

Joel Batoca da Silva

Avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura de um ionómero de vidro
experimental reforçado com nano partículas

Universidade Fernando Pessoa
Faculdade de Ciências da Saúde

Porto, 2013

Joel Batoca da Silva

Avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura de um ionómero de vidro
experimental reforçado com nano partículas

Universidade Fernando Pessoa
Faculdade de Ciências da Saúde

Porto, 2013

Joel Batoca da Silva

Avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura de um ionómero de vidro experimental reforçado com nano partículas

Atesto a originalidade do trabalho

Trabalho apresentado à Universidade Fernando Pessoa como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária.

RESUMO

Os cimentos de ionómero de vidro são materiais restauradores que possuem um alto potencial de proteção do complexo dentina-polpa dado pela sua capacidade de libertação de flúor associado ao selamento marginal resultante de uma adesão química às estruturas dentárias. Entretanto, apresentam pobres propriedades físico-mecânicas quando comparado com as mais recentes resinas compostas.

Este trabalho teve como principal objectivo melhorar as propriedades mecânicas do cimento de ionómero de vidro pela incorporação de nano partículas de alumina e/ou zircónia à composição de um ionómero de vidro comercialmente disponível no mercado.

Foi realizado um estudo experimental *in vitro* com 9 grupos (n = 10) de amostras cilíndricas (6 x 4 mm) de cimento de ionómero de vidro modificado com resina (Vitremer, 3M, USA) com diferentes conteúdos de nano-partículas de alumina e/ou zircónia. Uma resina composta nano-híbrida (GrandioSO, VOCO, Germany) foi usada para estabelecer uma comparação com os cimentos de ionómero de vidro reforçados pela incorporação de nano partículas. Foi feita a caracterização das amostras por testes de compressão axial, microscopia electrónica de varrimento e análise química por espectrofotometria de raios X, antes e após ciclagem térmica. A ciclagem foi realizada em etapas de 3000, 6000 e 10000 ciclos com imersão consecutiva das amostras por 15 segundos em soluções de saliva artificial de Fusayama a 5 e 60° C. Uma melhoria na resistência à compressão foi observada no grupo de amostras reforçadas com nano partículas de alumina comparado com o material comercial (p < 0,05). A adição de partículas de zircónia ao CIV comercial revelou ter um impacto negativo na resistência à compressão do material (p < 0,05).

A microscopia electrónica de varrimento revelou poros e fissuras na microestrutura dos materiais. Ambos os defeitos podem diminuir a resistência mecânica do material por atuarem como áreas de concentração de tensões. A ciclagem térmica em saliva artificial não afectou a resistência mecânica à compressão dos materiais testados.

Palavras-chave: ionómeros de vidro; ciclagem térmica; nano partículas; alumina; zircónia

ABSTRACT

Glass-ionomer cements perform protective effect on the dentin-pulp complex considering the fluor release and marginal sealing due to a chemical adhesion to the dental structures. On the other hand, those materials have poor physic-mechanical properties in comparison with the restorative composite resins.

This work has the main objective of improving the mechanical properties of a glass-ionomer cement adding different contents of zirconia and/or alumina nano-fillers in its chemical composition.

An *in vitro* experimental study was carried out on 9 groups (n=10) of cylindrical samples (6 x 4 mm) made from resin modified glass-ionomer (Vitremer, 3M, USA) with different contents of alumina and/or zirconia nano-fillers. A nano-hybrid composite resin was teste as a control group. Samples were mechanically characterized by axial compressive tests, electron scanning microscopy, and energy dispersive X-ray spectrophotometry, before and after thermal cycling. Thermal cycling procedures were performed at 3000, 6000 and 10000 cycles in Fusayama´s artificial saliva at 5 and 60 °C, the dwell time was of 15 seconds. An improvement of compressive strength was noticed on alumina nano-fillers modified group in comparison with the commercial glass ionomer. The incorporation of zirconia micro-fillers to the commercial CIV composition showed a decrease in compressive strength of the material ($p < 0.05$).

Electron scanning microscopy images revealed the distribution of inorganic particles and defects such as cracks and pores in the microstructure. Both cracks and pores act as concentrated stress spots leading to decrease of the mechanical strength of the material. The materials tested were not affected by thermal cycling in artificial saliva.

Key words: glass ionomer; thermo cycling; nano-fillers; alumina; zirconia

DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelo muito amor e oportunidades concedidas.

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho contamos com os contributos de várias pessoas, às quais queremos agradecer.

Ao Prof. Doutor Júlio Souza orientador deste trabalho pela confiança que depositou em mim ao convidar-me para enveredar por este estudo, mas também por todo o estímulo, disponibilidade e apoio científico que proporcionou durante todo o percurso da realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Bruno Henriques pela ajuda na elaboração e preparação do estudo, pela sua disponibilidade, meios e materiais proporcionados para a realização dos testes laboratoriais.

Aos laboratórios do Center for Mechanical and Materials Technologies (CT2M). Universidade do Minho pelo uso dos equipamentos, testes mecânicos e análises microscópicas.

Aos Laboratórios do PPGCEM e DEMAT, UFRN, Brasil pela realização de análises microscópicas.

À 3M pelos cimentos de ionómero de vidro (Vitremer) fornecidos.

À Voco, Germany pela resina composta (Grandio SO) fornecido.

À CAPES/Brasil, FCT/Portugal e TECMINHO pelo financiamento para as análises.

Aos meus colegas pela partilha das experiências e amizade.

