



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO DOPADOS
COM BIOCERÂMICAS DE FOSFATOS DE CÁLCIO**

Aluno (a): Waldênia Pereira Freire

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Campina Grande – Paraíba
Agosto/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO DOPADOS
COM BIOCERÂMICAS DE FOSFATOS DE CÁLCIO**

Waldênia Pereira Freire

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande

Agosto/2013

F866d Freire, Waldênia Pereira.
Desenvolvimento de cimentos de ionômero de vidro dopados com biocerâmicas de fosfatos de cálcio / Waldênia Pereira Freire. - Campina Grande, 2013.
128 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.
"Orientação : Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Cimento de Ionômero de Vidro. 2. Microestrutura. 3. Ensaio Mecânico. 4. Tese - Ciência e Engenharia de Materiais. I. Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 615.463:616.314(043)

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO DOPADOS COM
BIOCERÂMICAS DE FOSFATOS DE CÁLCIO**

Aluno(a): WALDÊNIA PEREIRA FREIRE

TESE APRESENTADA EM: ____/____/____

NOTA: _____

Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook (Orientador)
Universidade Federal de Campina Grande/PPG-CEMat/UFCG

Profa. Dra. Renata de Souza Coelho Soares
Universidade Estadual da Paraíba/CCBS/UEPB

Profa. Dra. Anahi Heherra Aparecida Thomazini
Universidade Estadual Paulista /UNESP

Prof. Dr. Múcio Marcos Silva Nóbrega
Universidade Federal do Ceará/UFC

Prof. Dr. Rodrigo Alex Arthur
Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS

CAMPINA GRANDE
Agosto/2013

Dedico este trabalho

Aos meus filhos: *Emilly, Fellipe* e *Thiago*. Vocês representam 'o maior presente' que Deus me deu. *Emilly*, você é meu grande orgulho, companheira de todas as horas. Obrigada filha pela grande ajuda durante todos esses anos que estive voltada para a vida acadêmica tendo que, em alguns momentos, deixar com você um pouco da responsabilidade de cuidar de seus irmãos. *Fellipe* e *Thiago*, meus meninos lindos, mesmo distante sempre estive pensando em como lhes proporcionar 'o melhor'. Amo vocês!

Aos meus pais, *Raimundo* e *Ferezinha*, pelo apoio incondicional durante toda a minha vida. Painha, apesar de sua pouca instrução sempre me incentivou pela busca do conhecimento; meu grande exemplo de trabalho. Mainha, sua ajuda foi primordial na realização desse trabalho. Muito obrigada por estarem sempre torcendo por mim!

À minha Família, minhas irmãs: *Wilma, Wânia, Waldenice, Waldilene, Wagneide*; e meus irmãos: *Wanilson, Wagner* e *Wanniny*. Sempre recebi de vocês muito carinho e apoio, e isso foi muito importante nesse desafio, fez-me sentir que 'seria capaz'.

Agradecimentos

Já li em algum livro que, ‘nenhuma obra se faz em um dia’. As conquistas são frutos de anos de luta, noites acordadas para o acúmulo de conhecimentos, trabalho de pessoas ao nosso redor e de gerações passadas que, muitas vezes anonimamente, fizeram muito para que pudéssemos evoluir. Pertencço a um grupo que estudou em colégios e instituições públicas e gratuitas e gostaria, inicialmente, de registrar meus agradecimentos e minha homenagem a essas instituições.

Ao Colégio Estadual de Bodocongó, onde cursei o antigo primeiro grau; e ao Colégio Estadual da Prata, cursei o segundo grau ou Científico, como era chamado na época. Eram colégios “enormes” para mim, entretanto neles lições que trago comigo até hoje.

Ingressei na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), em Maceió, no Curso de Odontologia. Conheci professores muito bons, preparados e que me fizeram adorar a profissão que havia escolhido: ser dentista. Entretanto, desde que entrei na graduação sonhava em ser professora, de Odontologia. Foi esse desejo que me trouxe a cursar o mestrado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e agora concluir o doutorado nessa mesma instituição.

Ao Colégio Estadual de Bodocongó, Colégio Estadual da Prata, Universidade Federal de Alagoas e Universidade Federal de Campina Grande, o meu respeito e a minha gratidão.

A *Deus*, pelo dom da vida e pela realização deste grande sonho. Agradeço por sempre estar e em minha vida e na de minha família, me cobrindo de bênçãos e a cada dia me dando forças para superar os desafios.

Agradeço especialmente ao professor, orientador e amigo, *Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook*. És um modelo de professor, pesquisador, mas principalmente de ser humano. Obrigada por ter me orientado de forma sábia, pela credibilidade e confiança em mim depositadas, me proporcionando engrandecimento profissional e principalmente pessoal. Sempre me lembrarei de suas lições, principalmente quanto à 'valorização das nossas pequenas conquistas na vida'.

A todos os *Docentes* do programa de pós-graduação da Unidade Acadêmica de Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, que muito acrescentaram na minha formação. Vocês me receberam e me acolheram com muito carinho nessa área do conhecimento até então nova pra mim.

À Unidade Acadêmica de Ciências e Engenharia de Materiais, na pessoa do coordenador do curso, *Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello.*; e ao *Prof. Dr. Gelmires Neves de Araújo*, coordenador da Pós-Graduação.

Aos professores e professoras que prontamente aceitaram participar da banca de defesa desta tese: *Prof. Dr. Múcia Marcos S. Nóbrega, Prof. Dr. Rodrigo Alex Arthur; Profa. Dra. Renata de Souza Coelho Soares; Profa. Dra. Anahi Heherra Aparecida Thomazini*. Suas contribuições serão significantes para o aprimoramento deste trabalho.

Aos pesquisadores *Rossemberg, Hugo Lisboa, Roberta e Patrícia*. Agradeço pela amizade genuína e ajuda imprescindível em todos os momentos; suas colocações sempre enriqueceram este trabalho.

Às amigas: *Carol, Eva, Roberta Meira, Geanne, Valéria, Nadja e Camila*, pela ajuda, palavras de apoio e amizade. Espero que esse laço de amizade continue para sempre. Adoro vocês minhas amigas!

A todos os *amigos* que cultivei no CERTBIO, pela cumplicidade e suporte nesses anos. Sem sua ajuda seria difícil a concretização desse sonho. Agradeço pela amizade e pelo privilégio que tive de conviver com vocês tantos bons momentos juntos; vocês tornaram o CERBIO minha segunda casa!

A todos os funcionários da pós-graduação, dentre eles, a secretária *Márcia*, pela gentil colaboração.

Agradeço aos funcionários e colaboradores do CERTBIO, principalmente *Sr. Sérgio* e *Mayara* que gentilmente sempre me ajudaram em meus trabalhos acadêmicos.

À Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Campina Grande, pela disponibilização de equipamentos que tornaram possível a execução desse trabalho.

A todos os *meus alunos* do curso de Odontologia das Faculdades Integradas de Patos/FIP. Vocês tornam essa conquista mais significativa, é ensinando que aprendo muito mais!

A todos que direta ou indiretamente contribuíram e tornaram possível a realização deste trabalho, me dando a certeza de que tudo valeu à pena!

Muito Obrigada!

Epígrafe

“A vida me ensinou...

A dizer adeus às pessoas que amo, sem tirá-las do meu coração.

Sorrir às pessoas que não gostam de mim, para mostrá-las que sou diferente do que elas pensam.

Fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade, para que eu possa acreditar que tudo vai mudar.

Calar-me para ouvir; aprender com meus erros. Afinal, eu posso ser sempre melhor.

A lutar contra as injustiças; sorrir quando o que mais desejo é gritar todas as minhas dores do mundo.

A ser forte quando os que amo estão com problemas.

Ser carinhoso com todos os que precisam do meu carinho.

Ouvir a todos que só precisam desabafar.

Amar aos que me machucam ou querem fazer de mim depósitos de suas frustrações e desafetos.

Perdoar incondicionalmente, pois já precisei desse perdão.

Amar incondicionalmente, pois também preciso desse amor.

A alegrar a quem precisa.

A sonhar acordado.

A aproveitar cada instante de felicidade.

A chorar de saudade sem vergonha de demonstrar.

A abrir minhas janelas para o amor.

A não temer o futuro.

Me ensinou e está me ensinando a aproveitar o presente, como um ‘presente’ que da vida recebi; e usá-lo como um diamante que eu mesmo tenha que lapidar, lhe dando forma da maneira que eu escolher.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Os Cimentos de Ionômero de Vidro (CIVs) são materiais amplamente utilizados na odontologia por apresentarem liberação de flúor, adesão química ao substrato dental e expansão térmica semelhante à estrutura dental. A limitação de seu uso se dá pela sua baixa resistência mecânica quando comparados com outros materiais restauradores. Visando melhorar as propriedades biomecânicas destes materiais, é proposta a inclusão de partículas bioativas, como as biocerâmicas de fosfatos de cálcio. A hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), é um tipo de fosfato de cálcio largamente utilizado para fins biológicos por sua semelhança com a fase mineral dos ossos e dentes, possuindo excelente afinidade química e biológica com estes tecidos. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de Cimento de Ionômero de Vidro experimental e avaliação do efeito da incorporação de HA neste material em diferentes proporções (5% e 12% em peso), análise comparativa das propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas em relação a um CIV comercial (grupo controle). Para a proposição do cimento experimental foi realizada uma mistura dos reagentes (SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 , AlF_3 , AlPO_4) para compor a parte sólida; e para a parte líquida foi obtida uma solução aquosa com os poliácidos ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CO}_2\text{H}$). Após obtenção do cimento experimental foram realizadas as caracterizações através das técnicas: Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva de raios X (EDS), Molhabilidade por ângulo de contato e Avaliação da viabilidade celular dos macrófagos. Ensaio mecânicos de microdureza, resistência à flexão e compressão também foram realizados. Os resultados deste estudo indicam que: nos difratogramas de raios X o cimento experimental apresentou aumento na cristalinidade em relação ao grupo controle, porém houve redução na cristalinidade com a incorporação de 5% de HA. Nos espectros de FTIR foi observado que o acréscimo de HA no cimento experimental não alterou de

forma significativa o perfil químico característico deste material. O estudo microestrutural do cimento experimental evidenciou que não houve uma adequada interação partícula/matriz polimérica, devido provavelmente ao diferente modo de processamento empregado para o preparo do pó de vidros; entretanto, a inclusão de diferentes proporções de HA não alterou o perfil microestrutural dos compósitos analisados. Os resultados obtidos de ângulo de contato evidenciaram que os cimentos experimentais apresentaram maior capacidade de molhamento. Na avaliação da viabilidade celular todos os cimentos analisados foram considerados não citotóxicos e a inclusão de HA não alterou a resposta celular destes materiais. Nos ensaios mecânicos, o cimento experimental apresentou maior microdureza em relação ao grupo controle, sem alterações significativas com a inclusão de HA. A resistência flexural do cimento experimental aumentou com o acréscimo de hidroxiapatita; assim também como nos ensaios de resistência à compressão, o cimento experimental exibiu o maior módulo de elasticidade dentre os materiais analisados, consistindo numa alternativa de um biomaterial restaurador com propriedades adequadas para a clínica odontológica.

Palavras-chaves: Cimento de ionômero de vidro, microestrutura, ensaios mecânicos.

ABSTRACT

The Glass Ionomer Cements (GICs) are widely used materials in dentistry have fluoride release, chemical adhesion to the substrate and dental thermal expansion similar to tooth structure. The limitation of their use is given by its low mechanical strength compared with other restorative materials. In order to improve the biomechanical properties of these materials it is proposed the inclusion of bioactive particles, such as calcium phosphate bioceramics. Hydroxyapatite (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), is a type of calcium phosphate widely used for biological purposes for their similarity to the mineral phase of bones and teeth, and has excellent chemical affinity with these biological tissues. Thus, the aim of this work was the development of experimental glass ionomer cement and evaluating the effect of incorporation of HA this material in different proportions (5% to 12% by weight) comparative analysis of physico-chemical, mechanical and biological GIC against a commercial (control group). To propose the experimental cement was performed a mixing of the reactants (SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 , AlF_3 , AlPO_4), and the liquid part was obtained with an polyacid solution ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{C} (= \text{CH}_2) \text{CO}_2\text{H}$), with reference to the composition mentioned GICs in the literature; as a control group was used GIC Vidrion R (SS WHITE). After obtaining the experimental cement characterizations were conducted by the techniques: X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDX), Wettability by contact angle and Evaluation of cell viability of macrophages. Mechanical testing of hardness, flexural strength and strength compression were also conducted. The results of this study indicate that: the X-ray diffraction experimental cement showed an increase in crystallinity compared to the control group, but with reduced crystallinity with the addition of 5% of HA. In the FTIR spectra was observed that the addition of HA in experimental cement does not significantly alter the chemical profile characteristic of this material. The microstructure of the cement experimental study showed that there was no proper interaction particle / polymer matrix, and including different proportions of HA did not affect the

microstructure of the composites analyzed. When measuring wettability by contact angle, experimental cements showed higher wetting ability. In the assessment of cell viability of all cements examined were considered non-cytotoxic and the inclusion of HA did not alter the response of these cell material. In the mechanical tests, the experimental cement showed higher hardness compared to the control group, but the inclusion of HA did not cause a significant effect in this material. The flexural strength of the experimental cement increased with the addition of hydroxyapatite; so as when testing the compressive strength, the cement experimental exhibited the highest modulus of elasticity among materials analyzed, consisting of an alternative of a restorative biomaterial with properties suitable for dentistry.

Keywords: glass ionomer cement, microstructure, mechanical tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais, de acordo com a composição química.	26
Figura 2 - Micrografia (MEV) do Cimento ionômero vidro: (A) 1000x; (B) 10000x.	27
Figura 3 - Representação esquemática do arranjo dos átomos na estrutura Al_2O_3 : (a) forma cristalina; (b) forma não cristalina, ou vítrea.....	30
Figura 4 - Estrutura molecular do Poli(ácido acrílico).	34
Figura 5 - Ácido poliacrílico com grupos metacrilatos de etila enxertados.	37
Figura 6 - Carboxilatos formados durante a cura dos CIVs (X representa o ânion OH ou F).	41
Figura 7 - Microestrutura do Cimento de Ionômero de Vidro.	43
Figura 8 - Mecanismos de adesão dos CIVs às estruturas dentárias.	44
Figura 9 - Diagrama do complexo esmalte-dentina-polpa: esmalte (E), dentina (D), odontoblastos (O) e polpa (P).	47
Figura 10 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita.	57
Figura 11 - Diferentes tipos de apatitas e a relação com o pH.	59
Figura 12 - Material obtido para o preparo do CIV experimental: a) após tratamento térmico; b) material peneirado (#500).	66
Figura 13 - Materiais utilizados no preparo do cimento de ionômero experimental.	67
Figura 14 - Cimento de Ionômero de Vidro do grupo controle.	68
Figura 15 - Preparação dos corpos de prova dos cimentos de ionômero de vidro com adição de hidroxiapatita: (a) Pó do CIV experimental e HA; (b) matrizes poliméricas utilizadas e corpos-de-prova para caracterização.	69
Figura 16 - Esquema de uma gota sobre uma superfície durante medidas de ângulo de contato e o equilíbrio termodinâmico entre as três fases.	74
Figura 17 - Medida de ângulo de contato/molhabilidade na superfície da amostra de Cimento de Ionômero de Vidro.	74

Figura 18 - Ensaio de Viabilidade celular/Citotoxicidade: (a) inoculação intraperitoneal dos camundongos; (b) coleta do exudato peritoneal; (c) manutenção dos tubos com os macrófagos em banho de gelo; (d) células sedimentados no fundo dos tubos; (e) diluição das células coletadas em Líquido de Lázarus; (f) contagem das células em microscópio ótico; (g) adição do meio de cultura em placa de 96 poços; (h) adição de MTT; (i) Espectrofotômetro para leitura da densidade ótica.	78
Figura 19 - Teste de dureza com indentação. O tamanho da indentação, d, ou a profundidade, t, são determinados por carga específica, F.....	80
Figura 20 - Teste de dureza Vickers (HV).	80
Figura 21 - Ensaio de microdureza: (a): corpo de prova embutido; (b): penetrador Vickers sobre a superfície do espécime.....	82
Figura 22 - Tensões de compressão e tração induzidos por uma força de flexão, em uma prótese fixa.	83
Figura 23 - Máquina de Ensaio de resistência à fratura por flexão de três pontos.	84
Figura 24 - Ensaio de resistência à compressão.....	85
Figura 25 - Máquina de Ensaio de resistência à compressão.	86
Figura 26 - Fluxograma da metodologia experimental.	87
Figura 27 - Difratogramas de raios X para: (a) CIV grupo controle; (b) CIV grupo controle 5%; (c) CIV grupo controle 12%; (d) CIV EXP; (e) CIV EXP 5%; (f) CIV EXP 12%.....	90
Figura 28 - Espectros de FTIR para os cimentos analisados.	92
Figura 29 - Micrografias (MEV) e Tabelas com microanálise elementar por EDS (1000x) do CIV grupo controle: (a) sem hidroxiapatita; (b) com 5% de hidroxiapatita; c) com 12% de hidroxiapatita.	95
Figura 30 - Micrografias (MEV) do CIV experimental e Tabelas com microanálise elementar por EDS (1000x): (a) sem hidroxiapatita; (b) com 5% de hidroxiapatita; c) com 12 % hidroxiapatita.	96
Figura 31 - Gráfico do ângulo de contato com a média obtida para os cimentos analisados.	99

Figura 32 - Viabilidade celular dos macrófagos por meio do ensaio de MTT na presença de amostras de cimentos de ionômeros de vidro.	102
Figura 33 - Valores obtidos da microdureza Vickers (VH) e desvios-padrão para os cimentos analisados.	105
Figura 34 - Valores da média e desvios-padrão da resistência à fratura por flexão para os cimentos analisados.	107
Figura 35 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental.	109
Figura 36 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental 5%.	110
Figura 37 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental 12%.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições pó:líquido de alguns cimentos odontológicos.	28
Tabela 2 - Composições químicas do pó (Vidros) de CIV (% em peso).....	31
Tabela 3 - Composições químicas da solução aquosa dos CIVs (%).	34
Tabela 4 - Classificação e Indicações clínicas dos CIVs.....	38
Tabela 5 - Grupos substituintes dos sítios da apatita.....	54
Tabela 6 - Composição química do esmalte, dentina e osso (% em peso).....	55
Tabela 7 - Fórmula e razão Ca/P das fases de apatita.	56
Tabela 8 - Materiais, Reagentes e seus respectivos fabricantes utilizados na pesquisa.....	64
Tabela 9 - Cristalinidade dos cimentos, obtida a partir dos dados de difração de raios X.	91
Tabela 10 - Valores médios do ângulo de contato dos cimentos analisados. ..	99
Tabela 11 - Valores médios da microdureza Vickers (VH) dos cimentos analisados.	104
Tabela 12 - Valores médios da resistência à fratura por flexão dos cimentos analisados.	107
Tabela 13 - Média dos valores obtidos para os testes de resistência à compressão.....	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1	BIOMATERIAIS ODONTOLÓGICOS	25
3.2	CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO	29
3.2.1	Composição	29
3.2.2	Classificação	35
3.2.3	Química da reação de cura	39
3.2.4	Propriedades	44
3.2.4.1	Adesão	44
3.2.4.2	Biocompatibilidade	45
3.2.4.3	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	48
3.2.4.4	Liberação de flúor	49
3.2.5	Limitações do material	51
3.3	BIOCERÂMICAS	52
3.3.1	Fosfatos de Cálcio	53
3.3.1.1	Hidroxiapatita	57
3.4	CIMENTOS HÍBRIDOS: IONÔMERO E HIDROXIAPATITA	61
4	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1	MATERIAIS	64
4.2	METODOLOGIA	65

4.2.1	Desenvolvimento do Cimento de Ionômero de Vidro experimental..	65
4.2.2	Formação do grupo controle	67
4.2.3	Adição de Hidroxiapatita aos cimentos de ionômero de vidro	68
4.3	CARACTERIZAÇÕES DOS CIMENTOS	69
4.3.1	Caracterizações físico-química e morfológica.....	70
4.3.1.1	Difração de Raios X (DRX)	70
4.3.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	71
4.3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS)	71
4.3.1.4	Molhabilidade por ângulo de contato	72
4.3.2	Caracterização Biológica	75
4.3.2.1	Avaliação da Viabilidade celular.....	75
4.3.3	Caracterização Mecânica	78
4.3.3.1	Ensaio de Microdureza	79
4.3.3.2	Ensaio de resistência à fratura por flexão de três pontos	82
4.3.3.3	Ensaio de Resistência à Compressão	84
4.4	ORGANOGRAMA DA METODOLOGIA.....	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA	89
5.1.1	Difração de Raios X (DRX)	89
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	92
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	93
5.1.4	Molhabilidade por ângulo de contato	98

5.1.5	Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos	101
5.2	ENSAIOS MECÂNICOS.....	104
5.2.1	Microdureza Vickers (VH)	104
5.2.2	Resistência à fratura por flexão de três pontos.....	107
1.1.3	Resistência à compressão.....	108
6	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

Do ponto de vista dos procedimentos restauradores, o aumento da energia de superfície do esmalte através da técnica do condicionamento ácido veio trazer novas perspectivas na interação entre o substrato dentário e material restaurador. Somado a esse avanço, o desenvolvimento dos materiais adesivos proporcionou o surgimento de uma nova era científico-tecnológica na odontologia: a era adesiva. Nesse contexto, a utilização dos materiais adesivos se adéqua à nova tendência da Dentística Operatória que preconiza a máxima atenção à prevenção e preservação da estrutura dentária saudável, com uma mínima intervenção na realização dos preparos cavitários (CONCEIÇÃO et al., 2007; MASIOLI, 2013).

A obtenção de um material restaurador de referência, que possua boas propriedades mecânicas, excelente estética e que possua biocompatibilidade continua sendo um desafio aos pesquisadores. Na odontologia, os materiais restauradores devolvem a função mastigatória e a maioria destes entra em contato e interage com os tecidos e fluidos orais. Por esta razão, a seleção de um material odontológico deve levar em consideração tanto suas propriedades físicas e mecânicas quanto suas propriedades biológicas (ANUSAVICE, 2005).

Os Cimentos de Ionômero de Vidro (CIVs) são biomateriais restauradores comumente utilizados na clínica odontológica; exibem propriedades únicas que incluem: habilidade de troca iônica com a superfície dental, liberação de fluoretos e adesão química na interface dente/material restaurador com manutenção do selamento/vedamento das margens da restauração por longos períodos. Estes materiais estão indicados em aplicações biomédicas, inclusive para substituições ósseas. Na ortopedia apresentam vantagens sobre os cimentos de polimetilmetacrilato (PMMA), por possuírem reação de polimerização minimamente exotérmica, ausência de liberação de monômeros residuais e potencial de liberação de agentes terapêuticos incorporados na sua formulação (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006; DOROZHKIN, 2010; FREITAS, 2011).

As limitações quanto às indicações clínicas dos CIVs estão relacionadas às suas propriedades mecânicas, ou seja, a resistência mecânica deste material é inferior quando comparado com outros materiais restauradores, como resina composta e amálgama, apresentando também como característica negativa uma lenta reação de polimerização. Para melhor desempenho destes materiais quanto às suas propriedades biomecânicas, ao longo dos tempos foram propostas alterações nas composições destes cimentos, variando as composições dos vidros e dos componentes poliméricos (REIS; LOGUERCIO, 2009; COSTA, 2010; NOORT, 2010).

Alguns estudos tem sido realizados com o objetivo de adicionar aos compósitos partículas bioativas como biocerâmicas, vidros bioativos, vitrocerâmicas e cerâmicas de fosfato de cálcio, para conferir a estes materiais tanto biocompatibilidade quanto bioatividade, melhorando conseqüentemente a adesão celular assim como a remineralização óssea (FREITAS, 2011).

Dentre os fosfatos de cálcio, destaca-se a hidroxiapatita (HA), principal constituinte inorgânico do esmalte dental e dentina, estando presente também na matriz óssea. Durante muitos anos tem sido o principal material de escolha para a reposição do tecido ósseo em aplicações médicas, ortopédicas e odontológicas, utilizada como recobrimento ou material denso. Como a HA tem composição química e cristalina similar à apatita do esqueleto humano e estruturas dentárias, a sua incorporação aos cimentos de ionômero de vidro é algo promissor porque pode aumentar não apenas a biocompatibilidade destes materiais, mas também melhorar suas propriedades mecânicas em comparação com outros cimentos comerciais. Em adição, tem a habilidade de aumentar a resistência da estrutura dentária devido a sua composição similar com o esmalte e a dentina (NICHOLSON, 2003; GU et al., 2005; FREITAS, 2011).

Os Cimentos de Ionômero de Vidro são cada vez mais utilizados na clínica odontológica por suas expressivas diversidades de aplicações clínicas, entretanto, há uma forte necessidade de desenvolvimento de um cimento restaurador com a inclusão de partículas bioativas, visando proporcionar uma alternativa de materiais para remineralização de tecidos ósseos e dentários.

Outro aspecto relevante é a ausência de materiais nacionais com especificações e normas técnicas internacionais de produção, aliados a um baixo custo.

Desta forma, para atender as demandas científicas e tecnológicas, os objetivos desta pesquisa foram o desenvolvimento de uma composição de Cimento de Ionômero de Vidro experimental, com indicação como material restaurador e agente cimentante; a dopagem com HA e a avaliação dos efeitos da adição desta biocerâmica sobre as propriedades dos cimentos restauradores estudados.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral, desenvolver um Cimento de Ionômero de Vidro quimicamente polimerizável com indicação como material restaurador, e avaliar o efeito da incorporação de biocerâmicas de hidroxiapatita neste material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer, a partir dos componentes elementares, formulação do cimento de ionômero de vidro experimental;
- Avaliar, comparativamente, o efeito da incorporação de hidroxiapatita nas propriedades físico-químicas e mecânicas, e nas características microestruturais do cimento de ionômero de vidro experimental em relação a um cimento de ionômero de vidro comercial (grupo controle);
- Identificar o comportamento do cimento de ionômero de vidro experimental e do grupo controle nos ensaios mecânicos de resistência à fratura por flexão, compressão e microdureza superficial;
- Analisar a composição química dos cimentos de ionômero de vidro experimental e grupo controle quanto à citotoxicidade/viabilidade celular.

3 REVISÃO DA LITERATURA



3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOMATERIAIS ODONTOLÓGICOS

A odontologia possui como objetivo a manutenção ou melhora da qualidade de vida do paciente, e isto pode ser alcançado pela prevenção de doenças, pelo alívio da dor, aperfeiçoamento da eficiência mastigatória, aprimoramento da fonética e pela melhoria da aparência. Em virtude de muitos desses objetivos requererem a reposição ou alteração da estrutura dentária existente, há séculos o principal desafio consiste no desenvolvimento e seleção de materiais biocompatíveis e duráveis para restaurações dentárias e procedimentos protéticos, capazes de suportar as condições mais adversas da cavidade oral como variações de temperatura e pH, por exemplo, onde normalmente a temperatura bucal se estende entre 32 - 37º C, mas o consumo de alimentos frios ou quentes faz com que esta temperatura varie de 0 - 70º C (ANUSAVICE, 2005; NOORT, 2010).

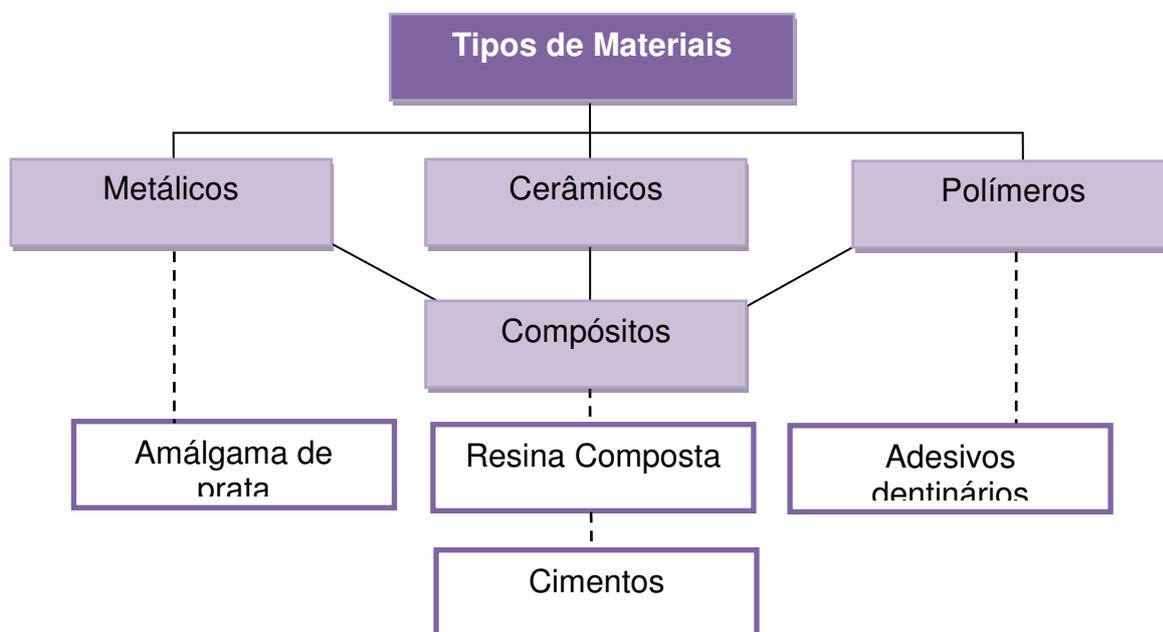
Um biomaterial é um material desenvolvido com o propósito de interagir com a interface de sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo humano, produzido ou modificado artificialmente. Deve apresentar características e propriedades tais como biocompatibilidade, biofuncionalidade e não deve alterar o meio biológico nem reagir com o sangue (desnaturação de proteínas) (RATNER et al., 2004).

Os materiais restauradores dentários são biomateriais utilizados para reparar ou substituir a estrutura dentária e devem combinar um conjunto de características especiais: ser de fácil preparo e aplicação; apresentar alta resistência à degradação e corrosão no ambiente bucal; ser biocompatível; adquirir rapidamente as propriedades mecânicas necessárias, como alta resistência a pressões; ter expansão térmica compatível com o dente natural; selar hermeticamente com o tecido dentário vizinho; apresentar cor e transparência compatíveis com o dente natural e ainda ter baixo custo (ANUSAVICE, 2005; CONCEIÇÃO et al., 2007).

