor/transformar-se em várias fases, dependendo do pH, destacando-se o fluoreto de cálcio, o silicato de alumínio e a fluorapatita de cálcio.

Diagramas Eh-ph do sistema poliacrilato de cálcio-água foram calculados para várias atividades de ácido poliacrílico em solução aquosa a 25°C e seus resultados indicam que não predomina nenhum poliacrilato de cálcio sólido em meio aquoso nesta temperatura (maiores detalhes são encontrados no Anexo 2); outrossim fica perceptível o provável papel do cálcio (do componente vidro) no estabelecimento de ligações cruzadas internas nas cadeias de ácido poliacrílico.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATERIAIS

Cinco cimentos de ionômero de vidro foram estudados cimentos Ketac-Cem – ESPE, Ketac-Fill – ESPE , Vidrion R – SSWHITE, Vidrion F – SSWHITE, Vidrion C – SSWHITE, conforme visualizado na Figura 4.1.

Os cimentos de ionômero de vidro Ketac-Cem – ESPE e Vidrion C – SSWHITE São destinados à cimentação de próteses dentárias. Já os cimentos ionoméricos Ketac-Fill – ESPE e Vidrion R – SSWHITE, ambos são utilizados em restaurações de cavidades. Restando o Vidrion F – SSWHITE que se destina ao forramento de cavidades.

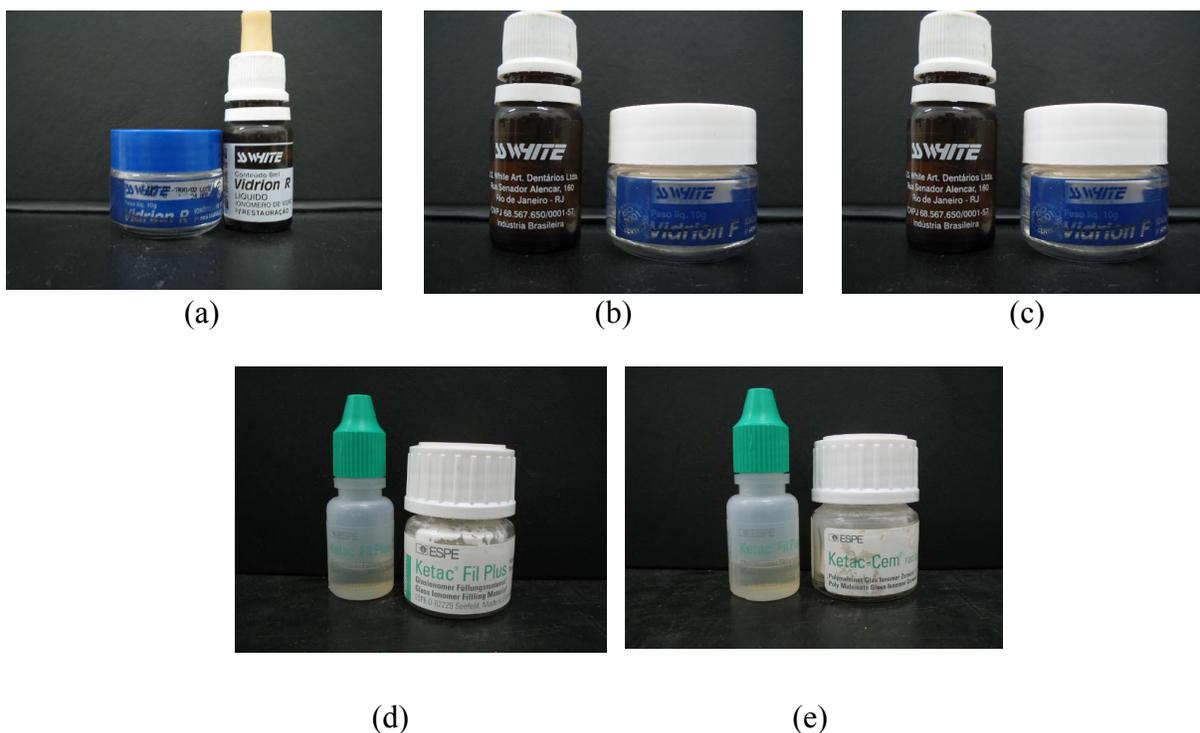


Figura 4.1 - a) Cimento Vidrion R, b)Cimento Vidrion F, c) Cimento Vidrion C
d)imento Ketac Fill e) Cimento Ketac Cem

4.2 – MÉTODOS

Avaliações dos pós referentes aos cinco cimentos estudados foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura.

Foram variadas a razão sólido/líquido, a concentração de poliácido e a massa molecular do poliácido, dentro dos limites impostos pela viscosidade.

Corpos de prova foram confeccionados e submetidos a ensaios mecânicos: compressão, desidratação, caracterizações macrográfica e microscópica. Os produtos finais também serão caracterizados por difração de raios-X. Os pós dos cinco cimentos estudados foram submetidos a um medidor de partículas a fim de constatar variabilidades em tais medidas correlacionando-as a resultados de outros ensaios.

Testes de compressão 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 partículas inorgânicas presentes, estabelecendo parâmetros para a avaliação do desempenho de cada cimento submetido aos ensaios de compressão, correlacionado os resultados com os tamanhos encontrados .

4.2.2 - Análise do pó por difração de raios X

A avaliação dos pós dos cimentos estudados pelo método de difração de raios X objetivou determinar aproximadamente a presença ou não de fases cristalinas correlacionando-as com os resultados nos ensaios de compressão.

4.2.3 - Medição de partículas de cada cimento ionomérico

Objetivamos evidenciar possíveis discrepâncias existentes entre os cimentos no que tange a média dos tamanhos de partículas. O teste foi realizado na escola de Engenharia Química da U.F.R.J. utilizando o equipamento Malvern® (Figura 4.2). Duas porções de cada pó dos cimentos estudados (Vidion R, Vidrion F, Vidrion C, Ketac Cem e Ketac Fill) foram selecionados e submetidos ao teste.



Figura 4.2 – Equipamento utilizado para medição de partículas dos cimentos estudados.

4.2.4 - Ensaio de resistência à compressão

Testes com a finalidade de avaliar a capacidade de resistência à compressão de vinte e cinco 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 4.3(a)) foram confeccionadas, através da duplicação de um cilindro plástico com medidas precisas de 6mm de altura por 4mm de diâmetro (Figura 4.3(b)) 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 4.3(c)).

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 4.4), 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 (Figura 4.5). Decorridos 60 minutos após a manipulação dos cimentos, os corpos-de-prova foram removidos de suas matrizes 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.

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 4.6). Mesmo com a padronização estabelecida para a obtenção dos corpos de prova, tomou-se o cuidado

de medir cada corpo de prova antes de o submeter ao ensaio de compressão com o intuito de minimizar possíveis alterações dos resultados obtidos, pois se tratava de um estudo comparativo (figura 4.5).

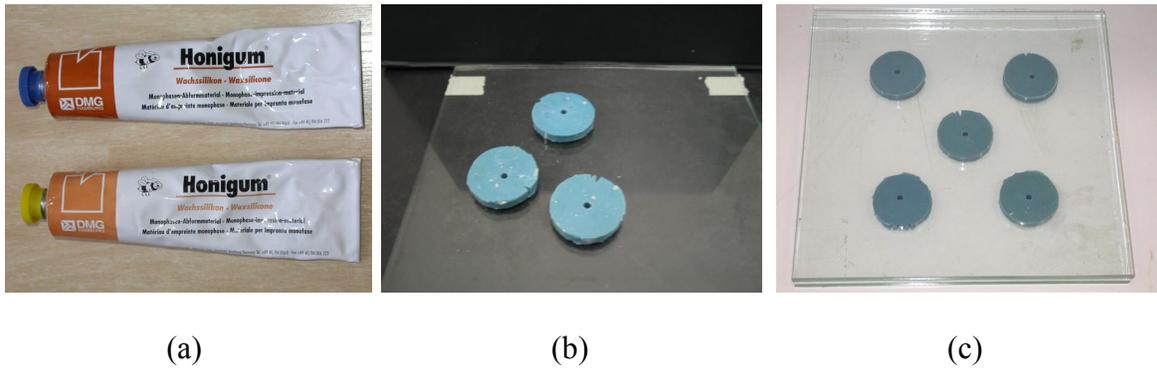


Figura 4.3 - a) Silicone Honigum b) Matriz de silicone c) 5 matrizes entre placas.

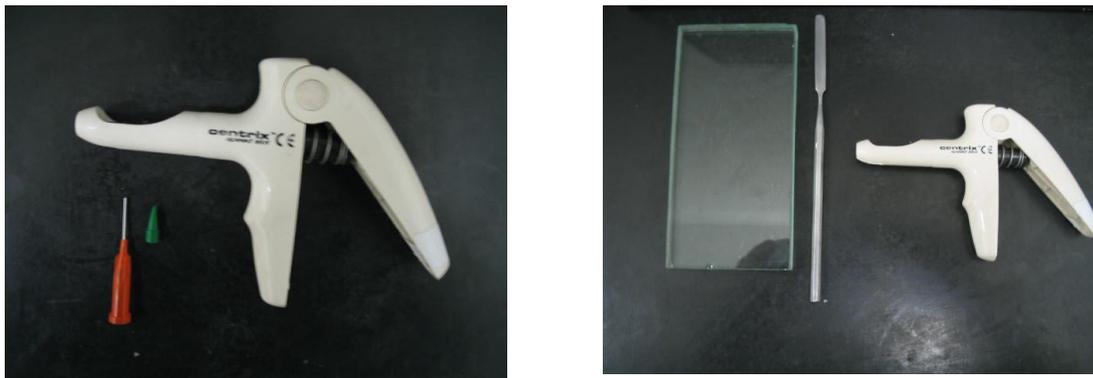


Figura 4.4 - a) Seringa Centrix com a ponta utilizada b) Seringa Centrix com a placa de vidro para manipulação documento



(a)



(b)

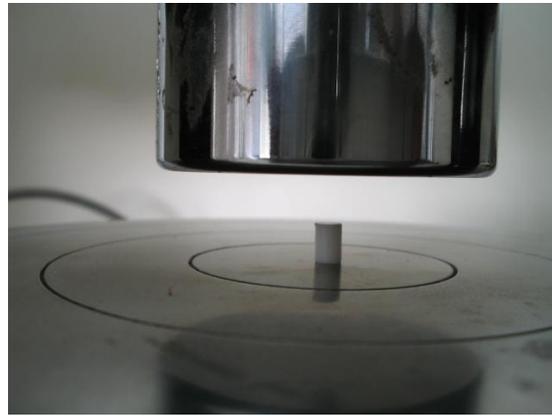


(c)

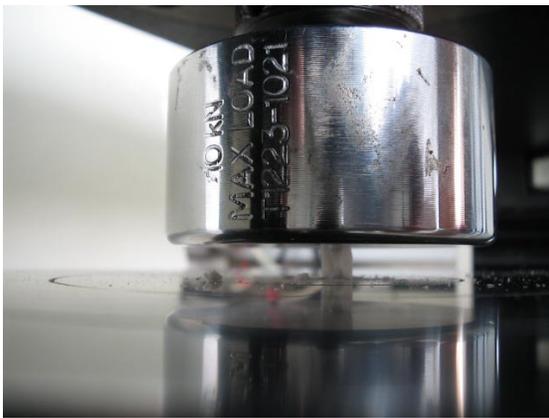
Figura 4.5 a) Matriz de silicone com o cimento curado b) Cilindros obtidos após a cura do cimento c) Verificação da medida de cada corpo de prova.



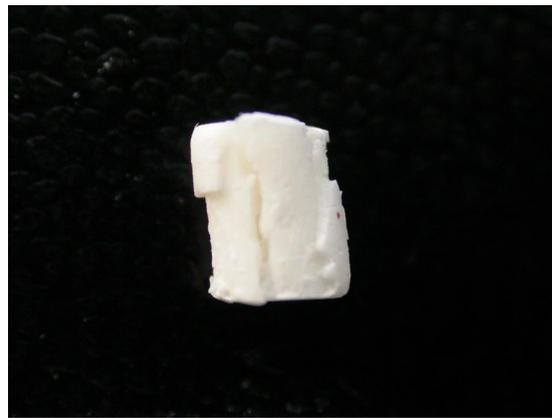
(a)



(b)



(c)



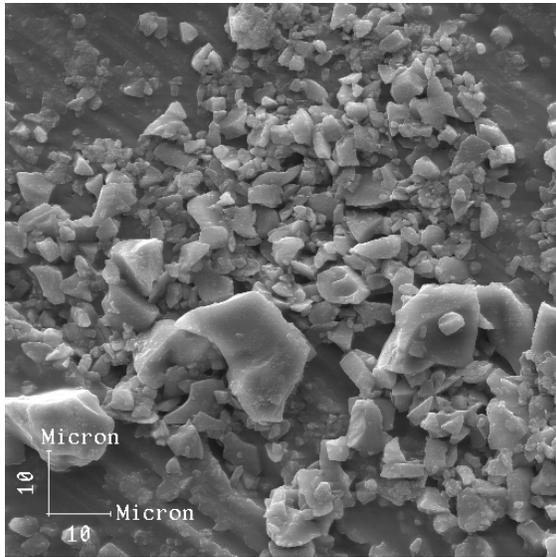
(d)

Figura 4.6 – (a) máquina de ensaio Instron 4204, (b) corpo-de-prova no início do ensaio, (c) corpo-de-prova durante o ensaio e (d) corpo-de-prova após o ensaio

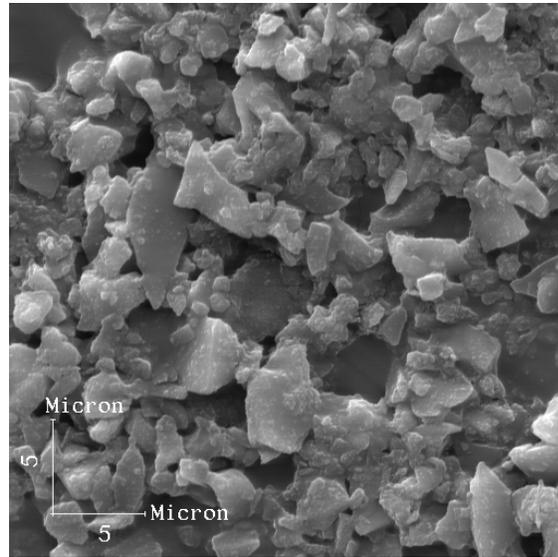
5-APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Análise micrográfica eletrônica dos pós dos cimentos

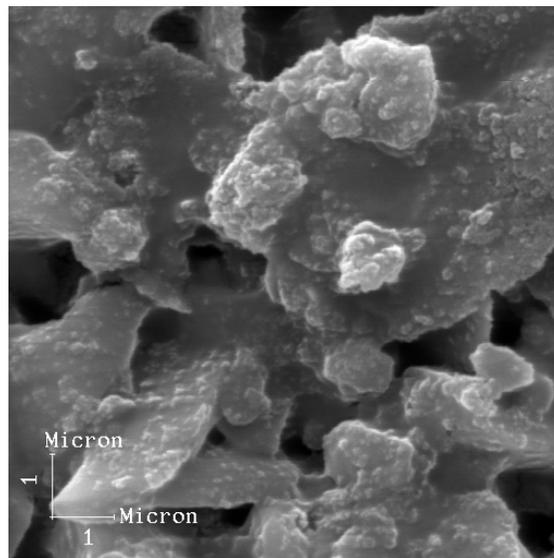
As figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 mostram as micrografias eletrônicas de varredura do pó dos cimentos de ionômero de vidro Vidrion C, Vidrion R, Vidrion F, Ketac Cem – ESPE e Ketac fill – ESPE, e respectivamente.