A TODOS O MEU MUITO OBRIGADO!

ÍNDICE GERAL

I – INTRODUÇÃO	13
II – REVISÃO DA LITERATURA	16
1 – IONÓMEROS DE VIDRO, O QUE SÃO?	16
2 – ALGUMAS APLICAÇÕES CLÍNICAS DO IONÓMERO DE VIDRO.....	19
3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS IONÓMEROS DE VIDRO.....	21
3. 1 – Pó do ionómero de vidro convencional.....	22
3. 2 – Componente líquido do ionómero de vidro convencional.....	23
4 – REACÇÃO DE PRESA DOS IONÓMEROS DE VIDRO	25
4. 1 – Reacção de presa do ionómero de vidro convencional.....	25
4. 2 – Reacção de presa dos ionómeros de vidro modificados por resina.....	30
4. 3 – Factores que influenciam a reacção de presa	31
5 – PROPRIEDADES DOS IONÓMEROS DE VIDRO	32
5. 1 – Propriedades físicas e mecânicas	32
5. 2 – Adesão.....	33
5. 3 – Dissolução e libertação de flúor	34
5. 4 – Biocompatibilidade.....	36
6 – DEFEITOS MICROESTRUTURAIS	37
7 – CIMENTOS DE IONÓMERO DE VIDRO VERSUS RESINAS COMPOSTAS	37
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
1 – SÍNTESE DE AMOSTRAS	39
2 - CICLAGEM TÉRMICA	42
2. 1 – Caracterização mecânica	44
2. 2 – Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento	44
2. 3 – Análise estatística	45
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
1 – CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS (ANTES DA CICLAGEM TÉRMICA)	46
1. 1 – Resistência à compressão	46
1. 2 – Observação microscópica inicial.....	48
2 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS CICLAGEM TÉRMICA.....	54
2.1 – Resistência à compressão	54
2. 2 – Observação microscópica após ciclagem térmica	59
V – CONCLUSÕES	62
VI – BIBLIOGRAFIA	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos cimentos de ionómero de vidro segundo a sua aplicação	18
Tabela 2 – Composição básica do cimento de ionómero de vidro convencional.....	22
Tabela 3 – Comparação de algumas propriedades dos ionómeros de vidro convencionais com os modificados por resina e resinas compostas	38
Tabela 4 – Composição dos grupos de amostras e dimensões das partículas do pó do CIV comercial e dos reforços de nano-partículas	40
Tabela 5 – Grupos e números de amostras de cada grupo	42
Tabela 6 – Composição da solução de saliva artificial Fusayama.....	43
Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) dos resultados da resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro Vitremer comercial e reforçado.....	47
Tabela 8 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro comercial	55
Tabela 9 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro reforçado com partículas de alumina	57
Tabela 10 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial da resina composta	58

ÍNDICE DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro na sua composição comercial (VT) e reforçado com partículas de alumina (VTA), zircônia (VTZ) e com ambas as partículas (VTAZ), em diferentes proporções ..46**
- Gráfico 2 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro não reforçado submetido a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos56**
- Gráfico 3 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro reforçado com partículas de alumina submetido a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos57**
- Gráfico 4 – Resistência máxima à compressão da resina composta submetida a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos58**

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes apresentações comerciais de cimentos de ionómeros de vidro: Cápsula de automistura (A), Cápsula para amalgamador (B), Sistema pó + líquido (C), Sistema pasta + pasta com doseador automático (D).....	17
Figura 2 – Restauração classe V de cáries cervicais com cimento de ionómero de vidro. Lesões cervicais (A); Restaurações utilizando ionómero de vidro (B).....	19
Figura 3 – Restauração de cárie radicular com cimento de ionómero de vidro. Lesão radicular (A), Restauração com ionómero de vidro (B).....	20
Figura 4 – Restauração com a técnica laminada ou técnica sandwich	21
Figura 5 – Deslocamento de iões e ionização do ácido poliacrílico	25
Figura 6 – Formação da matriz de polissais, matriz de policarboxilato de cálcio	27
Figura 7 – Formação da matriz de polissais, matriz de policarboxilato de alumínio ...	27
Figura 8 – Formação da matriz de gel de sílica	29
Figura 9 – Esquematização química da matriz final.....	30
Figura 10 – Micrografia de um CIV modificado por resina (A); Micrografia de uma resina composta (B)	38
Figura 11 – Equipamentos (A,B,C) utilizados para sintetizar as amostras (D).....	41
Figura 12 – “Set-up” de ciclagem térmica.....	43
Figura 13 – Micrografias do cimento de ionómero de vidro comercial antes da ciclagem térmica. Distribuição de partículas de fluorossilicato (A), (B). Presença de porosidade (B) e fissuras (C)	49
Figura 14 – Espectro EDS da Zona 1 da micrografia na Figura 12A.....	50
Figura 15 – Micrografias do CIV reforçado com alumina antes da ciclagem térmica: Distribuição de partículas de fluorossilicato e nano-partícula de alumina (A), (B). Presença de porosidade (B) e fissuras (C)	51
Figura 16 – Micrografias do CIV reforçado com zircónia antes da ciclagem térmica: Distribuição de partículas de fluorossilicato e nano-partículas de zirconia (A), (B). Presença de porosidade (A), (B), (C) e fissuras (C)	52
Figura 17 – Micrografias da resina composta antes da ciclagem térmica. Distribuição de partículas de sílica coloidal e vidro de bário (A), (B). Presença de porosidade e fissuras (C).....	54
Figura 18 – Micrografias do CIV comercial após ciclagem térmica. Poros e fissuras (A) e distribuição de partículas do vidro (B) na microestrutura.....	59
Figura 19 – Micrografias do CIV reforçado com alumina após ciclagem térmica. Fissuras e poros (A) e partículas de alumina (B) presentes na microestrutura ...	60
Figura 20 – Microestrutura da resina composta após ciclagem térmica.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al - Alumínio