Os materiais para aplicações odontológicas podem estruturalmente ser divididos nas seguintes categorias: materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e materiais compósitos. Materiais metálicos são materiais em que há predominância da ligação metálica; materiais cerâmicos são materiais formados por elementos metálicos e não metálicos unidos por ligações iônicas e/ou covalentes; enquanto que, os polímeros constituem um grupo de materiais que são formados a partir de um processo chamado 'polimerização'. Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais quimicamente distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles, cujos constituintes retêm suas identidades, resultando em um novo material, com propriedades superiores daquele material que o originou (ORÉFICE, 2006; REIS, LOGUERCIO, 2009; DARVELL, 2012).

A Figura 1 mostra a classificação dos materiais com seus exemplos, dentro da clínica odontológica.

Figura 1 - Classificação dos materiais, de acordo com a composição química.



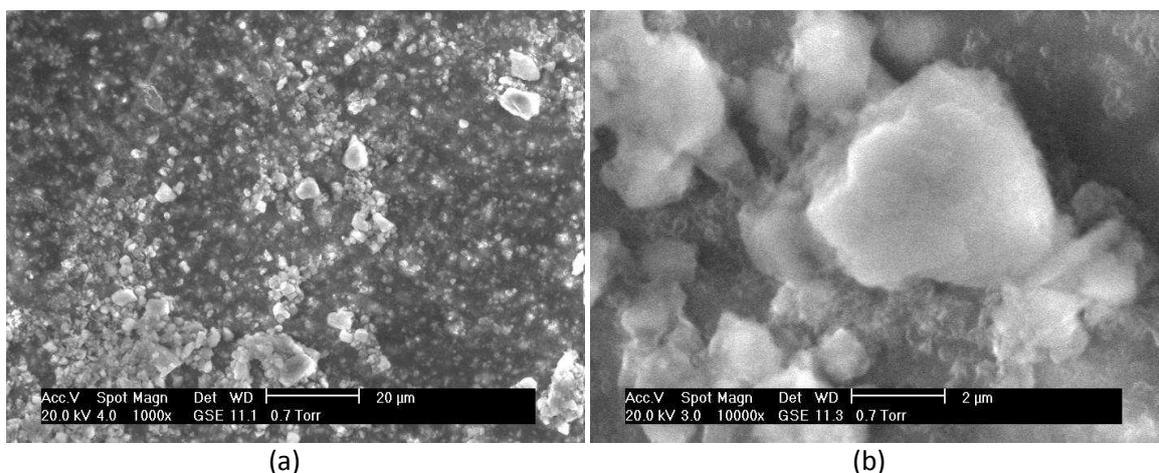
Fonte: Oréfice; Pereira; Mansur, 2006.

Os compósitos odontológicos são indicados como materiais restauradores em dentes anteriores ou posteriores, sendo constituídos por uma matriz polimérica onde estão inseridas partículas de carga inorgânicas, unidas por agentes de união (DARVELL, 2012).

As partículas inorgânicas são incorporadas à matriz com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas do material. Essas partículas são geralmente de quartzo ou sílica (SiO_2), vidros ou cerâmicas que contêm metais pesados como o bário (Ba), o estrôncio (Sr) e o zircônio (Zr). O tamanho, distribuição, forma e composição destas cargas podem variar, sendo estes os fatores que determinam as propriedades e as aplicações clínicas destes materiais. As partículas de cargas inorgânicas respondem por 30% a 70% em volume, ou 50% a 85% em peso de um compósito, mas em uma resina odontológica essa quantidade de carga a ser incorporada é influenciada pela área de superfície total das partículas, dependente do tamanho destas (ANUSAVICE, 2005; PARK, 2008; REIS, LOGUERCIO, 2009; DARVELL, 2012).

A Figura 2 mostra a microestrutura de um compósito odontológico (cimento de ionômero vidro), onde são evidenciados o tamanho, formato e distribuição das partículas inorgânicas na matriz polimérica.

Figura 2 - Micrografia (MEV) do Cimento ionômero vidro: (A) 1000x; (B) 10000x.



Fonte: Barbosa, 2008.

Os cimentos odontológicos consistem em uma 'classe de materiais compósitos caracterizados por reagirem através de uma reação entre um ácido e uma base para produzir alguma forma de sal e também água, podendo ser indicado clinicamente como material de base ou forramento (aplicado sob as restaurações), material restaurador ou adesivo para reter dispositivos e próteses à estrutura dentária, ou exercer mais de uma dessas funções ao mesmo tempo'. A maioria dos cimentos odontológicos é fornecida em dois componentes, um pó e um líquido, que depois de manipulados formam uma película espessa (>1 mm) na superfície dentária (ANUSAVICE, 2005; SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

Os componentes básicos de alguns tipos de cimentos comumente utilizados na clínica odontológica estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições pó:líquido de alguns cimentos odontológicos.

Cimentos	Ácido	Base	Indicação/Uso
Fosfato de Zinco	Fosfórico	Óxido de Zinco	Cimentação/Base restauradora
Óxido de Zinco e Eugenol	Eugenol	Óxido de Zinco	Material restaurador provisório/ Agente forrador/Cimento endodôntico
Policarboxilato de Zinco	Poli (acrílico)	Óxido de Zinco	Cimentação/Base restauradora
Ionômero de Vidro	Poli (acrílico)	Vidros	Cimentação/Base e Material restaurador/Selante

Fonte: Nicholson, 2003.

Um grande número de cimentos está disponível em forma de cápsulas e outros foram reformulados em duas pastas. Com exceção dos cimentos resinosos, os líquidos são comumente soluções ácidas ou doadoras de prótons, e os pós são base em sua natureza, consistindo tipicamente tanto em partículas de vidro, quanto em óxidos metálicos e a reação entre o pó e o líquido é essencialmente uma reação ácido-base (ANUSAVICE, 2005).

3.2 CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO

Os Cimentos de Ionômero de Vidro (CIVs) foram reportados na literatura inicialmente em 1972, por Wilson e Kent, descrevendo o material como “um novo cimento odontológico translúcido” com o nome de cimento de ionômero de vidro ou ASPA 1 devido a sua composição: Alumínio-Silicato e Poli-Acrilato (REIS;LOGUERCIO, 2009).

Este cimento surgiu a partir de alterações na composição do Cimento de Silicato e Cimento de Policarboxilato de Zinco, em uma época em que os materiais para restaurações odontológicas disponíveis não preenchiam as necessidades estéticas e de manipulação. Originalmente o cimento foi desenvolvido para restaurações estéticas (nos dentes anteriores), ao longo dos anos passou a apresentar uma variedade de indicações clínicas. Os motivos que levaram ao grande interesse por parte dos profissionais e fabricantes dos cimentos de ionômero de vidro são as suas propriedades de adesividade à estrutura dental, liberação de flúor, biocompatibilidade e coeficiente de expansão térmica similar ao do dente (CONCEIÇÃO et al., 2007; SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

Desde o seu desenvolvimento, os CIVs são frequentemente utilizados na clínica odontológica como material restaurador e cimento para fixação de próteses e dispositivos ortodônticos. Fora da odontologia o mesmo apresenta aplicações que exploram sua biocompatibilidade; na medicina é indicado como cimento ósseo, sendo utilizado na ortopedia, em procedimentos no crânio e em cirurgias neuro-otológicas. São indicados em substituição aos cimentos de polimetilmetacrilato (PMMA) com inúmeras vantagens, como boa adesão ao osso, estabilidade em ambiente aquoso e reação de polimerização minimamente exotérmica (FOOK et al., 2008).

3.2.1 Composição

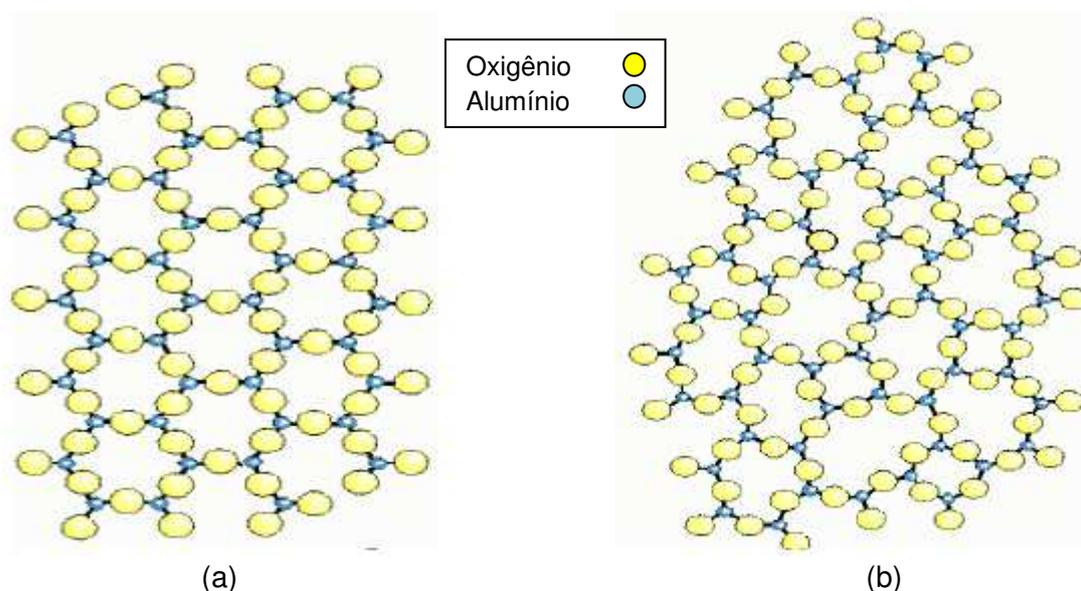
Os CIVs apresentam-se comercialmente como pó e líquido. O pó (parte sólida), representado pelos vidros; e o líquido (polímero), que quando misturados resulta em um compósito (cimento) de matriz polimérica reforçado com partículas de vidro (DARVELL, 2012; MASIOLI, 2013).

a) Pó (Vidros)

Os vidros constituem um grupo de materiais cerâmicos, podendo ser definidos como “um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade”; são normalmente formados pelo resfriamento rápido de uma mistura de matérias-primas no estado líquido a altas temperaturas. A velocidade de resfriamento é extremamente importante para estes materiais, uma vez que velocidades excessivamente lentas permitem o rearranjo dos átomos que se encontram dispersos na fase líquida, provocando a cristalização do material (PARK; PEKKAN; OZTURK, 2007).

A Figura 3 mostra o arranjo dos átomos de alumínio e oxigênio em uma estrutura cristalina e em um sólido não cristalino, ou vidro.

Figura 3 - Representação esquemática do arranjo dos átomos na estrutura Al_2O_3 : (a) forma cristalina; (b) forma não cristalina, ou vítrea.



O sistema Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 é a base dos cimentos de ionômero de vidro. Sílica e alumina são responsáveis pela resistência do material, enquanto o fluoreto de cálcio participa da reação de cura do material e juntamente com outros fluoretos é responsável pela liberação de flúor para o meio. Algumas composições do pó de cimentos ionoméricos relatadas na literatura estão listadas na Tabela 2 (CULBERTSON, 2001; AZA, 2007).

Tabela 2 - Composições químicas do pó (Vidros) de CIV (% em peso).

	SiO_2	Al_2O_3	CaF_2	AlPO_4	Na_3AlF_6	AlF_3	NaF	CaO
NICHOLSON; CZARNECKA, 2009	29	16,5	34,3	9,9	-----	7,3	3	-----
ANUSAVICE, 2005	35,2	20,1	20,1	12,0	-----	2,4	3,6	-----
LOHBAUER et al., 2004	33,3	16,7	-----	-----	16,2	3,3	3,3	14
DENISOVA et al., 2004	30	16	34	10	5	5	-----	-----
GRIFFIN; HILL, 1999	24,9	14,2	12,8	24,2	-----	11	12,8	-----
WASSON; NICHOLSON, 1993	24,9	14,3	12,8	24,2	19,2	4,6	-----	-----

O óxido de silício é um excelente formador de vidro e é o elemento mais abundante nesta classe de vidros de aluminossilicato que, segundo alguns autores, podem ser considerados como uma estrutura de SiO_4 e AlO_4 ligados. A carga da rede é balanceada por cátions de Na^+ e Ca^{2+} . Se a relação atômica Al:Si é igual ou excede a proporção de 2:3, a rede se torna suscetível ao ataque ácido nos sítios Al^{3+} , mas não altera significativamente os tempos de cura e de trabalho, nem as propriedades mecânicas do cimento resultante. Se a razão $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ é maior que 1:1, o número de átomos não ligados por

pontes de oxigênio aumenta e assim a rede se torna novamente mais sensível ao ataque ácido (WILLIAMS, 1992; GRIFFIN; HILL, 2000a; DARWELL, 2012).

O flúor aparece nestes materiais como compostos (AlF_3 , NaF , CaF_2) reduzindo a temperatura de transição vítrea, a viscosidade e o índice de refração dos vidros; aumentando a cristalização e facilitando a ação do ácido na degradação do vidro, o que resulta em menor tempo de cura e de trabalho do cimento (DARVELL, 2012).

Relacionado com materiais odontológicos, o tempo de trabalho pode ser definido como o tempo decorrido da inserção do material na cavidade dentária até a finalização da restauração. As propriedades mecânicas do cimento ionômero de vidro atingem um melhor desempenho quando o conteúdo de flúor é intermediário, sendo este dependente do equilíbrio estequiométrico entre o conteúdo de CaO e CaF_2 . O conteúdo de flúor nas composições destes cimentos é acima de 23% (DE BARRA; HILL, 2000; LOHBAUER et al., 2004).

Um requisito importante para qualquer material restaurador para uso em dentes anteriores é o seu mimetismo com os tecidos dentários adjacentes e fatores como cor e translucidez do material governam essa característica. Desta forma, a adição de pigmentos, tais como óxido férrico ou carbono preto, torna-se necessária. E a substituição de compostos de cálcio por estrôncio leva a uma alta translucidez destes materiais, com pouca ou nenhuma alteração na estrutura vítrea pela proximidade do tamanho do raio iônico (113 pm do íon Ca e 99 pm do íon Sr) (DARVELL, 2012).

Vidros a base de bário, óxido de zinco ou óxido de estrôncio podem ser adicionados a alguns pós dos cimentos ionoméricos para aumentar sua radiopacidade, assim como inibidores de polimerização como a hidroquinona também estão incluídos nestes materiais, para prevenir a polimerização prematura do material (NICHOLSON; CZARNECKA, 2009; SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

A concentração de fosfato na composição do pó do cimento de ionômero de vidro está relacionada com o tempo de cura e propriedades mecânicas do material, ou seja, quanto maior for a concentração deste composto, mais elevado o tempo de cura quando o pó e o líquido forem misturados para

originar os cimentos. Cimentos livres de fosfato apresentam reação de polimerização rápida e não se prestam ao uso clínico, enquanto que cimentos com uma elevada concentração de fosfato apresentam baixa resistência mecânica (WILLIAMS, 1992; GRIFFIN; HILL, 2000).

Para compor a fase sólida (pó) dos CIVs, os componentes inorgânicos são aquecidos a elevadas temperaturas (1100°C - 1500°C). Após a fusão, este material é resfriado em uma placa de metal por alguns minutos e depois em água, com o objetivo de ser obter os vidros. Estas partículas vítreas são moídas a seco em moinho de bolas até atingir a distribuição granulométrica desejada, sendo o tamanho das partículas do pó dependente da aplicação clínica requerida: quando indicado como material restaurador, utiliza-se o pó com partículas de tamanho máximo de 50 µm; enquanto que, quando indicado como agente cimentante e forrador de cavidades, utilizam-se partículas menores que 20 µm (NICHOLSON, 2003; REIS; LOGUERCIO, 2009; NOORT, 2010).

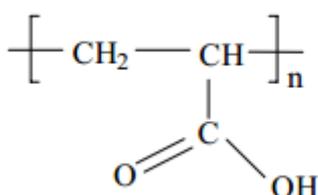
b) Líquido (Polímero)

Ionômeros são materiais multifásicos que contêm como fase polimérica um copolímero de poliácido acrílico em solução aquosa. Copolímero é um polímero onde a cadeia principal é formada por dois meros diferentes. Os ácidos poliacrílico e polimaleico são usualmente utilizados, sendo ácidos solúveis em água e fornecidos em diferentes proporções, de acordo com cada produto. Em alguns produtos, o ácido poliacrílico é liofilizado e incorporado ao pó, sendo o líquido destes produtos a água, ou uma solução de ácido tartárico diluída em água (OLIVEIRA, 2005; CANEVAROLO, 2006; MOSHAVERINIA et al., 2008).

Estes sistemas poliácido-vidro apresentavam desvantagens na prática clínica: tempo de trabalho curto, devido ao aumento substancial na viscosidade a partir do início da mistura; e tempo de cura lento, sendo a resistência final do material adiada até sua completa cura. Como a solução de ácido acrílico em água é instável para armazenamento, levando o produto à geleificação, foram

adicionados ácidos mais estáveis, como os ácidos tartárico e itacônico. A introdução de copolímeros, além de prevenir a geleificação, melhora a reatividade do ácido por causa do número aumentado de grupamentos carboxila e do menor pH final (KOVARIK; HAUBENREICH; GORE, 2005). Na Figura 4 observa-se a estrutura molecular do poli(ácido acrílico), presente no líquido dos CIVs.

Figura 4 - Estrutura molecular do Poli(ácido acrílico).



Fonte: Arquivo Próprio.

O ácido tartárico também é incorporado na solução ácida, entre 5 e 10% da massa no líquido, com função de reduzir a viscosidade da massa, aumentando o tempo de trabalho, 'retardando' a cura do material antes que a viscosidade da mistura aumente. A maioria dos líquidos dos cimentos de ionômero de vidro apresenta 10% ou mais de ácido tartárico em sua composição (BROOK; HATTON, 1998). A Tabela 3 mostra as diferentes composições do líquido destes materiais.

Tabela 3 - Composições químicas da solução aquosa dos CIVs (%).

	Água	Ácido poliacrílico	Ácido tartárico	Ácido itacônico
REIS; LOGUERCIO, 2009	45	30	10	15
VIEIRA et al., 2006	45	30	10	15
KOVARIK; HAUBENREICH; GORE, 2005	40	35	10	15

3.2.2 Classificação

De acordo com sua composição química, os cimentos de ionômero de vidro podem ser classificados como cimentos convencionais, reforçados por metais, modificados por resina e cimentos de alta viscosidade (COIMBRA et al., 2006; ANUSAVICE, 2005).

A primeira categoria dos CIVs introduzida na odontologia foi denominada de **Cimentos de Ionômero de Vidro convencionais**. Este material está disponível em pó e líquido, onde o pó contém partículas vítreas (ex: cálcio, sódio, flúor, fosfato, alumínio, silicato), e o líquido consiste de uma solução de copolímeros do ácido poliacrílico; outros ácidos foram adicionados à solução, como o ácido tartárico e o ácido itacônico. Apresentam diversas desvantagens como: curto tempo de trabalho, sensibilidade a variações de umidade: perda (sinérese) e incorporação de água (embebição), longo tempo de cura, baixa resistência mecânica e estética insatisfatória. Os ionômeros Vidrion R, Vidrion F, Vidrion C (SS WHITE), são exemplos desses materiais (BUSATO, 2005; NOORT, 2010).

Em função da baixa estabilidade do ácido poliacrílico no meio aquoso, ele foi liofilizado e incorporado ao pó; desta forma o líquido desse material é composto apenas por água destilada e uma solução aquosa do ácido tartárico. Esses materiais são conhecidos por **Cimentos de Ionômero de Vidro anidros**. Exemplos desse tipo de material são os ionômeros Vidrion (SS WHITE) (ANUSAVICE, 2005; SIDHU, 2010).

Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica desse material, foram adicionadas ao pó dos cimentos de ionômero de vidro, limalhas de amálgama e também partículas de prata, sendo este produto comercializado como **Cimento de Ionômero de Vidro reforçado por metais (Cermets)**. Foi constatado que esta inclusão metálica ocasionou diminuição da liberação de flúor, devido à redução das partículas de vidro. O processo de adesão também foi comprometido e o uso do Cermet limitou-se a restaurações conservadoras de dentes posteriores, e em restaurações de pacientes pediátricos. Poucas

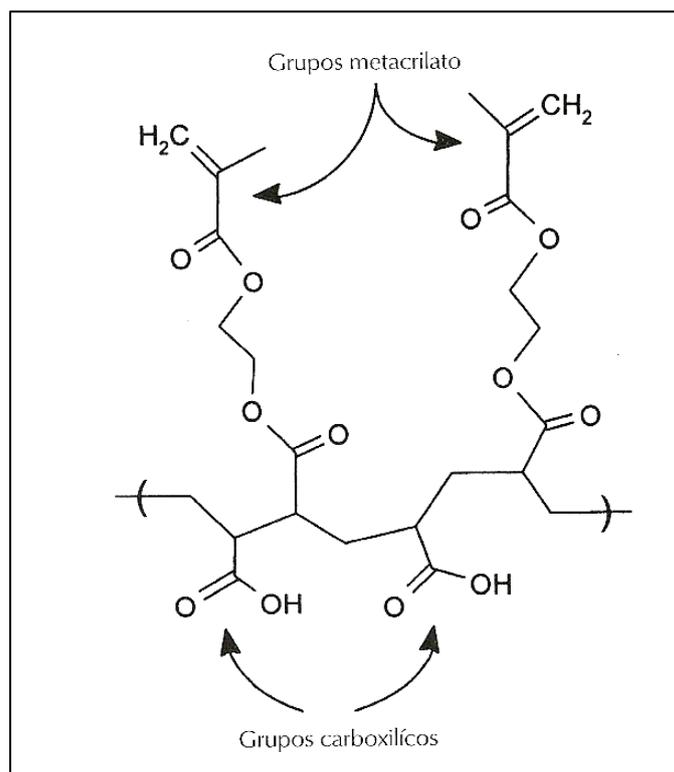
marcas comerciais estão disponíveis no comércio, a exemplo do Ketac-Silver (3M ESPE) (BARBOSA, 2008; ZHAO; WENGB; XIE, 2009).

O mais significativo avanço no desenvolvimento dos cimentos ionoméricos foi a adição de material resinoso e fotoiniciadores na composição desses materiais, sendo denominados de **Cimento de Ionômero de Vidro Modificados por Resina (CIVMRs)**. A parte resinosa nos primeiros ionômeros modificados por resina é composta de HEMA (2-hidroxietilmetacrilato), que é um monômero fluido e hidrofílico e o processo de formação da matriz polimérica é dado pela polimerização deste. Ao longo dos anos, outros tipos de monômeros passaram a ser incorporados na composição destes materiais, tal como Bis-GMA (bisfenol A-glicidil metacrilato). Iniciadores de polimerização (ex: cânforoquinona) também foram incorporados, sendo estes geralmente fotossensíveis, de forma que muitos CIVMRs são fotopolimerizáveis (NICHOLSON, 2003; VIEIRA et al., 2006; REIS; LOGUERCIO, 2009).

A adição de componentes resinosos aos CIVs melhorou de forma significativa muitas de suas propriedades, como a estética, resistência e estabilidade do material; porém passaram a apresentar desvantagens como necessidade de técnica incremental de inserção do material, maior contração gerada pela polimerização, maior citotoxicidade e maior custo. É um material de translucidez aumentada em virtude da inclusão de monômeros, o que faz com que o índice de refração do líquido seja semelhante ao das partículas. O aumento da resistência é principalmente atribuído ao seu menor módulo de elasticidade e maior capacidade de deformação plástica (BUSATO, 2005; CORRÊA; OGASAWARA, 2006).

Nestes materiais, a reação de cura ácido-base convencional foi mantida, mas um segundo processo de cura ativado pela luz foi incluído. Possuem composição similar ao CIV convencional, ou seja, o pó consiste de partículas de vidro (ex: SiO_2 , Al_2O_3 , SrO , Na_3AlF_6) e o líquido composto de grupos metacrilatos que reagem com o ácido poliacrílico e/ou monômeros hidrofílicos (Figura 5). Como exemplos de marcas comerciais desses materiais pode-se citar: Vitremer e Vitrebond (3M ESPE), VitroFil LC (SS WHITE) (ANUSAVICE, 2005).

Figura 5 - Ácido poliacrílico com grupos metacrilatos de etila enxertados.



Fonte: Anusavice (2005)

Outro tipo de material ionomérico desenvolvido foi o **Cimento de Ionômero de Vidro condensável ou de alta viscosidade**, que se caracteriza por apresentar alta viscosidade e consistência, liberar alta quantidade de flúor e proporcionar melhores propriedades mecânicas em relação ao cimento de ionômero de vidro convencional e aos CIVs Reforçados por metais. Este tipo de ionômero surgiu a partir da necessidade de utilização na técnica do tratamento restaurador atraumático (ART, do inglês *Atraumatic Restorative Treatment*) (BUSATO, 2005).

Essa é uma técnica de instrumentação manual não invasiva, recomendada pela Organização Mundial de Saúde, na qual o preparo cavitário é feito com instrumentos manuais em situações onde não é possível o uso de instrumentos rotatórios ou para pacientes que não permitam a utilização destes, como crianças ou pacientes psicologicamente comprometidos. Para esta finalidade clínica, houve a necessidade de desenvolvimento de um ionômero de alta densidade para que pudesse ser utilizado principalmente em

áreas sujeitas a esforços mastigatórios (ANUSAVICE, 2005; BUSATO, 2005; REIS, LOGUÉRCIO, 2009).

A tabela 4 mostra a classificação dos cimentos de ionômeros de vidro com suas indicações de uso clínico e marcas disponíveis no comércio.

Tabela 4 - Classificação e Indicações clínicas dos CIVs.

Cimentos de Ionômero de Vidro (CIVs)	Indicação/Uso	Marcas comerciais
CIVs convencionais	Cimentação/Base restauradora/ Material restaurador provisório/ Selante	Vidrion R, Vidrion F, Vidrion C (SS WHITE)
CIVs anidros	Cimentação/Base restauradora/ Material restaurador provisório/ Selante	Vidron (SS WHITE)
CIVs reforçados por metais/<i>Cermets</i>	Base restauradora	Ketac-Silver (3M ESPE)
CIVs modificados por resina	Cimentação/Base restauradora/ Selante	Vitremer e Vitrebond (3M ESPE), VitroFil LC (SS WHITE)
CIV condensável	Material restaurador	Vitromolar (DFL)

Fonte: Reis, Loguércio (2009).

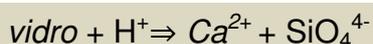
Tay e Lynch (1989) descreveram outra forma de classificar os cimentos ionoméricos, baseada na indicação clínica do material: **Tipo I** – cimento de ionômero de vidro indicado para cimentação de próteses, núcleos e dispositivos ortodônticos, apresenta granulação média de 20 μm ; **Tipo II** – cimento de ionômero de vidro indicado para restaurações, apresenta granulação em torno de 45 μm ; **Tipo III** – cimento de ionômero de vidro

indicado para forramento ou base de restaurações, e selamento de cicatrículas e fissuras. O tipo de aplicação clínica depende da consistência do cimento, que varia de baixa a alta viscosidade, dependendo do tamanho de partículas e da razão pó/líquido (BUSATO, 2005).

3.2.3 Química da reação de cura

Os CIVs podem apresentar dois ou três mecanismos de cura: fotoativação, reação ácido-base e reação de oxidação-redução. Os CIVs convencionais reagem através de uma reação ácido-base entre o pó e o líquido, formando um sal. Ela é dividida didaticamente em três fases: (1) deslocamento de íons e ionização do ácido poliacrílico; (2) formação de matriz de polissais; (3) formação de gel de sílica e cura final. A cura inicial ocorre em cerca de 5-7 minutos; sendo que a segunda fase da cura do material ocorre por volta de 60 minutos, e a terceira fase dura até 24 horas (DARVELL, 2012).

No primeiro estágio dessa reação, quando as partículas do pó são misturadas ao líquido, ocorre a hidrólise ácida da união silício-oxigênio-alumínio, onde o ácido poliacrílico (íons H^+) reage com a superfície das partículas de vidro, liberando os íons Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} e F^- que reagirão com os poliânions para formar uma matriz de gel de polissais, além de diminuir o pH (1,5). Assim, o processo inicial é a hidrólise do vidro, liberando íons cálcio e silicato, conforme mostra a Equação 1 (BUSATO, 2005; NOORT, 2010; DARVELL, 2012).

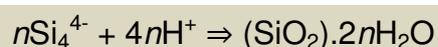


Equação 1

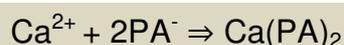
Os íons de hidrogênio que são liberados dos grupos carboxílicos da cadeia poliácida podem se difundir pelo vidro e promover a perda de mais íons de cálcio, alumínio e flúor, entretanto, como genericamente há maior quantidade de pó em relação ao líquido, apenas 20-30% das partículas são atacadas e a inserção do cimento de ionômero de vidro deve ser feita nessa etapa, pois ainda existem grandes quantidades de grupamentos carboxílicos

ionizados que poderão unir-se quimicamente à estrutura dental. Clinicamente, a presença de brilho úmido na superfície do material indica que há grupos carboxílicos disponíveis para a união química (GORE, KOVARIK; HAUBENREICH, 2005; DARVELL, 2012).

De acordo com Darvell (2012), o silicato liberado rapidamente forma sílica gel, e os íons cálcio quelados pelo poliácido (PA), atingem o estágio conhecido como cura inicial, conforme mostram as Equações 2 e 3.

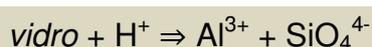


Equação 2

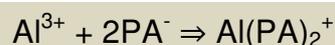


Equação 3

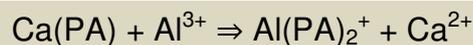
A hidrólise continua, dissociando ainda mais o vidro e liberando os íons alumínio e mais silicatos. O silicato continua formando a sílica gel, porém o alumínio pode quelar-se, constituindo assim a cura final do cimento (Equações 4, 5 e 6) (DARVELL, 2012).