Aumento de 1000x

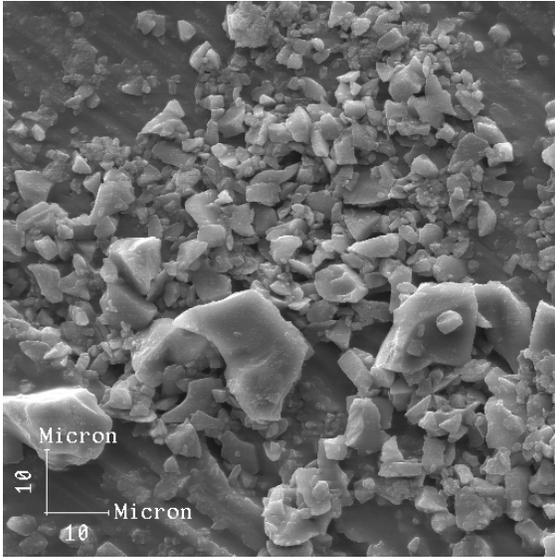


Aumento de 3000x

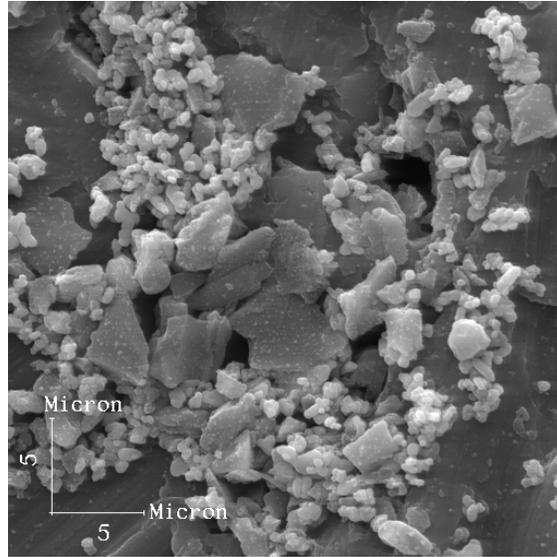


Aumento de 10 000x

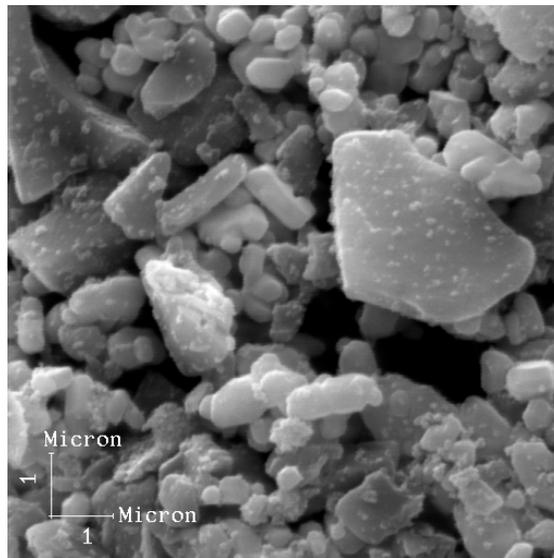
Figura 5.1 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro VIDRION C



Aumento 1000x

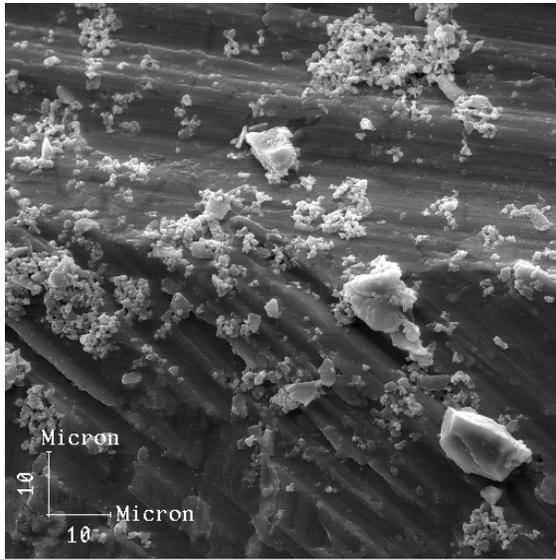


Aumento de 3000x

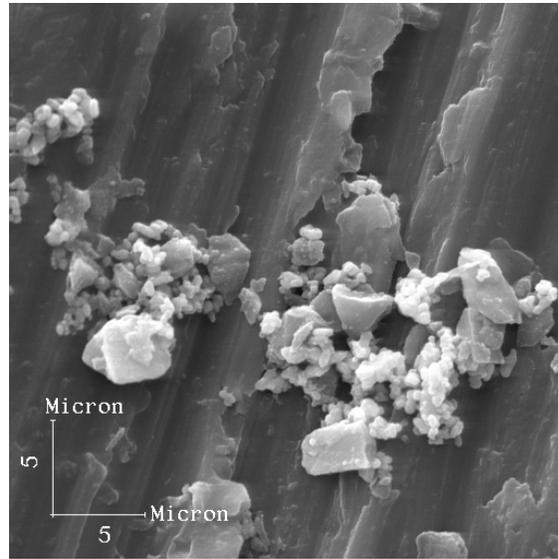


Aumento de 10 000x

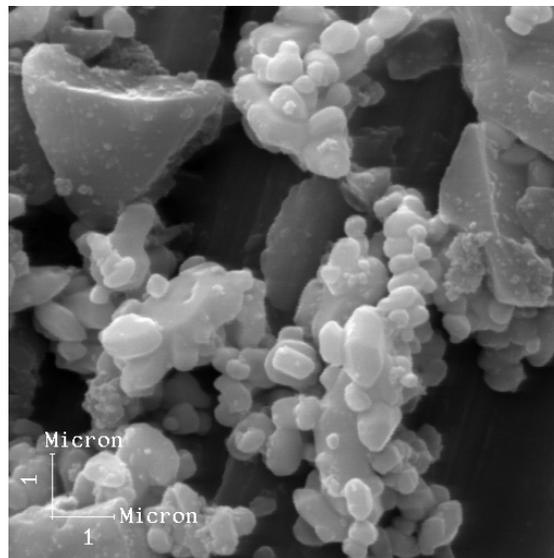
Figura 5.2 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro VIDRION R.



Aumento de 1000x

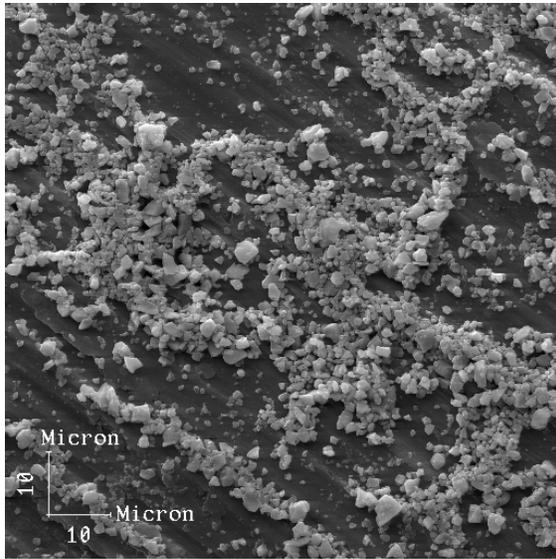


Aumento de 3000x

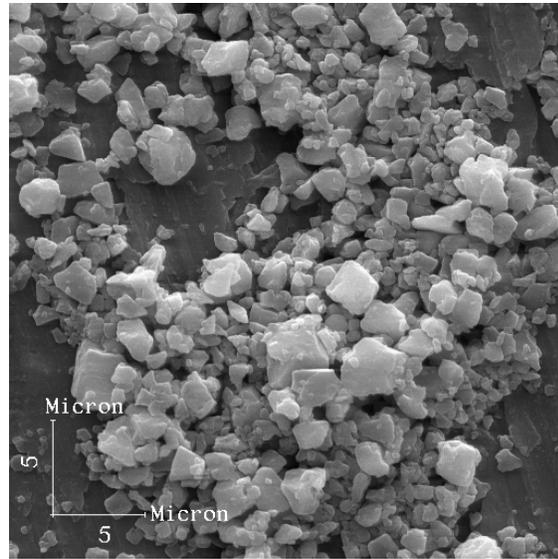


Aumento de 10 000x

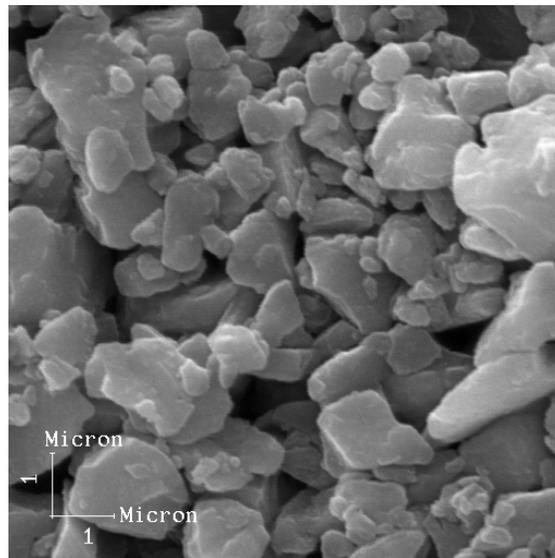
Figura 5.3 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Vidrion F



Aumento de 1000x

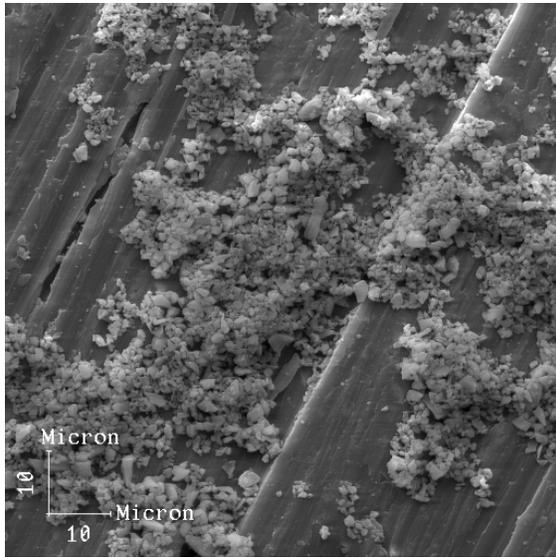


Aumento de 3000x

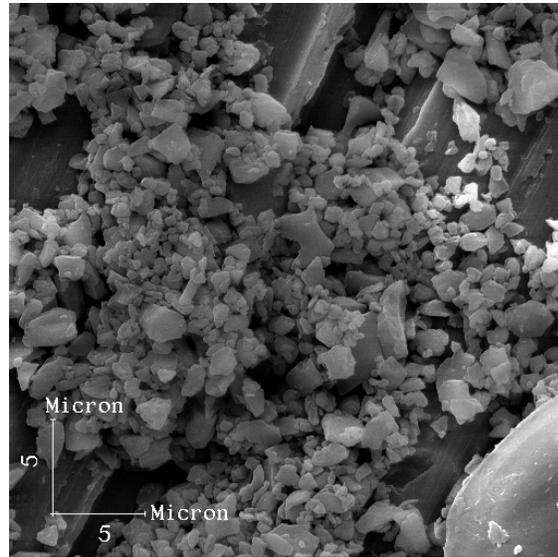


Aumento de 10 000x

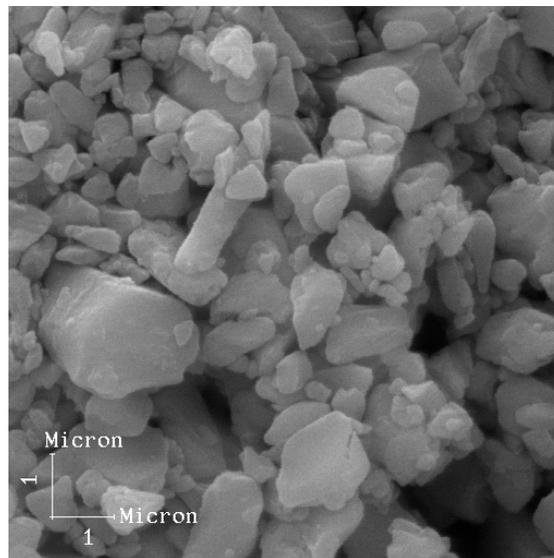
Figura 5.4 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Ketac Cem – ESPE.



Aumento de 1000x



Aumento de 3000x



Aumento de 10 000x

Figura 5.5 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó do cimento de ionômero de vidro Ketac fill – ESPE.

A primeira constatação é que existe uma notória diferença micrográfica entre os cimentos VIDRION mais aglomerados (os 3 primeiros, da DENTISPLY) e os KETAC mais soltos (os 2 últimos, da ESPE), uma vez que no cimento KETAC o pó é vendido em embalagem diferente daquela do líquido (ácido poliacrílico), com o qual deve ser misturado para uso. No caso do VIDRION, pó de ácido poliacrílico vem misturado com o pó de vidro, mas nesta operação de mistura prévia o pó de vidro já se aglomera (há um líquido adicional para ser misturado com a mistura seca, para fins de aplicação odontológica. Ao comparar as análises observa-se também uma certa diferença entre os tamanhos da partículas do pó, entretanto esta diferença fica evidente nas amostras do Vidrion (os três primeiros) e as amostras do Ketac (os dois últimos) podemos observar uma relativa homogeneidade da distribuição das partículas. Ainda no que tange a distribuição das partículas, uma grande discrepância é observada na Figura 5.4 (amostra 3 - vidrion F). 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. Outro tópico importante é que ao nos reportar aos cimentos destinados á cimentação em odontologia imediatamente correlaciona-se às partículas menores, porém, dentre os cimentos estudados dois deles são destinados para este fim (amostra I-Vidrion C e amostra IV- Ketac Cem) e como podemos constatar esta diminuição do tamanho das partículas não fica evidente,

ainda sim quando observa-se na Figura 5.1 (amostra I - Vidrion C) que possui uma distribuição de partículas completamente heterogênea, já o Ketac-Cem (Figura 5.4 - amostra IV), o outro cimento destinado á cimentação estudado, não se observa esta forte discrepância.

5.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios-X de amostras de pós de cimento de ionômeros de vidro, como recebido do fornecedor, se encontram nas Figuras 5.6 a 5.10, onde se pode perceber claramente que os pós das amostras 1 e 5 são realmente amorfos, enquanto que os demais pós são mais ou menos cristalinos (fruto da cristalização do vidro durante o resfriamento e/ou fusão incompleta remanescendo restos de cristais originais das matérias primas de partida no processo de fusão do vidro).