Al⁺³ - Ião de alumínio

Al₂O₃ - Alumina

ANOVA - análise de variância

ART - Restaurações atraumáticas

Ba - Bário

Ca⁺² - Ião de cálcio

CaF₂ - Fluoreto de cálcio

CIV - Cimento de ionómero de vidro

COO⁻ - Grupo carboxílico ionizado

COOH - Grupo carboxílico

CT2M – “*Center for Mechanical and Materials Technologies*”

EDAX - Espectroscopia de raios X

EDS - Espectrometria de energia dispersiva

F - Ião de Flúor

FEG-SEM - “*Field emission guns scanning electron microscopy*”

H⁺ - Ião de hidrogénio

HEMA - Hidroxi-etil metacrilato

Na⁺ - Ião de Sódio

O - Oxigénio

SEM - “*Scanning electron microscopy*”

SiC - Carboneto de silício

SiO₂ - Sílica

Sr - Estrôncio

VT - Ionómero de vidro comercial (Vitremer, 3M ESPE)

VTA - Ionómero de vidro experimental reforçado com Alumina

VTAZ - Ionómero de vidro experimental reforçado com Alumina e Zircónia

VTZ - Ionómero de vidro experimental reforçado com Zircónia

Y - Ytria

Zr - Zircónia

I – INTRODUÇÃO

Na prática clínica de medicina dentária é comum a restauração de dentes quer por procedimentos de cimentação de estruturas e restauração ou revestimento. Os ionómeros de vidro foram dos primeiros a serem utilizados com essa finalidade, além da aplicação como selantes de fissuras, mas avanços recentes na busca de melhoria de suas propriedades, têm levado à modificação da composição química destes materiais pela adição de nano partículas ou monômeros utilizados nas resinas compostas.

Para além das propriedades adesivas associadas às estruturas dentárias, a importância deste material restaurador prende-se também com as suas propriedades preventivas no controlo da cárie, dadas pela sua capacidade de libertação de flúor para os tecidos dentários e cavidade oral, associado ao selamento marginal. Os ionómeros de vidro contudo apresentam pobres propriedades físico-mecânicas quando comparados com as mais recentes resinas compostas (Bonifácio *et al.*, 2009). Hoje em dia é expectável que a par das reparações funcionais, as restaurações estéticas continuem a crescer a partir das melhorias em propriedades óticas e mecânicas para aumentar o desempenho clínico destes materiais. De acordo com Xie *et al.* (2000), para além da modificação da composição pela adição de resina, outra forma de melhorar as propriedades mecânicas dos ionómeros de vidro, em especial a resistência à compressão, é a utilização de partículas inorgânicas de menores dimensões.

A problemática a investigar e que motivou a elaboração deste trabalho prendeu-se com a procura da melhoria das propriedades de resistência dos ionómeros de vidro conforme verificado em dados da literatura. Uma das formas de melhorar as propriedades mecânicas daqueles ionómeros, em especial a resistência à compressão, é a utilização de nano partículas. Este facto levou-nos a formular algumas questões de investigação:

- De que forma a incorporação de nano partículas de alumina e zircónia na composição dos cimentos de ionómero de vidro modificados por resina, influenciam as suas propriedades físico mecânicas?

- Que efeitos produz a ciclagem térmica em saliva artificial nas amostras dos ionómeros modificados por adição de nano partículas de alumina e zircónia?
- Haverá diferenças nas propriedades físico mecânicas entre o ionómero de vidro comercial e os ionómeros com adição de nano partículas de alumina e zircónia?

Foi nosso objectivo estudar *in vitro* o efeito da incorporação de nano-partículas de alumina e/ou zircónia sobre as propriedades mecânicas e microestrutura dos cimentos de ionómero de vidro.

Dada a larga utilização destes materiais na prática clínica de medicina dentária procuramos, para além dos contributos no desenvolvimentos de novos materiais, levar a um melhor conhecimento dos mesmos no que respeita às suas propriedades físico mecânicas e degradação a que estão sujeitos na presença da saliva. Sendo assim, o leitor poderá fazer uma opção mais adequada para o material a ser usado em cada situação clínica.

O trabalho que aqui se apresenta, para além da introdução, está organizado em quatro grandes secções que se complementam. Na primeira secção faz-se um enquadramento teórico com base na revisão da literatura efectuada em bases de dados incluindo artigos publicados entre 1990 a 2013, aplicando as seguintes palavras-chave: “*glass ionomer and thermo cycling*”; “*glass ionomer and mechanical properties*”; “*glass ionomer and nano-particles*”. Foram identificados por pesquisa na MEDLINE artigos completos, não sendo consideradas as publicações que apenas disponibilizavam os resumos. A pesquisa manual foi efectuada em livros relevantes e publicações periódicas. A revisão de literatura aborda dados sobre as aplicações clínicas e dados sobre a composição química actual, a reacção de presa e propriedades dos ionómeros de vidro. A segunda secção apresenta os materiais e os métodos utilizados para a parte laboratorial do estudo, onde se definem o método de confecção de amostras e caracterização mecânica e microestrutural dos materiais antes e após ciclagem térmica. As amostras de cimento de ionómero de vidro e resina composta foram preparadas na Universidade Fernando Pessoa e os testes mecânicos, a ciclagem térmica e análise microscópica foram efectuados no “*Center for Mechanical and Materials Technologies*”, CT2M, da Universidade do Minho (UM) e nos laboratórios do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Brasil. A terceira secção

apresenta os resultados e a discussão dos dados obtidos em comparação com os dados encontrados na literatura. Por fim, a última secção revela as principais conclusões deste trabalho.