Equação 4



Equação 5



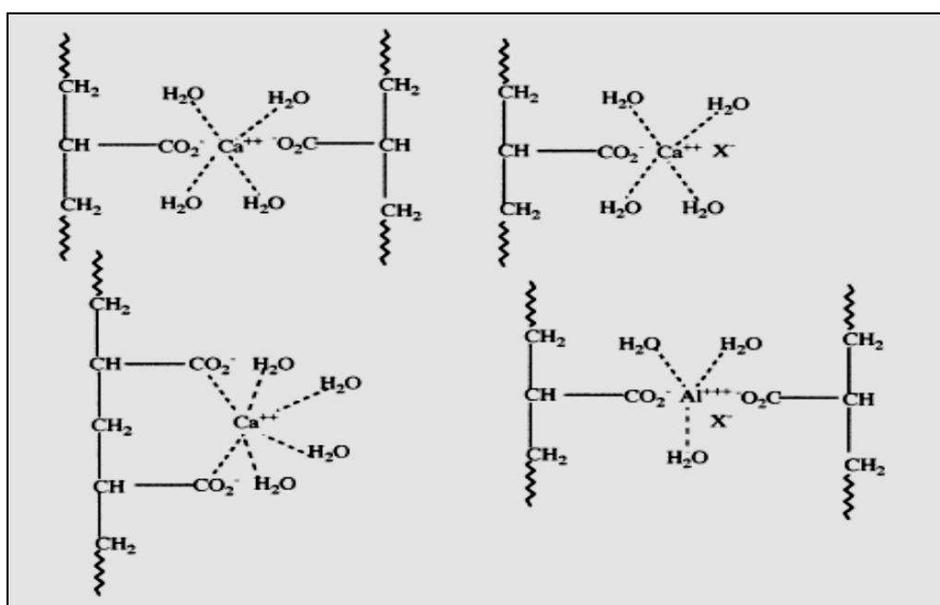
Equação 6

Os cátions (Ca^{2+} e Al^{3+}) se ligam ao CO_2 livre das cadeias do poliácido acrílico reticulando longas cadeias poliméricas e sais de poliacrilato. A formação do poliacrilato de cálcio é obtida nos estágios iniciais até os primeiros quinze minutos, enquanto que íons Al^{3+} formam o poliacrilato de alumínio mais

lentamente, ou seja, no estágio de geleificação ocorre a cura inicial do cimento devido à ação rápida dos íons Ca^{2+} que sendo bivalentes e inicialmente mais abundantes, reagem mais rapidamente com os grupos carboxílicos do ácido do que fazem os íons trivalentes de alumínio (CULBERTSON, 2001; NICHOLSON, 2003; DARVELL, 2012).

Observam-se, de maneira ilustrativa na Figura 6, os carboxilatos que podem ser formados a partir da reação do ácido poliacrílico com as partículas de vidro, onde estão representadas as cadeias poliméricas do ácido poliacrílico ligadas aos íons cálcio ou alumínio e a ligação destes com moléculas de água, com o flúor ou com hidroxilas (CULBERTSON, 2001).

Figura 6 - Carboxilatos formados durante a cura dos CIVs (X representa o ânion OH ou F).



Fonte: Culbertson (2001)

São os íons cálcio e alumínio que podem formar a matriz salina, entretanto, o poliacrilato de alumínio proporciona a maturação dessa matriz. Os íons de sódio e flúor não participam da reação de cura, mas se combinam para serem liberados como fluoreto de sódio (CULBERTSON, 2001).

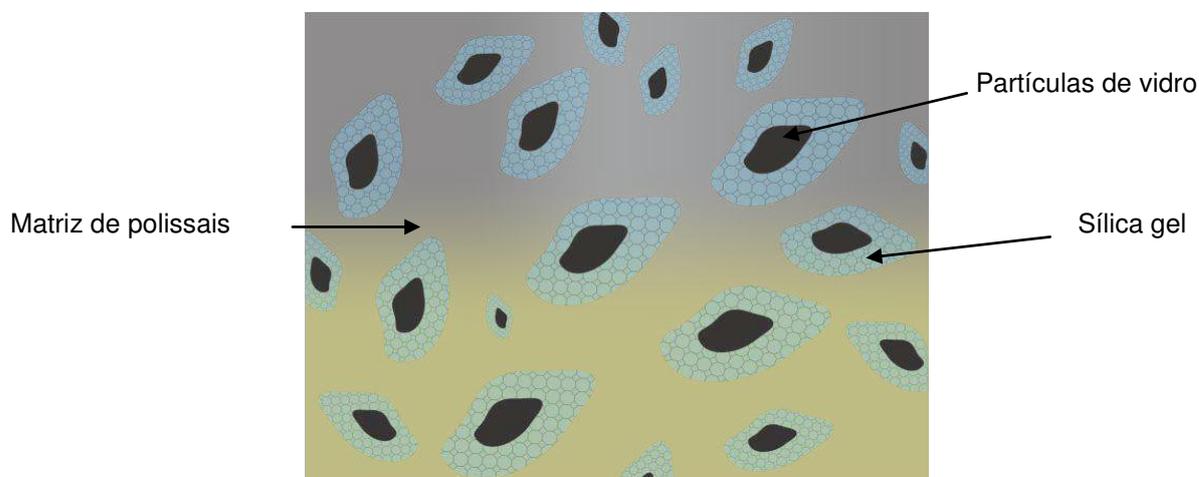
Com a precipitação do cálcio, originando o policarboxilato do cálcio, ocorre a redução da mobilidade das cadeias e aumenta a viscosidade, deixando o cimento com aspecto borrachóide, promovendo também um pequeno aumento de pH (pH 2 após 5 min. e pH 3 após 10 min.). Essa fase

dura cerca de 4 min. e clinicamente pode ser reconhecida pela perda de brilho que ocorre no cimento, ficando o material sensível à embebição, ou seja, ao ganho de água no corpo do material. Isso ocorre porque, ao entrar em contato com água em sua superfície externa, ela irá se difundir para a massa do cimento e reduzir suas propriedades mecânicas (REIS; LOGUÉRCIO, 2009).

A superfície desse material necessita da proteção do meio externo logo que o material é inserido no elemento dentário, com o intuito de evitar perda ou ganho de líquido pelo cimento: se o material perder líquido (sinérese) haverá trincas no corpo da restauração; se houver ganho de água (embebição), a superfície se tornará excessivamente opaca, frágil e anti-estética. Para evitar o ressecamento e/ou ganho de água na restauração deve-se realizar a proteção da superfície da restauração com aplicação de vernizes (a base de copal e de nitrocelulose), resina fluida ou vaselina. Estes materiais agem como agentes protetores, impedindo a perda/ganho de líquido da restauração e prevenindo o manchamento e diminuição de sua resistência (NICHOLSON, 1998; NICHOLSON, 2003; VIEIRA et al., 2006; NOORT, 2010).

Após a fase de geleificação, existe uma fase de endurecimento/maturação da matriz, que pode durar vários dias. São necessários aproximadamente 30 minutos para que a quantidade de íons de alumínio se torne significativa, embora sejam esses íons que forneçam a resistência final ao cimento, ocorrendo um grande número de ligações cruzadas entre as moléculas do polímero. A cura da matriz ocorre quando o alumínio, que é liberado mais lentamente, completa a formação do hidrogel de polissais que circunda as partículas de vidro que não reagiram, pois as superfícies das partículas de vidro são parcialmente dissolvidas pelo ácido (20-30% volume). A microestrutura final do cimento consiste de partículas de vidro revestidas por uma camada de gel de sílica numa matriz de polissais, conforme mostra a Figura 7 (CULBERTSON, 2001; BUSATO, 2005; REIS; LOGUÉRCIO, 2009).

Figura 7 - Microestrutura do Cimento de Ionômero de Vidro.



Fonte: Arquivo Próprio.

Os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina são caracterizados como materiais que apresentam dois mecanismos de reação de cura, ou seja, reação ácido-base dos CIVs convencionais e polimerização dos monômeros resinosos. Nestes materiais, inicialmente ocorre a polimerização dos grupos metacrilatos, ou seja, é necessária a ativação química ou fotoativação da porção resinosa (HEMA), havendo a formação de ligações cruzadas adicionais por meio dos grupos metacrilatos. A reação ácido-base ocorrerá de forma mais lenta: 15-20 minutos mais tardiamente, sendo a responsável pelo processo de maturação e resistência final do cimento (REIS; LOGUERCIO, 2009).

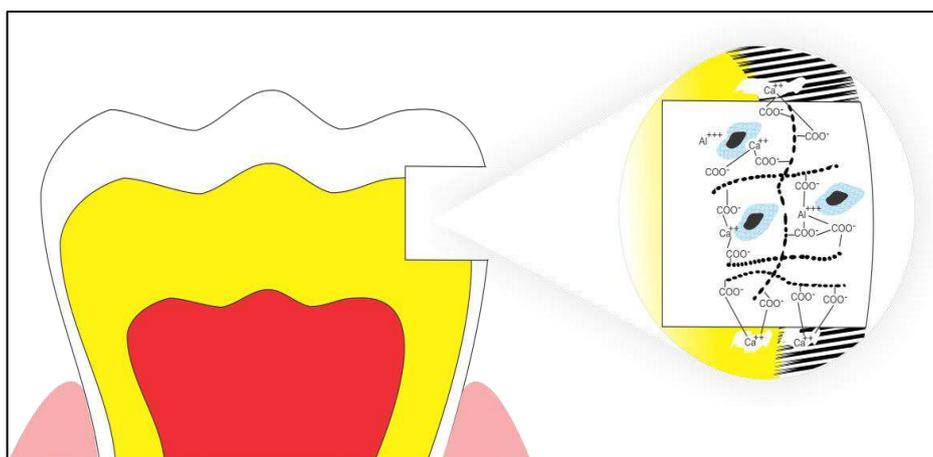
Alguns CIVs modificados por resina são identificados por apresentarem três processos de polimerização ou cura, pois além de reagirem pelos dois processos descritos anteriormente, reagem também através da polimerização química dos monômeros. A vantagem desse processo reside no fato de que, se a luz da unidade polimerizadora não for capaz de penetrar toda a profundidade da restauração, a reação de oxidação-redução assegurará a polimerização do componente resinoso em toda a sua profundidade (SANTOS; MAIA, 2006; CONCEIÇÃO et al., 2007).

3.2.4 Propriedades

3.2.4.1 Adesão

Uma das principais características dos CIVs é a sua capacidade de aderir quimicamente a diferentes substratos dentários, como esmalte, dentina e cimento, e esta adesão deve-se à troca de íons entre o material restaurador e a estrutura dentária. A afinidade química entre as duas superfícies deve-se ao fato de serem polímeros facilmente ionizáveis que reagem com diferentes substratos graças à multiplicidade de grupos carboxílicos (COOH) presentes em sua composição quando manipulados, podendo formar pontes de hidrogênio com a apatita do esmalte, da dentina e do cimento. Íons de poliacrilato tanto reagem com a estrutura da apatita (deslocando os íons de cálcio e fosfato, formando uma camada intermediária de íons de poliacrilato, fosfato e cálcio) como aderem diretamente ao cálcio na apatita (Figura 8) (BUSATO, 2005; IMBROINISE, 2007; NOORT, 2010).

Figura 8 - Mecanismos de adesão dos CIVs às estruturas dentárias.



Fonte: Anusavice (2005) (Adaptado).

Do ponto de vista clínico, a forte adesão dos CIVs às estruturas dentárias mineralizadas favorece a redução da microinfiltração, além de tornar possível a realização de restaurações em preparos cavitários minimamente

invasivos, ou seja, realiza-se pouco desgaste na estrutura dentária para conter o material restaurador. Cerca de 80% da união química do material com a estrutura dentária ocorrem nos primeiros 20 minutos. A qualidade e intensidade da adesão dos cimentos ionoméricos com a estrutura dental pode ser afetada por alguns fatores como: resistência física do material, a natureza do substrato, a contaminação superficial e o tipo de tratamento e/ou limpeza executada na superfície sobre a qual o cimento será colocado. Estes cimentos além de apresentarem adesão ao esmalte, dentina e cimento, aderem também ao aço inoxidável; entretanto não aderem à porcelana e ao ouro (BARATIERI et al., 2002; BUSATO, 2005; NOORT, 2010).

A presença da lama dentinária (*Smear Layer*), que é uma camada de esfregaços depositada sobre o substrato recém-cortado, pode prejudicar a adesão do material impedindo que o cimento de ionômero de vidro entre em íntimo contato com os substratos dentais. Desta forma é recomendado, nestes casos, o tratamento prévio da dentina com uma solução de ácido poliacrílico (10-25%) (BUSATO, 2005; CONCEIÇÃO et al., 2007).

Como a adesão do material está diretamente relacionada à quantidade de cálcio presente nos substratos dentais, a adesão ao esmalte é maior que à dentina, sendo a resistência de união desses materiais à dentina variando de 1,1 a 4,5 MPa e ao esmalte, de 2,6 a 9,6 MPa. A adesão destes cimentos à dentina é na ordem de 60 a 120 kg/cm², representando a metade da força de união entre as resinas compostas e o esmalte condicionado por ácidos. Esta adesão torna possível o emprego destes materiais para restaurar cavidades com mínimo preparo cavitário, como nos casos de cavidades por erosão/abrasão ou em odontopediatria (LIMA; VASCONCELOS; BEATRICE, 2003).

3.2.4.2 Biocompatibilidade

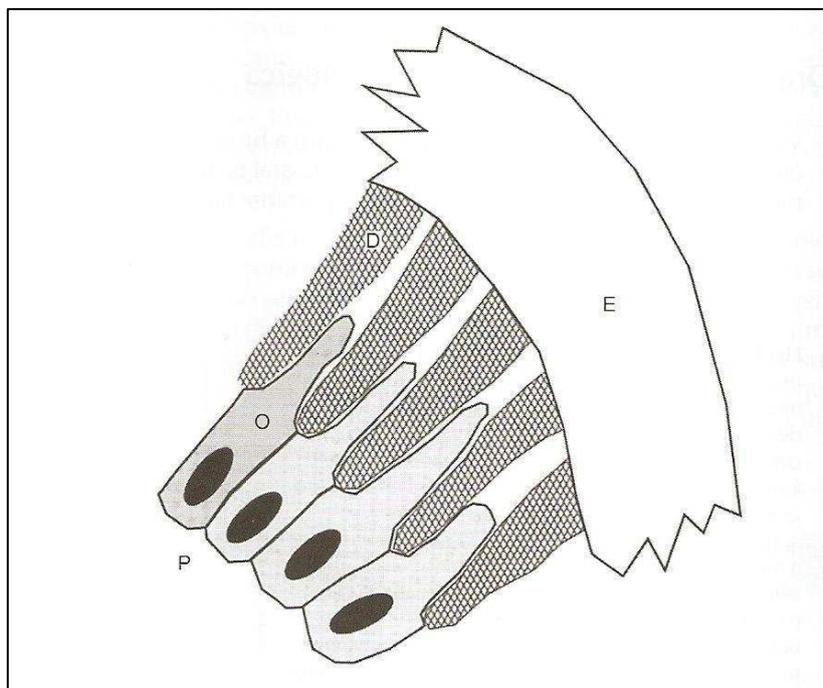
Biocompatibilidade é a capacidade de o material apresentar resposta apropriada, quando aplicado, não causando reação inflamatória crônica, reação

de corpo estranho ou mesmo toxicidade; está relacionada com a interação célula/biomaterial. A biocompatibilidade dos cimentos de ionômero é atribuída a algumas razões, como capacidade de adesão à estrutura dental, alto peso molecular do ácido poliacrílico presente na sua composição, reação de cura minimamente exotérmica e rápida neutralização do pH. Estes materiais são inicialmente muito ácidos ($1.6 \leq \text{pH} \leq 3.7$), entretanto, após completa polimerização ocorre um aumento de pH ($5.4 \leq \text{pH} \leq 7.3$) (NICHOLSON, 2003; SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

A citotoxicidade destes materiais é uma propriedade que é ponto de discussão na literatura, pois não há unanimidade de opiniões. Alguns autores enumeram fatores que podem contribuir para a citotoxicidade destes materiais, como alteração do pH, aumento da temperatura durante o processo de cura dos cimentos e a liberação de componentes iônicos como os íons alumínio, sódio, flúor, cálcio, zinco e estrôncio. Entretanto, alguns estudos *in vitro* tem demonstrado que, os efeitos citotóxicos dos CIVMRs são mais evidentes quando comparados com àqueles dos CIVs convencionais, e isso é atribuído em grande parte a incorporação do monômero HEMA. Devido ao baixo peso molecular do HEMA e sua característica hidrofílica, tem sido descrito que, quando o grau de polimerização ideal não for alcançado, uma quantidade residual deste monômero pode facilmente difundir-se através dos túbulos dentinários e alcançar as células pulpares (COSTA; HEBLING; HANKS, 2000; JORGE; GIAMPAOLO; PAVARINA, 2004).

Os canais ou túbulos dentinários são responsáveis pela difusão de fluidos através da dentina e estão diretamente relacionados à função protetora desta. Estes túbulos mostram-se agrupados e atravessam a dentina em toda a sua espessura (Figura 9), contendo os prolongamentos citoplasmáticos de células – os odontoblastos, presentes na polpa dentária (MJOR, 2002; ARANHA et al., 2006; LUTFI et al., 2010).

Figura 9 - Diagrama do complexo esmalte-dentina-polpa: esmalte (E), dentina (D), odontoblastos (O) e polpa (P).



Fonte: Anusavice (2005).

A difusão dos poliácidos existentes na formulação dos CIVs através dos túbulos dentinários é restrita, devido ao fato de serem macromoléculas de alto peso molecular e com grande propensão a unirem-se com o cálcio do dente; estas razões permitem a utilização deste cimento como material forrador em zonas próximas à polpa. Assim como a polpa dental, os tecidos moles da cavidade oral demonstram altos índices de tolerância ao cimento ionômero de vidro, pois quando utilizados em restaurações subgengivais não agem como agentes irritantes a estes tecidos (MOUNT, 1998; COSTA; HEBLING; HANKS, 2000; DAGUANO; SANTOS; ROGERO, 2007).

Resíduos de monômeros de metacrilato podem ser incorporados na bicamada lipídica da membrana celular dos odontoblastos levando a solubilização desta estrutura e conseqüente lesão celular irreversível. Desta forma, os CIVMRs não devem ser colocados diretamente em contato com o tecido pulpar, entretanto, estudos evidenciam a compatibilidade biológica destes com o tecido gengival e a mucosa oral (LESSA et al., 2008; SCHWAP et al., 2009; MANEENUT; SAKOOLNAMARKA; TYAS, 2010).

Fora da odontologia, os CIVs têm encontrado indicações como cimentos cirúrgicos em implantes ortopédicos, em reconstruções craniofaciais, para fixação de implantes cocleares e selamento de defeitos no crânio. Estes materiais não são materiais inertes, mas bioativos; após sua implantação, uma resposta mediada por troca iônica é gerada, e esta reação é dependente da composição, localização e tipo de tecido. Estes cimentos podem ser designados como substitutos biocompatíveis para o osso e cimentos com atividade osteocondutiva gerando respostas biológicas e clínicas favoráveis (GU et al., 2005; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Cimentos de polimetilmetacrilato (PMMA) são indicados para cimentação de próteses de quadril por muitos anos, porém subseqüentes falhas com o uso destes materiais foram relatadas devido a vários fatores: não são biocompatíveis, não aderem ao osso e possuem alta contração quando polimerizados, sendo sua reação de cura exotérmica. Os CIVs apresentam inúmeras vantagens sobre os cimentos de PMMA, como boa adesão ao osso, estabilidade em ambiente aquoso e mínima reação exotérmica de polimerização (ROGERO et al., 2003; HATTON; HURRELL-GILLINGHAM; BROOK, 2006).

3.2.4.3 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

O coeficiente de expansão térmica linear (CET) é a alteração dimensional que o material sofre frente à variação da temperatura; na dentina o CET é por volta de 8,3 e no esmalte de 11,4. Os cimentos de ionômero de vidro apresentam grande similaridade com a estrutura dental, pois o seu CET varia entre 8,0 (cimento indicado para proteção pulpar) e 13,0 (cimento restaurador). A propriedade de adesão desses materiais, associado ao seu coeficiente de expansão térmica, são grandes responsáveis pelo bom selamento marginal, que pode levar a diminuição ou paralisação da cárie e até mesmo a estimulação da produção de dentina esclerótica e reparadora, favorecendo um pós-operatório mais confortável e maior longevidade das restaurações (REIS; LOGUERCIO, 2009; NOORT, 2010; DARVELL, 2012).

3.2.4.4 Liberação de flúor

O papel do flúor na prevenção de cáries tem sido objeto de muitos estudos e dentre os materiais restauradores, o cimento de ionômero de vidro é o material de eleição quando se deseja liberação de flúor. O flúor liberado por estes materiais pode ser incorporado à estrutura dental adjacente, tornando-a mais resistente à desmineralização pela diminuição da solubilidade ácida dos tecidos dentais mineralizados, conferindo a este material propriedade cariostática (FEJERSKOV; KIDD, 2005; PORTO; PEREIRA; NETTO, 2008).

A cárie é uma doença infecto-contagiosa, de caráter multifatorial caracterizada pela destruição localizada dos tecidos mineralizados dos dentes; é um fenômeno de superfície 'resultante da colonização da superfície do esmalte por microrganismos que metabolizam carboidratos fermentáveis produzindo ácidos, e essa acidez localizada leva à dissolução do fosfato de cálcio das camadas superficiais da estrutura de esmalte' (PORTO; PEREIRA; NETTO, 2008).

A liberação de flúor é capaz de controlar o desenvolvimento e evolução da cárie dentária por vários processos: inibindo a desmineralização, potencializando a remineralização do esmalte/dentina e permitindo efeito antibacteriano (bactericida e bacteriostático), pois inibe o crescimento do *Streptococcus mutans* no biofilme dental adjacente às restaurações com ionômero de vidro, inibindo também a produção de ácidos durante a fermentação de carboidratos pelas bactérias (HAYACIBARA, 2003; PARADELLA, 2004; SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

Propriedades antimicrobianas atribuídas aos cimentos ionoméricos decorrentes da liberação de íons, são evidenciadas tanto em estudos *in vitro* como *in vivo*. A proliferação de *Streptococcus mutans* e *Streptococcus sanguinis* foi inibida em amostras de cimentos ionoméricos (VIEIRA et al.), e este dado é consistente com outros estudos ao qual mostra que a liberação significativa de fluoretos por estes materiais inibiram significativamente o metabolismo celular bacteriano, tanto de forma direta (através da inibição da enzima ATPase) como de forma indireta (através da acidificação intracelular). Em adição ao efeito

antimicrobiano desses materiais, restaurações com cimentos ionoméricos revelaram diminuição da adesão microbiana no biofilme, que pode estar relacionado com a liberação de fluoretos, dentre outros fatores (HAYACIBARA, 2003; HEBLING, 2006).

Durante muito tempo acreditava-se que a eficácia preventiva do flúor era decorrente da capacidade do flúor de formar fluorapatita (FA) ao invés de hidroxiapatita (HA), no processo de formação dos prismas do esmalte dentário. Entretanto, conceitos atuais sobre o mecanismo de atuação do flúor no processo de remineralização dentária, revelam que o mecanismo pelo qual o flúor confere maior resistência ao esmalte dentário ocorre na superfície dessa estrutura, ao longo de toda a vida, através de sucessivos episódios de desmineralização e remineralização superficial, desencadeadas pela queda de pH decorrentes da produção de ácidos a partir de carboidratos (PORTO; PEREIRA; NETTO, 2008).

A remineralização pode ser definida como qualquer ganho pela superfície dental que ocorra pela deposição de minerais na porção desmineralizada dos tecidos duros. Ela atua não apenas interrompendo o processo de desmineralização, mas também no reparo de lesões cariosas incipientes. Nas áreas remineralizadas do esmalte, observa-se uma maior resistência a subsequente desmineralização do que no tecido original (CULBERTSON, 2001; PARADELLA, 2004; BUSATO, 2005).

Após a mistura do pó com o líquido, uma grande quantidade de íons fluoretos é inicialmente liberada quando o material é inserido na cavidade (nas primeiras 24 - 48h), sendo que essa liberação vai diminuindo consideravelmente, permanecendo constante por períodos prolongados. A maioria dos estudos relata que essa diminuição da liberação de flúor depois da primeira semana ocorre porque à medida que os íons vão reagindo com a matriz polimérica durante a geleificação do material, diminui a liberação de flúor (DARVELL, 2012).

A liberação de flúor aceitável após alguns dias situa-se na faixa entre 10 - 100 ppm; nos meses seguintes a liberação é mantida constante, entre 1 - 5 ppm; após 1 ano ainda há liberação de flúor, entre 0,5 - 1 ppm. Entretanto,

aplicações tópicas de flúor (em forma de dentrífcios, géis, soluções) aumentam a concentração de flúor nas restaurações realizadas com cimentos ionoméricos e com isso aumenta a taxa de liberação por pequenos períodos de tempo (NETTO et al., 2003; SANTOS; MAIA, 2006; SÁNCHEZ, 2008; SANTOS et al., 2009).

Além dos fluoretos, outros íons são liberados dos CIVs, como íons de cálcio, alumínio, sódio, silício e estrôncio; sendo que, a liberação desses elementos varia com o tipo do cimento ionomérico. Componentes orgânicos são liberados dos CIVMRs, principalmente HEMA, compostos de etileno-glicol, canforoquinona ou outros iniciadores de polimerização (SCHMALZ; BINDSLEV, 2009).

3.2.5 Limitações do material

Os CIVs convencionais apresentam limitações, como: baixa resistência à compressão e flexão, translucidez reduzida, friabilidade e estética razoável (devido à opacidade do cimento). A resistência mecânica deste material é inferior quando comparado com resina composta e amálgama, tendo desta forma indicação como material restaurador apenas em áreas de baixas tensões, ou seja, onde não haja contato oclusal direto. A baixa resistência mecânica desses materiais deve-se, provavelmente, às fracas ligações entre as partículas de vidro e a matriz de poliácidos. Nas resinas compostas as partículas são silanizadas, o que permite uma união mais resistente entre as partículas de carga e a matriz polimérica formada (ANUSAVICE, 2005; BUSATO, 2005; REIS; LOGUERCIO, 2009).

Características intrínsecas dos CIVs são responsáveis pelas baixas propriedades estéticas apresentadas por eles, como: falta de translucidez e rugosidade superficial; devido ao maior tamanho médio das partículas (em comparação com as resinas compostas); grande quantidade de porosidade interna e opacidade. Essa opacidade se deve ao tipo e tamanho da partícula empregada na sua composição, sendo agravado pelo contato precoce com umidade. A dificuldade de polimento é outro fator que reduz a estética deste

material, permitindo a agregação do biofilme e retenção de corantes sobre a superfície do material (REIS; LOGUERCIO, 2009).

Alterações dimensionais e absorção de água são características relacionadas ao processo de cura dos ionômeros. Ao iniciar a reação de cura do material, esta é acompanhada por contração, gerando tensões que podem causar fratura no corpo do material ou fendas na interface dente/material restaurador. A última fase do processo de cura é muito lenta, durando mais de 24 horas. Como o material não fica totalmente endurecido, as primeiras 24 horas após a aplicação deste material se tornam críticas, ficando o cimento ionomérico suscetível à alteração higroscópica do meio. Ele pode sofrer os processos de sinérese e embebição, que é a perda e ganho de água para o meio externo respectivamente. Desta forma ocorre alta solubilidade do material, com suas propriedades mecânicas não alcançando um padrão satisfatório (VIEIRA et al., 2006; NOORT, 2010).

Para um melhor desempenho dos cimentos de ionômero de vidro, quanto às suas propriedades biomecânicas, ao longo dos tempos foram sugeridas alterações nas composições destes materiais. A inclusão de biocerâmicas, como vidros bioativos, vitrocerâmicas e cerâmicas de fosfato de tem sido proposta com o intuito de melhorar o desempenho clínico destes compósitos.

3.3 BIOCERÂMICAS

O uso das cerâmicas com propriedades específicas para aplicações médicas vem expandindo desde 1970. Inicialmente as aplicações eram concentradas em superfícies cerâmicas lisas que geravam uma pequena reação com os tecidos hospedeiros, sendo assim denominadas cerâmicas bioinertes. Desta forma, as biocerâmicas consistem numa classe de cerâmicas indicadas para o reparo e reconstrução de partes doentes ou danificadas do sistema esquelético (ossos e articulações) e dentes. Podem ser utilizadas para substituir partes do sistema cardiovascular, especialmente válvulas cardíacas;

assim como em reparos craniais, implantes dentários, ligamentos e tendões artificiais (FOOK, 2008).

Para que as cerâmicas possam ser consideradas como biocerâmicas devem apresentar ausência de toxicidade e carcinogenicidade, não desencadear reações alérgicas ou inflamatórias, e devem apresentar biocompatibilidade e bioatividade (BILLOTTE, 2006).

As biocerâmicas podem pertencer a três grandes categorias dependendo da interação que apresentem com o tecido vivo: a) **bioinertes**, são materiais que não interagem com os sistemas biológicos; b) **bioativos**, são materiais duráveis que podem interagir superficialmente com tecidos próximos; c) **biodegradáveis**, são materiais solúveis e reabsorvíveis (eventualmente substituem ou se incorporam ao tecido com o qual estão em contato) (MÁRQUES, 2005).

No grupo das cerâmicas bioinertes estão os óxidos estáveis de metais, tais como o óxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de nióbio e óxido de zircônio, aluminato de cálcio, titanato de cálcio, porcelana, cerosium ($MgAl_2O_4 + CaAl_2Si_2O_3 + Al_2O_3$) e as várias formas de carbono (pirolítico, vítreo e depositado por vapor). Como cerâmicas bioativas, podem-se citar os biovidros e biocerâmicas (materiais compostos basicamente por SiO_2 , CaO , P_2O_5 e Na_2O), e os fosfatos de cálcio. No grupo das cerâmicas biodegradáveis destacam-se o gesso ($CaSO_4, 1/2H_2O$), fosfatos e aluminatos de cálcio ($CaO.P_2O_5, 3CaO.P_2O_5, CaH_4(PO_4), 2.H_2O, CaO.Al_2O_3$). Alguns materiais, como os fosfatos de cálcio, podem se comportar tanto como cerâmica de superfície ativa como serem totalmente reabsorvíveis, em função do tempo e da razão Ca/P (ORÉFICE, 2006; FOOK, 2008).

3.3.1 Fosfatos de Cálcio

Dentre as biocerâmicas, os fosfatos de cálcio (apatitas) apresentam-se atualmente como um dos principais materiais estudados e empregados como biomateriais para a reposição e regeneração do tecido ósseo. Estas cerâmicas

apresentam como principais características uma semelhança com a fase mineral dos ossos, dentes e tecidos calcificados; excelente biocompatibilidade e bioatividade, taxas de degradação variáveis e osteocondutividade. Devido às suas propriedades de osteocondutividade e bioatividade, desempenham um importante papel em aplicações médicas, ortopédicas e odontológicas, sendo, portanto, o material apropriado para substituição e reconstrução óssea fisiológica (MÁRQUEZ, 2005; DELFINO et al., 2010; GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A apatita é um termo geral para minerais cuja fórmula química é $[A_{10}(BO_4)_6X_2]$. Este nome foi dado por Werner em 1790 e tem origem na palavra grega *apato* (engano), por ter sido confundida com a pedra preciosa turmalina. Diferentes elementos podem ocupar os sítios A, B e O como está evidenciado na Tabela 5 (AOKI, 1991; APARECIDA, 2006).