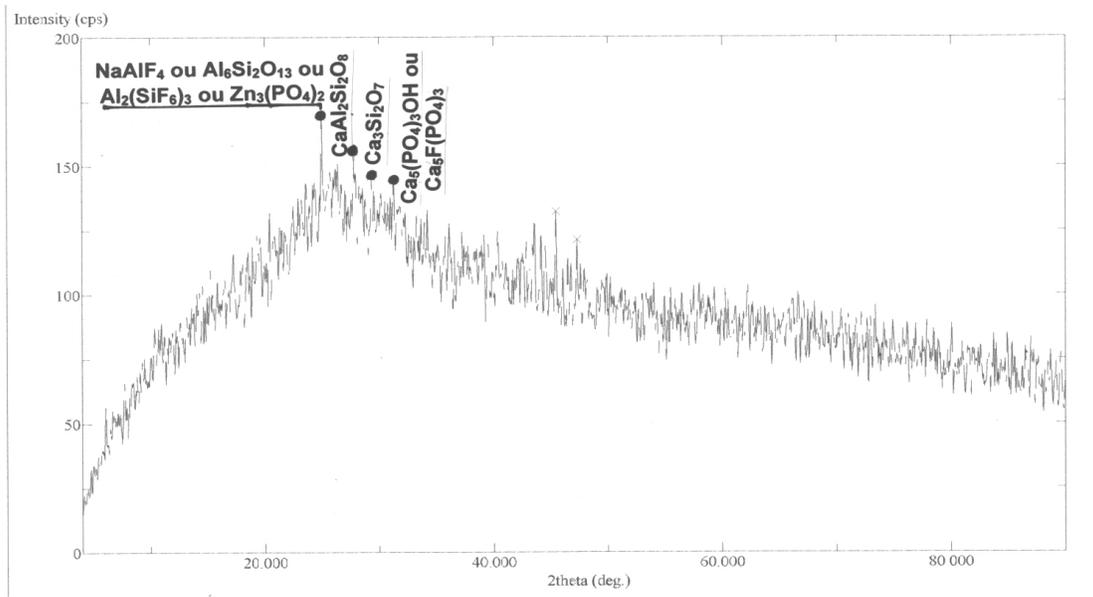


Figura 5.6 – Difratoograma de raio-X do pó de cimento de ionômero de vidro VIDRION C

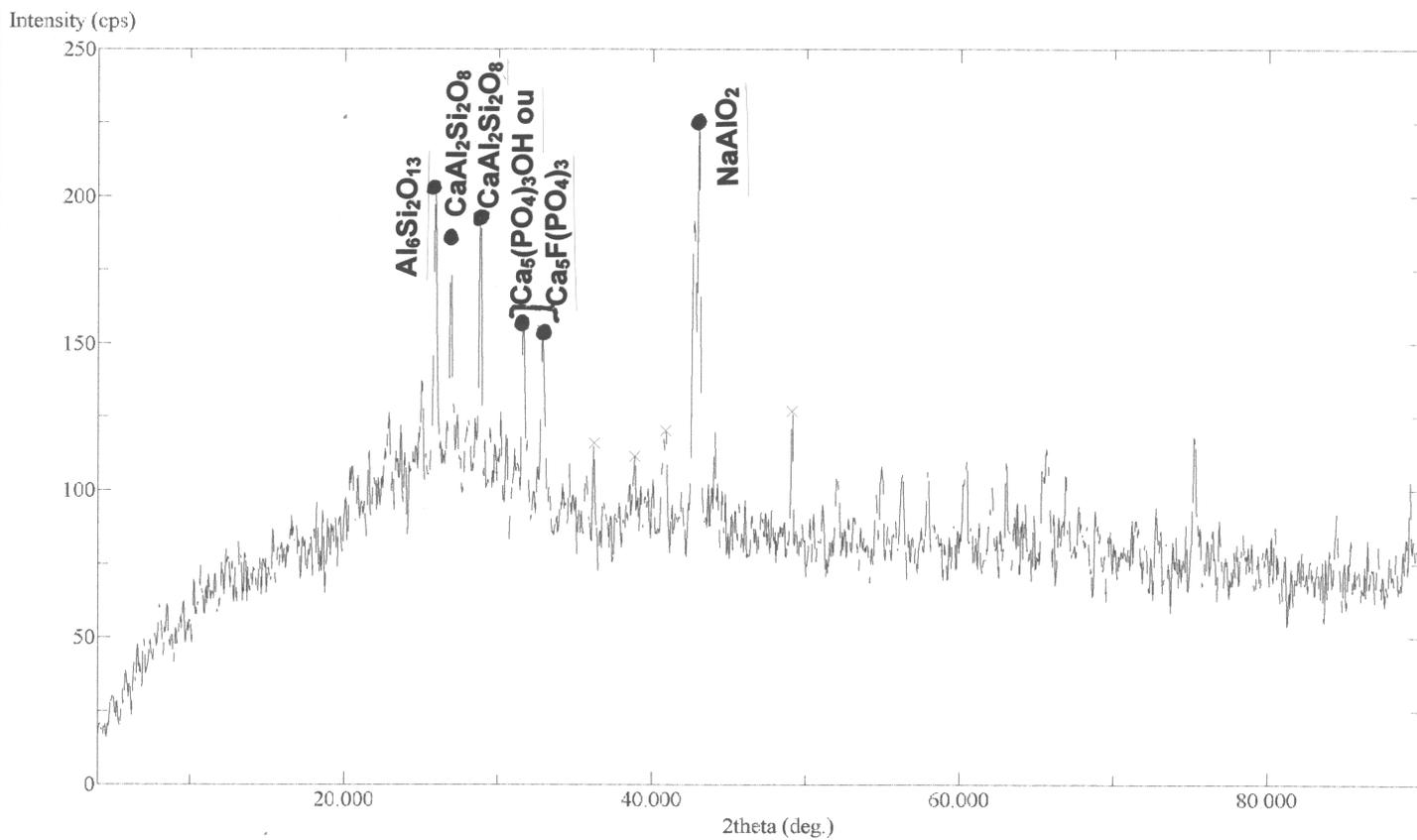


Figura 5.7 – Difratoograma de raio-X do pó de cimento de inômero de vidro VIDRION R

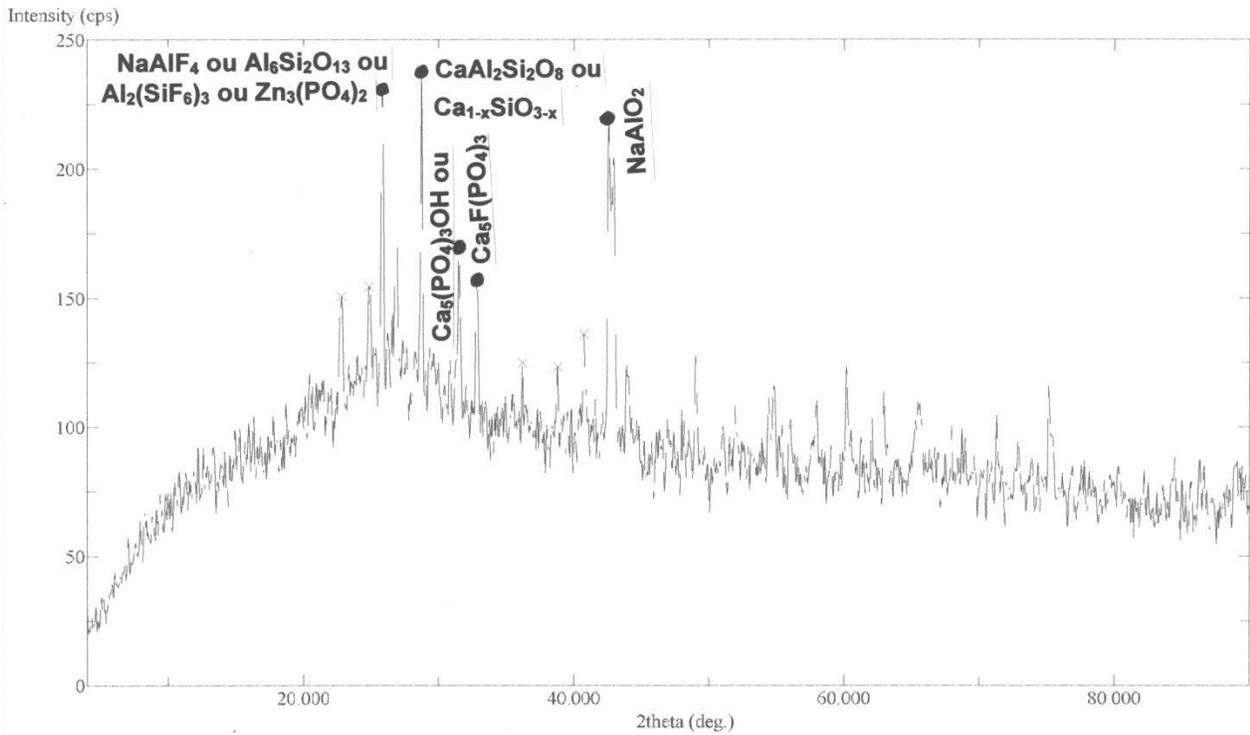


Figura 5.8 – Difratoograma de raio-X do pó de cimento de ionômero de Vidro VIDRION F

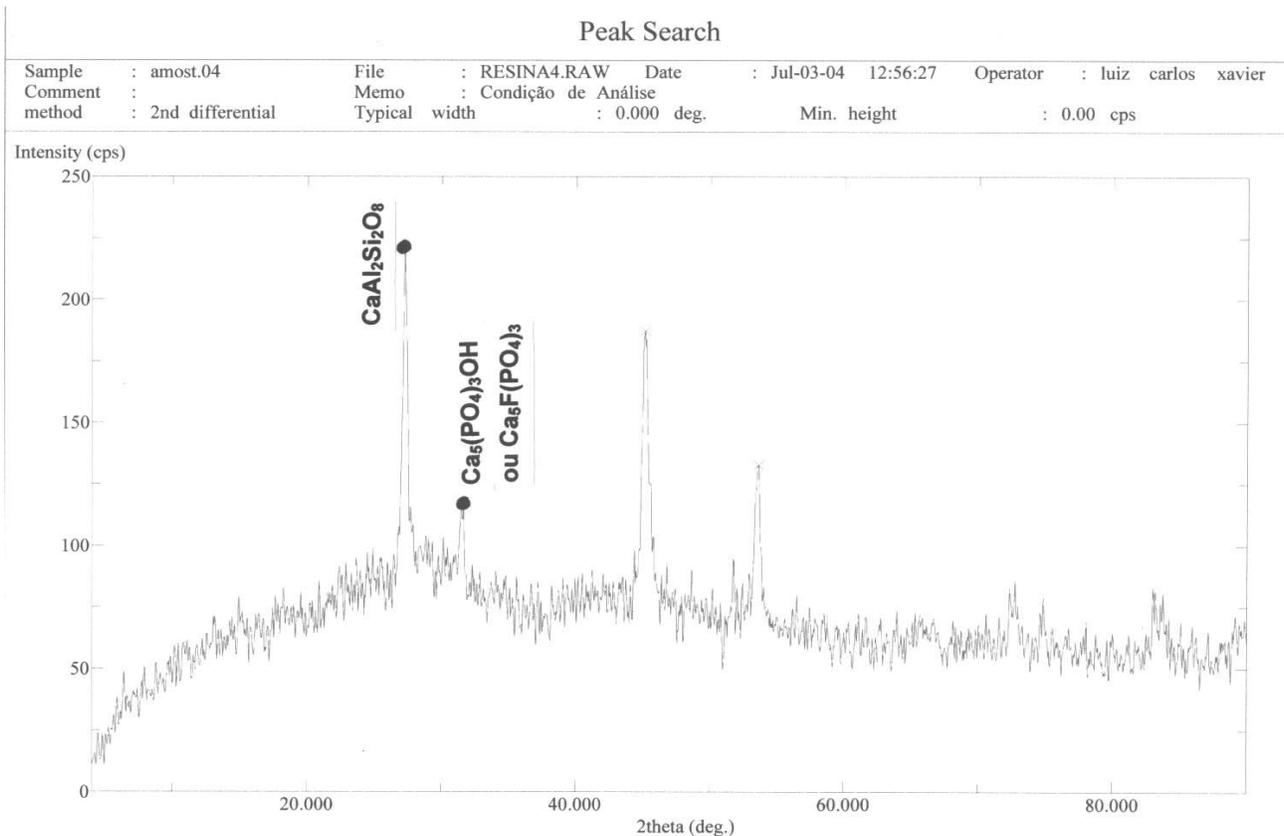


Figura 5.9 – Difratoograma de raio-X do pó de cimento de ionômero de vidro KETAC Cem

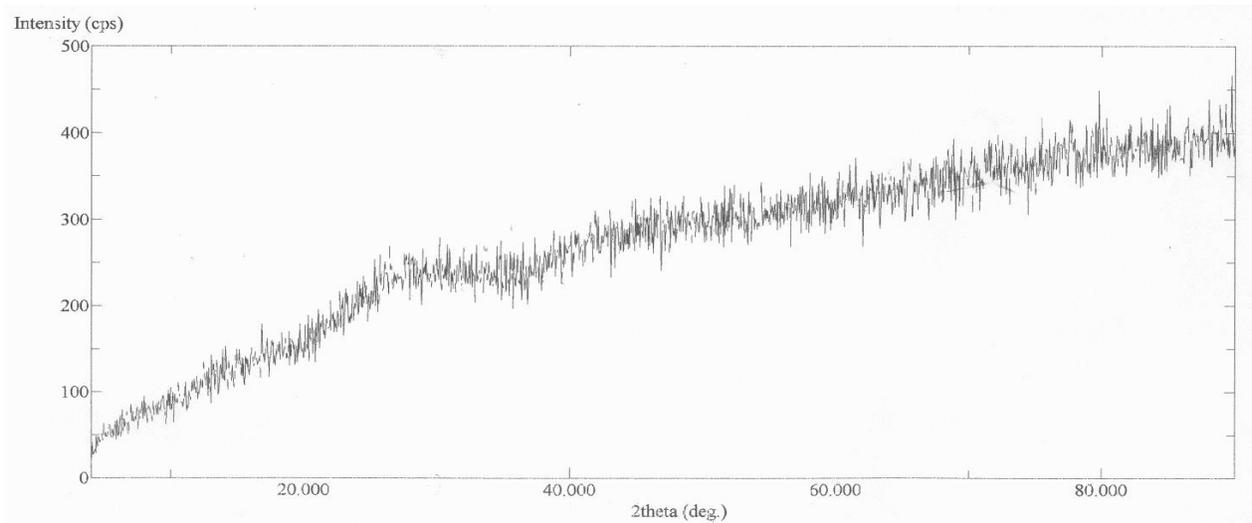


Figura 5.10 – Difratoograma de raio-X do pó de cimento de ionômero de vidro KETAC Fill

5.3 - MEDIÇÃO DE PARTÍCULAS

As figuras 5.11 a 5.15 mostram as curvas de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula. Pode-se observar que os pós são todos diferentes entre si. No caso da amostra 1, de VIDRION C, 35,56 μm é o diâmetro para o qual todas as partículas do pó de vidro são menores do que este referido tamanho. No caso da amostra 2 (VIDRION R), o tamanho 100% abaixo é 30,53 μm , enquanto que na amostra 3 (VIDRION F), o tamanho 100% abaixo é 477,01 μm . Nos cimentos KETAC, a amostra 4 (KETAC Cem) tem todas as suas partículas inferiores a 16,57 μm , enquanto a amostra 5 (KETAC Fill) possui todas partículas com tamanho inferior a 65,51 μm . Isto deixa claro que todos os cimentos são diferentes entre si no que se refere à distribuição de tamanho de partículas.