II – REVISÃO DA LITERATURA

1 – IONÓMEROS DE VIDRO, O QUE SÃO?

Cimento de ionómero de vidro (CIV) é o nome genérico para classificar um grupo de materiais produzidos originalmente a partir do pó de vidro de silicato e uma solução aquosa de ácidos alquenoícos (Anusavice, 2005). Segundo Wilson & Mclean (1988), podem ser feitas inúmeras combinações entre vidros e ácido alquenoícos e estas são encontradas nas diferentes marcas comerciais desse material. O cimento de ionómero de vidro é também conhecido como cimento de polialceanoato (Loguercio *et al*, 2007). Croll & Nicholson (2011) referem que o ionómero de vidro foi inventado em 1969 e foi apresentado à comunidade científica por Wilson & Kent no início da década de 70. Segundo Anusavice (2005), a formulação de um ionómero de vidro convencional pode consistir em dois pós: pó de vidro e pó de ácido congelado e seco, misturados com água ou solução de ácido tartárico, armazenados noutro recipiente como componente líquido. Quando acontece a mistura dos pós com o líquido, o ácido dissolve-se para reconstituir o ácido líquido. Segundo Tyas & Burrow (2004), a reacção ácido base que ocorre nesta classe de materiais (na junção do pó com o líquido) é um pré-requisito fundamental para a descrição de qualquer material como sendo um ionómero de vidro. Para além dos sistemas de pó misturado com líquido existem outras apresentações comercialmente disponíveis, como exemplificado na Figura 1.

Os cimentos de ionómero de vidro foram modificados na década de 80 pela inclusão de partículas de metal e mais tarde na década de 90 pela adição de resinas fotopolimerizáveis. Estes cimentos modificados pela adição de resinas fotopolimerizáveis são comumente referidos como cimentos de ionómero de vidro modificados por resina (Smith, 1998; Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).

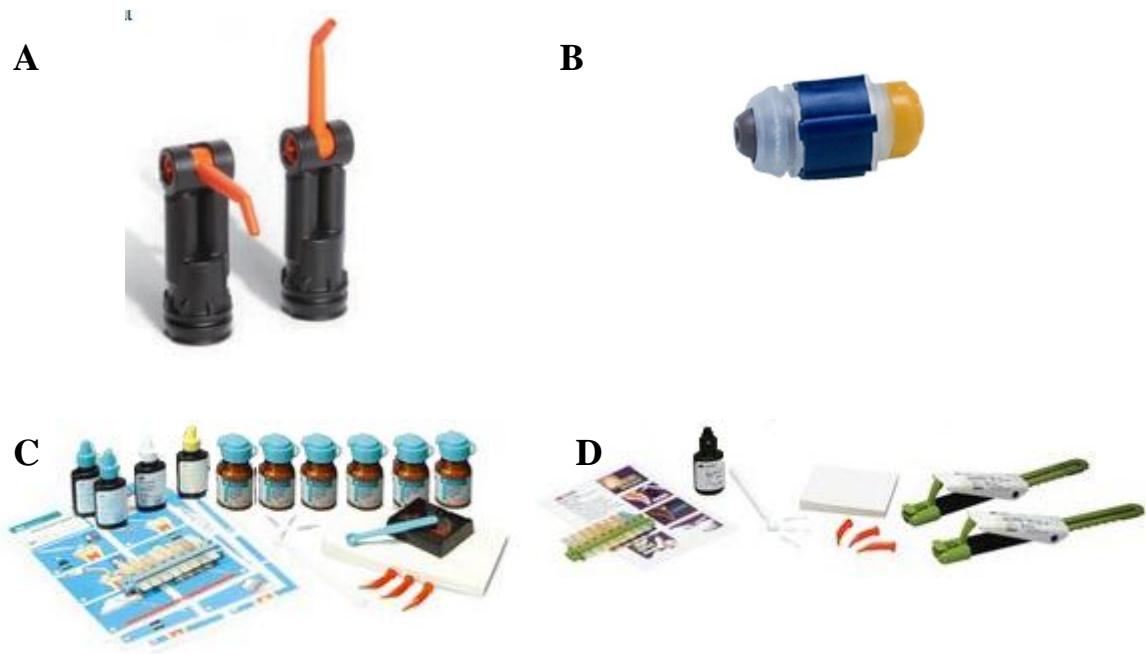


Figura 1 – Diferentes apresentações comerciais de cimentos de ionómeros de vidro: Cápsula de automistura (A), Cápsula para amalgamador (B), Sistema pó + líquido (C), Sistema pasta + pasta com doseador automático (D)

(Fonte: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/3M-ESPE-NA/dental-professionals/products/espe-catalog/~/Dental-Products/Glass-Ionomer-Filling-and-Liner-Base?N=5145263&rt=r3&Nao=0)

Os cimentos modificados por inclusão de partículas de metal, de acordo com Sidhu (2011), surgiram da ideia inicial de inclusão de uma liga de prata incorporada na composição genérica, e está relacionada com a emergência de composições que sintetizavam partículas metálicas com as partículas do pó de vidro. McLean & Gasser (1985), já há alguns anos, referiam o ouro e a prata como reforços metálicos empregues nestas formulações denominadas por *cermets* (sinterizados), bem como a adição simples sem sinterização de partículas de ligas de amálgama, denominando estes materiais como *admix*. Os mesmos autores referem que a utilização destes materiais decaiu após a introdução de ionómeros com rácio elevado da proporção de pó em relação ao líquido.