Tabela 5 - Grupos substituintes dos sítios da apatita.

Sítios	Elementos substituintes
A	Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, etc
B	P, V, As, S, Si, Ge, CO_3^{2-} , etc
X	F, Cl, OH, O, Br, CO_3^{2-} , etc

Fonte: Aoki (1991)

Originalmente, as apatitas são encontradas em rochas ígneas, entretanto nos sistemas biológicos são encontradas na composição de ossos e dentes dos vertebrados, na forma de fosfatos de cálcio, onde os sítios A e B são ocupados pelos elementos Ca e P, respectivamente. O sítio X pode ser ocupado pelos íons O^- , F^- , CO_3^{2-} e Cl. Todas as substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da HA que, por sua vez, alteram a degradação e o comportamento *in vivo* (GUASTALDI; MOSHAVERINIA et al., 2008).

Os tecidos mineralizados dentais (esmalte e dentina) são formados basicamente por mineral (apatita), proteína, lipídio e água. No esmalte, 85% de

seu volume é composto por apatita, 12% por água e 3% por proteínas (enamelinina) e lipídios. Já na dentina, a quantidade de minerais é bem menor, em função da presença de fibras colágenas. Dessa forma, apenas 47% de seu volume correspondem à apatita, 20% à água e 33% de proteínas (colágeno) e lipídios. Em ambos os substratos, a porção aquosa e os componentes orgânicos são fundamentais, pois são responsáveis pelas trocas iônicas dos minerais com o ambiente por meio da difusão de moléculas. Isto nos mostra que, apesar de o tecido dentário ser duro, é altamente poroso, o que permite trocas entre o tecido e o meio (BUZALAF, 2008; FILHO; SILVA, 2008). A Tabela 6 mostra a composição dos componentes inorgânicos do esmalte e dentina em comparação com o tecido ósseo.

Tabela 6 - Composição química do esmalte, dentina e osso (% em peso).

Componente	Esmalte	Dentina	Osso
Ca	37,6	40,3	36,6
P	18,3	18,6	17,1
CO₃	3,0	4,8	4,8
Na	0,7	0,1	1,0
K	0,05	0,07	0,07
Mg	0,2	1,1	0,6
Sr	0,03	0,04	0,05
Cl	0,4	0,27	0,1
F	0,01	0,07	0,1
Ca/P molar	1,59	1,67	1,65

Fonte: Elliott (1994).

Os fosfatos de cálcio para aplicação biológica podem ser definidos a partir da relação atômica entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P), e esta relação varia de 0,5 a 2,0 formando diferentes fases, conforme mostra a Tabela 7 (AOKI, 1991; YAP et al., 2002; GU et al., 2005; GUASTALDI; MOSHAVERINIA et al., 2008).

Tabela 7 - Fórmula e razão Ca/P das fases de apatita.

Ca/P	Nome	Fórmula química
2,0	Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
1,67	Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1,5	Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,5	Fosfato Tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1,33	Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,0	Fosfato Dicálcio Dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,0	Hidrogenofosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4
1,0	Pirofosfato de Cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1,0	Pirofosfato de Cálcio Dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,7	Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$
0,67	Di-hidrogênio Fosfato Tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$
0,5	Fosfato Monocálcico Monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,5	Metafosfato de Cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Fonte: Aoki (1991).

De forma genérica, as biocerâmicas de fosfato de cálcio degradam, com uma velocidade dada pela seguinte ordem: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A reabsorção do material que representa esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local (KAWACHI et al. 2000).

Os fosfatos de cálcio podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , em soluções alcalinas ou ácidas. A hidroxiapatita e o fosfato tricálcico são os fosfatos de cálcio mais comumente utilizados, por apresentar razões cálcio/fósforo (Ca/P) semelhantes as do osso natural e também pela sua estabilidade quando em contato com o ambiente fisiológico (MÁRQUEZ, 2005; APARECIDA, 2006; DELFINO et al., 2010; GUASTALDI, 2010).

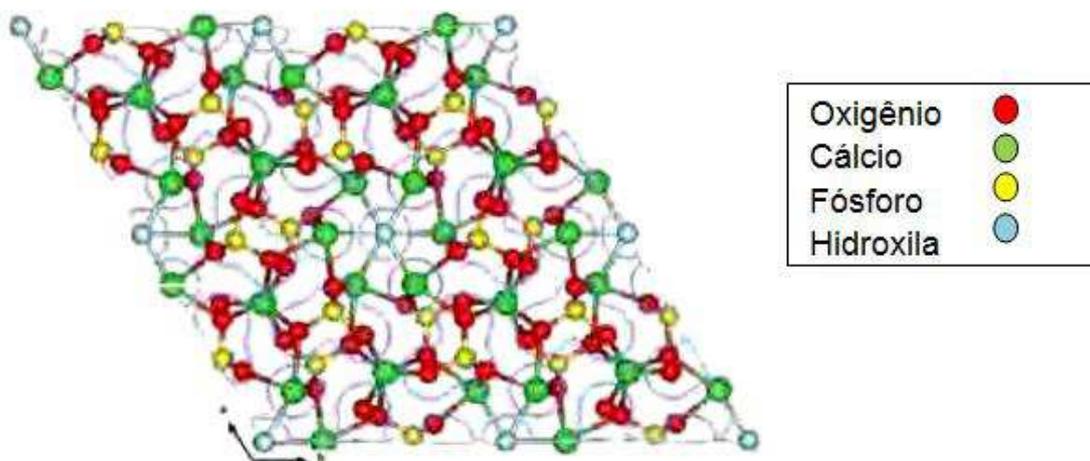
3.3.1.1 Hidroxiapatita

A Hidroxiapatita (HA) representa a fase mineral de ossos e dentes representando de 30 a 70% da massa óssea e dentária. A fórmula química da hidroxiapatita estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão molar Ca/P de 1,67, sendo o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel de todos (VITAL et al., 2006; COSTA, 2009).

A principal diferença entre a hidroxiapatita sintética e a apatita óssea é a alta cristalinidade; isto resulta em uma taxa de biodegradação menor em comparação com o mineral ósseo nanocristalino. A presença de íons Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} e citratos e, em menores quantidades, K^+ , Cl^- e F^- são semelhantes para ambas (KAWACHI, 2000; TADIC et al., 2004; APARECIDA, 2006; FILHO et al., 2006).

A HA apresenta estrutura cristalina hexagonal com dimensões de célula unitária $a=0,9432$ nm e $c=0,6881$ nm (COSTA, 2009). A Figura 10 apresenta a rede cristalina da hidroxiapatita.

Figura 10 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita.



Fonte: Leeuw (2002).

Uma propriedade característica da HA é sua habilidade para sofrer substituições isomorfas (iso ou heteroiônica), que pode ser definido como uma substituição de um íon por outro em uma rede cristalina sem rompimento da estrutura original. Apatitas são capazes de acomodar vários substituintes, ainda mantendo sua estrutura básica (FILHO et al., 2006).

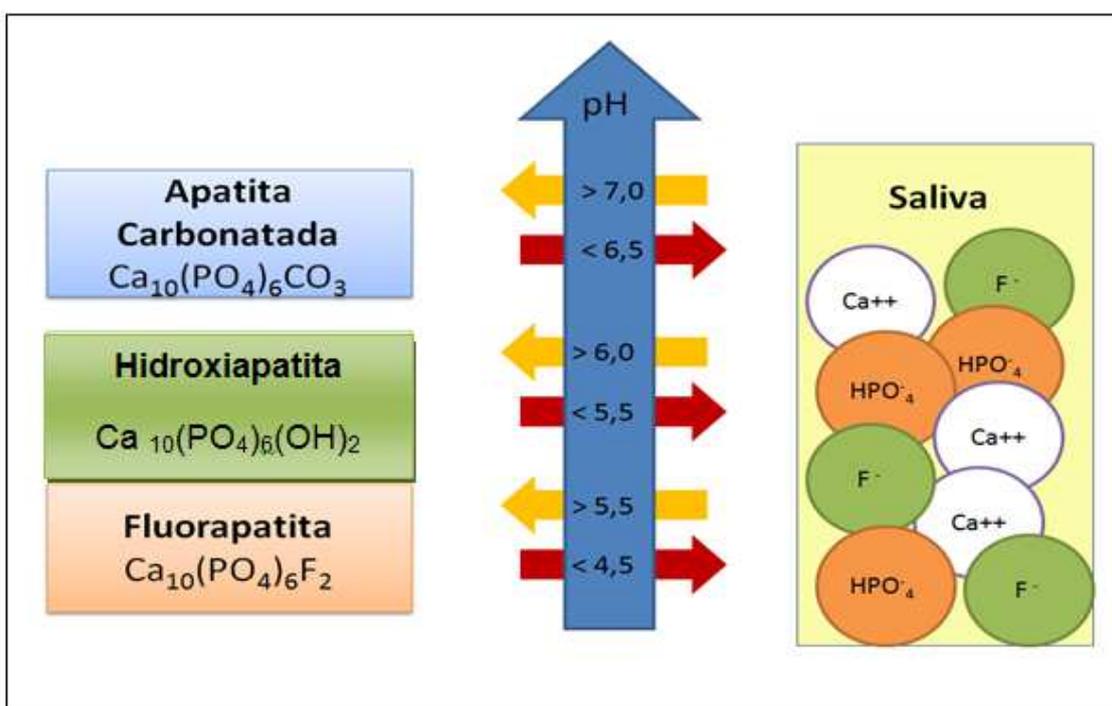
Nas hidroxiapatitas de ossos e dentes, os carbonatos ocupam sítios dos íons fosfato e dos íons OH^- numa razão de 10:1. O íon CO_3^{2-} pode fazer tanto substituições no sítio OH^- , originando a denominada HA carbonatada do tipo A, quanto no sítio do PO_4^{3-} , originando HA carbonatada do tipo B. Para estas substituições ocorrem efeitos opostos nos parâmetros da rede: substituição do tipo A causa expansão no eixo \underline{a} e contração do eixo \underline{c} , enquanto que substituição do tipo B causa contração no eixo \underline{a} e expansão do eixo \underline{c} . Além disso, a substituição do tipo B acarreta também a diminuição do tamanho dos cristais e da cristalinidade. As carboapatitas do tipo B têm composição similar ao tecido ósseo e dentário. Os grupos carbonatos não alteram a cristalinidade da hidroxiapatita, porém podem acelerar os processos de dissolução da estrutura, o que é verificado nas cáries dentárias e nos processos de reabsorção óssea (SILVA, 2006; GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A apatita presente nos tecidos dentais pode ser descrita como hidroxiapatita carbonatada deficiente de cálcio ($\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_{2-u}\text{F}_u$). Alguns íons cálcio (aproximadamente 1%) são substituídos por outros íons metálicos, sendo o sódio (Na) o principal deles. Algumas hidroxilas (OH^-) podem ser substituídas por fluoreto (F^-), no entanto a principal substituição é dos íons fosfato (PO_4^{3-}) por carbonato (CO_3^{2-}) que traz para o cristal um grande distúrbio estrutural, tornando-o mais solúvel quando comparado com hidroxiapatita pura ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) (BUZALAF, 2008; FILHO; SILVA, 2008).

A dissolução da apatita ocorre em diferentes níveis de potencial hidrogeniônico (pH): a apatita carbonatada é solúvel em um pH menos ácido ($6,5 < \text{pH} < 7,0$), é encontrada no esmalte de dentes decíduos, no esmalte de dentes permanentes recém-erupcionados e na dentina, em geral, exatamente em locais onde a lesão de cárie se desenvolve com maior rapidez. A concentração menor de carbonato no esmalte dos dentes decíduos em relação

com os permanentes pode explicar a rápida progressão da cárie nesses elementos. A fluorapatita só inicia sua solubilização em pH inferior a 4,5, de forma que é considerada a menos solúvel das apatitas (Figura 11) . A menor solubilidade apresentada pela fluorapatita se deve ao fato de que a atração eletrostática entre cálcio e fluoreto é maior que entre o cálcio e a hidroxila, formando apatitas mais cristalinas e cristais mais largos (BUZALAF, 2008; FILHO; SILVA, 2008; PORTO; PEREIRA; NETTO, 2008).

Figura 11 - Diferentes tipos de apatitas e a relação com o pH.



Fonte: Filho; Silva (2008) (Adaptado)

As substituições catiônicas por Sr^{2+} e Mg^{2+} causam aumento da cristalinidade. Quando o fluoreto (F^-) é incorporado a HA substituindo os grupos OH^- , torna a estrutura mais hexagonal, mais estável e menos solúvel que a hidroxiapatita estequiométrica. Nos organismos vivos, sua facilidade de substituições catiônicas e aniônicas faz com que a HA atue como reserva de cálcio e fósforo e um sistema regulador de diferentes íons nos líquidos corporais por meio de sua liberação ou armazenamento (SILVA, 2006; GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo fazendo com que moléculas de água e também proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície, induzindo assim a regeneração tecidual. Apesar da hidroxiapatita não induzir a neoformação óssea, a reação de células osteogênicas com hidroxiapatita *in vivo* e *in vitro* mostrou que sua superfície é osteocondutiva. O resultado dessa atividade foi a deposição de tecido ósseo diretamente sobre a superfície da hidroxiapatita implantada, sem nenhuma evidência de encapsulação ou tecido de granulação. Entretanto, mesmo não sendo osteoindutora, a hidroxiapatita estimula a síntese de colágeno, mostrando uma neoformação óssea na interface osso – hidroxiapatita, que morfológicamente pode ser comparável aos locais normais de remodelação óssea (SALEH et al., 2004; VOLKMER; BREUER; SANTOS, 2006; GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Esta cerâmica é produzida por uma série de reações de sintetização do carbonato de cálcio com o ácido fosfórico. As técnicas para a síntese de hidroxiapatitas são, geralmente, divididas em altas e baixas temperaturas. As sínteses a altas temperaturas envolvem, normalmente, reações no estado sólido e conduzem a apatitas com alto grau de pureza e cristalinidade, entretanto, a síntese a temperaturas inferiores usam técnicas tradicionais de co-precipitação, em solução aquosa, hidrólise e envelhecimento de precursores (FILHO et al., 2006; SILVA, 2006).

Essa cerâmica é termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente das ligações ósseas, formando forte ligação química com o tecido ósseo. Na área de biomateriais, a hidroxiapatita apresenta-se como material de referência, pois, além da sua similaridade com a parte mineral de ossos e dentes, exibe excelente biocompatibilidade, osteocondutividade e bioatividade, permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas. Desta forma, as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial, o que justifica o grande interesse em sua produção (FILHO et al., 2006; ROSSI et al., 2006; VAZ et al., 2006).

3.4 CIMENTOS HÍBRIDOS: IONÔMERO E HIDROXIAPATITA

Os cimentos ósseos de polimetilmetacrilato (PMMA) têm sido amplamente utilizados nos últimos anos para aplicações na medicina, entretanto, o uso destes materiais está associado com uma série de problemas decorrentes da toxicidade sistêmica do monômero metacrilato quando não completamente polimerizado (2-6% de monômero residual) e pela reação de polimerização exotérmica *in situ*, sendo estes os principais fatores para perda e substituição de próteses ortopédicas. A produção de calor durante a polimerização (que pode alcançar 80°C) tem um efeito negativo nas células e na matriz extracelular, podendo levar a necrose dos tecidos adjacentes ao implante. O desenvolvimento de CIVs para uso biomédico tem particularmente suprido essa necessidade clínica; em cirurgias ósseas reconstrutivas há necessidade de métodos para estabilização de implantes, fragmentos ósseos e reconstrução/obliteração de defeitos ósseos e a literatura relata o sucesso dos CIVs nestas situações (YAP et al., 2002; GU et al., 2005; FOOK, 2008).

Cimentos ionoméricos se unem quimicamente tanto com a apatita (ossos e dentes) quanto com os metais, aderindo fortemente a estes substratos. Se utilizados como cimentos ósseos para estabilização de implantes protéticos, a ação dos CIVs não será apenas mecânica, pois estudos da microanálise morfológica e imunohistoquímica destes implantes têm mostrado associação da matriz proteica extracelular do osso com a superfície destes materiais. Estes fatores exercem um importante papel na osteogênese e osteointegração dos biomateriais, que somada à característica de hidrofiliabilidade da superfície dos ionômeros, podem contribuir para osteocondutividade apresentada pelos CIVs implantados (YAP et al., 2002; GU et al., 2005; GOENKA; BALU; KUMAR, 2012).

Embora mecanicamente inferiores aos cimentos de PMMA, as propriedades físicas dos CIVs têm sido melhoradas com a alteração na sua composição. Pesquisas com a incorporação de fosfato de cálcio nos CIVs são desenvolvidas para melhorar suas propriedades físicas e biológicas, como a biocompatibilidade, pois estudos evidenciam que a exposição de HA na

superfície de ionômero pode aumentar a biocompatibilidade e biorreatividade com o osso adjacente, de forma que estes materiais reagem com HA através dos grupos carboxilatos nos poliácidos (DOROZHKIN, 2010).

Alguns autores reportaram em seus estudos que a adição de partículas de HA aos pós de cimentos ionoméricos pode conferir aumento das propriedades mecânicas destes materiais em comparação com CIVs sem adição de HA. A inclusão de HA aos cimentos também tem a habilidade de aumentar a resistência de união do material à estrutura dentária, devido a composição química similar com o esmalte e a dentina (LUCAS; ARITA; NISHINO, 2003; SUN et al., 2008; GOENKA; BALU; KUMAR, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais, reagentes e seus respectivos fabricantes, utilizados neste experimento estão listados na Tabela 8. Para compor o grupo controle foi selecionado o cimento de ionômero de vidro Vidrion R (SS WHITE); trata-se de um cimento de ionômero de vidro convencional indicado como material restaurador. A composição do pó, descrita pelo fabricante, consiste de partículas de fluorossilicato de sódio cálcio alumínio, sulfato de bário, ácido poliacrílico e pigmentos; e do líquido, ácido tartárico e água destilada.

Tabela 8 - Materiais, Reagentes e seus respectivos fabricantes utilizados na pesquisa.

Materiais/Reagentes	Fornecedor
Óxido de Silício (SiO₂)	VETEC
Óxido de Alumínio (Al₂O₃)	VETEC
Fluoreto de Cálcio (CaF₂)	VETEC
Fluoreto de Alumínio (AlF₃)	SIGMA ALDRICH
Fosfato de Alumínio (AlPO₄)	SIGMA ALDRICH
Ácido acrílico (C₃H₄O₂)	SIGMA ALDRICH
Ácido tartárico (C₄H₆O₆)	VETEC
Ácido itacônico (H₂CCH₂C(=CH₂)CO₂H)	SIGMA ALDRICH
Hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)	UAEMa/UFCG
Vidrion R	SS WHITE

4.2 METODOLOGIA

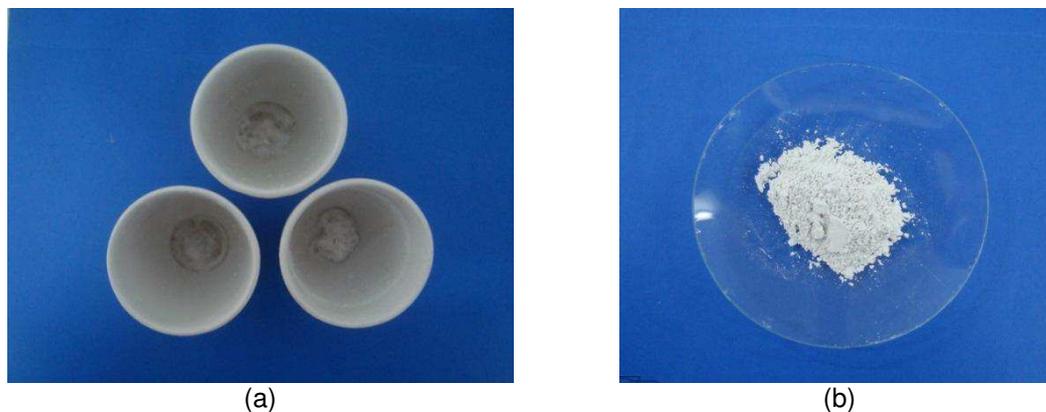
Esta pesquisa constou de duas etapas, onde na primeira etapa houve o desenvolvimento do pó cerâmico, a obtenção de um CIV experimental e a caracterização físico-química, morfológica e biológica deste cimento para avaliação de suas propriedades. Na segunda etapa realizou-se a adição de hidroxiapatita, em diferentes proporções, ao pó do cimento experimental desenvolvido e obtidas novas composições do cimento experimental. Durante todo o estudo, houve a análise comparativa entre o cimento experimental e o grupo controle, quanto aos aspectos físico-químicos, mecânicos e biológicos.

4.2.1 Desenvolvimento do Cimento de Ionômero de Vidro experimental

Os Cimentos de Ionômero de Vidro comerciais constituem-se em dois componentes: pó e líquido, onde as partículas vítreas estão contidas no pó e os componentes ácidos no líquido; com a mistura do pó com o líquido obtém-se uma pasta (cimento), que é curada após alguns minutos (DARVELL, 2012). Para proposição dos cimentos experimentais, foram utilizadas as composições dos pós e dos líquidos dos CIVs mencionadas na literatura.

O vidro bioativo utilizado nesse trabalho para compor a parte sólida foi projetado para ter a seguinte composição (em MOL): 29% SiO_2 ; 16,7% Al_2O_3 ; 34,3% CaF_2 ; 7,2% AlF_3 ; 9,8% AlPO_4 (BUSATO,2005). Esses reagentes foram pesados separadamente nestas proporções em balança de precisão, e logo após misturados e homogeneizados em almofariz de ágata. Essa mistura de óxidos foi inserida em cadinho de alumina para sinterização em forno elétrico. O ensaio teve início quando o forno alcançou a temperatura de 1.200°C; a partir deste momento o cadinho foi inserido no forno e mantido nesta temperatura durante 2 horas. Após este período o forno foi desligado e esperado o resfriamento do material, ao qual foi novamente triturado e homogeneizado em almofariz de ágata e posteriormente as partículas foram classificadas em um sistema de peneiras para selecionar partículas de tamanho inferiores a 20 μm (500 mesh) (Figura 12).

Figura 12 - Material obtido para o preparo do CIV experimental: a) após tratamento térmico; b) material peneirado (#500).



Para a obtenção da parte líquida, foi obtida uma solução com ácidos orgânicos ($C_3H_4O_2$; $C_4H_6O_6$; $H_2CCH_2C(=CH_2)CO_2H$); porém após mistura da parte sólida com a parte líquida, a cura do material não foi efetiva, se processando de maneira muito lenta. Novas formulações da parte líquida foram realizadas, porém sem melhora efetiva no processo de cura. Com o objetivo de otimizar a cura do material, foi substituída a formulação da parte líquida por uma solução de ácidos orgânicos de um cimento comercial quimicamente ativado, e desta forma a cura ocorreu dentro dos parâmetros esperados.

Para obtenção do cimento experimental realizou-se a mistura dos pós (sinterizados, homogeneizados e peneirados), com esta solução aquosa de ácido poliacrílico de um CIV comercial quimicamente polimerizável. Para o cálculo das proporções dos materiais para mistura, tomou-se como referência a proporção pó/líquido (P/L) do cimento comercial analisado neste estudo (VIDRION R) que é de 1:1, com o volume de massa do pó de 0,35g e do líquido 0,15g. Para a medida do pó, utilizou-se “um medidor padrão” fornecido pelo fabricante do cimento comercial utilizado nesta pesquisa, e uma gota do líquido (Figura 13). Pó e líquido foram misturados manualmente, sempre pelo mesmo operador, utilizando-se uma espátula plástica sobre uma placa de vidro à temperatura ambiente ($22 \pm 1^\circ C$) até a obtenção de uma pasta com consistência fluida e brilhante.

Figura 13 - Materiais utilizados no preparo do cimento de ionômero experimental.



Fonte: Arquivo Próprio.

A pasta formada foi vertida em moldes poliméricos de formatos diversos para confecção de amostras que foram protegidas com uma tira de poliéster e deixadas em temperatura ambiente por 24 horas para completa cura do material. Após esse período, as amostras foram desmoldadas e realizadas as caracterizações. As amostras que compõem este grupo foram denominadas de **CIV EXP**.

4.2.2 Formação do grupo controle

Como grupo controle, corpos-de-prova do cimento disponível comercialmente: Vidrion R (SS WHITE) (Figura 14), foram preparados com as mesmas condições de processamento descritas para o cimento experimental. As amostras que compõem o grupo controle foram denominadas de **CIV grupo controle**.

Figura 14 - Cimento de Ionômero de Vidro do grupo controle.



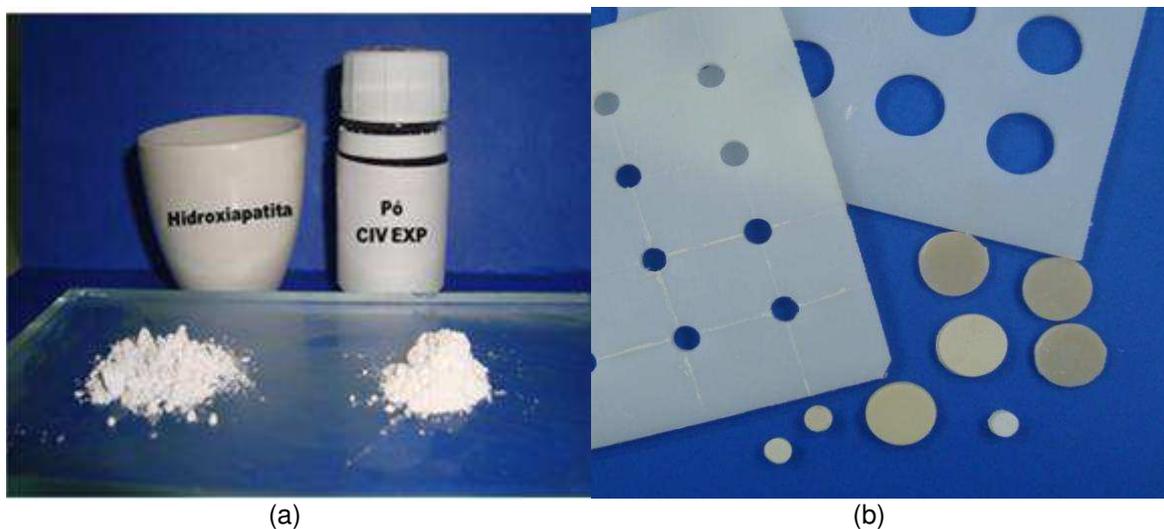
Fonte: Arquivo Próprio

4.2.3 Adição de Hidroxiapatita aos cimentos de ionômero de vidro

Para a síntese e preparação do pó de hidroxiapatita carbonatada, foi utilizado o método de precipitação do fosfato de cálcio por via úmida, desenvolvido pelo grupo de Biomateriais no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/CCT/UFCG). Após classificação granulométrica deste pó (peneira de 500 mesh), foram adicionadas diferentes frações de hidroxiapatita (5,0% e 12,0% em peso) aos componentes do pó do cimento de ionômero experimental e do grupo controle separadamente.

Para a confecção dos corpos-de-prova destes cimentos, os componentes do pó e das diferentes proporções de hidroxiapatita foram misturadas e maceradas em almofariz de ágata, e logo após misturadas a solução de ácido poliacrílico até a obtenção de uma pasta (cimento) com consistência fluida e brilhante. A pasta formada foi vertida em moldes poliméricos de formatos diversos e deixada em temperatura ambiente por 24 horas para completa cura do material; após esse período os corpos-de-prova foram desmoldados e caracterizados (Figura 15).

Figura 15 - Preparação dos corpos de prova dos cimentos de ionômero de vidro com adição de hidroxiapatita: (a) Pó do CIV experimental e HA; (b) moldes poliméricos utilizados e corpos-de-prova para caracterização.



Fonte: Arquivo Próprio.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CIMENTOS

Após a completa cura destes materiais e após cada etapa, estes compósitos foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas.

As caracterizações físico-química, morfológicas e biológicas destes materiais foram realizadas através de técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Molhabilidade por ângulo de contato e testes *in vitro* de Citotoxicidade ou Viabilidade celular. Todos estes ensaios foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA), no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

As caracterizações mecânicas, através dos ensaios de microdureza, foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas

(LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM). Os ensaios de resistência à fratura por flexão foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais; e os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), ambos localizados na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa). Todos os laboratórios citados estão localizados no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

4.3.1 Caracterizações físico-química e morfológica

4.3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é muito utilizada na caracterização de materiais cristalinos, tais como metais, polímeros, cerâmicos e outros compostos orgânicos ou inorgânicos, permitindo identificar as fases presentes nas amostras dos materiais (ORÉFICE, 2006).

Para confirmar o estado amorfo ou cristalino dos CIVs após completa cura, os cimentos foram triturados, homogeneizados em almofariz e peneirados (500 mesh). As amostras (em forma de pó) foram caracterizadas por difratometria de raios X utilizando-se radiação de $k\alpha$ do Cu em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 7000) com varredura angular entre 20 a 70°, na montagem de Bragg-Brentano, sistema θ - θ , com varredura no passo de 0,02 (θ), com intervalo de 0,5 segundo para cada amostra.

A identificação das fases presentes foi realizada comparando-se os dados obtidos com as fichas catalográficas padrões da base de dados mantida pelo JCPDS – *International Center for Diffraction Data*.

4.3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos das moléculas e seus grupos atômicos. Esta técnica considera que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais das moléculas (FOOK, 2005).

Considerando que a frequência de vibração de um par de elétrons é aproximadamente igual à frequência da radiação infravermelha e que, quando a radiação infravermelha incide em uma substância, a radiação com mesma frequência vibracional é absorvida. Desta forma, é possível deduzir as frequências de vibração das moléculas no espectro de infravermelho (BERTOLINI, 2009; BERTOLINI, 2005).

Para obtenção dos espectros, os corpos-de-prova (após 24 horas de manipulação e completa reação de cura) foram triturados e homogeneizados manualmente em almofariz de ágata para obtenção de um pó. Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FTIR/FTNIR *Spectrometer* com varredura entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

As análises obtidas com a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram utilizadas para identificar os compostos químicos presentes a partir das frequências vibracionais absorvidas das substâncias existentes dos cimentos analisados.

4.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite observar e caracterizar diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e

interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultra-estrutural. O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm) (ORÉFICE, 2006).

O EDS é um acessório essencial ao estudo de caracterização microscópica de materiais, no qual os elementos químicos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios X emitido pela amostra. Essa análise possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, permitindo quantificar os principais elementos presentes na amostra, com condições de detectar raios X de elementos de número atômico acima de 5 (ORÉFICE, 2006).