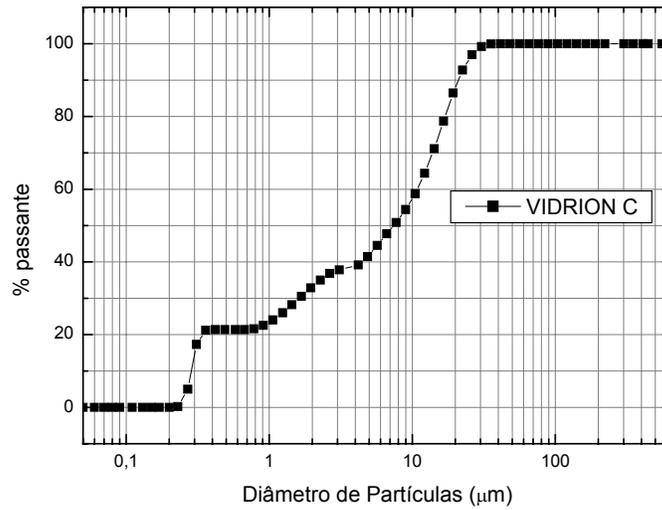


Figura 5.11 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION C

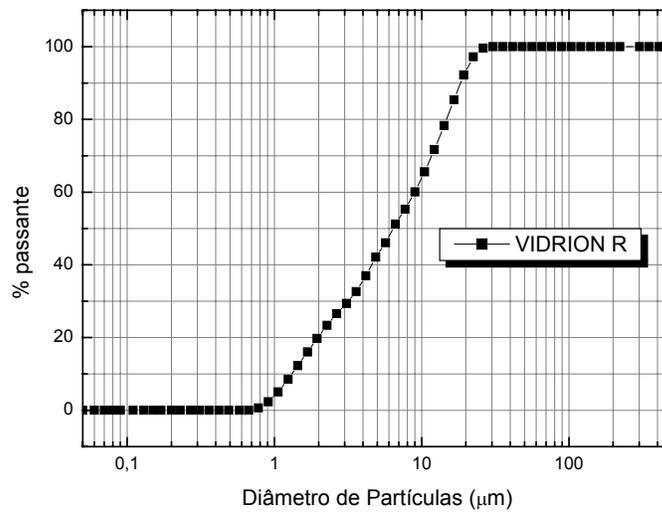


Figura 5.12 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION R

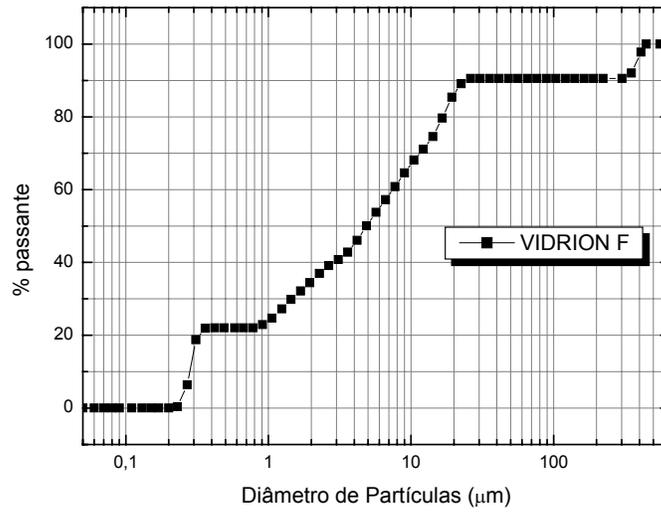


Figura 5.13 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – VIDRION F

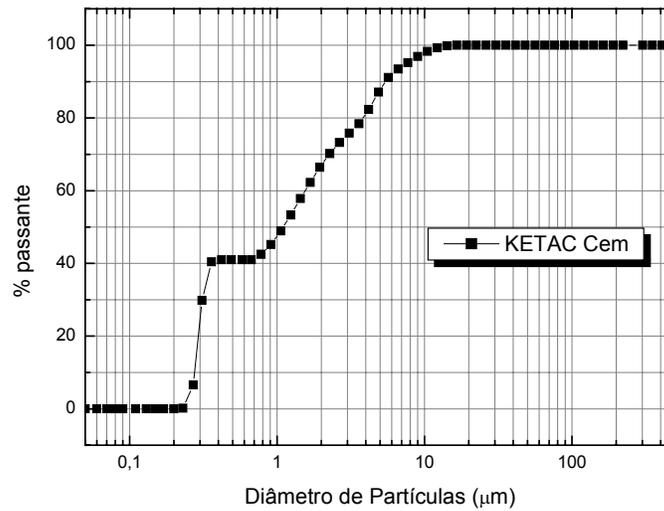


Figura 5.14 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – KETAC Cem

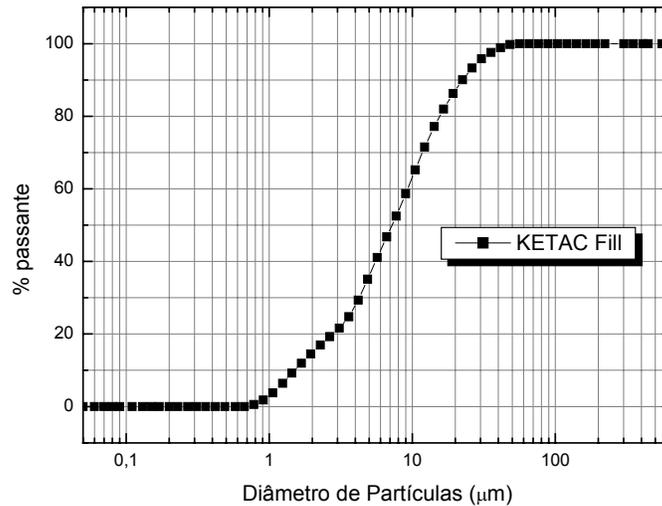


Figura 5.15 - Curva de porcentagem acumulada de partículas inferiores a um determinado diâmetro da partícula – KETAC Fill

5.4- ENSAIO DE COMPRESSÃO

A tabela 5.1 apresenta os resultados dos ensaios de compressão dos cilindros dos cimentos curados, Ketac Cem, Ketac fill, Vidrion R, Vidrion F e Vidrion C respectivamente, fornecidos pelo programa do computador acoplado à máquina de ensaios Instron 4204 (série IX - sistema automatizado de testes de materiais) fig. 4.6, encontrada no laboratório do IMA-UFRJ, realizados nas tardes de 28 de maio e 28 de julho de 2004. O teste de resistência à compressão foi realizado com célula de carga de 5KN e velocidade de 1,0 mm/min.

Para o cálculo da resistência à compress, σ_c , foi utilizada a seguinte equação:

$$\sigma_c = F / \pi r^2 \quad (7)$$

onde: F = Carga máxima no ponto de escoamento em Newton; r = raio da amostra em metros.

Estes valores correspondem às médias e seus respectivos desvios padrão obtidos para cada tipo de cimento: Vidrion F, R, C, Ketac-Fill e Ketac Cem. Foram ensaiados 08 corpos de prova para cada amostra. Os valores de resistência a compressão, deformação e módulo de elasticidade foram definidos pela média de cada conjunto e pelos seus respectivos desvios padrão.

Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de compressão

Material	Resultados de Compressão					
	Resistência à Compressão (MPa)	Desvio padrão	Deformação (%)	Desvio padrão	Módulo de Elasticidade (MPa)	Desvio padrão
Vidrion F	69.80	6.68	3.913	0.481	2421	262
Vidrion R	69.40	7.93	3.164	0.344	2832	307
Vidrion R(2meses)	156.10	40.68	2.992	0.276	6058	932
Vidrion C	125.9	10.57	4.099	0.495	3930.4	158.83
Vidrion C(2meses)	211.17	16.8	3.487	0.214	6583	292
Ketac C	74.19	3.79	2.475	0.229	3293	105
Ketac Fill	129.10	15.4	2.958	0.151	4812	362

O experimento consistia em 8 replicações de 7 diferentes tipos de cimento. Um dos cimentos foi eliminado (Vidrion R2) do estudo devido a grande variabilidade das replicações.

Foram avaliadas as seguintes variáveis: Resistência, Elasticidade.

ANÁLISE DA RESISTÊNCIA

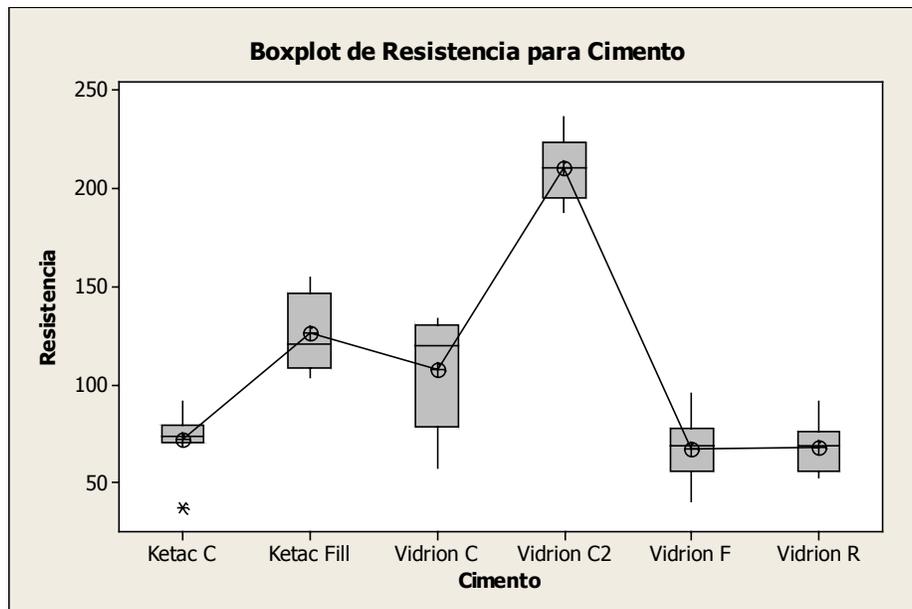


Figura 5.16 – Análise de resistência de cada cimentos ionomérico

Tabela 5.2 – Tabela de análise de variância - resistência

Análise da Variância - Resistência					
Causa da Variação	SQE	gl.	SQM	F	P
Cimento	122.683	5	24.537	67	0,000
Erro	15.329	42	365		
Total	138.012	47			

Tabela 5.3 – Análise estatística da resistência (Teste de Turkey)

Material	Média	Teste de Turkey
Vidrion C(2meses)	210,20	a
Ketac Fill	126,28	b
Vidrion C	107,42	b
Ketac C	71,70	c
Vidrion R	68,21	c
Vidrion F	67,29	c
Vidrion R(2meses)	116,59	-

Pelo Teste de Turkey (Tabela 5.3), o cimento Vidrion C2 difere dos demais, os cimentos Ketac Fill e Vidrion C têm seus efeitos estatisticamente iguais, e os cimentos Ketac C, Vidrion R e Vidrion F são estatisticamente diferentes dos demais e iguais entre si.

Para avaliar o Vidrion R2, fez-se um intervalo de confiança para a média da Resistência para o Cimento. Percebe-se que a média do Vidrion R2 é a terceira maior. Mas devido a sua alta variabilidade, ele somente difere estatisticamente do Vidrion C2 (Figura 5.17).

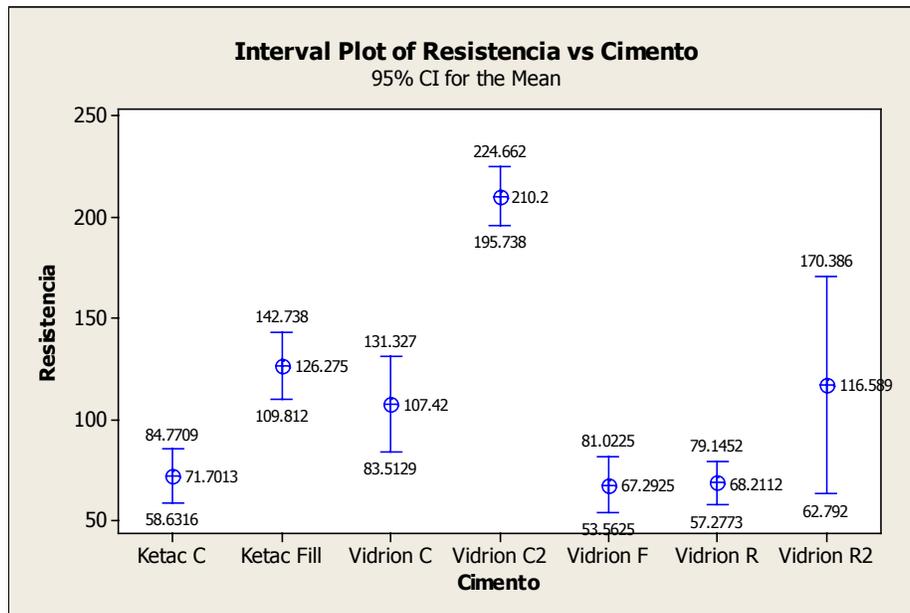


Figura 5.17 – Intervalo de confiança para a média da resistência dos cimentos ionoméricos.

ANÁLISE DA ELASTICIDADE:

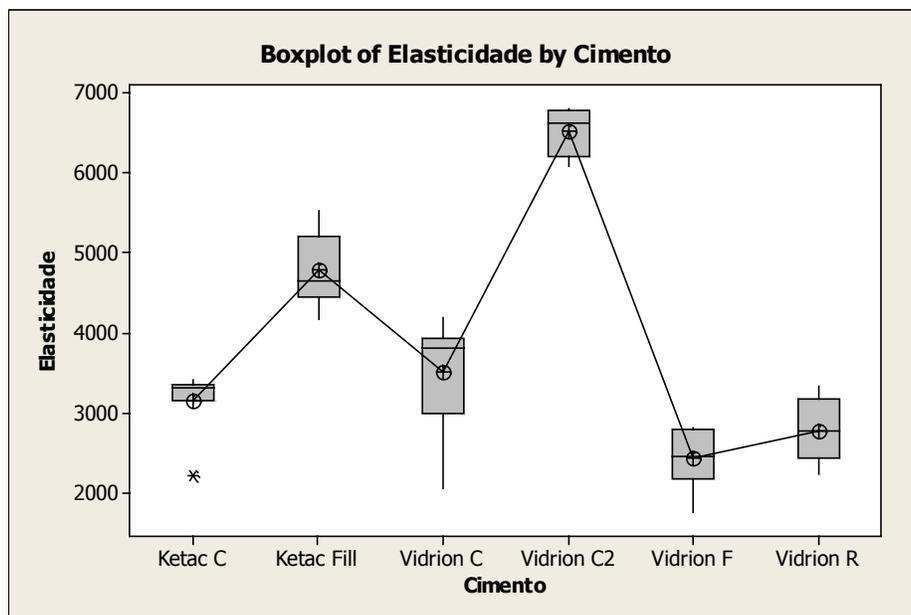


Figura 5.18 – Análise da elasticidade dos cimentos ionoméricos.

Tabela 5.4 – Análise estatística da elasticidade (Teste de Turkey)

Material	Média	Teste de Turkey
Vidrion C(2meses)	6525,3	a
Ketac Fill	4784,8	b
Vidrion C	3514,9	c
Ketac C	3156,3	d
Vidrion R	2772,0	de
Vidrion F	2430,8	e
Vidrion R(2meses)	4844,13	-

Pelo Teste de Turkey (Tabela 5.4), os cimentos Vidrion C2, Ketac Fill e Vidrion C têm seus efeitos estatisticamente diferentes do restante e diferentes entre si. O Ketac C e O Vidrion R são estatisticamente iguais, e o Vidrion R e Vidrion F são estatisticamente iguais.

Para avaliar o Vidrion R2, fez-se um intervalo de confiança de 95% para a média da Resistência para o Cimento. Percebe-se que a média do Vidrion R2 é a segunda maior. Mas devido a sua alta variabilidade, ele somente difere estatisticamente do Vidrion R e do Vidrion F (Figura 5.19).

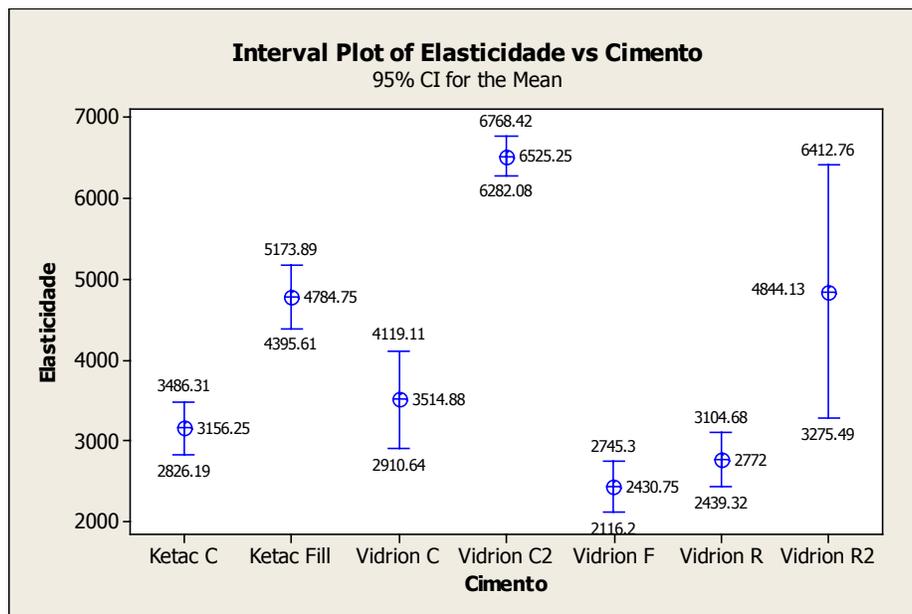


Figura 5.19 – Intervalo de confiança para a média da elasticidade dos cimentos ionoméricos

Testes utilizados:

Teste F: Verifica se as variáveis explicativas são conjuntamente significativas.