Avanços recentes na busca de melhoria das propriedades destes materiais incluem a adição de maiores quantidades de resina e nanopartículas (Strassler, 2011). Um novo ionômero de vidro modificado por resina com reforço de nano partículas foi

introduzido no mercado para restaurações em dentição primária e pequenas cavidades em dentes permanentes. Este é um material baseado no ionómero de vidro comercial utilizado neste trabalho e a sua maior inovação foi a incorporação de nano partículas, o que lhe permite ter aproximadamente dois terços de partículas de reforço na sua composição (Coutinho *et al.*, 2009).

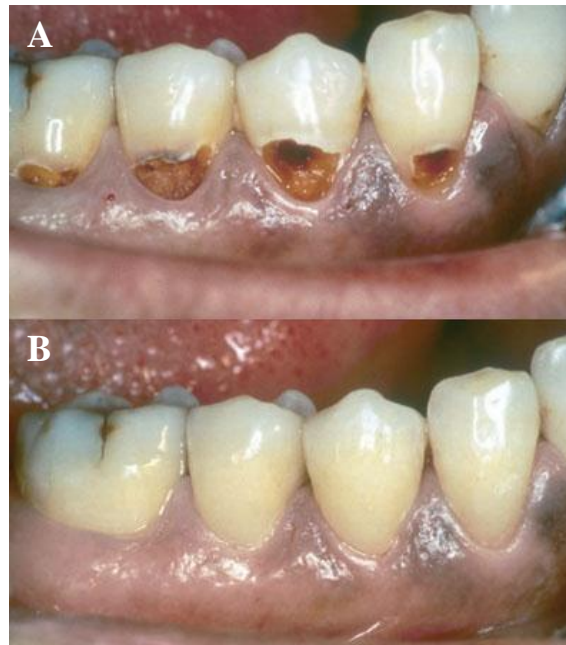
Para Tyas & Burrow (2004), a caracterização mais prática dos cimentos de ionómero de vidro deve basear-se na sua aplicação clínica. Anusavice (2005) categoriza os cimentos de ionómero de vidro considerando a sua aplicação em 3 tipos: Tipo I: para cimentação; Tipo II: material restaurador e Tipo III: revestimento ou base (Tabela 1). Segundo estes autores o Tipo I, para cimentação, consiste num ionómero mais fluído e de reacção de presa mais rápida, e quando disponível com a modificação por resina terá a reacção de fotopolimerização ausente. O Tipo II, para restauração, é subdividido em 2 subtipos: Tipo II-1 e Tipo II-2. Os ionómeros de vidro Tipo II-1 serão cimentos com propriedades estéticas, encontrando-se disponíveis como ionómeros de vidro convencionais e modificados por resina. O Tipo II-2 serão ionómeros de vidro reforçados, mas apesar desta denominação podem não ser necessariamente mais resistentes mecanicamente em comparação com o CIV do Tipo II-1. O Tipo III compreende os ionómeros de vidro para forramento e selantes de fissuras que apresentam baixa viscosidade e presa rápida.

Tabela 1 – Classificação dos cimentos de ionómero de vidro segundo a sua aplicação

Classificação	Aplicação	Marcas comerciais
CIV Tipo I	Cimentação de coroas e pontes fixas	Vitremer TM Luting Cement (3M ESPE)
CIV Tipo II	Restauração	Fuji II TM LC (GC), Ketac TM Nano (3M ESPE), Vitremer TM (3M ESPE)
CIV Tipo III	Forramento	Vitrebond TM (3M ESPE)
CIV Tipo III	Selantes de fissuras	Fuji TRIAGE [®] (GC)

2 – ALGUMAS APLICAÇÕES CLÍNICAS DO IONÓMERO DE VIDRO

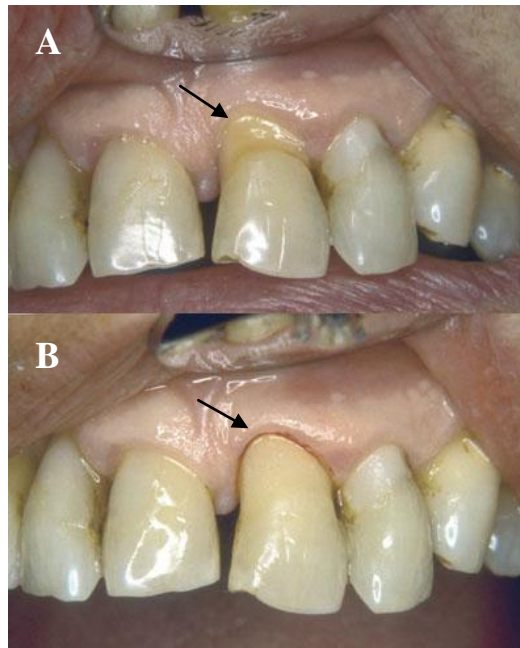
Uma indicação comum dos cimentos de ionômero de vidro é a restauração de lesões classe V (Figura 2), que não requerem preparação da cavidade e onde a retenção é reduzida (Tyas & Burrow, 2004).