Aliando o EDS com a Microscopia Eletrônica de Varredura, conseguirá além da determinação qualitativa, a determinação quantitativa da composição de uma amostra. A utilização do MEV como técnica complementar mostra-se de grande importância e versatilidade, tanto para o estudo da microestrutura, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução, como também o estudo de propriedades do material e sua análise química (ORÉFICE, 2006).

As análises das microestruturas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), fabricado pela HITACHI®, modelo TM 1000, acoplado com sistema para microanálise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS. As amostras foram avaliadas por MEV com aumento de 1800 a 2000X.

4.3.1.4 Molhabilidade por ângulo de contato

A energia superficial e o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos cimentos foram avaliados pela medida da tensão superficial, sendo esta determinada pelo aumento de energia por unidade de área da superfície da amostra. Esta energia de superfície está relacionada com as qualidades adesivas de um sólido, ou seja, quanto maior for a energia da superfície, maior será a

capacidade de adesão. A energia de superfície está diretamente relacionada com o grau de molhabilidade desta, pois quanto mais alta for esta energia maior a ocorrência de ligações moleculares superficiais (FOOK, 2005; REIS; LOGUERCIO, 2009).

A molhabilidade é um indicativo de quanto a superfície pode interagir em termos moleculares com o meio no qual está sendo inserido, sendo assim, para que ocorra uma eficiente interação do biomaterial com o meio biológico é necessário que este apresente alta energia de superfície. Diversos métodos podem ser empregados para obter uma avaliação da interação entre as fases sólido/líquido (molhabilidade), mas o ângulo de contato tem sido um parâmetro que apresenta excelente relação custo/benefício (FOOK, 2005).

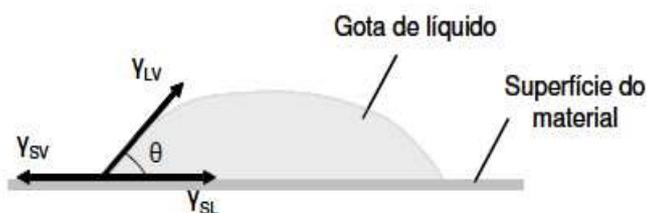
Para a odontologia restauradora, o molhamento do substrato dentário por um material adesivo é um dos fatores essenciais para o sucesso de todos os mecanismos de adesão (ANUSAVICE, 2005).

A extensão da superfície que um adesivo molha pode ser determinada pela medida do ângulo de contato entre o adesivo e o aderente; o ângulo de contato (Θ) é o ângulo formado pelo adesivo e o aderente na sua interface (Figura 16). Se as moléculas do adesivo forem atraídas pelas moléculas do aderente (substrato) na mesma intensidade, o adesivo líquido irá espalhar-se completamente sobre a superfície do aderente formando um filme fino de fluido molhante, e o valor do ângulo de contato ficará próximo a zero ($\Theta = 0^\circ$). Se a energia de superfície do aderente for reduzida ocorrerá um aumento do ângulo de contato; se este ângulo de contato estático for um valor maior que 90° resultará em um sólido de baixa energia de superfície, e o adesivo terá a tendência de não molhar a superfície, sendo caracterizado como hidrofóbico. Quando o valor do ângulo for menor ou igual a 90° , a molhabilidade será considerada parcial (ANUSAVICE, 2005; LIMA, 2011).

Como a tendência do líquido para se espalhar aumenta à medida que o ângulo de contato diminui, o ângulo de contato se constitui em um útil indicador da capacidade de molhamento de uma superfície; o completo molhamento ocorre a um ângulo de contato de 0° , e nenhum molhamento é conseguido com

ângulo de contato de 180° . Portanto, quanto menor for esse ângulo, melhor será o molhamento (ANUSAVICE, 2005; FOOK, 2005).

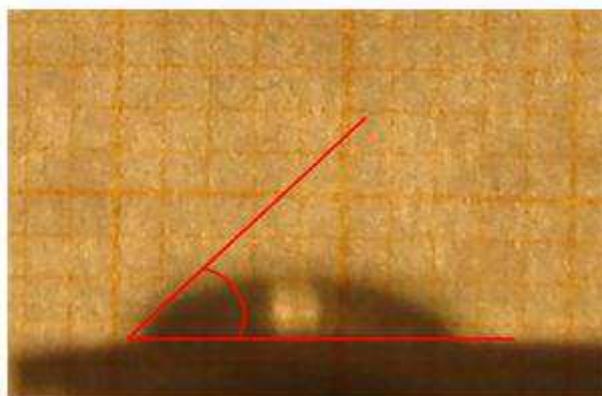
Figura 16 - Esquema de uma gota sobre uma superfície durante medidas de ângulo de contato e o equilíbrio termodinâmico entre as três fases.



Fonte: Meiga (2010).

Neste ensaio, uma gota de água foi dispensada na superfície da amostra e esta imagem foi capturada por uma câmara digital e remetida a um microcomputador que através de um software fez a conversão do ângulo da interface líquido-material em unidade de tensão interfacial. Essa medida do ângulo de contato foi utilizada para caracterizar a molhabilidade das superfícies das amostras dos cimentos (Figura 17).

Figura 17 - Medida de ângulo de contato/molhabilidade na superfície da amostra de Cimento de Ionômero de Vidro.



Fonte: Arquivo próprio.

4.3.2 Caracterização Biológica

4.3.2.1 Avaliação da Viabilidade celular

Existe um número de possíveis reações biológicas aos materiais, classificadas em reações tóxicas, inflamatórias, alérgicas e mutagênicas. Dentre estas respostas biológicas, a toxicidade tem sido a primeira resposta estudada. Os materiais podem ser capazes de liberar substâncias para o corpo dos pacientes, e a liberação de certas substâncias em quantidades adequadas pode causar toxicidade evidente. Essa toxicidade pode causar efeitos que vão desde a morte celular até aberrações metabólicas, alterando a proliferação celular, atividade mitocondrial, ou síntese de DNA (ANUSAVICE, 2005; ESTRELA, 2005).

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (*International Standart Organization* - ISO), no documento ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos. O estudo de biocompatibilidade do produto só pode prosseguir depois de comprovada a sua não-toxicidade, realizando-se depois os testes necessários em animais de laboratório (ROGERO et al., 2003; ESTRELA, 2005).

Outros testes *in vitro* são utilizados para avaliar a toxicidade dos materiais utilizando culturas celulares. Esses métodos são utilizados com sucesso, pois são reprodutíveis, rápidos, sensíveis e financeiramente acessíveis para a execução do estudo da biocompatibilidade. Nestes testes, o material a ser testado pode ser avaliado a partir do contato direto ou indireto com a cultura de células, verificando as alterações celulares por diferentes mecanismos (ANUSAVICE, 2005; DAGUANO; SANTOS; ROGERO, 2007).

Um teste enzimático, de uso comum para a citotoxicidade é o MTT. Esse teste mede a atividade das desidrogenases celulares, que convertem a substância química MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il) -2,5-difenil-tetrazólio), via vários agentes celulares redutores, para um composto Formazan, azul, insolúvel. Caso as desidrogenases não estejam ativadas, por

causa dos efeitos citotóxicos, o formazan não será formado. A produção do formazan pode ser quantificada pela sua dissolução e pela mensuração da densidade óptica da solução resultante através da leitura da absorbância em 540 nm, com filtro de referência em 620 nm (CRAIG; POWERS, 2004).

Os macrófagos são células que representam a primeira linha de defesa do organismo diante de processos inflamatórios ou infecciosos. Através de um processo denominado fagocitose, essas células determinam o encapsulamento e eliminação do agente agressor, conduzindo ao reparo tecidual. A fagocitose é uma importante atividade dos macrófagos, além de sintetizar e secretar enzimas e fatores reguladores da atividade de outras células, como as citocinas e fatores de crescimento (COTRAN et al., 1996).

A ativação dos macrófagos e linfócitos produz uma série de alterações morfofuncionais, como capacidade fagocítica, bactericida e citotóxica. Macrófagos peritoneais de camundongos, como modelo celular *in vitro*, são de fácil obtenção para se avaliar respostas celulares frente aos materiais, auxiliando a investigação da biocompatibilidade, especialmente sobre seus efeitos na resposta inflamatória imune (EGEA; RUBIO-MANZANARES, 1998).

Para obtenção das células do exsudato peritoneal foram utilizados 5 camundongos *Swiss Mus Musculus*, previamente estimulados pela inoculação intraperitoneal de 3,0 ml de tioglicolato de sódio a 3,0 %, três dias antes da coleta de células (Figura 18-a); após esse período, os animais foram sacrificados em câmara de CO₂. Em uma câmara de fluxo laminar, os animais foram colocados em um suporte e imobilizados pelas patas com o abdômen voltado para cima e retirada assepticamente a pele da região peritoneal, expondo o peritônio. A seguir, na região abdominal, foi injetada 5,0 ml de solução salina tamponada de fosfatos (PBS) estéril, pH 7,2, a 4°C (Figura 18-b). Após uma massagem manual vigorosa na região abdominal para liberação dos macrófagos aderidos ao tecido, foi coletado o líquido peritoneal para o preparo da suspensão celular, e esse líquido foi transferido para tubo cônico estéril, mantido em banho de gelo (Figura 18-c).

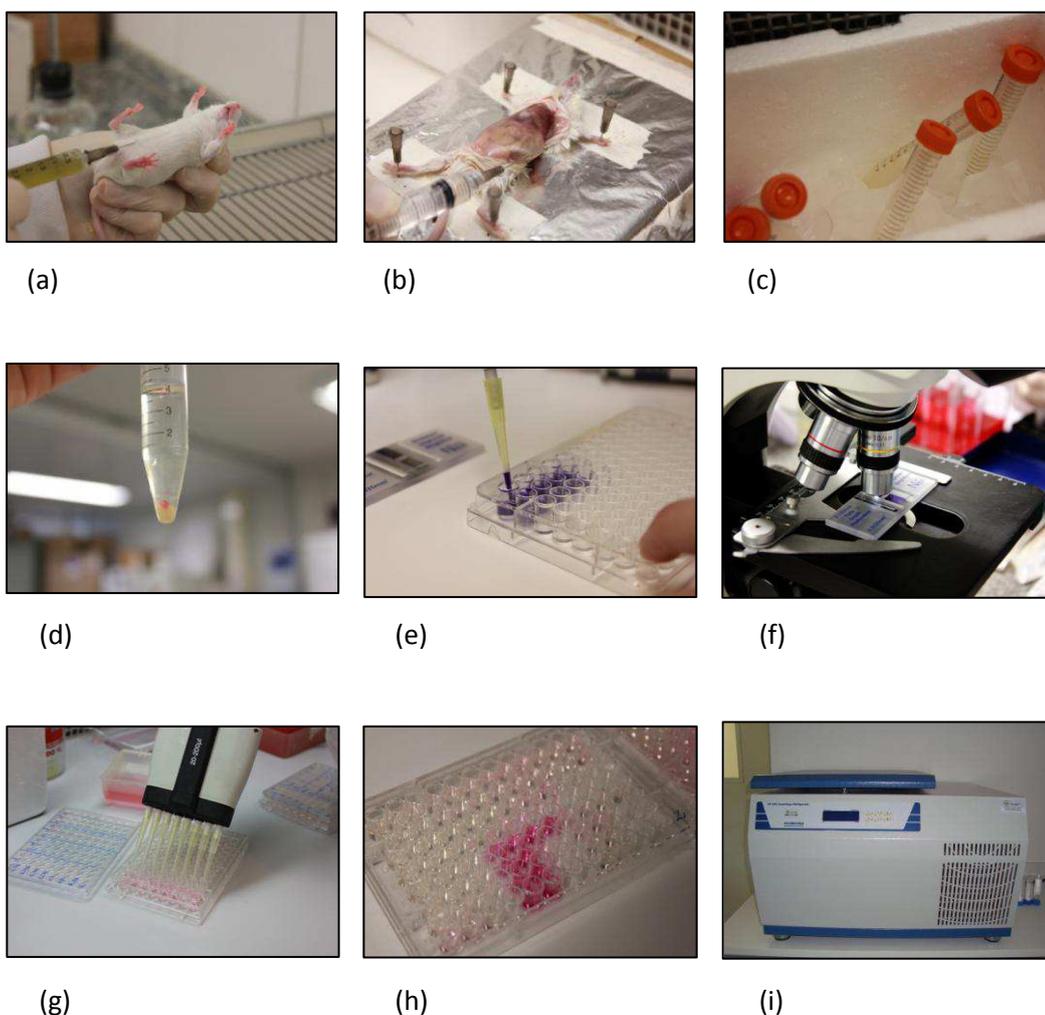
As células coletadas foram lavadas três vezes com 5ml de PBS e centrifugadas por 5 minutos a 4°C. Após as centrifugações, as células

sedimentadas no fundo dos tubos (Figura 18-d) foram ressuspensas em 1,0 ml de meio de cultura (RPMI – 1640) contendo 2 β -mercaptoetanol a 2×10^{-5} , penicilina 100 U/ml, estreptomicina 100 U/ml, L-glutamina 2mM e 5% de soro fetal bovino. Para padronização do número de células a serem utilizadas em cada experimento, foi realizada a contagem de macrófagos com o auxílio de uma câmara homocitométrica de Neubauer em uma diluição 1:100 do Líquido de Lázarus (Figura 18-e). A contagem do número de macrófagos foi realizada em um microscópio óptico (Figura 18-f).

Para avaliação da viabilidade das células peritoneais aderentes, foi utilizada uma placa estéril de 96 poços de fundo plano, onde foi colocado 1,0 ml da suspensão celular e incubada a 37^o por 60 minutos em estufa (Figura 18-g). Após esta incubação as células não aderentes foram retiradas e aos macrófagos que foram aderidos à placa, foi adicionado volume igual ao inicial do meio de cultura (RPMI – 1640) em presença das amostras dos cimentos de ionômero de vidro. Noutras cavidades da mesma placa foram adicionadas uma solução de LPS (lipopolissacarídeo bacteriano da *Escherichia coli*) como controle positivo e o meio de cultura RPMI 1640 como controle negativo em outros poços. A placa foi novamente incubada a 37^oC em estufa por mais 24 horas.

Após esse período, sobre a cultura celular foram adicionados 100 μ l de uma solução de MTT a 0,5 mg/ml em meio de cultura (Figura 18-h). A placa foi então incubada por mais 3 horas e após esta incubação, os sobrenadantes foram descartados, os corpos de prova foram retirados e as células aderentes tratadas com 100 μ l de isopropanol para solubilizar os cristais de formazana formados. A leitura da densidade ótica foi determinada em espectrofotômetro em UV/visível a 540 nm com filtro de referência de 620 nm (Figura 18-i). A viabilidade celular foi calculada em porcentagem, considerando-se o controle negativo como 100 % de viabilidade.

Figura 18 - Ensaio de Viabilidade celular/Citotoxicidade: (a) inoculação intraperitoneal dos camundongos; (b) coleta do exudato peritoneal; (c) manutenção dos tubos com os macrófagos em banho de gelo; (d) células sedimentados no fundo dos tubos; (e) diluição das células coletadas em Líquido de Lázarus; (f) contagem das células em microscópio ótico; (g) adição do meio de cultura em placa de 96 poços; (h) adição de MTT; (i) Espectrofotômetro para leitura da densidade ótica.



4.3.3 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica dos compósitos estudados foi realizada através dos ensaios mecânicos de microdureza, resistência à fratura por flexão de três pontos e resistência à compressão. Estes ensaios são realizados com o objetivo de quantificar uma determinada propriedade de um material; sendo

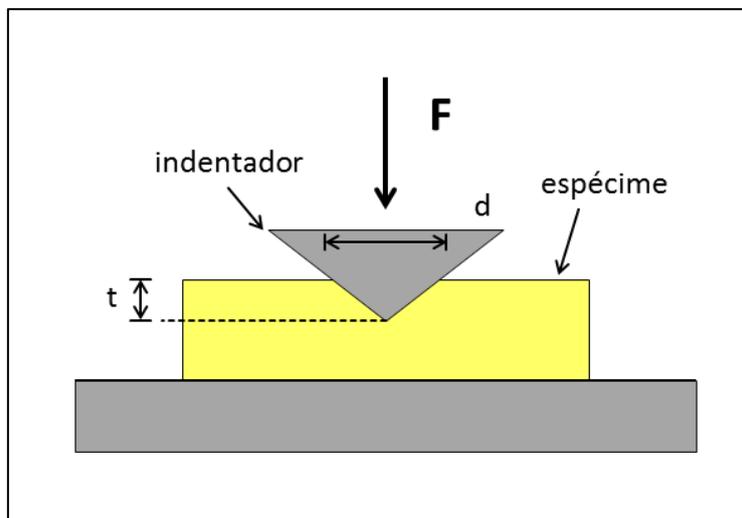
este material submetido à aplicação de cargas de tração, cisalhamento ou compressão, dentre outras. Uma força de tração causa um alongamento no material, na direção em que a força é aplicada; enquanto que uma força compressiva causa uma contração. Uma força de cisalhamento causa um deslocamento deslizando de um lado de um material em relação ao lado oposto do mesmo material, ou seja, uma torção no eixo do material. Desta forma, os corpos-de-prova são testados em equipamentos para determinação da resistência mecânica, ductilidade, plasticidade, tenacidade ou dureza do material (REIS, LOGUERCIO, 2009; DARVELL, 2012).

4.3.3.1 Ensaio de Microdureza

A dureza (H) é a mensuração da resistência de um material a uma deformação permanente ou plástica localizada; pode ser considerado um indicativo indireto da resistência do material ao desgaste na cavidade bucal. Para obter dados sobre a microdureza da superfície dos cimentos estudados foi determinada a aplicação de um indentador de geometria específica sobre a superfície dos corpos de prova, sob carga pré-determinada e, a partir de uma mensuração da largura da indentação (d) ou sua profundidade (t), sua área foi calculada (Figura 19) (REIS, LOGUERCIO, 2009; DARVELL, 2012).

A tensão presente nesta superfície é calculada a partir disso, e esta dureza, expressa em unidades de tensão, é uma medida da resistência do material. Ela corresponde à tensão que o material poderia suportar em equilíbrio sem maior deformação; quanto mais macio for o material, maior e mais profunda será a impressão e menor será o índice de dureza (CALLISTER; DARVELL, 2012).

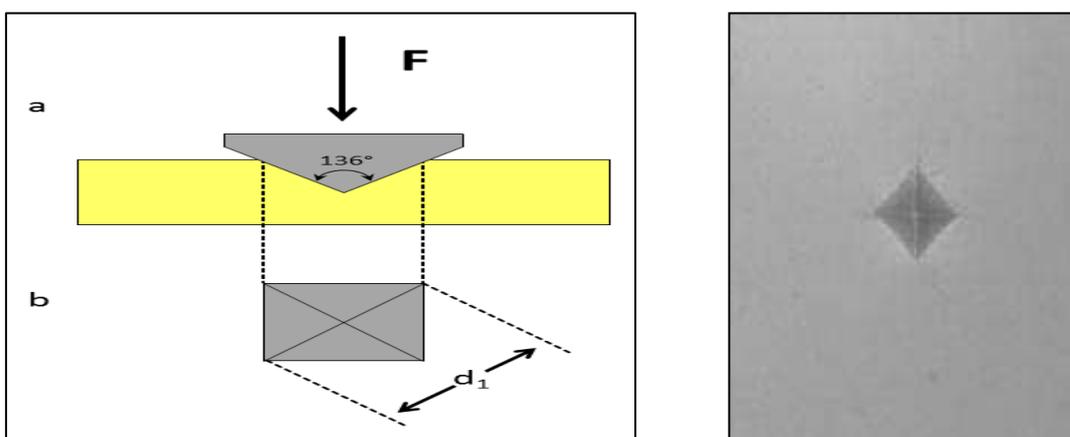
Figura 19 - Teste de dureza com indentação. O tamanho da indentação, d , ou a profundidade, t , são determinados por carga específica, F .



Fonte: Darvell, 2012 (Adaptado).

Dentre os diversos métodos de quantificar a dureza por penetração e indentação, destacam-se a dureza Brinell, Vickers e Knoop. A microdureza Vickers foi escolhida para determinação dos valores de dureza dos materiais neste estudo, onde neste ensaio utiliza-se um penetrador, que é uma pirâmide de diamante de base quadrada sobre a superfície dos corpos-de-prova, produzindo deformações, as quais são medidas. Os valores da dureza são apresentados como número de dureza Vickers (HV) (REIS, LOGUERCIO, 2009). Este ensaio seguiu a Norma ABNT NBR-6672 ou ASTM E92; a Figura 20 mostra uma representação esquemática do teste de dureza Vickers.

Figura 20 - Teste de dureza Vickers (HV).



Fonte: Darvell, 2012 (Adaptado).

Para a confecção dos corpos-de-prova seguiram-se os passos já descritos anteriormente. Para este ensaio utilizou-se uma matriz polimérica com vários orifícios de 6,0 mm de diâmetro por 3,0 mm de altura, posicionada sobre uma placa de vidro, onde cada orifício foi preenchido com o material, apresentando ligeiro excesso. Após a inserção do cimento, os espécimes foram recobertas com tiras de poliéster e posicionada outra placa de vidro sobre estes, exercendo-se ligeira pressão manual para remoção dos excessos e aguardar a polimerização do material.

Antes da realização das medidas de microdureza foi realizado o embutimento das amostras em moldes de PVC preenchidos com resina acrílica quimicamente polimerizável JET (Artigos Odontológicos Clássicos Ltda., São Paulo, Brasil), onde estes corpos-de-prova foram posicionados no centro dos moldes. Após a polimerização da resina, foi realizado o polimento superficial das amostras, utilizando-se lixas d'água de granulação 600 e 1200 (3M).

Para cada cimento analisado foram preparados 6 corpos-de-prova, sendo que, para cada corpo-de-prova foram realizadas 5 indentações, totalizando 180 medidas ao final do estudo. Ao final das mensurações obteve-se a média aritmética dos valores da microdureza para cada grupo. Para a análise da microdureza dos materiais foi utilizado um Microdurômetro (FUTURE TECH - FM 700), com um penetrador diamantado piramidal, tipo VICKERS, utilizando-se para indentação uma carga de 25g durante 20 segundos (Figura 21).

Cada impressão marcada na superfície do material foi observada em microscópio óptico (com um aumento de 10x e 50x), e o valor de dureza do material foi calculado por meio da medida do comprimento médio de suas diagonais, determinada de acordo com a seguinte fórmula:

$$HV = 0,189 P/d^2$$

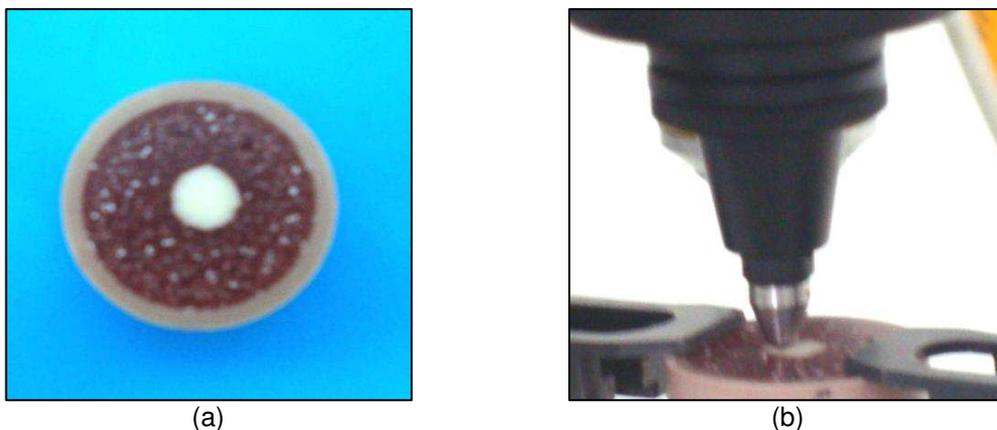
Equação 7

Onde:

P= carga aplicada (N);

d= comprimento da diagonal da impressão (mm) e $\theta=136^\circ$

Figura 21 - Ensaio de microdureza: (a): corpo de prova embutido; (b): penetrador Vickers sobre a superfície do espécime.



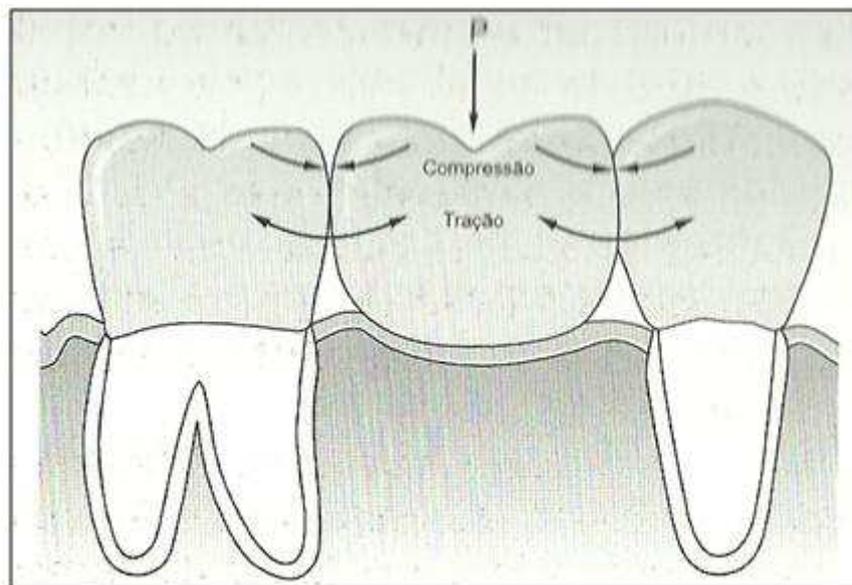
Fonte: Arquivo Próprio.

4.3.3.2 Ensaio de resistência à fratura por flexão de três pontos

A resistência mecânica ou tensão de ruptura à flexão (TRF) refere-se à resistência mecânica por flexão simples em três ou quatro pontos, sendo uma técnica muito útil na caracterização de materiais cerâmicos ou compósitos (ANUSAVICE, 2005).

Os materiais dentários estão sujeitos às forças de tração, como efeito de alimentos aderentes; forças de compressão realizadas pelos dentes e seus antagonistas e forças de cisalhamento, especialmente durante a mastigação. No ensaio de resistência à flexão, os corpos de prova se submetem a esses tipos de forças. A resistência de um material à flexão corresponde à sua capacidade de resistir ao dobramento, sendo esse tipo de tensão bastante comum na cavidade bucal, principalmente quando o paciente utiliza próteses fixas; tensões de compressão são induzidas na superfície de aplicação da carga e tensões de tração são induzidas no lado oposto (Figura 22).

Figura 22 - Tensões de compressão e tração induzidos por uma força de flexão, em uma prótese fixa.



Fonte: Reis (2009).

Para avaliar a resistência de um material a esse tipo de teste, é necessário aplicar uma carga contínua no centro de uma barra suportada por dois apoios, até que haja a fratura. Neste estudo, foram utilizadas para cada grupo, oito barras com dimensões de 35 mm de comprimento por 3 mm de largura e 3 mm de espessura. Antes do ensaio as barras foram lixadas com lixas d'água com granulação de 600 e 1200 (3M) para remoção de excessos e irregularidades das superfícies das amostras.

Os resultados oferecidos pela máquina de ensaios mecânicos foram os dados de força máxima (N) para a fratura dos espécimes; sendo a resistência à flexão calculada através da seguinte fórmula:

$$\sigma = 3FI / 2bd^2 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

F= carga máxima, em Newtons, aplicada ao corpo-de-prova,

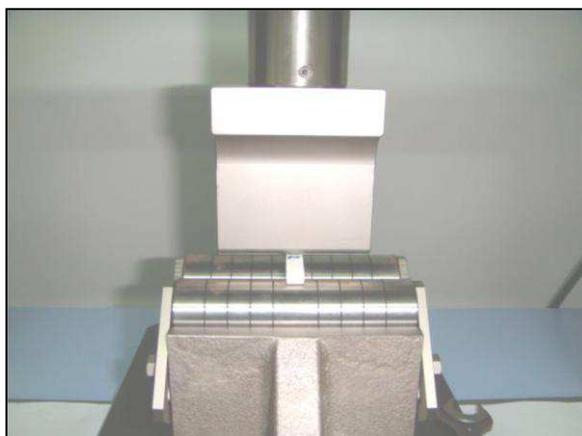
I= distância, em milímetros, entre os suportes fixos,

b= largura, em milímetros, dos corpos-de-prova,

d= espessura/altura, em milímetros, dos corpos-de-prova.

A resistência à flexão foi calculada a partir da carga obtida nos testes realizados em máquina para ensaios de resistência universal EMIC DL 1000 (Figura 23), seguindo as normas da ISO (*International Organization for Standardization*), padrão 4049.

Figura 23 - Máquina de Ensaio de resistência à fratura por flexão de três pontos.



Fonte: Arquivo Próprio.

4.3.3.3 Ensaio de Resistência à Compressão

Os testes realizados para avaliar as propriedades mecânicas não representam necessariamente o real desempenho dos materiais odontológicos, porém podem orientar a respeito do comportamento clínico dos mesmos. As propriedades dos compósitos são em função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da “geometria da fase dispersa (forma das partículas, seu tamanho, distribuição e orientação)”. Suas propriedades mecânicas estão relacionadas a vários fatores como: composição química, relação pó:líquido, tamanho e fração volumétrica das partículas de preenchimento (SANTOS, 2006; CALLISTER, 2000; REIS, LOGUERCIO, 2009).

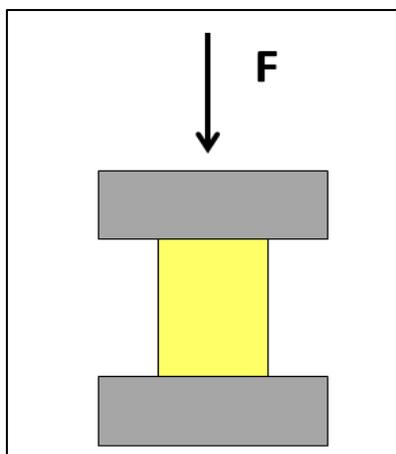
As tensões geradas durante a mastigação são difíceis de serem quantificadas em virtude de suas características dinâmicas, entretanto, a força mastigatória média é de aproximadamente 756 N (170 libras). Devido a maioria

das forças geradas durante a mastigação ser de natureza compressiva, o teste de resistência à compressão tem sido frequentemente utilizado para avaliar a resistência mecânica dos materiais restauradores. Neste teste, duas forças axiais são aplicadas no corpo de prova com o objetivo de aproximar suas estruturas moleculares. Este teste é indicado para materiais frágeis, que são materiais incapazes de suportar uma deformação plástica antes de sofrer uma fratura, como os amálgamas, resinas compostas, cimentos de ionômeros de vidro e cerâmicas; entretanto, um material frágil não é necessariamente um material fraco (ANUSAVICE, 2005; DARVELL, 2012).