As hipóteses testadas são:

H₀: Os efeitos dos cimentos não são diferentes.

H₁: Pelo menos o efeito de um cimento difere dos demais

E a Estatística usada

$$\frac{SQE_{Cimento} / p - 1}{SQE_{Erro} / n - p} \sim F_{(\alpha; p-1, n-p)}, \quad (8)$$

onde $SQE_{Cimento}$ é a soma de quadrado dos erros explicados pelos Cimentos, SQE_{Erro} é a soma de quadrados dos erros e “p” é o número de tratamentos (cimentos) utilizados no experimento. Rejeita-se a hipótese nula, caso a estatística F calculada seja maior que a o valor de F tabelada.

Teste de Turkey: Comparar duas médias possui diferenças significativas.

As hipóteses testadas são:

H₀: As médias são diferentes.

H₁: As médias não são diferentes.

E a Estatística usada

$$\Delta = q \sqrt{\frac{SQM_{Erro}}{r}}, \quad (9)$$

onde SQM_{Erro} é Soma de Quadrados Médio dos erro, q é a amplitude total studentizada, tabelada e r o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos (Cimento) e do número de graus de liberdade do resíduo. Rejeita-se a hipótese nula se a diferença entre as médias testadas for maior que o Δ .

As curvas de tensão-deformação em compressão dos materiais testados são apresentadas nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22. Os resultados são característicos de materiais duros e quebradiços. O comportamento elástico descrito nas Figuras é muito semelhante para todos os materiais estudados. A Figura 5.20 indica um aumento de resistência a compressão das amostras analisadas depois de 2 meses de envelhecimento. O melhor resultado pertence ao Vidrion C envelhecido por 2 meses, enquanto que o Vidrion R envelhecido durante 2 meses é o segundo cimento mais resistente, ficando o Vidrion F na condição de cimento menos resistente. A figura 5.21 representa as curvas referentes aos cimentos ionoméricos da marca vidrion (SSWHITE ®), testados 24 horas após a manipulação e subsequente confecção dos corpos de prova. Observa-se que apesar destes cimentos de mesma marca porém destinados a diferentes finalidades (Vidrion R- Restaurações de cavidades, Vidrion F –Forramento de cavidades, Vidrion C- Cimentação de próteses) os resultados não se mostram como se previam, pois os cimentos destinados á restauração de cavidade seria, de acordo com a sua indicação, o mais resistente, devido aos esforços mastigatórios o qual serão submetidos presume-se que tais cimentos apresentem uma maior resistência à compressão. Entretanto observa-se um significativo aumento de 81,41% dos valores de resistência para o cimento Vidrion C destinado á cimentação, frente ao cimento Vidrion R destinado á restauração. Sendo o teste de compressão de suma importância no que diz respeito e avaliação das propriedades mecânicas de um material,

pois resistência à compressão traduz o mais próximo possível os esforços em que o material será submetido nas condições impostas pelos esforços mastigatórios, O cimento vidrion C poderia ser substituído eventualmente em caráter excepcional pelo cimento Vidrion R? Sendo o cimento Vidrion R muito mais utilizado do que o cimento Vidrion C, pois geralmente na clínica diária realizam-se muito mais restaurações dentárias do que cimentações protéticas, acarretando no esgotamento do produto (Vidrion R) antes daquele destinado à cimentação. Seria um ato iatrogênico a substituição do produto nesta situação?

Os resultados referentes aos testes de compressão apontam justamente o contrário de acordo com o significativo aumento dos valores obtidos para o Vidrion C, tanto 24 horas após a manipulação e confecção dos corpos de provas (Figura 5.22), quanto após 02(dois) meses de envelhecimento (figura 5.20). Até mesmo ao comparar com os cimentos da marca KETAC-ESPE[®], o Vidriom C apresenta valores bem aproximados ao Ketac Fill destinado á restauração, e um valor 69.70% maior que o Ketac-Cem, o representante da marca destinado também à cimentação.

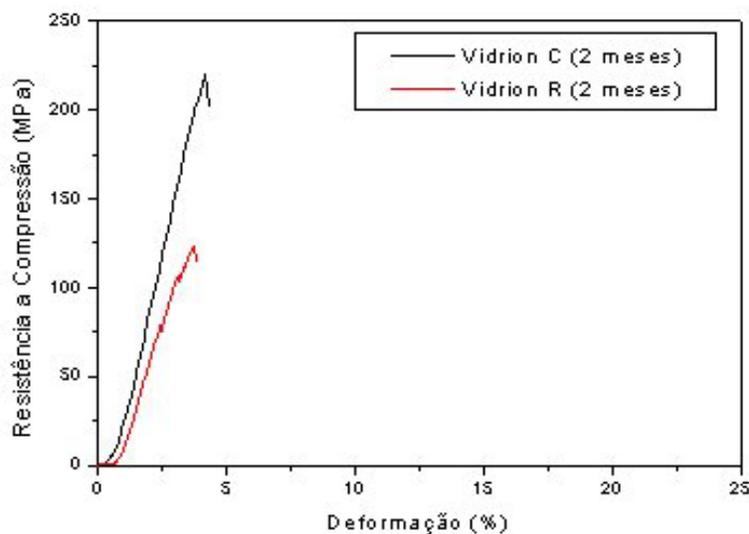


Figura 5.20 - Testes de compressão do Vidrion C e Vidrion R após 02 (dois) meses de envelhecimento.

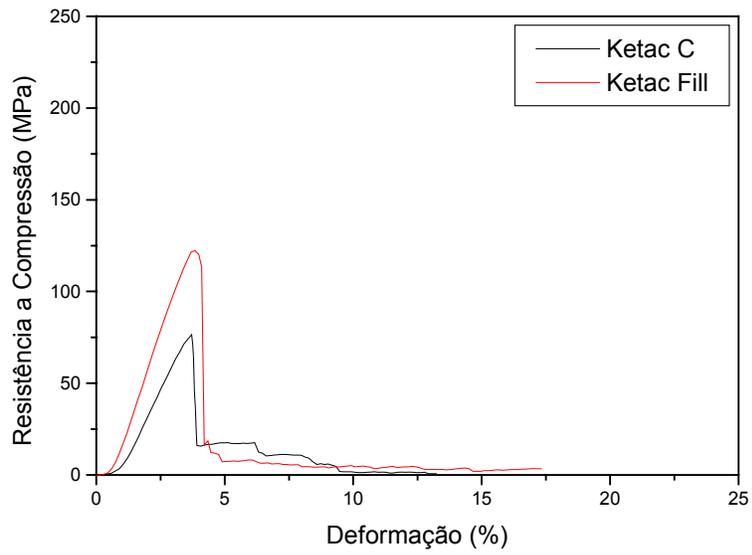


Figura 5.21 - Testes de compressão do Ketac Cem e Ketac Fill

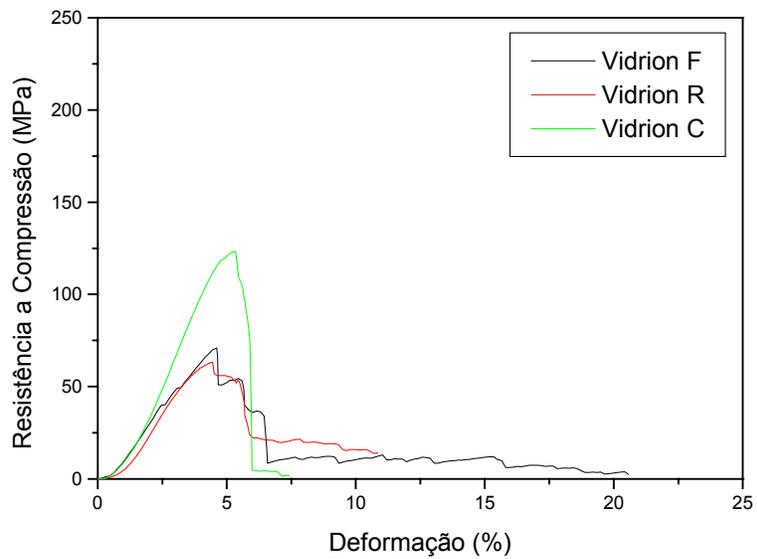


Figura 5.22 - Testes de compressão do Vidrion F, Vidrion C e Vidrion R .

Os ensaios de compressão permitiram calcular a resistência à compressão, a deformação em compressão e o módulo de elasticidade em compressão. Os resultados encontram-se na Tabela 5.1 que compara os resultados estatísticos de tensão máxima de compressão dos cinco 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 Ketac Fill, enquanto que o Vidrion C é o segundo cimento mais resistente, ficando o Vidrion F 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].

6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 5.1 mostrou que os cimentos Vidrion C e R teve a sua resistência à compressão acentuadamente melhorada quando lhe foi permitido envelhecer-se durante 2 meses, o que é um dado muito relevante na odontologia restauradora, isto é, do desempenho do cimento no paciente após o uso. Infelizmente não foi possível estudar o efeito do envelhecimento nos demais cimentos, meramente por não ter havido planejamento em tal sentido.

Podemos observar pela Tabela 5.1, que em geral os resultados obtidos apresentaram-se dentro de uma faixa aceitável de desvio padrão. O único valor a apresentar maiores desvios refere-se ao resultado de resistência a compressão do Vidrion R envelhecido por 2(dois) meses. Este desvio talvez possa ser atribuído a presença de pequenos defeitos estruturais de alguns dos corpos de prova ensaiados. Também podemos observar na tabela 5.1 uma tendência de elevação do módulo elástico entre os Vidrions não envelhecidos e Ketacs. (compare aqui as tendências de crescimento com as características de cada ionômero)

Sem envelhecimento, a **Tabela 1** mostra que o melhor cimento é o KETAC Fill, seguido de Vidrion C, o pior resultado cabendo ao Vidrion R; os demais cimentos ficaram numa posição intermediária. A baixa resistência à compressão do Vidrion R foi uma surpresa já que este cimento é habitualmente destinado à restauração dental e não à cimentação (que é o caso do Vidrion C e o Ketac-Cem). Por que ocorreu esta inversão de expectativa entre os Vidrions R e C? A resposta é a seguinte: o cimento Vidrion C possui

uma distribuição de tamanho de partícula bem maior do que a do cimento Vidrion R. Naturalmente, o Vidrion C (como assinalado, cimento de cimentação) deveria ser generalizadamente fino, mas a micrografia eletrônica mostra que não e que as partículas se mostram bem aglomeradas no estado como recebido do fornecedor (com a difração de raio-X revelando tratar-se de vidro, isto é, material amorfo, corretamente). Em nenhum dos outros cimentos, mesmo os de Vidrion R e F, as micrografias não revelaram nenhuma notável aglomeração das partículas. Outro fator diferenciador é o da cristalinidade dos pós, isto é, apenas o Vidrion C e o Ketac-Fill são amorfos; os demais cimentos revelam intensa presença de partículas cristalinas (quando deveriam ser também todas amorfas, por se tratar, de vidro de um cimento de ionômero de vidro!). Estes dados indicam que o que deveria ser vidro aparece como cristalino, afetando reatividade (vidros, compostos metaestáveis ou instáveis, sempre reagem mais depressa do que cristais) e resistência mecânica.

Outro fator diferenciador foi a distribuição do tamanho de partícula. O Vidrion F, amostra 3, tem partículas demasiados grosseiras, enquanto o Vidrion R (amostra 2) aparece mais fino do que o Vidrion C (amostra 1), numa inversão parcial de material para restauração comparado com aquele de cimentação. No caso dos cimentos KETAC, a ordem está correta, isto é, o cimento Ketac-Cem (amostra 4) é de fato mais fino do que o cimento KETAC Fill (amostra 5). 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 ou restaurador, 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. 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 nem todos os cimentos estudados cumprem tal determinação, pois como se pode observar há partículas de tamanho provavelmente superior na micrografia do cimento Vidrion C (Amostra I) fato este não observado na micrografia referente ao cimento Ketac-Cem (amostra IV), as demais amostras se enquadram dentro de tal especificação.

A proposição inicial de correlacionar a composição e a distribuição de tamanho de partícula do material de partida com o comportamento mecânico do cimento curado foi executada com bom sucesso, uma vez que os resultados da caracterização do cimento Vidrion-C (de cimentação) revelaram uma distribuição granométrica contendo substancial proporção de grãos grosseiros, explicando assim o seu sucesso clínico quando utilizado como um cimento restaurador. Todavia, pesquisas realizadas na USP-Bauru concluíram que este cimento tende a apresentar uma grande degradação em meio aquoso, recomendando uma continuação aprofundada da pesquisa sobre o assunto antes de se emitir uma conclusão definitiva.

7 - CONCLUSÕES

(a) O cimento Vidrion C demonstrou possuir resistência suficiente para ser substituído eventualmente de cimentos destinados à restauração, mas a sua degradabilidade em meio aquoso deverá ser exaustivamente investigada antes de se chegar a uma conclusão definitiva.

(b) O envelhecimento de 2 meses fortalece acentuadamente os cimentos Vidrion C e Vidrion R.

(c) Sem envelhecimento, Ketac Fill apresentou melhor resistência à compressão do que o Vidrion C que, surpreendentemente, foi mais resistente do que o Vidrion R.

(d) Os vidros dos pós dos cimentos de ionômero de vidro nem sempre são realmente vidros, mas sim podem apresentar-se fortemente cristalizados, na forma como recebido do fornecedor, merecendo um estudo mais detalhado.

(e) As distribuições de tamanho de partícula dos vidros de ionômero de vidro, na forma como recebido do fornecedor, também revelam-se surpreendentes, merecendo também um estudo mais detalhado.

8 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- (a) Sintetizar e caracterizar vidros de composições equivalentes aos dos cimentos Vidrion e Ketac, a fim de melhor compreender a variabilidade natural destes materiais, como fruto da eventual cristalização no resfriamento ou incompleta fusão dos cristais dos materiais de partida.
- (b) Aumentar o número de amostras ensaiadas com os cimentos Vidrion e Ketac originais, a fim de obter médias e desvios padrões mais definitivos.
- (c) Estudar melhor a técnica de caracterização micrográfica eletrônica de pós dos cimentos Vidrion, particularmente o tipo C, para certificar-se de que a técnica de preparação ceramográfica não esteja influenciando o material observado.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. W. NICHOLSON. "Chemistry of glass-ionomer cements: a review". *Biomaterials* 19(1998) 485-494.
- [2] KENT, B.E., WILSON, A.D. "The properties of a glass-ionomer cement". *Br. Dent. J.* 1973,135:322-6.
- [3] MOUNT, G.J. A colour atlas of glass-ionomer cements, 2nd. Edn., London, Martin Dunitz, 1994.
- [4] JURECIC, A. Acrylic acid copolymers for dental use. US PatentNo. 3741926, 1973.
- [5] CRISP, S., WILSON, A.D. Polycarboxylate cements. UK Patent No. 1484454, 1977.
- [6] Wilson AD, Kent Be. Surgical cement. UK Patent No. 1316129, 1973.
- [7] Wilson AD, McLean JW. Glass-ionomer cement. Chicago Quintessence, 1988.
- [8][Special Issue] Glass ionomer cements. *Clin. Mater.* 1991: 7: 273-346.
- [9] NAVARRO, M.F.L., PASCOTTO, R.C. "Cimentos de ionomero de vidro" *Aplicações clinicas em odontologia. APCD,(1998).*
- [10] PROSSER, H.J., POWIS, D.R., BRANT, P.J., WILSON, A.D. "Characterisation of glass-ionomer cements 7. The physical properties of current materials". *J. Dent.* 1984: 12: 131-40.
- [11] MCLEAN JW, GASSER O. "Glass cermet cements". *Quint. Int.* 1985: 16:333-43.
- [12] SIMMONS, J.J. "The miracle mixture: glass-ionomer and alloy powder". *Texas Dent. J.* 1983: 100:6-12.