(Fonte: Sidhu, 2011)

**Figura 2 – Restauração classe V de cáries cervicais com cimento de ionômero de vidro.
Lesões cervicais (A); Restaurações utilizando ionômero de vidro (B)**

Devido à sua capacidade de adesão química às estruturas dentárias e liberação de flúor, este material possui também um bom potencial para restauro de cáries radiculares (Figura 3) (Tyas & Burrow, 2004).



(Fonte: Sidhu, 2011)

Figura 3 – Restauração de cárie radicular com cimento de ionómero de vidro. Lesão radicular (A), Restauração com ionómero de vidro (B)

Outra aplicação viável para o CIV são as restaurações atraumáticas (ART). Esta é uma técnica de restauração minimamente invasiva devido à sua execução sem recurso a instrumentos de rotação automática e é usualmente aplicada com propósitos de prevenção e controlo de cárie. O CIV foi o material eleito devido à sua adesão química às estruturas dentárias, reacção de presa química e capacidade para libertar e absorver flúor (Bonifácio *et al.*, 2009; Busanello *et al.*, 2009).

Numa restauração também é comum o recobrimento dos ionómeros de vidro por resinas compostas, denominada de técnica laminada (Figura 4). Nestas circunstâncias, o CIV atua como base ou forramento e são protegidos contra o desgaste da superfície e forças oriundas da mastigação. As resinas compostas neste caso desempenham o papel protector por estarem em contacto com o meio oral agressivo (Sidhu, 2011). Esta cobertura por resina composta torna-se necessária nas situações em que sejam previstas restaurações posteriores (Tyas *et al.*, 1989). A técnica laminada ou técnica *sandwich* conjuga as propriedades de adesividade do ionómero de vidro à dentina para reduzir micro-infiltrações e selar a cavidade, com as propriedades estéticas e de adesividade ao esmalte das resinas compostas por forma a aumentar a durabilidade clínica da restauração (Farah *et al.* 1998).



(Fonte: Sidhu, 2011)

Figura 4 – Restauração com a técnica laminada ou técnica sandwich

Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Kerby & Knobloch (1992) concluindo que no caso dos ionómeros de vidro modificados por resina, a força de adesão entre os dois materiais (CIV e resina composta) pode ser significativamente superior em comparação ao CIV convencional.

3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS IONÓMEROS DE VIDRO

Em finais do século XX, Smith (1998) descrevia uma composição de um cimento de ionómero de vidro polimerizável por luz visível que contém a adição de 10% de HEMA (hidroxi-etil metacrilato) e um fotoiniciador no líquido. Esta formulação e formulações similares estão ainda disponíveis comercialmente.

O avanço da investigação promovido com a modificação do CIV por resinas deu-se na procura de melhores propriedades mecânicas (especialmente as propriedades mecânicas no início da reacção de presa) e na melhoria da sensibilidade à água (Sidhu, 2011).

Os ionómeros de vidro são materiais complexos e cujos aditivos diferem nas composições dos produtos disponíveis, mas resumem-se em 3 principais categorias: CIV convencional, CIV modificado por metais e CIV modificado por resina (Sidhu, 2011).

De acordo com Anusavice (2005) e Loguercio *et al.* (2007), a composição básica para o ionómero de vidro convencional pode ser vista em detalhe na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição básica do cimento de ionómero de vidro convencional

Pó (vidros)	Composição (% wt.)	Líquido	Composição (%)
Sílica SiO ₂	29,0	Ácido alquenóico (ácido poliacrílico mais usado)	30
Alumina Al ₂ O ₃	16,6	Ácido itacônico	15
Fluoreto de sódio-alumínio (Na ₃ AlF ₆)	2,6	Ácido tartárico	10
Fluoreto de cálcio (CaF ₂)	34,4	Água	45
Fluoreto de alumínio (AlF ₃)	3,7		
Fosfato de alumínio (AlPO ₄)	10,0		

Para além da composição básica descrita anteriormente, as inovações no ionómero de vidro resultaram em outras composições.

3. 1 – Pó do ionómero de vidro convencional

O pó do cimento de ionómero de vidro é formado pela fusão dos seus componentes principais: sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e fluoreto de cálcio (CaF₂), a uma temperatura entre 1100 a 1500°C formando um vidro homogêneo (Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007). A sílica e a alumina são responsáveis pela resistência mecânica do material. O fluoreto de cálcio vai participar na reacção de presa, mas juntamente com outros fluoretos (Tabela 2) é responsável pela liberação de flúor

para o meio (Loguercio *et al.*, 2007).

As partículas de pó do CIV convencional possuem tamanhos entre os 20 e 50 μm , e variam principalmente de acordo com as indicações do material (Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).

3. 2 – Componente líquido do ionómero de vidro convencional

A composição original do componente líquido do CIV continha uma solução aquosa de ácido poliacrílico na concentração aproximada de 50 % (Anusavice, 2005). O ácido poliacrílico é o mais utilizado na composição do líquido, mas existem materiais no mercado à base de outros ácidos como o ácido maléico ou o tartárico (Anusavice 2005; Loguercio *et al.*, 2007). As propriedades do material dependem do tipo de ácido alquênico escolhido pelo fabricante, existindo o consenso de que ácidos com alto peso molecular aumentam a resistência mecânica do cimento mas aumentam a viscosidade do material para aplicação deixando a massa final deste material com grande viscosidade (Smith, 1998; Loguercio *et al.*, 2007). Este aumento da viscosidade do líquido e da mistura dos dois componentes pode ser limitado parcialmente pela incorporação do ácido poliacrílico ou outros copolímeros desidratados no pó de vidro. O material resultante pode ser misturado com água ou ácido tartárico (Smith, 1998).