Quando uma força atua sobre um corpo, uma reação a essa carga é desenvolvida internamente, tendo intensidade e direção, contudo sentido oposto ao da força aplicada, sendo denominada tensão. A força aplicada e a tensão desenvolvida se distribuem em uma dada área do corpo, tendendo a deslocar átomos até encontrarem uma nova posição de equilíbrio sob ação da força (REIS; LOGUERCIO, 2009).

Nas tensões de resistência à compressão, o corpo de prova resiste ao encurtamento. Considerando-se que, a maioria das forças mastigatórias é compressiva, torna-se necessário avaliar os materiais sob tensões de compressão. Nesse ensaio, uma carga axial de compressão é aplicada em um corpo de prova cilíndrico, de forma a aproximar suas extremidades (Figura 24).

Figura 24 - Ensaio de resistência à compressão.

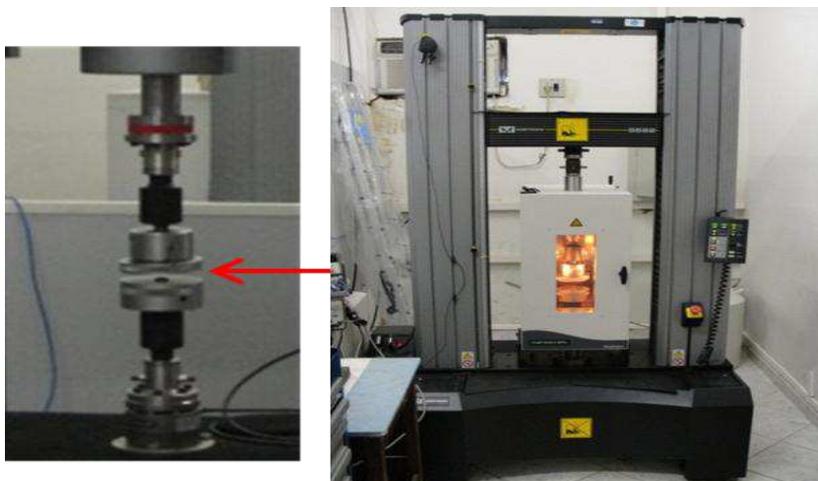


Fonte: Darvell, 2012 (Adaptado).

Para este ensaio foram preparados oito corpos de prova de cada cimento, com o auxílio de uma matriz polimérica contendo orifícios cilíndricos medindo 6,0 mm de diâmetro X 12 mm de altura. A matriz, previamente isolada com vaselina, foi posicionada sobre uma placa de vidro. Os cimentos de ionômero de vidro foram manipulados com uma espátula plástica sobre uma placa de vidro, na proporção pó e líquido recomendada para o cimento do grupo-controle. Após a manipulação desses materiais, foi realizado o preenchimento na matriz com os cimentos, com ajuda de uma seringa descartável. Sobre a superfície dos corpos de prova foi colocada uma tira de poliéster e outra placa de vidro exercendo leve pressão para escoar o excesso do cimento. Após 24h de completa polimerização dos cimentos, foi realizada a desmoldagem dos corpos de prova e realizado o ensaio.

O teste de resistência à compressão foi realizado de acordo com a Norma ISO 3824, em uma máquina universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 3366 (Figura 25), onde inicialmente foi fornecida à amostra uma pré-carga de 10N, objetivando eliminar eventuais folgas inerentes à presença de diferença de rugosidade entre as superfícies, em seguida a amostra foi comprimida a uma taxa de deformação de 1%/min. até a ruptura da mesma. O teste foi realizado à temperatura ambiente e os dados obtidos foram submetidos à análise estatística.

Figura 25 - Máquina de Ensaio de resistência à compressão.

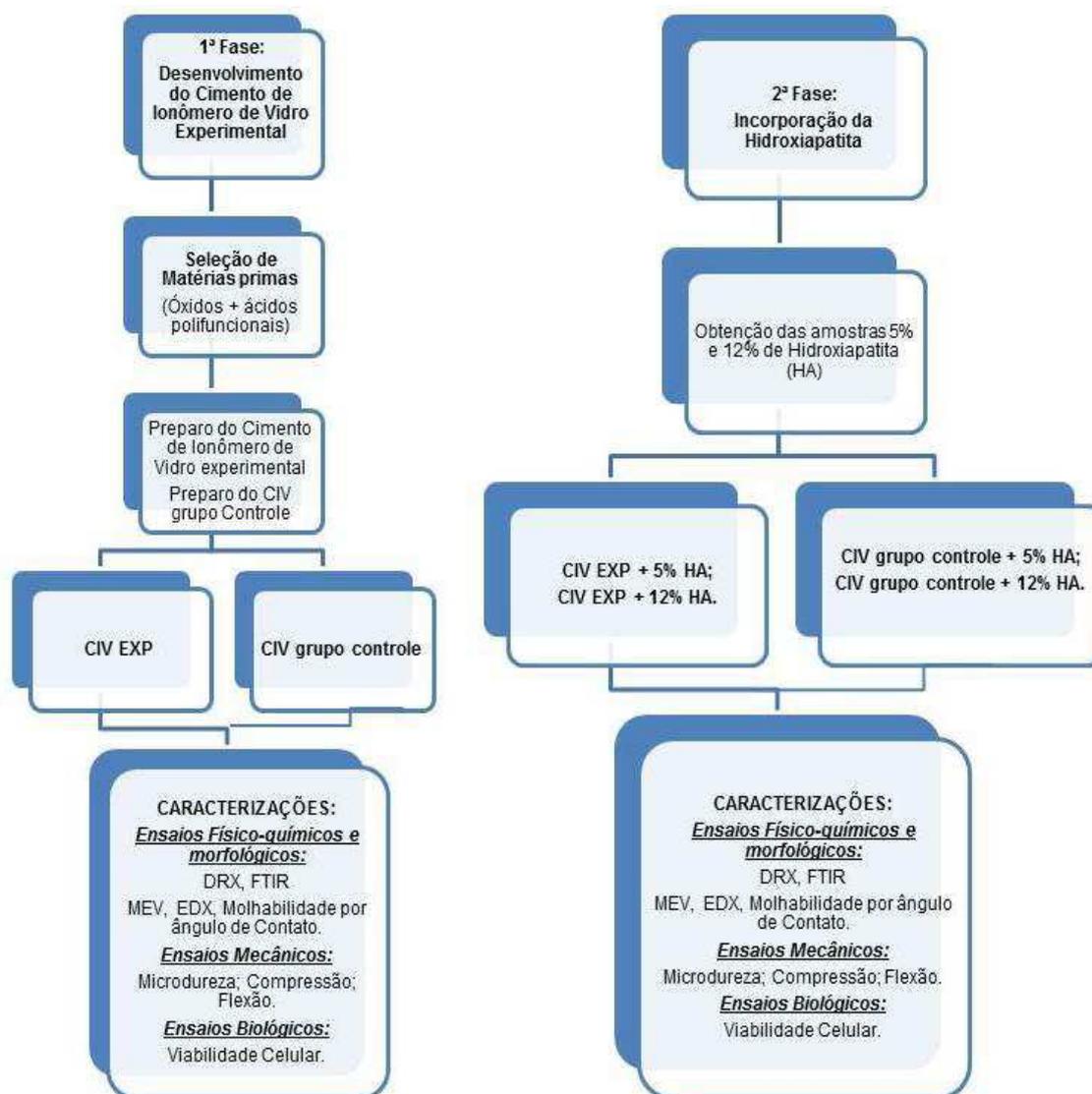


Fonte: Arquivo Próprio.

4.4 ORGANOGRAMA DA METODOLOGIA

A metodologia experimental que foi aplicada ao desenvolvimento do trabalho está resumida no fluxograma da Figura 26.

Figura 26 - Fluxograma da metodologia experimental.



Fonte: Arquivo Próprio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

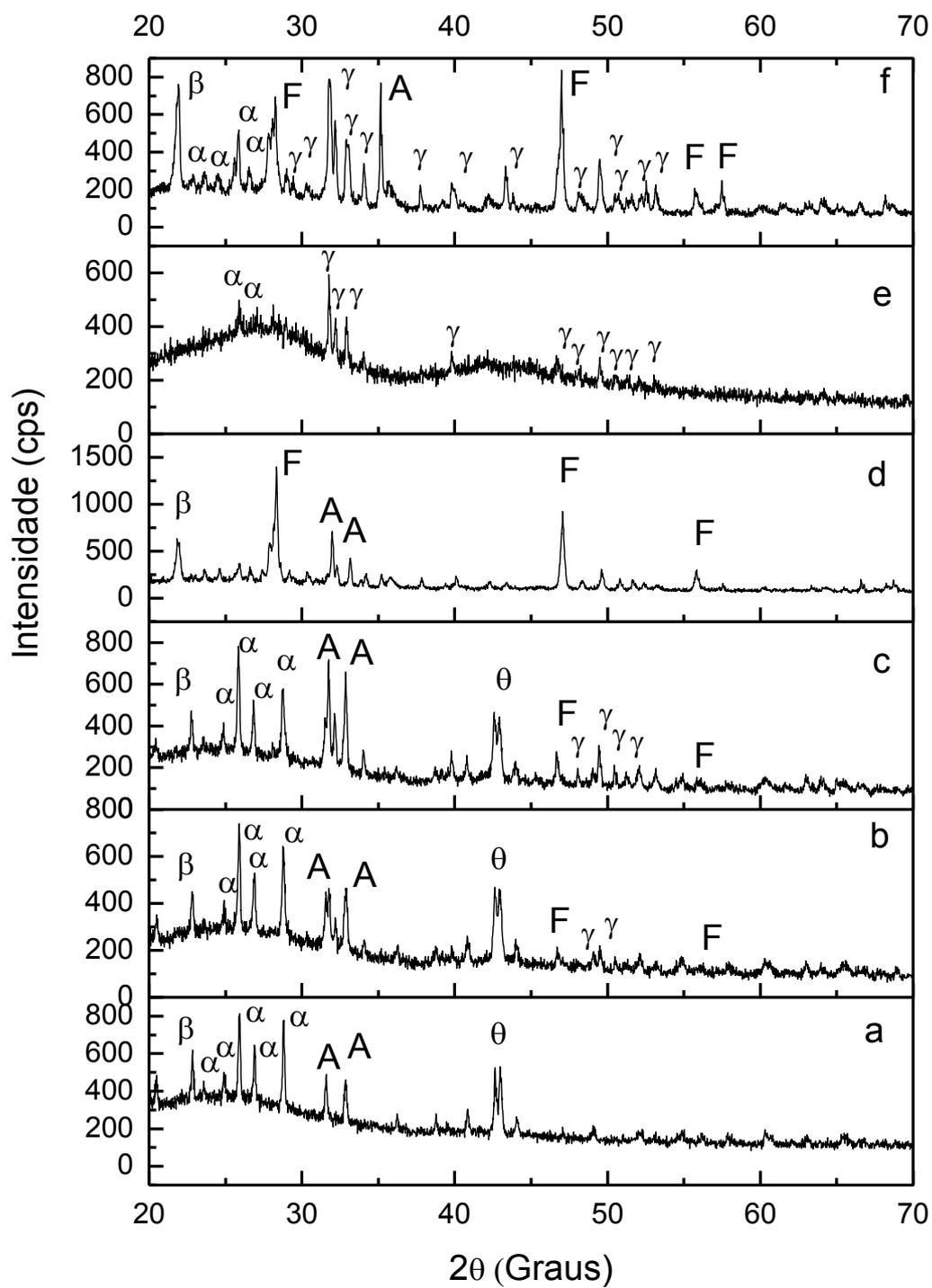
Na Figura 27 podem-se observar nos difratogramas de raios X dos CIVs analisados, onde se observa a presença de fases cristalinas, sendo estes materiais considerados semicristalinos ou vitro-cerâmicos. De acordo com a literatura consultada, estes compostos apresentam caráter amorfo quando calcinados a temperaturas abaixo de 800°C, entretanto, acima dessa temperatura começa a cristalização do material devido ao estabelecimento de ligações covalentes entre os compostos (BARBOSA, 2008; BERTOLINI; ZAGHETE; GIMENES, 2009).

A partir dos resultados observa-se que, o CIV grupo controle sem hidroxiapatita apresenta a fase majoritária de SiO_2 (α) - ficha JCPDS (14-0654); e presença de fases secundárias: Al_2O_3 (A) - ficha JCPDS (23-1009), AlP_3Si (θ) - ficha JCPDS (35-1041), CaF_2 (F) - ficha JCPDS 70-2049, AlPO_4 (β) - ficha JCPDS (11-0500).

Nos difratogramas de raios X dos CIVs experimentais sem hidroxiapatita, foram evidenciadas as mesmas fases cristalinas do CIV grupo controle, ou seja, SiO_2 (α) - ficha JCPDS (14-0654); Al_2O_3 (A) - ficha JCPDS (23-1009), AlP_3Si (θ) - ficha JCPDS (35-1041), CaF_2 (F) - ficha JCPDS 70-2049, AlPO_4 (β) - ficha JCPDS (11-0500).

Picos característicos de hidroxiapatita (γ) - ficha JCPDS (89-6437) foram evidenciadas nos CIVs grupo controle e experimental com adição de 5% e 12% de HA; sendo observado também que a intensidade dos picos foi aumentando proporcionalmente à concentração de HA nas amostras (WILSON, et al 2003;.MOSHAVERINIA et al., 2008)

Figura 27 - Difratomogramas de raios-X para: (a) CIV grupo controle; (b) CIV grupo controle 5%; (c) CIV grupo controle 12%; (d) CIV EXP; (e) CIV EXP 5%; (f) CIV EXP 12%.



A Tabela 9 exibe os dados estruturais, quanto à cristalinidade, obtidos a partir dos resultados de DRX para os CIVs analisados neste estudo.

Tabela 9 - Cristalinidade dos cimentos, obtida a partir dos dados de difração de raios X.

Grupos	Cristalinidade (%)
CIV grupo controle	63,83
CIV grupo controle 5%	81,47
CIV grupo controle 12%	79,99
CIV EXP	92,58
CIV EXP 5%	43,86
CIV EXP 12%	77,32

A partir da análise da Tabela 9 e dos DRX presentes na Figura 27 observa-se que houve um aumento na cristalinidade do CIV EXP em relação ao CIV grupo controle (30%); e esse aumento na cristalinidade apresentado pode ser justificado por alterações durante o processamento do material, como tempo, velocidade e força aplicada para obtenção da mistura dos pós e, conseqüentemente, das amostras para os ensaios.

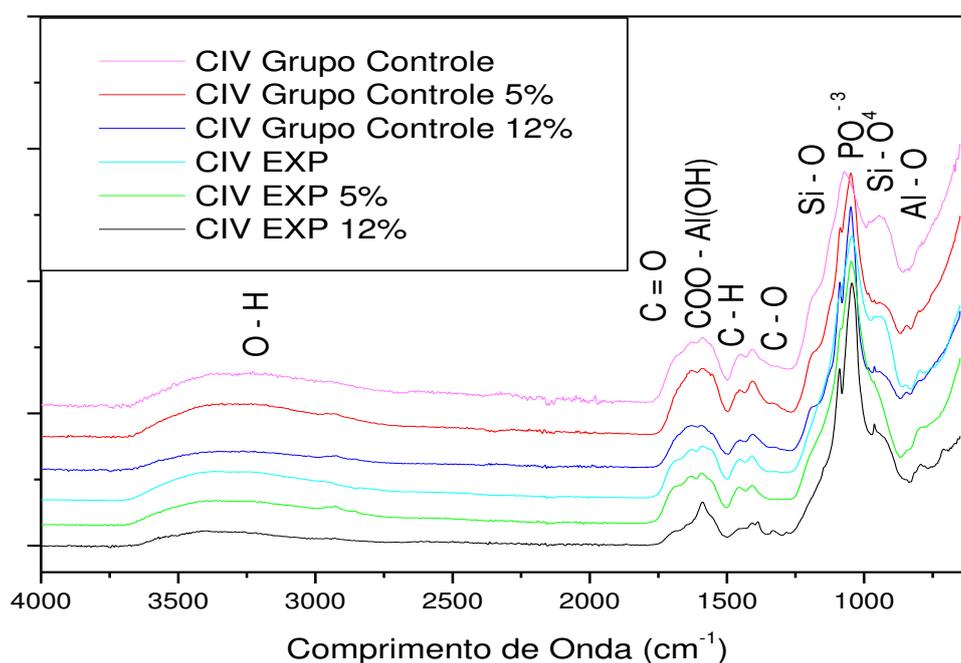
Com a inclusão de hidroxiapatita nas amostras do CIV grupo controle houve um aumento na cristalinidade em 27% e 25% para os CIV grupo controle 5% e CIV grupo controle 12%, respectivamente. Entretanto, com relação aos CIVs EXP houve um comportamento inverso, a hidroxiapatita reduziu a cristalinidade dos materiais, com um efeito mais intenso quando foi adicionado 5% de HA. Nesse grupo, a HA favoreceu a nucleação de cristais, destruindo a rede cristalina; entretanto no CIV EXP 12% a HA atuou tal como no CIV grupo controle, aumentando a cristalinidade dos cimentos.

Desta forma pode-se perceber que, o efeito da adição de diferentes percentuais de hidroxiapatita nos CIVs grupo controle foi menos intenso que no CIV EXP; ou seja, o acréscimo da hidroxiapatita em diferentes proporções reduziu a cristalinidade no CIV EXP 5%; enquanto que no CIV grupo controle aumentou a cristalinidade, sem variação significativa entre as proporções de 5% e 12%.

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para identificar as bandas características dos cimentos utilizados neste experimento; os resultados podem ser observados na Figura 28.

Figura 28 - Espectros de FTIR para os cimentos analisados.



Verifica-se que os espectros obtidos exibem perfis semelhantes, onde as bandas de absorção na região de 1466 e 1646 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação COO-Al, sugerindo que as ligações Si-O-Al da rede vítrea foram hidrolisadas pelo ácido poliacrílico (YOUNG; RAFEEKA; HOWLETT, 2004; BERTOLINI, 2005).

As bandas referentes ao estiramento das ligações C-O, C-H e C=O, que de acordo com a literatura estão relacionadas ao ácido poliacrílico, situam-se em 1400 cm^{-1} (ligações C-O), 1452 cm^{-1} (ligações C-H), e 1710 cm^{-1} (ligações C=O). Entretanto, não foram observadas bandas características de ligações duplas residuais de carbono nos cimentos, evidenciando uma efetiva reação de

cura. Este fato foi também observado nos trabalhos de Young; Rafeeka e Howlett, 2004 (2004), Bertolini (2005) e Xueqing (2012).

Na região de 960-1200 cm^{-1} encontra-se uma banda intensa referente ao fosfato nos cimentos analisados; enquanto as bandas localizadas nas regiões de 3667-2741 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação O-H referente aos modos vibracionais da água; resultados semelhantes observados por Barbosa (2008), Bertolini (2005), Assis (2005) e Aparecida (2006).

Na faixa de 900-1200 cm^{-1} encontram-se bandas referentes ao estiramento assimétrico das ligações Si-O da rede vítrea. Foi observado também que, com a inclusão de hidroxiapatita não houve uma alteração significativa na intensidade destas bandas. Picos correspondentes ao Al-O podem ser identificados na região de 800 a 670 cm^{-1} (YOUNG; RAFEEKA; HOWLETT, 2004; BERTOLINI, 2005; XUEQUING et al, 2012).

Nos espectros de FTIR dos compósitos com a inclusão de hidroxiapatita foi possível identificar as bandas características da apatita, correspondentes a absorção da hidroxila (3667-2751 cm^{-1}) e de grupos fosfatos (1087,1036 936 cm^{-1}). Foram observadas também bandas características de grupos carbonatos (1540-1350 cm^{-1}), sendo estes resultados de acordo com os estudos de Young (2002), Arcís (2002) e Silva (2011).

Como pode ser observado nos espectros de FTIR, a adição de 5% e 12% de hidroxiapatita nos CIVs não alterou de forma significativa o perfil químico característico destes materiais. Entretanto, os dados obtidos através do FTIR confirmam os resultados obtidos por DRX, evidenciando a presença da hidroxiapatita nos CIVs.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As imagens obtidas por MEV dos cimentos grupo controle e experimental encontram-se na Figura 29 e 30, com os resultados das microanálises obtidas por EDS destes cimentos nas Tabelas dispostas ao lado de cada micrografia.

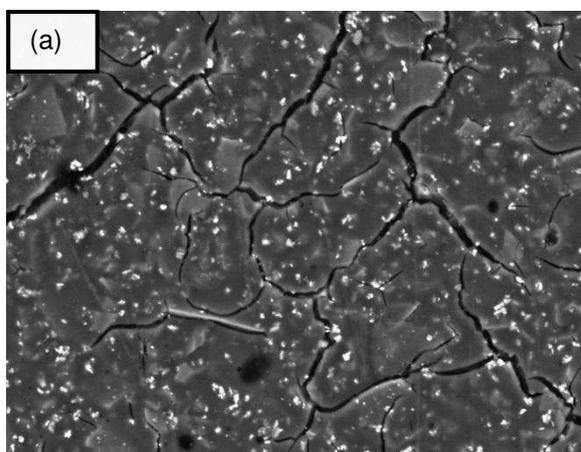
A microscopia eletrônica de varredura dos compósitos permite observar a relação entre suas fases constituintes. A Figura 29 mostra a microestrutura do cimento grupo controle, onde se observa um grande número de partículas pequenas dispersas na matriz polimérica, denotando uma adequada interação partícula/matriz, resultando numa superfície homogênea. Partículas inorgânicas de menores tamanhos são melhores incorporadas à matriz polimérica durante a mistura, havendo uma maior reação entre as fases constituintes, maior densidade e empacotamento das partículas. Foi também observada nas micrografias desse cimento a presença de fissuras ou trincas na superfície do material; a presença dessas fissuras na matriz polimérica pode ser atribuída a dois fatores: inicialmente, a desidratação que ocorre com este material após cura, e também ao fato que a análise por MEV é realizada sob vácuo, e desta forma, todo ar/água é retirado do corpo da amostra, evidenciando porosidades, fissuras ou trincas, sendo este aspecto corroborado com os estudos de outros autores (XIE et al., 2000; OLIVEIRA, 2005; URPO et al., 2005).

A composição química deste cimento evidenciada no espectro de EDS revela picos de Ca, Al, Si, P, C, O e F. Elemento frequentemente adicionado para conferir radiopacidade aos materiais restauradores odontológicos, a exemplo do Ba, foi evidenciado como constituinte deste material.

Nas micrografias do CIV grupo controle com a inclusão de partículas de HA (Figura 29-b,c) pode-se observar que a adição dessas cargas não alterou de forma significativa a microestrutura dos CIVs; as partículas inorgânicas permaneceram recobertas pelo polímero, como também não foi observado aumento da quantidade de fissuras/trincas nas superfícies das amostras.

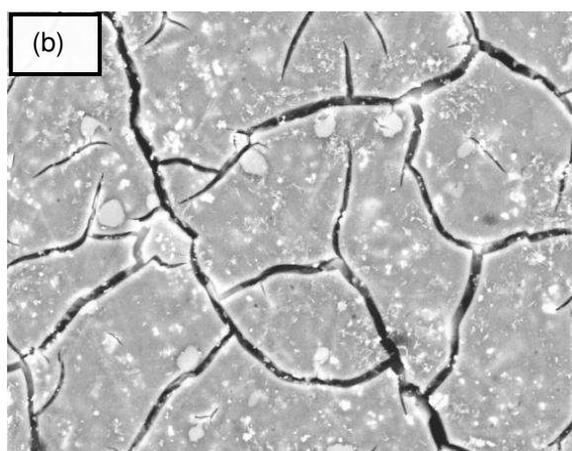
A caracterização química utilizando EDS, dos cimentos grupo controle com 5% e 12% de HA, permitiu a identificação e comparação dos elementos químicos presentes nos compósitos antes e depois da inclusão da hidroxiapatita, sendo observado um aumento proporcional nas concentrações de Ca e P, correspondentes a inclusão de diferentes percentuais de partículas de HA nestes materiais.

Figura 29 - Micrografias (MEV) e Tabelas com microanálise elemental por EDS (1000x) do CIV grupo controle: (a) sem hidroxiapatita; (b) com 5% de hidroxiapatita; c) com 12% de hidroxiapatita.



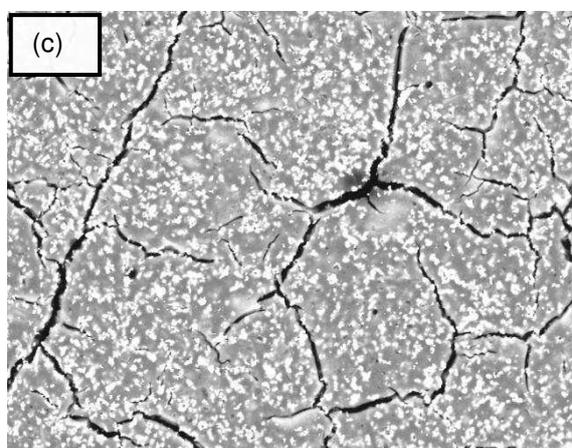
CERTBIO_1045 2012/06/23 16:00 D2,1 x1,8k 50 um
CIV grupo controle

<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Oxigênio	26,32
Carbono	19,71
Cálcio	18,87
Bário	13,35
Alumínio	10,07
Silício	7,14
Enxofre	2,86
Flúor	0,92
Fósforo	0,65
Sódio	0,20
Total:	100%



CERTBIO_2411 2013/03/26 15:25 D3,7 x2,0k 30 um
CIV Grupo Controle 5%

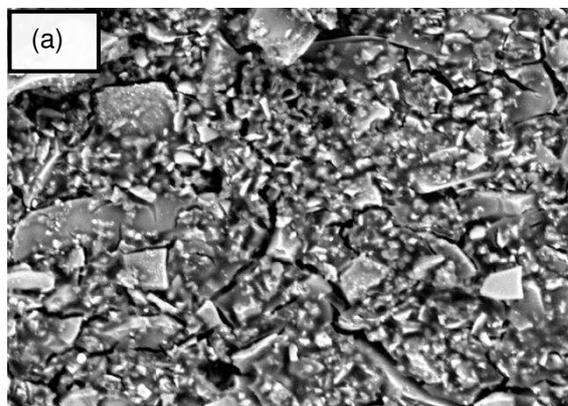
<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Oxigênio	37,98
Cálcio	21,60
Carbono	17,94
Silício	4,22
Alumínio	9,46
Fósforo	1,21
Flúor	1,03
Sódio	0,03
Bário	5,46
Total:	100%



CERTBIO_2416 2013/03/26 15:37 D3,8 x2,0k 30 um
CIV Grupo Controle 12%

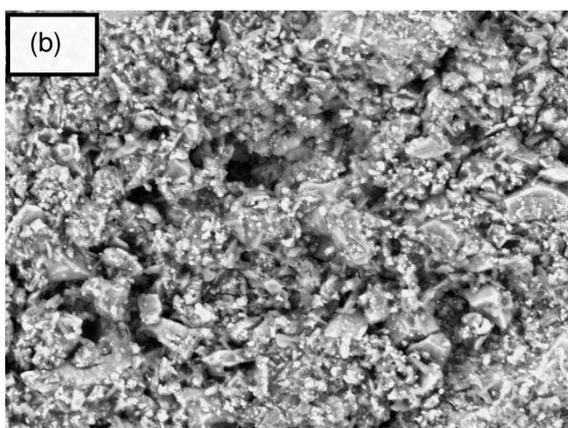
<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Oxigênio	28,94
Cálcio	27,27
Carbono	11,62
Bário	10,41
Silício	5,20
Alumínio	8,63
Fósforo	4,55
Estrôncio	2,5
Flúor	0,90
Total:	100%

Figura 30 - Micrografias (MEV) do CIV experimental e Tabelas com microanálise elementar por EDS (1000x): (a) sem hidroxiapatita; (b) com 5% de hidroxiapatita; c) com 12 % hidroxiapatita.



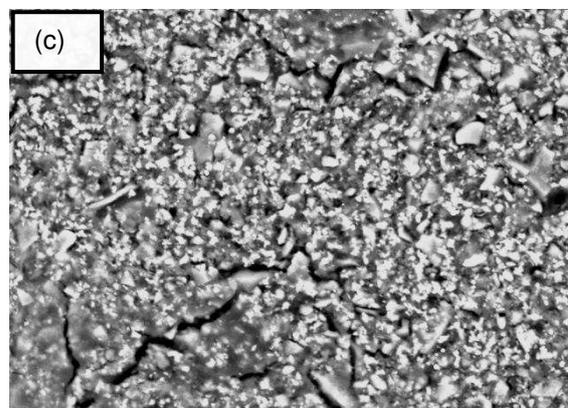
CERTBIO_1040 2012/06/23 15:42 D3,4 x1,8k 50 um
CIV EXP

<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Oxigênio	35,67
Cálcio	19,57
Carbono	16,30
Silício	15,37
Alumínio	8,76
Fósforo	2,73
Flúor	1,60
Total:	100%



CERTBIO_2427 2013/03/26 16:05 D3,4 x2,0k 30 um
CIV Exp. 5%

<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Oxigênio	38,68
Cálcio	22,93
Silício	13,37
Carbono	12,08
Alumínio	6,34
Fósforo	2,66
Flúor	2,50
Cloro	1,43
Total:	100%



CERTBIO_2422 2013/03/26 15:54 D3,7 x4,0k 20 um
CIV Exp. 12%

<i>Elemento</i>	<i>Peso massa (%)</i>
Cálcio	40,81
Oxigênio	24,96
Silício	12,47
Fósforo	8,41
Carbono	5,71
Alumínio	5,18
Flúor	1,27
Cloro	0,83
Total:	100%

Os resultados desse estudo mostraram também que, a liberação de flúor pelos cimentos ionoméricos com a inclusão de diferentes percentuais de HA não foi estatisticamente diferente quando comparada com o grupo controle, sendo esse resultado corroborado por Lucas et al. (2003).

Os cimentos de ionômero de vidro liberam uma quantidade considerável de fluoretos nas primeiras 24h após manipulação, entretanto essa liberação diminui consideravelmente após esse período. Anusavice (2005) e Reis, Loguércio (2009) afirmaram que a liberação de flúor destes materiais ocorre através de dois processos simultâneos, onde no primeiro processo ocorre a liberação de 90% de fluoretos dos ionômeros, ocorrendo nas primeiras semanas após inserção do material na cavidade dentária. No segundo momento, ocorre a liberação de pequenas quantidades de flúor de forma lenta e gradual, sendo a responsável pela prolongada liberação de fluoretos do material para a cavidade dentária por toda a vida útil da restauração.