- [13] WILLIAMS, J.A., BILLINGTON, R.W., PEARSON, G.J. "The comparative strengths of commercial glass-ionomer cements with and without metal additions". *Br. Dent.J.* 1992: 172-279-82.
- [14] ZOLLNERW, RUDEL, C., IN: HUNT, P.C., editor, "Glass ionomers: the next generation", *Philadelphia International Symposium in Dentistry* 1994: 57-60.]
- [15] JONCK, L.M., GROBBELAAR, C.J., STRATING, H., "The biocompatibility of glass-ionomer cement in joint replacement – bulk testing", *Clin. Mater.* 1989: 4: 85-107.
- [16] RAMSDEN, R.T., HERDMAN, R.C.T., LYE, R.H., "Ionomeric bone cement in otoneurological surgery", *J. Laryngol Otol* 1992: 106: 949-53.
- [17] BROOK, I.M., CRAIG, G.T., LAMB, D.J., "Initial in vivo evaluation of glass-ionomer cements for use as alveolar bone substitutes", *Clin. Mater.* 1991:7: 295-300.
- [18] BROOK, I.M., CRAIG, G.T., LAMB, D.J., "In vitro interactions between primary bone organ cultures, glass-ionomer cements and hydroxyapatite/tricalciumphosphate ceramics", *Biomaterials*, 1991: 12: 179-86.
- [19] NICHOLSON, J.W., "Glass-ionomers prospects for the 21st century". In: Thomson DP, Mandal H, editors, 21st century ceramics, British Ceramic Proceedings No.55, *London Institute of Materials*, 1996:135-43.
- [20] McCOMB, D., "Retention of castings with glass ionomer cement", *J. Prosthet Dent.* 1982:48: 285-8.
- [21] McCOMB, D., SIRISKO, R., BROWN, J., "Comparison of physical properties of commercial glass ionomer luting cements", *J. Can. Dent. Assoc.* 1984: 9:699-701.

- [22] JOHNSON, G.H., HERBER, A.H., POWERS, J.M., “Changes in properties of glass ionomer luting cements with time”, *Oper. Dent.* 1988: 13: 191-6.
- [23] MITCHELL, C., ANUSAVICE, K.J., *Phillips's science of dental materials*. 10th ed. Philadelphia; W.B.Saunders, 1996, p.535.
- [24] MOUNT, G.J., “Some physical and biological properties of glass ionomer cement”, *Int. Dent. J.* 1995:45:135-40.
- [25] McCABE, J.F., WATTS, D.C., WILSON, H.J., WORTHINGTON, H.V. “The investigation of test-house variability in the mechanical testing of dental materials and the statistical treatment of results”, *J. Dent.*, v.18, p. 90-7, 1990.
- [26] ZANATTA, R.L. et al. “Resistência a tração diametral de cimentos de ionomero de vidro forradores”, In. Reuniao da SBPqO, v.8, 1992, *Anais*. P. 77.
- [27] KERBY, R.E.; KNOBLOCH, L.; THAKUR, A., “Strength properties of visible-light-cured resin-modified glass ionomer cements”, *Oper. Dent.*, v.22, p. 79-83, 1997.
- [28] XIE, D., BRANTLEY, W.A., CULBERTSON, B.M., WANG, G., “Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements”, *Dental Materials* 16(2000) 129-138.
- [29] WILSON, A.D., “Resin-modified glass-ionomer cements”, *Int. . Prosthodont* 1990:3: 425-9.
- [30] ANUSAVICE, K.J., *Phillips's science of dental materials*, ed. 10, Philadelphia, PA: Saunders, 1996, pp.541-3.
- [31] CRAIG, R.G., editor. *Restorative dental materials*, ed. 10. St. Louis, MO: Mosby, 1997, pp.272-4.

- [32] GOLDMAN, M., "Fracture properties of composite and glass ionomer dental restorative materials", *J. Biomed. Mater. Res.* 1985: 19: 771-83.
- [33] MCKINNEY, J.E., ANTONUCCI, J.M., RUPP, N.W., "Wear and microhardness of glass-ionomer cements", *J. Dent. Res.* 1987: 66:1134-9.
- [34] OILO, G., "Characterization of glass ionomer filling materials", *Dent. Mater.* 1988:4:129-33.
- [35] HILL, R.G., WILSON, A.D., WARRENS, C.P. "The influence of polyacrylic acid molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements", *J. Mater. Sci.* 1989: 24: 363-71.
- [36] REID, C.N., FISHER, J., JACOBSEN, P.H. , "Fatigue and wear of dental materials", *J. Dent.* 1990:18:209-15.
- [37] FORSS, H., SEPPÄ, L., LAPPALAINEN, R., "In vitro abrasion resistance and hardness of glass-ionomer cements", *Dent. Mater.* 1991:7:36-9.
- [38] PAPADOGIANNIS, Y., HELVATJOGLOU-ANTONIADI, M., LAKES, R.C., SAPOUNTJIS, M., "The creep behavior of glass-ionomer restorative materials", *Dent. Mater.* 1991: 7: 40-3.
- [39] CATTANI-LORENTE, M.A., GODIN, C., MEYER, J.M., "Early strength of glass ionomer cements", *Dent. Mater.* 1993:9:57-62.
- [40] CATTANI-LORENTE, M.A., GODIN, C., MEYER, J.M., " Mechanical behavior of glass ionomer cements affected by long-term storage in water", *Dent. Mater.* 1994: 10: 37-44.
- [41] MONOI, Y., HIROSAKI, K., KOHNO, A., MCCABE, J.F., "Flexural properties of resin-modified "hybrid" glass-ionomers in comparison with conventional acid-base glass-ionomers", *Dent. Mater. J.* 1995: 14: 109-19.

- [42] NAKAJIMA, H., WATKINS, J.H., ARITA, K., HANAOKA, K., OKABE, T.,
“Mechanical properties of glass ionomers under static and dynamic loading”,
Dent. Mater. 1996: 12: 30-7.
- [43] WILSON, A.D., “Developments in glass-ionomer cements”, *Int. J. Prosthodont*
1989:2: 438-46.
- [44] WILSON, A.D., Mc LEAN, J.W., “Glass-ionomer cement”, Chicago, IL:
Quintessence, 1988, pp.57-72.
- [45] SULONG, M.Z.A.M., AZIZ, R.A., “Wear of materials used in dentistry: a review of
the literature”, *J. Prosthet Dent.* 1990:63:342-9.
- [46] CRANFIELD, M., KUHN, A.T., “Factors relating to the rate of fluoride-ion release
from glass ionomer cement”, *J. dent.*, v10, n.4, p. 333-41, Aug/sept.1982.
- [47] FORSTEN, L. “Short- and long term fluoride-containing filling materials in vitro”,
Scan.J. Dent. Res., v.98, n.2, p.179-85, Apr.1990.
- [48] CRISP, S., WILSON, A.D., “Reaction in glass ionomer cements. I. Decomposition of
the powder”, *J. Dental Res.* 1974: 53: 1408-13.
- [49] CONNICK, R.E., POULSEN, R.E., “Nuclear magnetic resonance studies of
aluminium fluoride complexes”, *J. Am. Chem.Soc.* 1957: 79: 5153-7.
- [50] AKITT, J.W., GREENWOOD, N.N., LESTER, G.D., “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.
- [51] HOYTE, O.P.A., EMSLEY, J., “Caesium fluoride solutions in carboxylic acids”, *J.*
Chem.Soc. Dalton Trans. 1976:2219-22.

- [52] EMSKEY, J., HOYTE, O.P.A., OVERILL, R.E., "The strongest hydrogen bond. J. chem.", *Soc. Chem. Commun.* 1977: 225-6.
- [53] TEZUKA, C., KARASAWA, Y., "Setting solution for dental glass ionomer cements. US. Patent No. 4089830, 1978.
- [54] SCHMIDT, W., PURRMAN, R., JOCHUM, P., GASSER, O., "Mixing component for dental glass ionomer cements", US Patent No. 4360605, 1982.
- [55] SUZUKI, N., Dental cement compositions. U.S. Patent No. 3962267, 1976.
- [56] MITRA, S.B., KEDROWSKI, B.L., "Long term mechanical properties of glass ionomers", *Dent. Mater.* 1994: 10: 78-82.
- [57] SMITH, D.C., "A review of the zinc polycarboxylate cements", *J. Can. Dent. Ass.* 1971, 37: 22-30.
- [58] Prosser HJ, Powis DR, Wilson AD. Glass-ionomer cements of improved flexural strength. *J. Dent. Res.* 1986: 65: 146-8.
- [59] WILSON, A.D., HILL, R.G., WARRENS, C.P., LEWIS, B.G., "The influence of polyacid molecular weight on some properties of glass-ionomer cements", *J. Dent. Res.* 1989:68(2): 89-94.
- [60] DARLING, M., HILL, R., "Novel polyalkenoate glass ionomer dental cements based on zinc silicate glasses", *Biomaterials* 1994: 15: 299-306.
- [61] BARRY, T.L., CLINTON, D.J., WILSON, A.D., "The structure of a glass ionomer cement and its retention to the setting process", *J. Dent. Res.* 1979: 58: 1072.
- [62] WILSON, A.D., PROSSER, H.J., GROFFMAN, D.M., SAYERS, G.S., "Cement-forming compositions", UK Patent Application No. AB 2182044, 1986.
- [63] WOOD, D., HILL, R., "Structure-property relationship in ionomer glasses", *Clin. Mater.* 1991: 7: 301-12.

- [64] SCHMIDT, W., PURRMANN, R., JOCHUM, P., GASSER, O., "Calcium depleted aluminium fluorosilicate glass powder for use in dental or bone cements", US Patent No. 4376835, 1983.
- [65] McLEAN, J.W., GASSER, O., "Powdered dental material and process for the preparation thereof", US Patent No. 4527979, 1985.
- [66] BERTENSHAW, B., COMBE, E.C., TIDY, D.C., LAYCOCK, J.N.C., "Surgical cement composition containing aluminoborate glass and a polymer containing recurring carboxylic or carboxylate groups", U.S. Patent No. 4174334, 1979.
- [67] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.C., "Development of novel dental cements. I. Formulation of aluminoborate glasses", *Clin Mater.* 1992: 9: 7-12.
- [68] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.D., "Development of novel dental cements. II. Cement properties", *Clin. Mater.* 1992: 9: 13-20.
- [69] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.D., "The effect of glass heat treatment on the properties of a novel polyalkenoate cement", *Clin. Mater.* 1993: 12: 113-6.
- [70] HILL, R.G., WILSON, A.D., "Some structural aspects of glasses used in ionomer cements", *Glass Technol.* 1988: 29: 150-88.
- [71] KENT, B.E., LEWIS, B.G., WILSON, A.D., "Glass-ionomer formulations. I. The preparation of novel fluoroaluminosilicate glasses high in fluorine", *J. Dent. Res.* 1979: 58: 1607-19.
- [72] WILSON, A.D., CRISP, S., PROSSER, H.J., LEWIS, B.G., MERSON, S.A., "Aluminosilicate glass for polyelectrolytic cements", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 1980: 19: 263-70.
- [73] ZACHERIASSEN, W.H., "The atomic arrangements in glass", *J. Am. Chem. Soc.* 1932: 54: 3841-51.

- [74] LOWENSTEIN, W., "The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates", *Amer. Mineral.* 1954: 39: 92-6.
- [75] WILSON, A.D., "Acidobasicity of oxide glasses used in glass ionomer cements", *Dent. Mater.* 1996: 12: 25-9.
- [76] WOOD, D., HILL, R.G., "Structure-property relationship in ionomer glasses", *Clin. Mater.* 1991: 7: 301-12.
- [77] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.C., "Development of novel dental cements. I. Formulation of aluminoborate glasses", *Clin. Mater.* 1992: 9: 13-20.
- [78] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.C., "Development of novel dental cements. II. Cement properties", *Clin. Mater.* 1992: 9: 21-9.
- [79] NEVE, A.D., PIDDOCK, V., COMBE, E.C., "The effect of glass heat treatment on the properties of a novel polyalkenoate cement", *Clin. Mater.* 1993: 12: 113-5.
- [80] INTERNATIONAL STANDARDS ORGANISATION, Specification for dental water-based cements, ISO 9917, 1991.
- [81] CRISP, S., FERNER, A.J., LEWIS, B.G., WILSON, A.D., "Properties of improved glass ionomer cement formulations", *J. Dent.* 1975: 3: 125-30.
- [82] MEHROTRA, R.C., BOHRA, R., "Metal carboxylates" *New York: Academic Press.* 1983.
- [83] SCHMITT, W., PURRMANN, R., JOCHUM, P., ZAHLER, W.D., "Self-hardening compound particularly for dental-medical application", US. Patent No. 3882080, 1974.
- [84] SMITH, D.C., "Glass ionomer cements. In: Kawahara H", editor, Proceedings of the International Congress on Implantol Biomater in Stomatol , Tokyo: Kishiyaku, 1980:26-54.

- [85] NAKAJIMA, N., WATKINS, J.H., ARITA, K., HANOAKA, K., OKABE, T.,
 “Mechanical properties of glass ionomer under static and dynamic loading”, *Dental Mater.* 1996: 12: 30-7.
- [86] WILSON, A.D., CRISP, S., LEWIS, B.G., “Characterisation of glass-ionomer cements. 4. Effect of molecular weight on properties”, *J. Dent.* 1977:5:117-20.
- [87] WILSON, A.D., CRISP, S., FERNER, A.J., “Reactions in glass-ionomer cements. IV. Effect of chelating comonomers”, *J. Dent. Res.* 1976: 55: 489-95.
- [88] CRISP, S., PRINGUER, M.A., WARDLEWORTH, D., WILSON, A.D., “Reactions in glass-ionomer cements. II. An infrared spectroscopic study”, *J. Dent. Res.* 1974:53:1414-9.
- [89] NICHOLSON, J.W., BROOKMAN, P.J., LACY, O.M. 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.
- [90] PROSSER, H.J., RICHARDS, C.P., WILSON, A.D. NMR “Spectroscopy of dental cements. II. The role of tartaric acid in glass-ionomer cement”, *J. Biomed. Mater. Res.* 1982: 16: 431-45.
- [91] BARRY, T.I., CLINTON, D.J., WILSON, A.D., “The structure of a glass-ionomer cement and its relationship to setting”, *J. Dent. Res.* 1979: 58: 1072-9.
- [92] HATTON, P., BROOK, I.M., “Characterisation of the ultrastructure of glass-ionomer (glass polyacrylate) cement”, *Br. Dent. J.* 1992: 173: 275-7.
- [93] SMITH, D.C., RUSE, N.D., “Acidity of glass-ionomer cements during setting and its relation to pulp sensitivity”, *J. Am. Dent. Assoc.* 1986: 112: 654-7.
- [94] WOOLFORD, M., “The surface pH of glass-ionomer cavity lining agents”, *J. Dent.* 1989: 17: 295-300.

- [95] WASSON, E.A., NICHOLSON, J.W., "Change in pH during setting of polyelectrolyte dental materials", *J. Dent.* 1993:21: 122-6.
- [96] WILSON, A.D., "The chemistry of dental cements", *Chem. Soc. Rev.* 1978: 7: 265-96.
- [97] WILSON, A.D., NICHOLSON, J.W., "Acid-base cements: their biomedical and other applications", Cambridge: The University Press, 1993.
- [98] WATERS, D.N., HENRY, M.S., "Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium(III) salts", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977: 243-5.
- [99] WASSON, E.A., NICHOLSON, J.W., "Studies on the setting chemistry of glass-ionomer cements", *Clin.Mater.* 1991: 7: 289-93.
- [100] WILSON, A.D., "Secondary reactions in glass-ionomer cements", *J. Mater. Sci. Lett.* 1996: 15: 275-6.
- [101] NICHOLSON, J.W., HAWKINS, S.J., WASSON, E.A., "A study of the structure of zinc polycarboxylate dental cements", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1993: 4: 32-6.
- [102] WILLIAMS, J.A., BILLINGTON, R.W., "Increase in compressive strength of glass-ionomer restorative materials for use in posterior primary dentition", *J.Oral Rehab.*1989: 16: 475-9.
- [103] MANDEL, M., IN: HARA M. editor. Polyelectrolytes – *Science and technology.* Chapter I. New York, Marcel Dekker, 1992.
- [104] 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.
- [105] WASSON, E.A., "The development of glass polyalkenoate [glass-ionomer] cements for orthopaedic applications", PhD thesis. Brunel University, Uxbridge, 1992.