Os primeiros componentes líquidos do CIV possuíam um tempo de vida muito curto, este facto deve-se a ligações que se estabelecem entre as moléculas de ácido poliacrílico. A inclusão de copolímeros do ácido itacônico diminui a reactividade deste ácido, permitindo um aumento da vida útil do material (Navarro & Pascotto, 1998). Também o ácido tartárico foi adicionado à composição do líquido o que permite uma redução da viscosidade da massa e consequentemente um aumento do tempo de trabalho (Loguercio *et al.*, 2007). Anusavice (2005) refere ainda que esta redução da viscosidade do material após mistura dos componentes ocorre porque a viscosidade não se altera num período de tempo inicial mas que esta aumenta rapidamente mais tardiamente. Segundo o mesmo autor, o ácido tartárico é também responsável por uma diminuição do tempo de presa.

No componente líquido do CIV, o grupo carboxílico é o responsável pela adesão química do material às estruturas dentárias (Loguercio *et al.*, 2007). Segundo estes autores, a água não é considerada um dos constituintes do material, mas a sua presença é referida como imprescindível para que ocorra ionização das substâncias ácidas. Por sua vez Anusavice (2005), considera a água como sendo o componente mais importante do líquido do cimento. A sua função é descrita como sendo inicialmente um meio de reacção e hidratação lenta da matriz cruzada, aumentando a resistência do material. No período inicial de reacção, a água encontra-se susceptível à remoção pelo processo de dessecação e sinérese, sendo chamada de água perdida. À medida que a reacção de presa progride, a mesma água vai hidratar a matriz e deixa de ser sujeita a remoção por dessecação ou sinérese, sendo então chamada de água firmemente aderida. Esta hidratação é necessária para produzir uma estrutura de gel estável e estabelecer as propriedades requeridas ao cimento (Anusavice, 2005).

Nem todas as cadeias do ácido poliacrílico sofrem ionização, assim como nem toda a água participa neste processo de ionização. Existem evidências de que parte da água fica fortemente ligada à estrutura do material, enquanto a outra parte, que praticamente não participa da reacção de presa, fica susceptível à remoção por sinérese (Wilson & Mclean, 1988; Anusavice, 2005). O excesso de água provoca uma redução da velocidade de reacção de presa e prejudica as propriedades mecânicas (Loguercio *et al.*, 2007). Por outro lado, quantidades insuficientes de água inviabilizam a reacção de presa e aumenta a fragilidade do CIV (Wilson & Mclean, 1988). Contudo, dentro da proporção líquido/pó recomendada pelo fabricante e que permite uma eficiente reacção de presa, quanto menor a quantidade de água, mais rápida é esta reacção. Consequentemente, as propriedades físico-mecânicas e desempenho do material serão melhoradas (Naasan & Watson, 1998). A proporção genérica das substâncias existentes no líquido do CIV pode ser observada na Tabela 2.

4 – REACÇÃO DE PRESA DOS IONÓMEROS DE VIDRO

4.1 – Reacção de presa do ionómero de vidro convencional

A reacção de presa deste material é exotérmica a 5°C e inicia-se a partir do contato entre pó e líquido, originando uma reacção ácido-base para formar um sal (Loguercio *et al.*, 2007). Esta reacção é dividida em 3 fases: 1ª - deslocamento de iões e ionização do ácido poliacrílico; 2ª - formação de uma matriz de polissais; 3ª - formação do gel de sílica e reacção de presa final (Wilson & Mclean, 1988; Navarro & Pascotto, 1998). Estes eventos, de acordo com Loguercio *et al.*, (2007), ocorrem em maior ou menor grau de forma simultânea.

Fase 1 – Deslocamento de iões e ionização do ácido poliacrílico:

Quando o pó e o líquido são misturados, o ácido poliacrílico é ionizado na presença de água resultando na libertação de iões de hidrogénio (H^+) que por sua vez dissolvem a superfície das partículas do pó (Figura 5).



(Fonte: Adaptado de Loguercio *et al.*, 2007)