Nas micrografias das amostras preparadas do cimento experimental sem adição de hidroxiapatita (Figura 30-a), evidenciaram-se partículas de dimensões e formatos irregulares, distribuição heterogênea destas partículas na matriz polimérica e a presença de microfissuras na superfície da amostra. Pode-se observar também que algumas partículas se encontram desagregadas e sem uma adequada interação na matriz, sugerindo que o polímero não formou uma rede superficial estável e uniforme com a carga. Esse fato pode ser atribuído a quantidade insuficiente de líquido para o molhamento de todo o pó durante o preparo do compósito. Foi utilizada como referência da proporção pó:líquido a mesma quantidade utilizada para o cimento grupo-controle, ou seja, uma medida de pó para uma gota do líquido, entretanto, para esse cimento experimental parece não ter sido suficiente para sua total molhabilidade, de forma que pode-se observar nas micrografias deste material partículas não completamente incorporadas na matriz polimérica.

A diferença no tamanho e formato de partículas evidenciadas nas micrografias dos materiais analisados pode ser atribuída ao tipo de processamento diferente destes materiais; ou seja, para o preparo do pó dos cimentos disponíveis comercialmente é utilizado o moinho de bolas, enquanto

que, para o cimento experimental este processamento foi realizado através da maceração do pó em gral e pistilo e classificação granulométrica em peneira 500 meshes.

Nas micrografias do CIV experimental com adição de 5% e 12% de hidroxiapatita, foi observado que a inclusão dessas biocerâmicas não alterou a quantidade de fissuras/trincas em relação ao cimento sem hidroxiapatita. A presença de fissuras observadas na superfície do material pode ser um aspecto vantajoso para um biomaterial, facilitando a molhabilidade deste e sua interação com o meio biológico, aspecto também observado em outros estudos (GOENKAA, 2012).

A composição química do cimento experimental, evidenciada no espectro de EDS, revela grandes percentuais de Ca, Al, Si; elementos como C, O e F também são visualizados, sendo esta composição relacionada com um vidro de aluminossilicato; aspecto também evidenciado por outros autores (DENISOVA et al., 2004; OLIVEIRA, 2005; GOENKAA, 2012). Observou-se também com a adição de HA, um aumento significativo da concentração de Ca e P nos compósitos experimentais formados, confirmando a presença de HA na superfície das amostras.

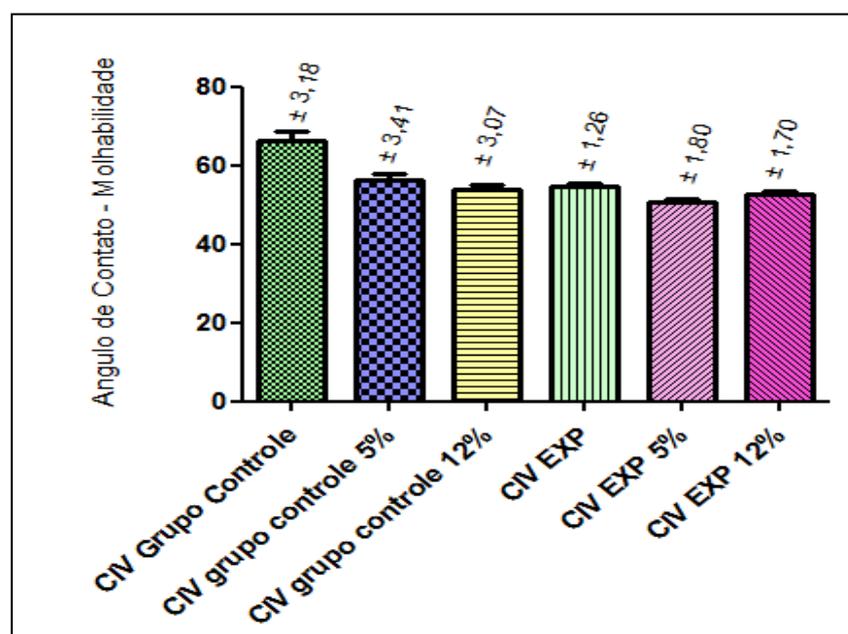
5.1.4 Molhabilidade por ângulo de contato

Essa análise avalia a característica de hidrofiliicidade/hidrofobicidade ao material. Para obtenção do valor médio do ângulo de contato das diferentes superfícies das amostras dos cimentos e poder fazer uma relação de comparação, os valores de mensuração do ângulo de contato foram repetidos 5 vezes, para assim obter a média e o desvio padrão. Os valores médios obtidos do ângulo de contato para os cimentos de ionômero de vidro analisados estão na Tabela 10 e Figura 31.

Tabela 10 - Valores médios do ângulo de contato dos cimentos analisados.

<i>Grupos</i>	<i>Ângulo de Contato</i>	<i>Desvio-padrão</i>
CIV grupo controle	66,28 ^o	± 3,18
CIV grupo controle 5%	56,27 ^o	± 3,41
CIV grupo controle 12%	57,81 ^o	± 3,07
CIV EXP	54,62 ^o	± 1,26
CIV EXP 5%	50,63 ^o	± 1,80
CIV EXP 12%	52,81 ^o	± 1,70

Figura 31 - Gráfico do ângulo de contato com a média obtida para os cimentos analisados.



A energia de superfície de um material, que está relacionada diretamente com sua molhabilidade, tem sido um parâmetro útil para prever a interação de um biomaterial e o meio biológico. A medida do ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida vai depender da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota espalhar-se sobre a superfície, e as forças coesivas do líquido que contraem a gota na forma de uma esfera com superfície de contato mínima (FOOK, 2005; LIMA, 2010).

Para ângulo com valor maior que 90° , o líquido tem tendência a não molhar a superfície e a fase dita é não molhante; entretanto, com um valor aproximado a zero grau ($\theta=0^\circ$) o líquido recobre toda a superfície formando um filme de fluido molhante; quando o valor do ângulo for menor ou igual a 90° , a molhabilidade é considerada parcial (ANUSAVICE, 2005).

A Figura 31 ilustra a molhabilidade das superfícies das amostras dos cimentos ionoméricos, com valor médio de ângulo de contato de $56,40^\circ$, caracterizando superfícies hidrofílicas. O cimento que apresentou menor ângulo de contato foi o CIV EXP 5% ($50,63^\circ$), evidenciando uma maior capacidade de molhamento.

Ao mensurar o ângulo de contato para os cimentos experimentais (CIV EXP, CIV EXP 5% e CIV EXP 12%) constatou-se que houve uma diminuição do ângulo θ , mostrando uma maior molhabilidade. Os resultados corroboram com as características topográficas destas amostras evidenciadas pelo MEV, evidenciando uma microestrutura apresentada com maior rugosidade superficial.

Os resultados obtidos apresentaram valores crescentes de molhabilidade, inclusive para as superfícies com hidroxiapatita. A molhabilidade é um pré-requisito essencial nos mecanismos de adesão em odontologia; para que uma adesão entre duas superfícies possa ocorrer, o adesivo deve molhar o substrato. Adesão envolve interações moleculares na interface entre os materiais, enquanto coesão representa atrações intermoleculares entre átomos e moléculas de um mesmo material. Para que ocorra uma efetiva união adesiva e/ou coesiva entre o **adesivo** (selantes, cerâmicas aplicadas em coroas metaloplásticas, compósitos e restaurações cerâmicas unidas à estrutura dentária), e o **aderente** (substratos: esmalte, dentina; compósito, amálgama, cerâmica, ionômero de vidro, etc.); três fatores são considerados essenciais: potencial de umedecimento ou espalhamento do adesivo, viscosidade do adesivo e rugosidade superficial do substrato (ANUSAVICE, 2005; REIS, LOGUÉRCIO, 2009; MARSHALL, 2010).

De acordo com a literatura, fosfatos de cálcio amorfos, em especial o fosfato tetracálcico e fosfato tricálcico são mais solúveis do que a HA, levando

a uma rápida desintegração ou reabsorção. Desta forma, quanto menor a relação Ca/P e cristalinidade, maior a molhabilidade (ASSIS et al. 2005).

Para utilização em restaurações dentais (principalmente subgingivais após realização de retalho), ou em cimentação de peças protéticas (pinos intraradiculares) ou ortodônticas, que devem ser duráveis por vários anos, é interessante o uso de uma biocerâmica pouco solúvel, constituída por hidroxiapatita pura, com maior razão Ca/P.

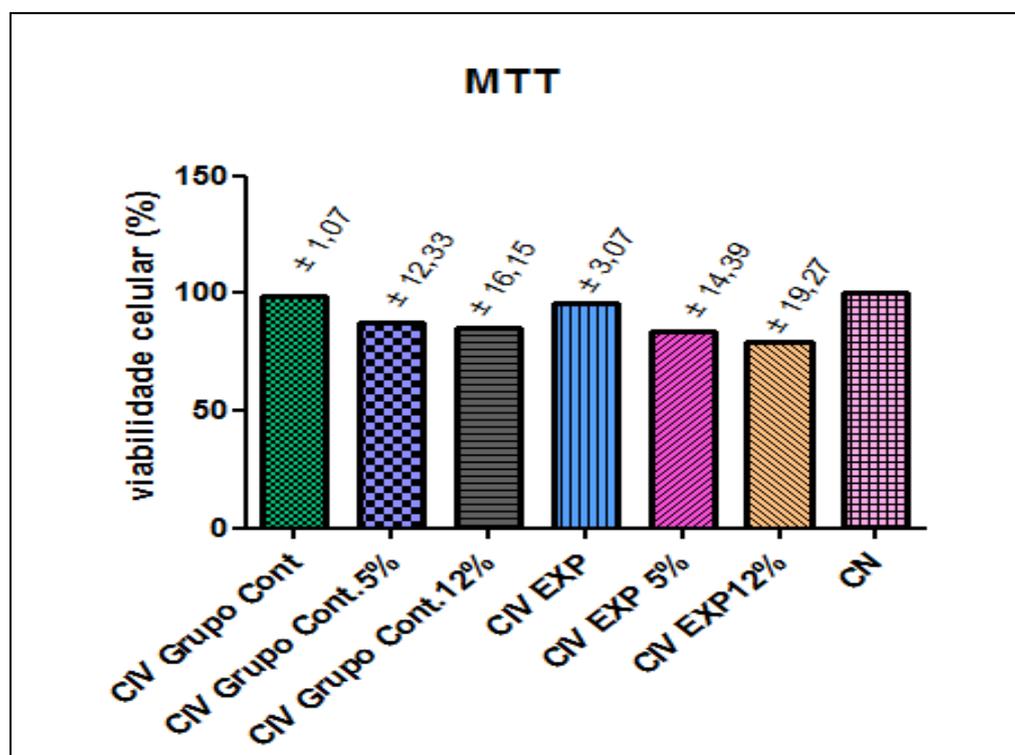
5.1.5 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos

A Figura 32 mostra o resultado da avaliação da viabilidade celular das amostras de cimentos de ionômeros de vidro testadas e calculados através do ensaio de MTT (MOSMANN, 1983). Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão de 5 animais e 3 amostras de cada composição dos cimentos por animal.

As células em meio de cultura (RPMI-16400) foram utilizadas como controle negativo, equivalendo a 100 % de viabilidade e estão representadas na última coluna (CN=controle negativo); como controle positivo foi utilizado o LPS (lipopolissacarídeo). O controle positivo e o negativo são utilizados para verificar a eficácia do ensaio de citotoxicidade de acordo com Daguano, Sangos e Rogero (2007).

Como observado na Figura 32, todos os cimentos analisados apresentaram viabilidade celular acima de 80%, considerados não citotóxicos, estando estes resultados similares aos encontrados nos estudos de Nicholson (2003) e Schmalz (2009), que apontam os cimentos de ionômero de vidro como materiais biocompatíveis. A incorporação de hidroxiapatita aos cimentos de ionômeros de vidro não alterou a resposta celular em nenhuma das amostras neste ensaio, corroborando com os resultados de Moshaverinia (2008). Para Bispo (2009), o valor mínimo requerido para o teste de biocompatibilidade é de 50%.

Figura 32 - Viabilidade celular dos macrófagos por meio do ensaio de MTT na presença de amostras de cimentos de ionômeros de vidro.



Os testes de Citotoxicidade avaliam o comportamento do material através da mensuração do número ou crescimento de células após a exposição a um material. Se o material não for citotóxico, as células irão permanecer aderidas às cavidades de avaliação e irão proliferar com o passar do tempo; caso o material seja citotóxico as células param de crescer, mostram característica citopática ou se destacam da cavidade (CRAIG, POWER, 2004).

A citotoxicidade destes materiais é uma propriedade que é ponto de discussão na literatura, pois não há unanimidade de opiniões. Alguns estudos *in vitro* asseguram que tanto os cimentos convencionais quanto os modificados por resina são citotóxicos em cultura celular. Os autores enumeram alguns fatores que podem contribuir para a citotoxicidade destes materiais: alteração do pH, aumento da temperatura durante o processo de cura dos cimentos e a liberação de componentes iônicos como os íons alumínio, sódio, flúor, cálcio, zinco e estrôncio (MJOR, 2002; COSTA, 2003; JORGE, 2004; LESSA, 2008).

Outros estudos *in vitro* tem demonstrado que, os efeitos citotóxicos dos cimentos de ionômero modificados por resina são mais evidentes quando comparados com os CIVs convencionais, e isso é atribuído em grande parte à incorporação do monômero HEMA aos cimentos resinosos. Devido ao baixo peso molecular do HEMA e sua característica hidrofílica, tem sido descrito que, quando o grau de polimerização ideal do material não for alcançado, uma quantidade residual deste monômero pode facilmente difundir-se através dos túbulos dentinários e alcançar as células pulpares. Resíduos de monômeros de metacrilato podem ser incorporados na bicamada lipídica da membrana celular dos odontoblastos (células presentes na polpa dentária) levando a solubilização desta estrutura e conseqüente lesão celular irreversível. Desta forma, os cimentos de ionômero modificados por resina não devem ser colocados diretos em contato com o tecido pulpar, entretanto, estudos evidenciam a compatibilidade biológica destes cimentos quando aplicados em contato com gengiva e mucosa oral (ARANHA, 2006; LESSA, 2008; SCHWAP, 2009; LUFTI, 2010; MANEENUT, 2010).

A biocompatibilidade destes materiais é atribuída a algumas razões, como capacidade de adesão à estrutura dental, alto peso molecular do ácido poliacrílico presente na sua composição, reação de cura minimamente exotérmica e rápida neutralização do pH. Estes materiais são inicialmente muito ácidos ($1.6 \leq \text{pH} \leq 3.7$), entretanto, após completa polimerização ocorre um aumento de pH ($5.4 \leq \text{pH} \leq 7.3$). A difusão dos políácidos existentes em sua formulação pelos tecidos dentinários é restrita, devido ao fato de serem macromoléculas de alto peso molecular e com grande propensão a unirem-se com o cálcio do dente; estas razões permitem a utilização deste cimento como material forrador em zonas próximas à polpa. Assim como a polpa dental, os tecidos moles da cavidade oral demonstram altos índices de tolerância ao cimento ionômero de vidro, pois quando utilizados em restaurações sub-gengivais não agem como agentes irritantes a estes tecidos (COSTA, 2000; DAGUANO, 2007; SCHMALZ, 2009).

5.2 ENSAIOS MECÂNICOS

5.2.1 Microdureza Vickers (VH)

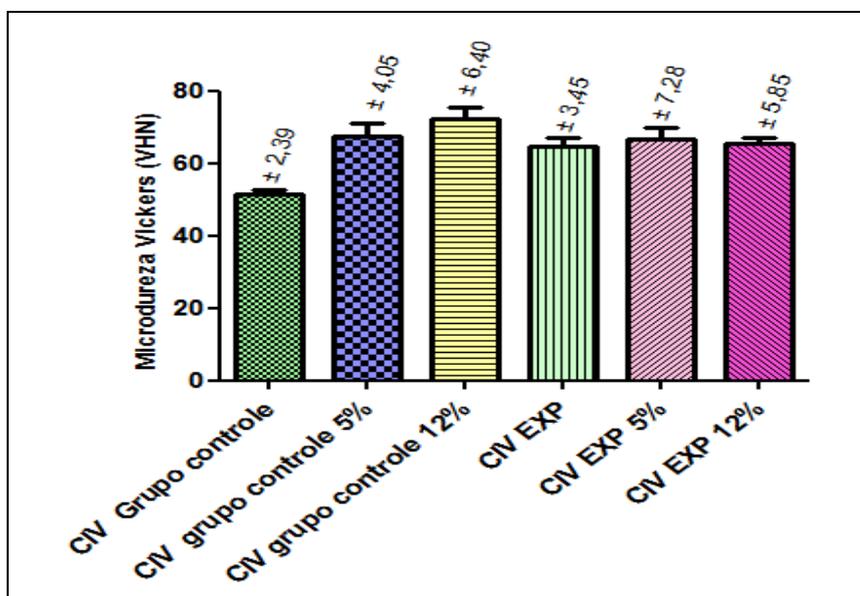
O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um material restaurador biocompatível, com características físico-mecânicas adequadas para os procedimentos operatórios de substituição dos tecidos dentários. Dentre os tecidos dentários, a dentina possui 70% de conteúdo mineral, 20% de substâncias orgânicas e 10% de água. O esmalte é composto quase que exclusivamente de conteúdo mineral (95%), principalmente apatita carbonatada. Os componentes remanescentes são 4% de matéria orgânica e 1% de água. Uma das principais funções dessa camada mineralizada, cujo valor de dureza Vickers varia de 300-400 HV, é a proteção de estruturas adjacentes contra danos (RAUM, 2007; EL SAFTY, 2012).

Na Tabela 11 e na Figura 33 observam-se as médias dos valores obtidos para os ensaios mecânicos de microdureza Vickers (VH) para os CIVs grupo controle e experimental, sem e com adição de hidroxiapatita. Esses valores representam a média de 05 indentações para cada amostra de material analisado, com um total de 06 amostras por grupo, totalizando assim 180 medidas.

Tabela 11 - Valores médios da microdureza Vickers (VH) dos cimentos analisados.

<i>Grupos</i>	<i>Microdureza Vickers (VH)</i>	<i>Desvio-padrão</i>
CIV grupo controle	52,6	± 2,39
CIV grupo controle 5%	67,5	± 4,05
CIV grupo controle 12%	72,1	± 6,40
CIV EXP	64,6	± 3,45
CIV EXP 5%	66,7	± 7,28
CIV EXP 12%	65,4	± 5,85

Figura 33 - Valores obtidos da microdureza Vickers (VH) e desvios-padrão para os cimentos analisados.



Neste estudo, os materiais analisados exibiram o valor mínimo de microdureza de 52,6 (CIV grupo controle) e o valor mais alto da microdureza foi atribuído ao CIV grupo controle 12% (72,1). Estes valores estão condizentes aos obtidos nos estudos realizados por Navarro, Pascotto (1998), Anusavice (2005) e Freire (2013), onde se observou que em ensaios de microdureza com compósitos odontológicos, o valor médio da microdureza Vickers para um cimento de ionômero convencional foi de 55. Para as resinas compostas o valor atribuído à microdureza mostra-se superior (77); e o fato dos ionômeros possuírem baixa dureza superficial em relação às resinas compostas pode estar relacionado ao fato dos CIVs não possuírem na sua composição um agente de união que liga as partículas inorgânicas à matriz resinosa, como acontece com as resinas compostas (LUCAS, et al. 2003).

Os CIVs analisados neste estudo evidenciaram um aumento da dureza superficial com a incorporação de HA: para o cimento grupo controle o valor da dureza aumentou de 52,6 para 67,5 (CIV grupo controle 5%) e 72,1 (CIV grupo controle 12%).

Para o cimento experimental os valores atribuídos à microdureza também aumentaram de 64,6 (CIV EXP) para 66,7 (CIV EXP 5%); fato também evidenciado nos estudos de Yap *et al.* (2002) e Lucas *et al.* (2003). Esses autores citam em suas pesquisas que foi evidente o aumento da dureza dos cimentos com adição de hidroxiapatita ao pó destes materiais, ocorrendo também um ganho na resistência flexural desses compósitos.

O efeito da inclusão de hidroxiapatita na dureza superficial dos CIVs grupos controles foi significativa, aumentando a dureza desses compósitos; entretanto, nos CIVs EXP esse efeito não foi significativo. Pode-se perceber na análise da cristalinidade e dureza superficial que, o controle dessas características dos materiais foi determinado pela hidroxiapatita, aumentando a resistência superficial das amostras à medida que foi sendo adicionada em diferentes proporções.

A microdureza e o módulo de elasticidade dos materiais dentários são propriedades importantes a serem avaliadas porque determinam a resistência do material restaurador às forças oclusais. A dureza da superfície do material é a resistência localizada do material à indentação. Uma força/carga aplicada na superfície do material resulta em uma deformação elástica ou plástica de sua superfície. Nos materiais compósitos, essa deformação ocorre na matriz polimérica, de maneira que, mudanças na microdureza da superfície são atribuídas às mudanças ocorridas na matriz (KANCHANAVASITA; ANSTICE; PEARSON, 1998; NOORT, 2010).

Apesar dos valores encontrados de microdureza para as amostras dos cimentos analisados estejam de acordo com os valores encontrados na literatura, não deve ser feita uma correlação entre a microdureza e a rigidez ou resistência mecânica do material como um todo, e sim, uma influência na resistência ao desgaste e à deterioração superficial que a restauração pode apresentar (DARVELL, 2012).

5.2.2 Resistência à fratura por flexão de três pontos

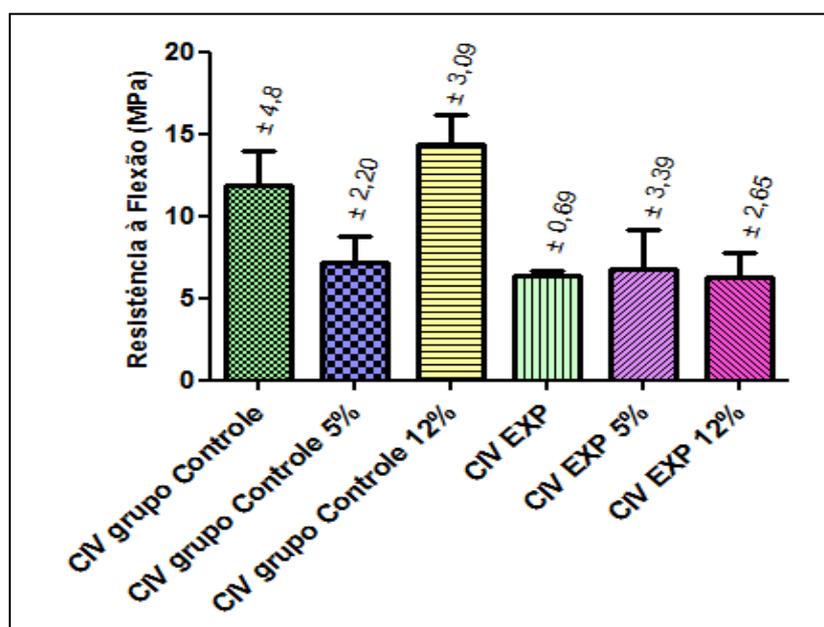
Durante este ensaio mecânico observa-se a formação de tensões de tração, compressão e cisalhamento; semelhante às que determinam a ruptura de restaurações (ANUSAVICE, 2005; REIS, LOGUÉRGIO, 2009; NOORT, 2010).

A média dos valores obtidos para os ensaios mecânicos de resistência à fratura por flexão dos cimentos analisados está na Tabela 12 e Figura 34.

Tabela 12 - Valores médios da resistência à fratura por flexão dos cimentos analisados.

<i>Grupos</i>	<i>Resistência à Flexão (MPa)</i>	<i>Desvio-padrão</i>
CIV grupo controle	11,99	4,80
CIV grupo controle 5%	7,80	2,20
CIV grupo controle 12%	12,76	3,09
CIV EXP	6,36	0,69
CIV EXP 5%	8,90	3,39
CIV EXP 12%	7,80	2,65

Figura 34 - Valores da média e desvios-padrão da resistência à fratura por flexão para os cimentos analisados.



Na literatura encontra-se que a resistência à flexão de diferentes CIVs convencionais variam entre 10 a 30 MPa., de forma que, os valores encontrados para os CIVs analisados neste estudo estão coerentes com outros trabalhos (XIE et al., 2000; ANUSAVICE, 2005; AGUIAR et al., 2001; TEIXEIRA, 2008).

Geralmente as cargas agem como um reforço na matriz polimérica e aumentam o módulo da matriz. Como pode ser visualizada na Tabela 12, os maiores valores encontrados de resistência flexural foram nos CIVs grupo controle 5% e 12% de hidroxiapatita (11,99 e 12,76 MPa). Entretanto, o acréscimo de hidroxiapatita para os CIVs EXP elevou a resistência flexural desses materiais, de forma que a resistência do CIV EXP 5% ficou bem próxima daquela evidenciada no CIV grupo controle 5%. Desta forma pode-se concluir que, a hidroxiapatita obtida em forma de pó através do método de precipitação por via úmida, elevou a resistência à flexão dos CIVs experimentais em quase 70%, com relação ao melhor valor do grupo controle.

1.1.3 Resistência à compressão

Quando uma carga é aplicada ao dente, essa carga é transferida ao longo do material restaurador, gerando tensões e deformações. Se essas tensões e deformações excederem o valor máximo que o material pode suportar, irá promover a fratura do material. A *American Dental Association* (ADA) estabelece que os cimentos restauradores devam apresentar um valor mínimo de resistência à compressão de 60 MPa; e estes valores não diferem entre os cimentos convencionais e os modificados por resina. Os tecidos dentários mineralizados (esmalte e dentina) exibem diferentes valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade: o esmalte possui 384 MPa de resistência à compressão, e módulo de elasticidade que varia de 74-130 GPa; a dentina possui 297 MPa de resistência à compressão, e módulo de elasticidade de 18 GPa. O módulo de elasticidade do esmalte é cerca de quatro vezes superior ao da dentina, desta forma a dentina é capaz de suportar uma deformação plástica significativa sob cargas compressivas antes de ser

fraturada. O esmalte é um tecido mais rígido e frável que a dentina, que de modo contrário é mais flexível e tenaz (GIANNINI, 2004; ANUSAVICE, 2005; AGUIAR et al., 2001).

Os gráficos com as curvas tensão-deformação dos CIVs analisados estão nas Figuras 35 a 37; e na Tabela 13 estão as médias dos valores obtidos nos ensaios mecânicos de resistência à compressão.

Tabela 13 - Média dos valores obtidos para os testes de resistência à compressão.

	Deformação ϵ(%)	Tensão τ (MPa)	Módulo E (MPa)
CIV grupo controle	1,29	77,55	42,3
CIV grupo controle 5%	0,66	26,01	48,2
CIV grupo controle 12%	0,94	56,8	41,7
CIV EXP	0,92	63,3	58,3
CIV EXP 5%	2,70	65,06	29,43
CIV EXP 12%	0,63	18,12	45,7

Figura 35 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental.

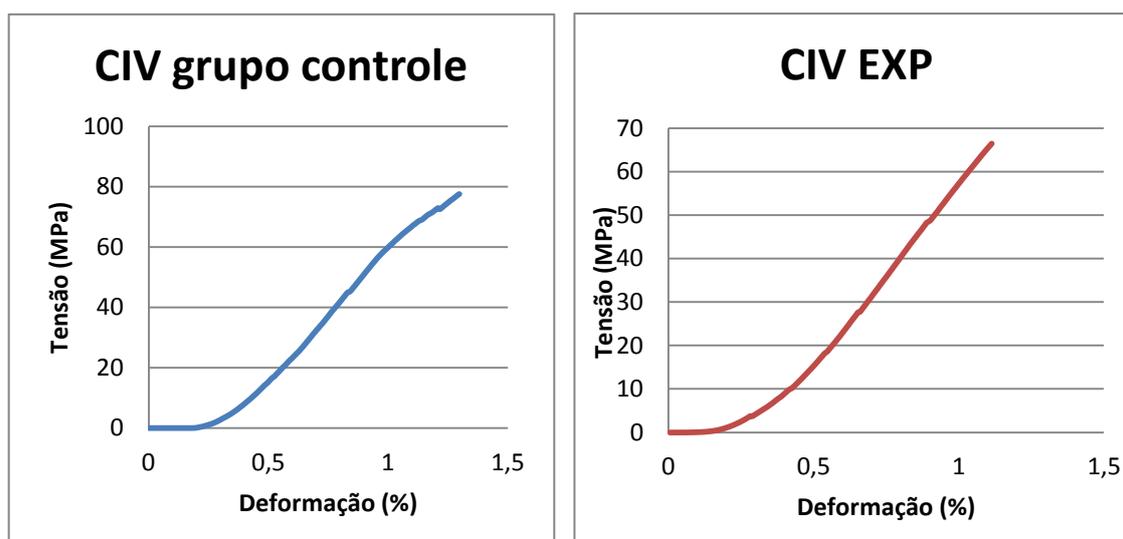


Figura 36 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental 5%.