- [106] WILLIAMS, J.A., BILLINGTON, R.W, “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.
- [107] PEARSON, G.J., ATKINSON, A.S., “Long-term flexural strength of glass ionomer cements”, *Biomaterials*, 1991: 12: 685-60.
- [108] NICHOLSON, J.W., 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.
- [109] HOTZ, P., McLEAN, J.W., SCED, I., WILSON, A.D., “The bonding of glass ionomer cements to metal and tooth substrate”, *Brit. Dent. J.* 1977; 142-41,7.
- [110] POWIS, D.R., FOLLERAS, T., MERSON, A.S., WILSON, A.D., “Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel”, *J. Dent. Res.* 1982;61(12): 1416-22.
- [111] ATTIN, T., BUCHALLA, W., HELLWIG, E., “Influence of enamel conditioning on bond strength of resin-modified glass ionomer restorative materials and polyacid-modified composites”, *J. Prosthet Dent.* 1996:7:29-33.
- [112] GLASSPOOLE, E.A., ERICKSON, R.L., DAVIDSON, C.L., “Effect of surface treatments on the bond strength of glass ionomers to enamel”, *Dental Materials* 18(2002) 454-462.
- [113] LIN, A., McINTYRE, N.S., DAVIDSON, R.D., “Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentin”, *J. Dent. Res.* 1992: 71: 1836-41.
- [114] OILO, G., JORGENSEN, K.D., “The influence of surface roughness on the retentive ability of two dental luting cements”, *J. Oral Rehabil.* 1978:5:377-89.

- [115] HOZT P, McEAN, SCED I., WILSON AD. "he bonding of glass ionomer cement to metal and tooth substrates"Br. Dent. J. 1977:142: 41-7.
- [116] ANUSAVICE KJ, Phillips'science of dental materials. 10th ed. Philadelphia; W.B.Saunders, 1996,p.535.
- [117] CATTANI-LORENTE M-A, GODIN C, MEYER J-M. Early strength of glass ionomer cement. Dent. Mater. 1993:9: 57-62.
- [118] Irie M, Study on the cementation of glass ionomer cement, *JDMA* 1981, 38: 250-89.
- [119] Y. HIBINO, K. KURAMOCHI, T. HOSHINO, A. MORIYAMA, Y. WATANABE, H. NAKAJIMA. "relationship between the strength of glass ionomers and their adhesive strength to metals. *Dental Materials* 18(2002) 552-557.

10 - ANEXOS

10.1- ANEXO I – 47º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica

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 Ogasawara³).

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 [1] 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 policarboxilato. 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 anti-cariogênica 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 susceptíveis 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 [2], 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-UFRRJ.

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 $\left[\frac{\Delta H_R^0}{\sum n_i \Delta H_{fi}^0} \right] = 0,00412055$, igual aquela de $\text{ca al}_2\text{si}_2\text{o}_8$ (am), tem-se:

$$\Delta h_r^0 (25^\circ \text{c}) = 0,00412055 [9 (- 217720) + 6(- 400500) + 6(-151790) + 4(-291500)] = -30941 \text{ cal. E portanto :}$$

$$\Delta h_f^0 \text{ si}_9\text{al}_{12}\text{p}_6\text{ca}_{10}\text{f}_8\text{o}_{57}(\text{am}) = 9 (-217200) + 6(-400500) + 3(-356600) + 6(-151790) + 4(-291500) + (-30941) = - 7,539,961 \text{ cal . Mol}^{-1}$$

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 :

$$S^0_{\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am})} = 9 S^0_{\text{SiO}_2(\text{am})} + 6 S^0_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})} + 3 S^0_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})} + 6 S^0_{\text{CaO}(\text{c})} + 4 S^0_{\text{CaF}_2(\text{c})} \\ = 9(11,2) + 6(12,17) + 3(54,70) + 6(9,50) + 4(16,46) = 378,71 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C^0_{\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_{57}(\text{am})} = 9 C^0_{\text{p SiO}_2(\text{am})} + 6 C^0_{\text{p Al}_2\text{O}_3(\text{c})} + 3 C^0_{\text{p P}_2\text{O}_5(\text{c})} + 6 C^0_{\text{p CaO}(\text{c})} + 4 C^0_{\text{p CaF}_2(\text{c})} \\ = 9(10,6) + 6(18,9) + 3\left(\frac{50,00}{2}\right) + 6(10,23) + (16,02) = 410,1 \text{ cal. Mol. K}^{-1}$$

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 $a_{\text{Si}} = 0,9$, $a_{\text{Ca}} = 1,2$, $a_{\text{Al}} = 1,2$, $a_{\text{P}} = 0,6$, $a_{\text{Ca}} = 0,8$ e mostram que em condições de solução aquosa bem arejada o vidro $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_5$ 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), construídos em temperaturas diferentes (25°, 100° e 200°) não apresenta restrições quanto a faixa de pH a ser utilizada, mas sim em função do potencial 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 estudadas permitem que a substância em questão seja obtida na faixa de pH entre 8 –12.

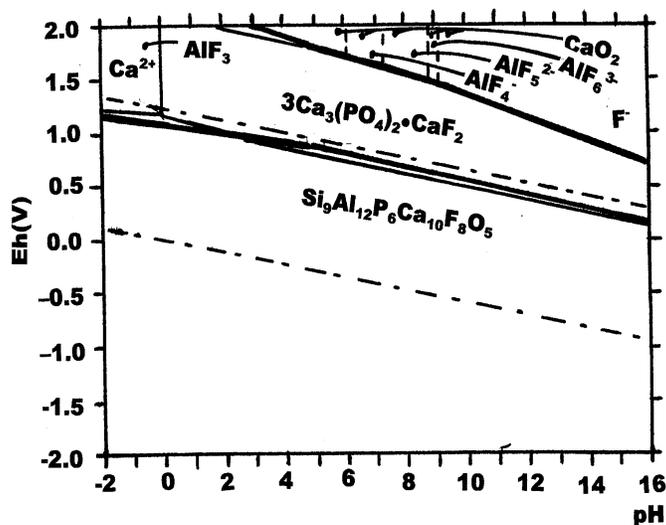


Fig. 1 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 25°C para $a_{Ca} = 1$ molar; $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$.

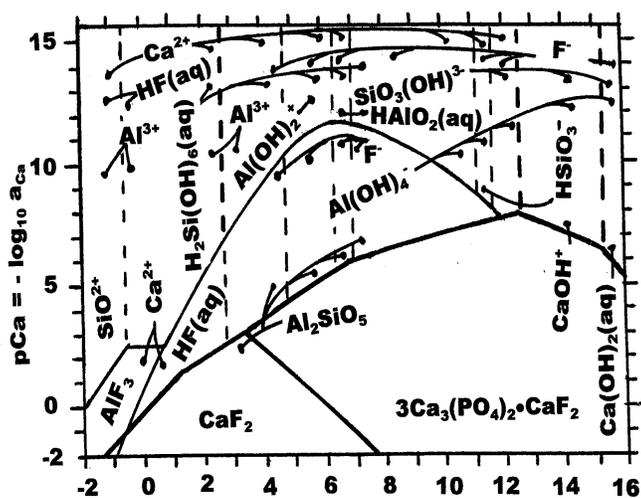


Fig. 2 – diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 25°C para $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$ e $pO_2 = 0,21$ atm.

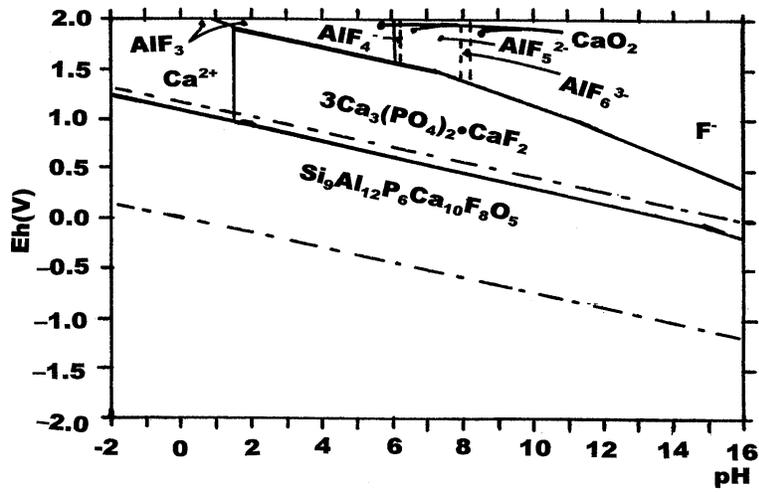


Fig. 3 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 100°C para $a_{Ca} = 1$ molar; $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$.

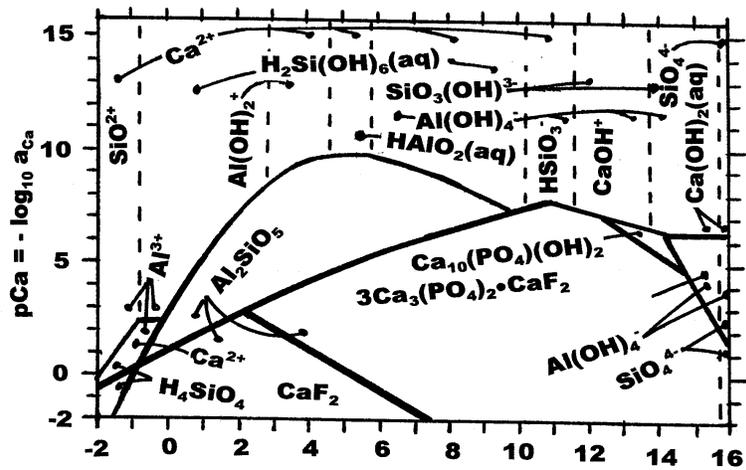


Fig. 4 – Diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 100°C para $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$ e $p_{O_2} = 0,263$ atm.

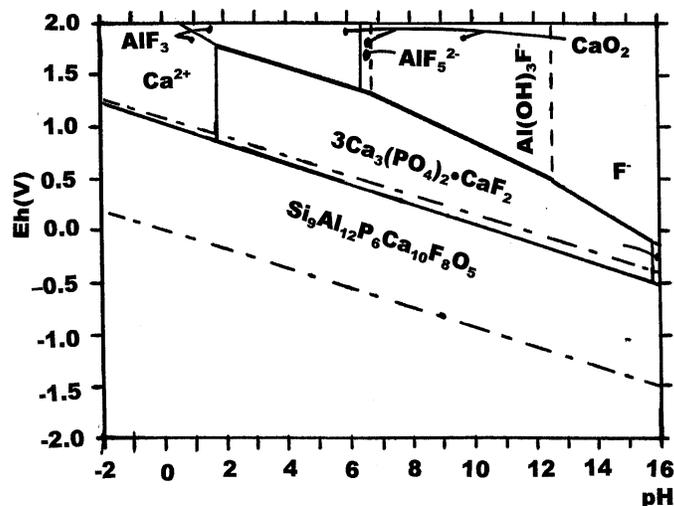


Fig. 5 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 200°C para $a_{Ca} = 1$ molar; $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$.

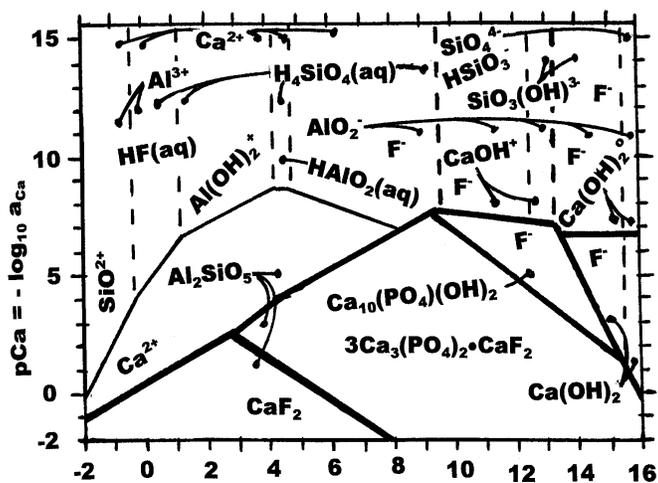


Fig. 6 – Diagrama pCa-pH do sistema Ca-F-Al-Si-P-H₂O a 200°C para $a_{Si} = 0,9 a_{Ca}$, $a_{Al} = 1,2 a_{Ca}$, $a_P = 0,6 a_{Ca}$, $a_F = 0,8 a_{Ca}$ e $p_{O_2} = 0,333$ atm.

As figuras 1, 3 e 5 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 [1], que não deixam dúvida que tais vidros (produzidos por fusão em altas temperaturas) decompõem-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.

Referências Bibliográficas

[1] John W. Nicholson, Chemistry of glass-ionomer cements: a review, *Biomaterials* 19 (1998) 485-494.

10.2- ANEXO II – 58º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM CIMENTO IONOMÉRICO DE VIDRO EM MEIO AQUOSO

V.B.B. Pinto, L.G.P. Corrêa, G.T. Carvalho, T. Ogasawara
Caixa Postal 68505 – CT/UFRJ – Ilha do Fundão CEP 21941-972 Rio de Janeiro-RJ E-mail: bemfica@metalmat.uftj.br
Unversidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/PEMM

RESUMO

A revisão bibliográfica sobre cimentos ionoméricos de vidro para uso odontológico revelou que um dos cimentos usuais é o do poliacrilato de 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 considerado cimento ionomérico de vidro é reconhecido como degradável em água, mas a razão para isso não é explicada. A análise termodinâmica do presente trabalho mostrou que: (a) cálcio é o provável elemento-chave na coesão entre o poliacrilato e o vidro de fluor-fosfato-alumino-silicato de cálcio; (b) o poliacrilato de cálcio é instável em água; (c) o vidro de fluor-fosfato-alumino-silicato de cálcio também é instável em água bem arejada, embora haja indicações de possibilidade de sua estabilidade em condições de baixo potencial de oxigênio.

Palavras-chaves: cimento ionomérico de vidro, cimento dental, cerâmica dental.

INTRODUÇÃO

Segundo Nicholson [1], os ionômeros de vidro se tornaram disponíveis como um resultado dos estudos pioneiros de Wilson & Kent no laboratório de química governamental, em Londres, no final da década de 1960 [2]. Cimentos dentais comerciais deste tipo foram lançados em 1975, embora estes tivessem propriedades muito inferiores quando comparadas com aquelas de materiais disponíveis hoje [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 que consistia de vidro de fluoroalumino-silicato de cálcio [2]. Estes vidros eram do mesmo tipo genérico que tinha sido usado nos cimentos dentais de silicato anteriores, mas modificados para ganhar uma maior basicidade a fim de compensar a reduzida força ácida do polímero quando comparada com o ácido fosfórico dos silicatos dentais. Estes materiais precursores curavam-se vagarosamente, mostrando uma sensibilidade a umidade relativamente prolongada, e curavam-se dando cimentos bastante opacos. Em geral, estas propriedades, tinham sido melhoradas por mudanças incrementais ao sistema cimentício, especialmente na preparação dos pós básicos de vidro.