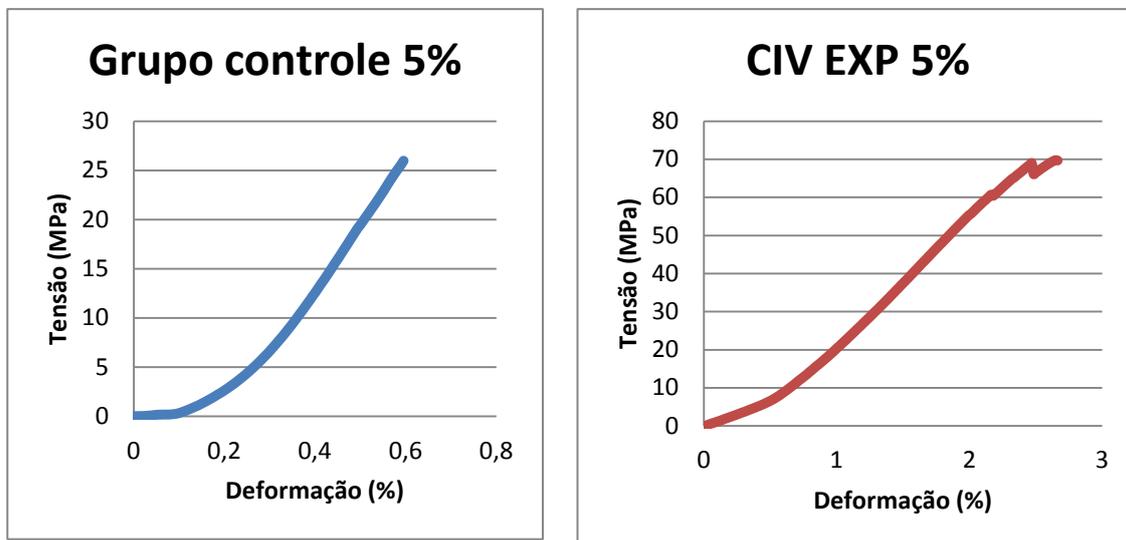
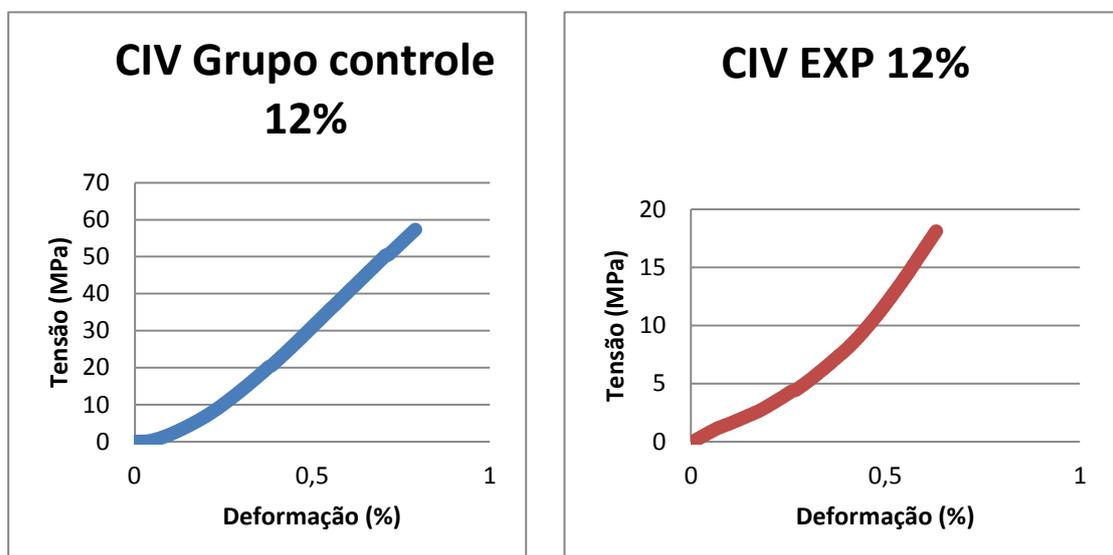


Figura 37 - Gráfico com as curvas tensão-deformação para o ensaio de resistência à compressão dos CIVs grupo controle e experimental 12%.



Para um melhor entendimento dos gráficos com as curvas tensão-deformação, a região onde a curva tensão-deformação é linear é denominada de região elástica linear, e representa a região onde ocorre a deformação elástica. Nessa região, a remoção da tensão sobre o material resulta no retorno do material à sua forma original. Onde a curva inicia o desvio do seu trajeto linear, o material terá excedido o seu limite elástico e começará a deformar de modo permanente; a remoção da tensão sobre o material não resulta no retorno do material à sua forma original, obtendo-se desta forma uma deformação plástica. Quando um material é tensionado, em geral a tensão inicialmente é proporcional à deformação, e assim sua razão é constante. O módulo de elasticidade (módulo de Young) é definido como uma constante que relaciona a tensão e a deformação na região elástica linear e é a medida de rigidez do material (NOORT, 2010; ANUSAVICE, 2005; CALLISTER, 2012).

Nas Figuras 35 a 37 observam-se as curvas tensão-deformação dos CIVs analisados sem e com adição de hidroxiapatita. Foi confirmado experimentalmente neste estudo que os CIVs apresentaram comportamento elástico até o ponto de ruptura, sendo caracterizados como materiais frágeis, que se rompem assim que o limite elástico é ultrapassado.

Foi evidenciado que o CIV EXP 5% sofreu a maior deformação (2,70) dentre os compósitos estudados, sendo este comportamento relacionado com a sua microestrutura, ou seja, esse material foi o que obteve a menor cristalinidade, verificada através da análise por DRX. Relacionando com a prática clínica odontológica, a seleção de um material restaurador que suporte forças compressivas decorrentes da mastigação, recai sobre aquele material que apresenta uma maior flexibilidade e maior deformação antes da fratura.

O CIV EXP obteve o maior valor de resistência à compressão dentre todos os CIVs analisados; seu módulo de elasticidade foi cerca de 20% superior ao CIVs grupo controle. O aumento da resistência mecânica pelo princípio da inclusão de reforço particulado em compósitos se baseia na justificativa de que a carga incidida sobre uma matriz dúctil será transmitida e absorvida pelo reforço. Entretanto para essa transmissão de carga seja eficiente, é essencial que a interface reforço/matriz tenha qualidade e eficiência

na adesão. Caso contrário, o reforço particulado passa a ter comportamento semelhante a porosidades (EL-MAHDY et al., 2005; CALLISTER, 2012).

A redução do módulo de elasticidade evidenciada no CIV EXP 5% pode ser justificada por falhas decorrentes do processamento do material nesse grupo. Uma mistura inadequada entre as partículas de HA e os vidros de aluminossilicato, assim também como entre as partículas e o polímero podem ter concorrido para uma distribuição heterogênea das partículas de carga na matriz, levando a uma redução na resistência deste material pelo menor empacotamento, menor densidade e acúmulo de defeitos estruturais nos corpos-de-prova. Segundo Anusavice (2005), a causa da redução na resistência de um material é a presença de pequenos defeitos microscópicos ou microestruturais na superfície ou na estrutura interna deste material. Os fatores de concentrações de tensões podem ser defeitos superficiais, tais como porosidade, rugosidade e os provenientes de desgastes; ou defeitos internos tais como vazios ou inclusões.

A qualidade da interface é determinante nas propriedades mecânicas dos compósitos; quanto maior é a adesão entre o reforço e a matriz, maior resistência do material. No caso do reforço estar fracamente aderido, o mesmo pode funcionar como um poro, e apenas uma pequena parcela da carga será transferida, não gerando aumento na resistência. O aumento da resistência mecânica dos compósitos ocorre pela transferência da carga aplicada na matriz ao reforço, e isso irá ocorrer se houver um íntimo contato e adesão na interface dos mesmos. A quantidade de reforço adicionado, a habilidade de dispersão do mesmo na matriz e a qualidade da adesão do reforço ao polímero são fatores que afetam as propriedades do compósito estrutural (CALLISTER, 2012).

Com relação à incorporação de hidroxiapatita nos CIVs e sua resistência à compressão, foi verificado que nos CIVs grupo controle não houve alteração significativa. Entretanto, no CIV EXP 5% houve uma redução do módulo de elasticidade destes materiais com a inclusão de 5% de HA, estando esse comportamento coerente com a baixa cristalinidade apresentada por estes materiais.

Através de trabalhos encontrados na literatura sabe-se que a hidroxiapatita é solúvel em soluções ácidas; como resultado os íons cálcio podem ser extraídos da superfície da hidroxiapatita depois da mistura do pó com o líquido de poliácidos. Estudos evidenciam que há uma reação ácido-base mais intensa na presença dessas biocerâmicas, levando ao desenvolvimento de cimentos com maior resistência mecânica em comparação aos grupos-controle. O mecanismo de reação entre HA e os CIVs pode ser similar ao mecanismo de adesão dos CIVs ao esmalte e à dentina, onde a interação da apatita da estrutura dentária com o ácido poliacrílico produzem íons poliacrilatos que formam fortes ligações com íons cálcio (YAP et al, 2002; LUCAS et al, 2003).

Com incorporação de HA aos pós dos CIVs, depois do H^+ reagir com as partículas cerâmicas, haveria mais Ca^{2+} para a formação do cimento, de polissais e de ligações cruzadas, aos quais reforçam a matriz do cimento de ionômero. A possibilidade de formação de ligações com o hidrogênio pode ser maior devido à presença adicional de hidroxila e fosfato na matriz; e atendendo a disponibilidade dos íons cálcio em se ligar com os grupos COO^- do poliácido, as interações serão mais fortes entre os componentes orgânicos e inorgânicos formados nas reações de cura destes materiais, resultando em cimentos com maior resistência mecânica (MOSHAVERINIA et al. 2008).

Aoki (1991) reportou em seus estudos que a reação química do ácido poliacrílico com a HA sintetizada resultou na precipitação do poliacrilato de cálcio insolúvel, que é o mesmo composto presente na reação inicial de cura dos CIVs; é devido a essa precipitação que os cimentos passam da fase líquida para a fase sólida.

Um material restaurador que possua como partículas de reforço cristais de Hidroxiapatita parece, em princípio, o material mais adequado para substituição dos tecidos dentários, por causa da sua similaridade com a apatita natural do esmalte e dentina. O uso de HA em um material restaurador oferece vantagens promissoras como: radiopacidade intrínseca, melhor polimento e desgaste visto que a hidroxiapatita tem dureza similar com a estrutura dental, além de possuir menor custo em comparação com outras cargas comumente

utilizadas nos compósitos (ex: bário, quartzo, zircônia, sílica ou alumina). Por causa de sua biocompatibilidade, o uso de hidroxiapatita adicionado aos cimentos ósseos e materiais restauradores dentais constitui uma área fundamental da pesquisa dos biomateriais (NICHOLSON, 2003).

De uma maneira geral, pode-se concluir com esse estudo que a inclusão de diferentes percentuais de HA nos CIVs experimentais e grupo controle alterou positivamente as propriedades físicas e mecânicas destes compósitos. Quanto às características mecânicas, houve um aumento da microdureza superficial, resistência à flexão e compressão com a inclusão desta biocerâmica.

6 CONCLUSÕES



6 CONCLUSÕES

Considerando a formulação do cimento de ionômero de vidro desenvolvido e a do grupo controle, observou-se que:

- Nos **difratogramas de raios X** foi evidenciado que o cimento experimental obtido apresentou aumento na cristalinidade em relação ao grupo controle;
- Nos espectros de **FTIR** foi observado que o acréscimo de hidroxiapatita no cimento experimental obtido não alterou de forma significativa o perfil químico característico destes materiais;
- O **estudo microestrutural** evidenciou uma morfologia distinta entre o grupo controle e o experimental, destacando que no cimento experimental o material não ficou monofásico;
- Na mensuração da **molhabilidade através do ângulo de contato**, todos os cimentos analisados apresentaram caráter predominantemente hidrofílico;
- Na avaliação da **viabilidade celular**, todos os cimentos analisados foram considerados não citotóxicos, não havendo alterações com a inclusão de hidroxiapatita;
- Nos ensaios mecânicos, o cimento experimental apresentou maior **microdureza** superficial em relação ao grupo controle. A inclusão de hidroxiapatita promoveu um aumento da dureza neste grupo;
- A **resistência flexural** do cimento experimental aumentou com o acréscimo de hidroxiapatita;

- Nos ensaios de **resistência à compressão**, o cimento experimental exibiu o maior módulo de elasticidade dentre os materiais analisados; consistindo numa alternativa de um biomaterial restaurador com propriedades adequadas para a clínica odontológica.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AGUIAR, D. A. et al. Avaliação das propriedades mecânicas de quatro cimentos de ionômero de vidro convencionais utilizados na cimentação de bandas ortodônticas. "Vidros" Cadernos Temáticos. **Química Nova: Edição Especial**, p.9-20, 2001.

AMERICAN NATIONAL STANDARD. Chicago: American Dental Association, 1994. Specification, 66.

ANUSAVICE, K. J. **Philip's Materiais Dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005. 764 p.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Press System Center, 1991. 230 p.

APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o método biomimético: estudo da influência de ions K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na formação de hidroxiapatita**. 2006. Dissertação (Mestrado de Química)- Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Araraquara, 2006.

ARANHA, M. F. A. et al. Effect of curing regime on the cytotoxicity of resin-modified glass-ionomer lining cements applied to na odontoblast-cell line. **Dental Materials**, v. 22, p.864-869, 2006.

ARCÍS, R. W. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. **Dental Materials**, v. 18, p.47-59, 2002.

ASSIS, C. M. Comparison of Crystallinity between Natural Hydroxyapatite and Synthetic cp-Ti /HA Coatings. **Materials Research**, vol. 8, nº 2, p. 207-211, 2005.

AZA, P. N. Bioactive glasses and glass-ceramics. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidro**, v. 46, n. 2, p.45-55, 2007.

BARATIERI, L. N. et al. **Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades**. São Paulo: Santos, 2002. 739 p.

BARBOSA, W. P. F. **Estudo Comparativo das propriedades de cimentos de ionômero de vidro comerciais – uma contribuição científica**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2008.

BERTOLINI, M. J. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Quím. Nova**, v. 28, n. 5, p.813-816, 2005.

BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A.; GIMENES, R.. Uso das técnicas de Infravermelho e de ressonância magnética nuclear na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1231-1234, 2009.

BILLOTTE, W. G. "**Ceramic Biomaterials**". The Biomedical Engineering Handbook. 2. ed. Boca Raton: Crc Press LLC, 2006.

BISPO, V. M. Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA. 2009. 206f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

BROOK, I. M.; HATTON, P. V. Glass-ionomers: bioactive implant materials. **Biomaterials**, v. 19, p.565-571, 1998.

BUSATO, A. L. S. **Dentística: filosofia, conceitos e prática clínica**. São Paulo: Artes Médicas, 2005. 377 p.

BUZALAF, M. A. R. **Fluoretos e Saúde Bucal**. São Paulo: Santos, 2008. 316 p.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2.ed. Rio de Janeiro: Artliber, 2006.

CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. **Materiais Dentários Restauradores**. 11 ed. São Paulo: Santos, 2004, p. 552-571.

COIMBRA, L. R. et al. Citotoxicidade de cimentos de ionômero de vidro restauradores sobre células de linhagem odontoblástica. **Revista Odonto Ciência**, Z, v. 21, n. 54, p.338-345, 2006.

CONCEIÇÃO, E. N. et al. **Dentística, Saúde e Estética**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2007. 583 p.

CORRÊA, L. G. P.; OGASAWARA, T. Estudos Comparativos de alguns Cimentos Ionoméricos Convencionais. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 297-305, 2006.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29-38, 2009.

COSTA, C. A. S. et al. Short-term evaluation of the pulpo-dentin complex response to a resin-modified glass-ionomer cement and a bonding agent applied in deep cavities. **Dent Mat**, v. 19, n. 8, p.739-746, 2003.

COSTA, C. A. S.;HEBLING, J.; GODOY, F. G.; HANKS, C. T. In vitro cytotoxicity of five glass-ionomer cements. **Biomaterials**. v. 24, p 3853-3858, 2003.

COSTA, C. A. S.; HEBLING, C. T.; HANKS, C. T. Current status of pulp capping with dentin adhesive systems: a review. **Dental Materials**, v. 16, p.188-197, 2000.

COSTA, S. B. **Resistência adesiva do cimento de ionômero de vidro a restaurações em resina composta – revisão da literatura**. 2010. 50 f. Monografia (Graduação) - Curso de Odontologia, UFPB/CCS, João Pessoa, 2010.

COTRAN, R. S.; KUMAR, V.; ROBBINS, L. S. **Robbins: patologia estrutural e funcional**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996. 1277p.

CULBERTSON, B. M. Glass-ionomer dental restoratives.**Prog Polym Sci**, v. 26, p.577-604, 2001.

DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, C.; ROGERO, S. O. Avaliação da citotoxicidade de biocerâmicas desenvolvidas para uso em sistemas de implantes.**Revista Matéria**, v. 12, n. 13, p.1-6, 2007.

DARVELL, B. W. **Ciência dos Materiais para Odontologia Restauradora**. 9. ed. São Paulo: Santos, 2012. 664 p.

DE BARRA, E.; HILL, R. G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part III: influence of fluorite content. **Biomaterials**, v. 21, p.563-569, 2000.

DELFINO, C. S. et al. Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita - HAp e fosfato tricálcico - β -TCP). **Cerâmica**, v. 56, p.381-388, 2010.

DENISOVA, L. A. et al. The use of acoustic microscopy to study the mechanical properties of glass ionomer cement. **Dental Materials**, v. 20, p.358-363, 2004.

DOROZHKIN, S. V. Amorphous calcium (ortho)phosphates. **Acta Biomater**, v. 6, n. 12, p.4457-4475, 2010.

ELLIOTT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. London: Elsevier Science, 1994. 389 p.

EGEA, S.J.J.; RUBIO-MANZANARES, A.J. Los macrófagos peritoneales de rata como modelo celular in vitro para el estudio de la biocompatibilidad de los materiales odontológicos. **Operatoria Dental y Endodoncia**. 1998; 2: 1-6

ESTRELA, C. **Metodologia Científica**. 2. ed. São Paulo: Artes Medicas, 2005. 808 p.

EL-SAFETY, S.; AKHTAR, R.; SILIKAS, N.; WATTS, D.C. Nanomechanical properties of dental resin-composites. **Dental Materials**, v. 28, p. 1292–1300, 2012.

FEJERSKOV, O.; KIDD, E. **Cárie dentária – A doença e seu tratamento clínico**. 2. ed. São Paulo: Santos, 2005. 352 p.

FILHO, H. N. et al. Engenharia tecidual dos biomateriais. **Biomaterials And Esthetics**, v. 1, n. 1, p.54-62, 2006.

FILHO, W. G.; SILVA, V. A. **Lesões Não Cariosas – “O Novo Desafio da Odontologia”**. São Paulo: Santos, 2008. 280 p.

FOOK, A. C. B. M. et al. Materiais odontológicos: Cimentos de ionômero de vidro. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 1, p.40-45, 2008.

FOOK, A. C. B. M. **Desenvolvimento de biocerâmicas porosas para regeneração óssea**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2008.

FOOK, M. V. **Desenvolvimento da técnica de deposição de hidroxiapatita na superfície de polietileno de ultra-peso molecular para aplicação como biomaterial**. 2005. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Físico-química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

FREIRE, W. P. et al. **Avaliação da microdureza dos materiais restauradores estéticos**. **Revista COOPEX- FIP**, 4ªed., v.04, 2013. Disponível no endereço eletrônico: www.fiponline.com.br

FREITAS, M. C. C. A. **Avaliação de Cimentos de ionômero de vidro modificados por resina frente à incorporação de nanopartículas de vitrocerâmica bioativa**. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de

Dentística, Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

GIANNINI, M.; SOARES, C. J.; CARVALHO, R. M. Ultimate tensile strength of tooth structures. **Dental Materials**, v. 20, p. 322–329, 2004.

GOENKA, S.; BALU, R.; KUMAR, T. S. S. Effects of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite incorporation in glass ionomer cements. **J Mec Bio Mat**, v. 7, p.69-76, 2012.

GRIFFIN, S. G.; HILL, R. G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part I: influence of aluminium to silicon ratio. **Biomaterials**, v. 20, p.1579-1586, 1999.

GRIFFIN, S. G.; HILL, R. G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part IV: influence of fluorine content. **Biomaterials**, v. 21, p.693-698, 2000.

GU, Y. W. et al. Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). **Biomaterials**, v. 26, p.713-720, 2005.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como Biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Quím. Nova**, v. 33, n. 6, p.1352-1358, 2010.

HATTON, P. V.; HURRELL-GILLINGHAM, K.; BROOK, I. M. Biocompatibility of glass-ionomer bone cements. **Journal Of Dentistry**, v. 34, p.598-601, 2006.

HAYACIBARA, M. F. Effects of Fluoride and Aluminum from Ionomeric Materials on *S. mutans* Biofilm. **J Dent Res**, v. 82, n. 4, p.267-271, 2003.

HEBLING, J. Antibacterial activity of glass-ionomers cements. **Practical Procedures & Aesthetic Dentistry**, v. 18, n. 9, p.543-545, 2006.

IMBROINISE, E. F. **Avaliação de Sistemas de Acabamento e Polimento utilizados em Restaurações de Ionômeros de Vidro**. 2007. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Odontologia, Universidade Veiga De Almeida, Rio de Janeiro, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO Standard 4049: Dentistry Polymer-based filling, restorative and luting materials. Geneva, 2000.

JORGE, J. H.; GIAMPAOLO, E. T.; PAVARINA, A. C. Citotoxicidade dos Materiais Dentários. - Revisão de Literatura. **Revista de Odontologia da Unesp**, v. 33, n. 2, p.65-68, 2004.

KANCHANAVASITA, W.; ANSTICE, H. M.; PEARSON, G. J.. Long-term surface micro-hardness of resin-modified glass ionomers. **Journal Of Dentistry**, X, v. 26, p.707-712, 1998.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de Uma Área Interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23., n. 4, 2000.

KIM, I.; KIM, H. J.; KIM, H. M. Array of amorphous calcium phosphate particles improves cellular activity on a hydrophobic surface. **J Biomed Mater Res B (appl Biomater)**, v. 93, p.113-121, 2010.

KOVARIK, R. E.; HAUBENREICH, J. E.; GORE, D. Glass Ionomer Cements: A Review of Composition, Chemistry and Biocompatibility as a Dental and Medical Implant Material. **Journal Of Long-term Effects Of Medical Implants**, v. 15, p.655-671, 2005.

LEEuw, N. H. Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite. **Journal Of Owner Societies**, v. 4, p.3865-3871, 2002.

LESSA, F. C. R. et al. Efeito citotóxico de um novo cimento de Ionômero de vidro modificado por resina aplicado sobre células odontoblastóides. **Robrac**, v. 17, n. 43, p.46-54, 2008.

LIMA, L. H. M. A. Estudo da Influência do Plasma de Ar e H₂ nas propriedades de Materiais Cerâmicos para Aplicação Odontológica. 2011. 163p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

LIMA, A. P. A. F.; VASCONCELOS, F. M. N.; BEATRICE, L. C. S.. Biocompatibilidade dos materiais restauradores estéticos em pacientes infantis e adolescentes. **International Journal Of Dentistry**, v. 2, n. 2, p.279-285, 2003.

LOHBAUER, U. et al. Toughening of dental glass ionomer cements with reactive glass fibers. **Biomaterials**, v. 25, n. 22, p.5217-5225, 2004.

LUCAS, M. E.; ARITA, K.; NISHINO, M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. **Biomaterials**, v. 24, p.3787-3794, 2003.

LUTFI, A. N. et al. Proliferative activity of cells from remaining dental pulp in response to treatment with dental materials. **Australian Dental Journal**, v. 55, p.76-85, 2010.

MANEENUT, C.; SAKOOLNAMARKA, R.; TYAS, M. The repair potential of resin-modified glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 26, p.659-665, 2010.

MÁRQUEZ, A. A. Los materiales y su biocompatibilidad: hidroxiapatita. **Materiales Avanzados**, v. 4, p.43-48, 2005.

MARSHALL, S. J. et al. A review of adhesion science. **Dental Materials**, v. 26, p. 11-16, 2010.

MASIOLI, A. M. et al. **Odontologia Restauradora de A a Z**. Florianópolis: Editora Ponto, 2013. 396p.

MEIGA, T. O. **Avaliação de metodologias para imobilização covalente de fibronectina em arcabouços de poli(3-hidroxiacetato)**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MJOR, I. A. **Pulp-dentin biology in restorative dentistry**. Chicago: Quintessence Pub, 2002. 152 p.

MOSHAVERINIA, A. et al. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nonbioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). **Acta Biomaterialia**, v. 4, p.432-440, 2008.

MOSMANN, T. Rapid colomimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **J. Immunol. Methods**. v.65, p.65-63.1983.

MOUNT, G. J. Clinical performance of glass-ionomers. **Biomaterials**, v. 19, p.573-579, 1998.

NAVARRO, M. F. L.; PASCOTTO, R. C.. **Cimentos de Ionômero de Vidro - Aplicações Clínicas em Odontologia**. São Paulo: Artes Medicas, 1998.

NETTO, G. et al. **Dentística Restauradora - Restaurações Diretas**. São Paulo: Santos, 2003. 223 p.

NICHOLSON, J. W. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. **Biomaterials**, v. 19, n. 6, p.485-494, 1998.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of medical and dental materials**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2003. 250 p.

NICHOLSON, J. W.; CZARNECKA, B. Review Paper: Role of Aluminum in Glass-ionomer Dental Cements and its Biological Effects. **J Biomater Appl**, v. 24, p.293-308, 2009.

NOORT, R. V. **Introdução aos materiais dentários**. 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010. 292 p.

OLIVEIRA, T. M. **Efeito das Variáveis Microestruturais nas Propriedades Mecânicas de Cimento Ionômero de Vidro Convencional**. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 536 p.

PALMER, G.; ANSTICE, H. M.; PEARSON, G. J. The effect of curing regime on the release of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) from resin-modified glass-ionomer cements. **Journal Of Dentistry**, v. 27, p.303-311, 1999.

PARADELLA, T. C. Cimentos de Ionômero de Vidro na Odontologia Moderna. **Revista de Odontologia da Unesp**, v. 33, n. 4, p.157-161, 2004.

PARK, J. **Bioceramics. Properties, Characterizations and Applications**. Iowa City, USA: Springer, 2008. 376 p.

PARK, J.; PEKKAN, G.; OZTURK, A. Wear of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅- Based Glass Ceramics Compared to Selected Dental Ceramics. **Hindawi Publishing Corporation: Research Letters in Materials Science**, p.1-5, 2007.

PORTO, C. L. D. A.; PEREIRA, J. C.; NETTO, C. A. **Cariologia: Grupo Brasileiro de Professores de Dentística**. São Paulo: Artes Médicas, 2008. 240 p.

RATNER, Buddy D et al. **Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine**. 2. ed.: Elsevier, 2004. 913 p.

RAUM, K.; KEMP, K.; HEIN, H. J.; SCHUBERT, J.; MAURER, P. Preservation of microelastic properties of dentin and tooth enamel in vitro - A scanning acoustic microscopy study. **Dental Materials**, v. 23, p.1221-1228, 2008.

REIS, A.; LOGUERCIO, A. **Materiais Dentários Diretos – dos fundamentos à aplicação clínica**. São Paulo: Santos, 2009. 423 p.

ROGERO, S. O. et al. Teste in vitro de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p.317-320, 2003.

ROSSI, A. M. et al. A Ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista Do Cbpf**, p.54-56, 2006.

SALEH, J. et al. Obtenção e avaliação de hidroxiapatita in vivo. In: **Anais CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS**, 16. Porto Alegre, 2004.

SÁNCHEZ, C. C. Os materiais restauradores com liberação de flúor e recidiva de cárie Parte II: Conceitos. **Revista Adm**, v. 65, n. 6, p.314-321, 2008.

SANTOS, M. P. A.; MAIA, L. C. Materiais adesivos restauradores em Odontopediatria. - Revisão da Literatura. **Pesq Bras Odontoped Clin Integr**, v. 6, n. 1, p.93-100, 2006.

SANTOS, R. L. et al. Liberação de flúor de cimentos ortodônticos antes e após recarga com solução fluoretada. **Rev. Odonto Ciênc**, v. 24, n. 1, p.54-58, 2009.

SCHMALZ, G.; BINDSLEV, D. A. **Biocompatibility of Dental Materials**. Springer, 2009. 380 p.

SCHWAP, M. S. et al. Citotoxicity of four categories of dental cements. **Dental Materials**, v. 25, p.360-368, 2009.

SIDHU, S. K. Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomers restorations. **Dental Materials**, v. 26, p.7-12, 2010.

SILVA, O. G. **Síntese e Caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos formados a partir de reações de silanização da hidroxiapatita e monetita**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ufpb, João Pessoa, 2006.

SILVA, C. L. A.; PINTO, L. E. S.C.; LOURO, L. H. L.; LIMA, E. S.; SILVA, M. H.P. Caracterização Microestrutural do Compósito Hidroxiapatita bovina-biovidro. **Rev C&T**, vol. XXVIII, 1^o Trim., 2011.

SUN, W. et al. Effects of amorphous calcium phosphate on periodontal ligament cell adhesion and proliferation in vitro. **J Med Biol Eng**, v. 28, p.107-112, 2008.

TADIC, D. et al. A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering. **Biomaterials**, v. 25, p.3335-3340, 2004.

TAY, W. M.; LYNCH, E. Glass-Ionomer (polyalkeonate) cements. Part I – development, setting reaction, structure and types. **Journal Of Dental Association**, v. 35, p.53-57, 1989.

TEIXEIRA, R. P. Influência da adição de Alumina nas Propriedades de Compósitos de Matriz Polimérica para Restaurações Provisórias Dentais. 2008.94f. Dissertação (Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia), Instituto Militar de Engenharia.

URPO, H. Y. et al. Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass. **Dental Materials**, v. 21, p.201-209, 2005.

VAZ, G.J.O. et al. "Cerâmicas com Alta Porosidade para Scaffolds". IN: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 4. Agosto, 2006.

VIEIRA, I. M. et al. O Cimento de Ionômero de Vidro na odontologia. **Revista Saúde. Com**, v. 2, n. 1, p.75-84, 2006.

VITAL, C. C. et al. Biocompatibilidade e comportamento de compósitos de hidroxiapatita em falha óssea na ulna de coelhos. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v. 58, n. 2, p.175-183, 2006.

VOLKMER, T. M., BREUER, D., SANTOS, L. A. "Avaliação da Microestrutura de Blocos Porosos Obtidos por Gelcasting de Espumas". IN: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 4. Agosto, 2006.

WASSON, E. A.; NICHOLSON, J. W. New aspects of the setting of glass ionomer cements. **Journal Of Dental Research**, v. 72, n. 2, p.481-483, 1993.

WATTS, D. C. Dental restorative materials. In: WILLIAMS, D. F. **Materials and science and technology: Medical and dental materials** Weiehm. Germany: Vch Publishers, v. 14, 1992.

XIE, D. et al. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. **Dental Materials**, v. 16, p.129-138, 2000.

XUEQUING, H. et al. Anti-biofi Im Effect of Glass Ionomer Cements Incorporated with Chlorhexidine and Bioactive Glass. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Apr.2012.

YAP, A. U. J. et al. Experimental studies on a new bioactive material: HA lonomer cements. **Biomaterial**, v. 23, p.955-962, 2002.

YOUNG, A. M.; RAFEEKA, S. A.; HOWLETT, J. A. FTIR investigation of monomer polymerisation and polyacid neutralisation kinetics and mechanisms in various aesthetic dental restorative materials. **Biomaterials**, v. 25, p.823-833, 2004.

YOUNG, A. M. FTIR investigation of polymerisation and polyacid neutralization kinetics in resin-modified glass-ionomer dental cements. **Biomaterials**, v. 23, p.3289-3295, 2002.

ZHAO, J.; WENGB, Y.; XIE, D. In vitro wear and fracture toughness of an experimental light-cured glass-ionomer cement. **Dental Materials**, v. 25, p.526-534, 2009.