Jurecic [3] verificou que gelação de soluções de ácido poliacrílico concentrado em repouso devido à ligação por pontes de hidrogênio intra-cadeia pôde ser prevenida pelo uso de copolímeros ácido acrílico-ácido itacônico. O uso deste princípio [4] permitiu a a produção de cimentos de ionômero de vidro restaurativos. Uma abordagem alternativa a este problema foi usar ácido poliacrílico seco misturado com o vidro de maneira a requer apenas a adição de água ou solução de ácido tartático à mistura cimentícia [5]. Entretanto,

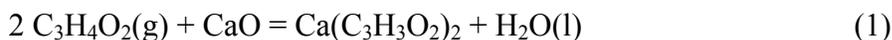
estas formulações têm sido usadas comercialmente apenas em anos relativamente recentes (referência a 1998). A seqüência de estágios no desenvolvimento dos cimentos ionoméricos de vidro foi discutida em detalhe por Wilson & McLean [6]. A elaboração adicional deste sistema foi apresentada recentemente numa série de artigos [6].

Os três primeiros autores deste trabalho são dentistas especializados em restaurações dentárias usando o cimento de ionômero de vidro e desejam aperfeiçoar os seus conhecimentos da química deste cimento em meio aquoso, em condições simulativas da cavidade bucal, desde o instante do seu uso até a falha final. Assim, esta análise termodinâmica constitui a primeira etapa de um desenvolvimento teórico-experimental, que continuará em termos de preparação de corpos de prova de cimento de ionômero de vidro e sua caracterização quanto à desidratação e propriedades mecânicas (resistências à compressão e flexão).

DADOS TERMODINÂMICOS

A maioria dos dados termodinâmicos necessários aos cálculos e construção dos diagramas Eh-pH e atividade-pH foram encontrados na Base de Dados Principal do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. Os dados termodinâmicos do vidro Si9Al12P6Ca10F8O5 foram obtidos por cálculo a partir de outros dados conhecidos e os detalhes deste processo de estimação se encontra detalhados num outro artigo [7].

O poliácido de cálcio foi representado pelo di-ácido de cálcio, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2$, cuja formação a partir do ácido acrílico e CaO é a seguinte:



$$\Delta H^\circ_{\text{R}}(1) = \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \Delta H_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta H_{\text{f}}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) - \Delta H_{\text{f}}(\text{CaO}) \quad (2)$$

$$\sum n_i \Delta H^\circ_{\text{f},i} = 2 \Delta H_{\text{f}}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) + \Delta H_{\text{f}}(\text{CaO}) \quad (3)$$

seu valor a 25°C é:

$$\Delta H^\circ_{\text{R}}(1) = \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 - 68315 - 2(-79448) - (-151790) \quad (4)$$

Supondo que $\Delta H^\circ_{\text{R}}(1) / \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{f},i} = 0,0910611$, que é o valor correspondente à formação do glicolato de cálcio a partir de ácido glicólico (gasoso) e CaO, numa reação análoga à reação (1), tem-se, a 25°C, que a entalpia de formação do diacrilato de cálcio é igual a $-270662 \text{ cal.mol}^{-1} = \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2$. A entropia molar e a entalpia molar à pressão constante, a 25°C, foram calculadas pelos métodos convencionais bem conhecidos [8]. A Tabela 1 apresenta os dados termodinâmicos de $\text{Ca}_{0,25}\text{C}_{1,5}\text{H}_2\text{O}$, que é a espécie “Quarta parte da espécie $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ”, representativa do di-ácido de cálcio [uma vez que o Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 não aceita espécie com mais de 2 átomos de carbono na fórmula].

Tabela 1 – Dados termodinâmicos do diacrilato de cálcio.

Intervalo de Temperatura (K)	$H_{298,15K}^{\circ}$ ou $\Delta H_{\text{transform}} \text{ kcal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S_{298,15K}^{\circ}$ ou $\Delta S_{\text{transform}} \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$			
			A	B	C	D
298,15-573.15	-67,666	19,502	16,415	0	0	0

CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

Foram construídos diagramas Eh-pH do sistema Ca-C-H₂O em suas formas tanto completa quanto incompleta, isto é, com o diacrilato de cálcio disputando áreas de predominância apenas com espécies dissolvidas deste sistema.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DIAGRAMAS

A figura 1 mostra que o diacrilato de cálcio não consegue impor nenhum campo de predominância mesmo quando disputou áreas de predominância apenas com as espécies dissolvidas de Ca e C. Isto não deixa dúvida de que o poliacrilato de cálcio é uma espécie completamente degradável em meio aquoso.

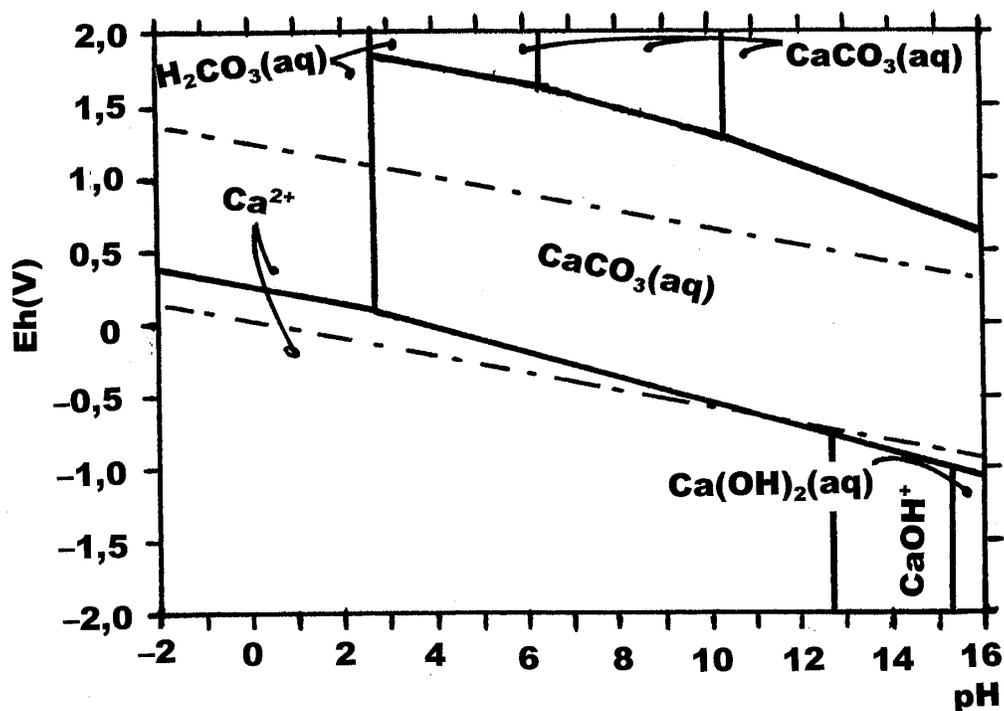


Figura 1 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-C-H₂O a 25°C para atividades 1 molar de C e de Ca, num confronto do diacrilato de cálcio com espécie unicamente solúveis de cálcio e carbono.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Quando se coloca um vidro $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_5$ em contato com ácido poliacrílico, o cálcio do vidro é o metal do vidro mais facilmente disponibilizado para o estabelecimento de ligações internas cruzadas no poliacrilato. O alumínio, que é um substituto direto do silício no vidro, compartilha a estabilização da rede do vidro. Por isso, sua disponibilidade ao estabelecimento das ligações cruzadas no poliacrilato é menor, mas (quando disponível) tende a prover à rede de poliacrilato uma amarra mais forte (por ser um cátion trivalente). Assim, salienta-se o provável papel (principal) do cátion cálcio na interface poliacrilato/vidro.

Qual seria a expectativa quanto à estabilidade da ligação interfacial poliacrilato/vidro? A resposta vem de ambas as partes: do poliacrilato (que em presença de água se torna completamente instável) e do vidro, que em contacto com a água também se degrada, dando as fases fluorita, fluorapatita de cálcio e silicato de alumínio. O que se pode esperar destas reações durante a cura do cimento ionomérico de vidro? A resposta está bastante bem dada pelos resultados experimentais de pesquisas anteriores de outros investigadores [1]. A explicação que sai dos diagramas (Figuras 2 e 3) é que um pouco de água ajuda o estabelecimento das ligações poliacrilato/vidro, bem como à hidratação do vidro (que corresponderia à cura do cimento de vidro), dando como resultado a cura do todo, isto é, do cimento ionomérico de vidro. Mas excesso de água degrada tanto as ligações interfaciais quanto o vidro.

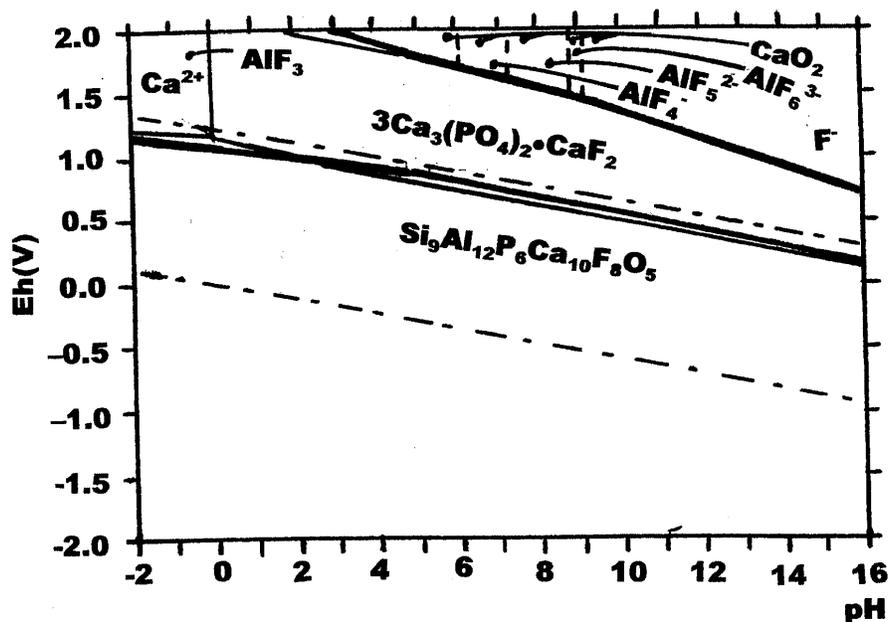


Figura 2 – Diagrama Eh-pH do sistema F-Ca-P-Si-Al-H₂O a 25°C para $a_{\text{ca}} = 1$ molar, $a_{\text{si}} = 0,9 a_{\text{ca}}$, $a_{\text{al}} = 1,2 a_{\text{ca}}$, $a_{\text{p}} = 0,6 a_{\text{ca}}$, $a_{\text{f}} = 0,8 a_{\text{ca}}$.

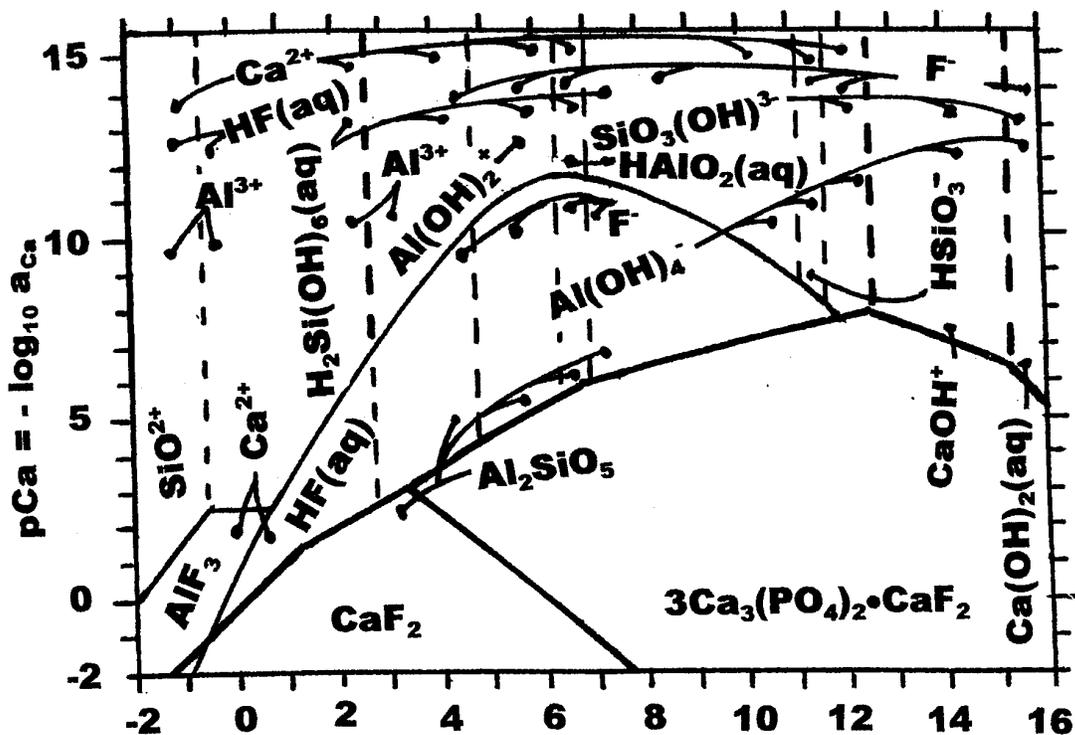


FIGURA 3 – DIAGRAMA EH-PH DO SISTEMA F-CA-P-SI-AL-H₂O A 25^oC PARA $A_{Si} = 0,9 A_{Ca}$, $A_{Al} = 1,2 A_{Ca}$, $A_P = 0,6 A_{Ca}$, $A_F = 0,8 A_{Ca}$ E PRESSÃO PARCIAL DO OXIGÊNIO = 0,21 ATM.

CONCLUSÕES

- O cálcio é o elemento mais ativo no estabelecimento das ligações cruzadas na matriz de poliacrilato no cimento ionomérico de vidro, mas o alumínio que fortuitamente for disponibilizado será capaz de impor uma ligação interfacial mais forte;
- Um pouco de água ajudará a cura do cimento ionomérico de vidro, mas água excessiva provocará a completa degradação do cimento, em qualquer tempo de uso.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] John W. Nicholson, Chemistry of glass-ionomer cements: a review, *Biomaterials* 19 (1998) 485-494.
- [2] Kent BE, Wilson AD, the properties of a glass-ionomer cement, *Br. Dent. J.* 1973,135:322-6.
- [3] Lowenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates. *Amer. Mineral.* 1954: 39: 92-6.

- [4] Wilson AD, Acidobasicity of oxide glasses used in glass ionomer cements. *Dent. Mater.* 1996; 12: 25-9.
- [5] Neve AD, Piddock V, Combe EC. Development of novel dental cements. I. Formulation of aluminoborate glasses. *Clin. Mater.* 1992; 9: 13-20.
- [6] Neve AD, Piddock V, Combe EC. Development of novel dental cements. II. Cement properties. *Clin. Mater.* 1992; 9: 21-9.
- [7] L.G.P. Corrêa, G.T. de Carvalho, T. Ogasawara, Análise Termodinâmica do Comportamento em Meio Aquoso do Vidro Fluorofosfato de Ca-Si-Al para Cimento Ionomérico de Uso Odontológico, Contribuição Técnica ao 57^o. Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro-RJ, Julho/2003, 10p.
- [8] W.M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1952.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE GLASS IONOMER CEMENT IN AQUEOUS MEDIUM

ABSTRACT

The literature on glass ionomer cements for dental application revealed that one of the commonly used cements is the glass polyacrylate cement with the following composition: $4.5 \text{ SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(5\text{-}z)\text{CaO}\text{-}z\text{CaF}_2$; for $z = 2$, this composition gives the glass-formula $\text{Si}_9\text{Al}_{12}\text{P}_6\text{Ca}_{10}\text{F}_8\text{O}_5$. This glass ionomer cement is recognized as degradable in water, but the reason for that is not yet suitably explained. The thermodynamic analysis of this work showed that: (a) calcium is probably the key-element in the coesive bonding between polyacrylate and the calcium fluoro-phosphate-aluminosilicate glass; (b) the calcium polyacrylate is unstable in the water; (c) the calcium fluoro-phosphate-aluminosilicate glass is also unstable in well-oxygenated water, although there exists signals of its possible stability in aqueous medium with low oxidation potentials.

Key-words: glass ionomer cement; dental cement; dental ceramics, restorative dentistry.