Figura 5 – Deslocamento de iões e ionização do ácido poliacrílico

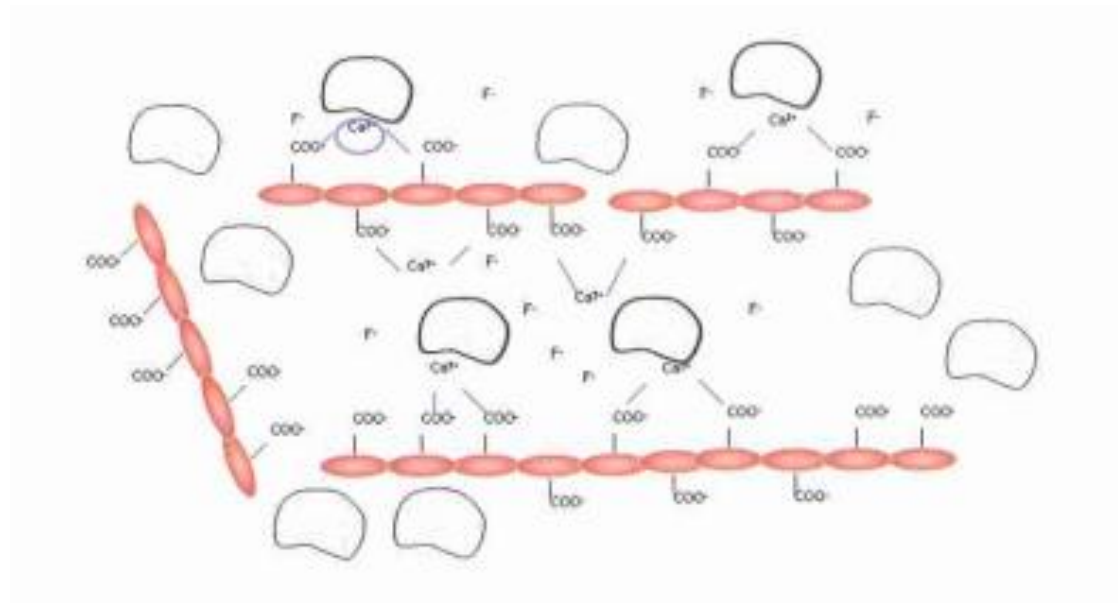
Esta dissolução promove a libertação de vários iões positivos (Na^+ , Ca^{+2} e Al^{+3}) e negativos (F^-) em uma pasta com pH de 1,5. Quanto maior quantidade de ácido poliacrílico ionizado, mais iões de hidrogénio serão libertados, os quais por sua vez provocarão um maior deslocamento de iões das partículas de vidro. Apenas 20-30 % das partículas serão dissolvidas o que resulta em partículas de vidro na microestrutura do material que é responsável pela resistência mecânica do material (Wilson & Mclean 1988; Loguercio *et al.*, 2007). A colocação do cimento de ionómero de vidro na

cavidade deve ser feita após mistura e obtenção da pasta, devido não só à fluidez mas também à presença de grupos carboxílicos ionizados que assim poderão aderir quimicamente às estruturas dentárias. Clinicamente, esta fase é identificável pela presença de brilho húmido na superfície do CIV indicador de grupos carboxílicos disponíveis para união química (Loguercio *et al.*, 2007).

Fase 2 – Formação da matriz de polissais:

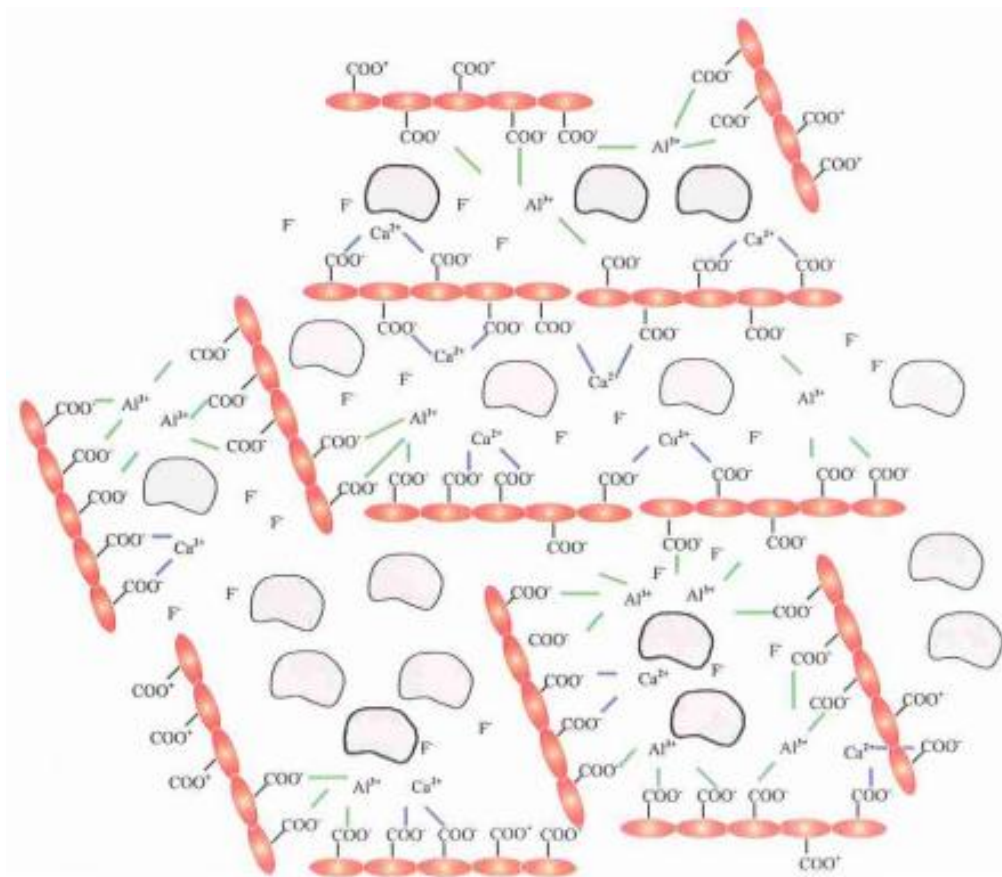
Após o início da reação química entre as partículas de pó e iões de hidrogénio, os grupos carboxílicos ligam-se ao Ca^{+2} formando a matriz de policarboxilato de cálcio num tempo de aproximadamente 4-5 minutos (Figura 6). Após esta reacção, os grupos carboxílicos ligam-se ao Al^{+3} formando a matriz de policarboxilato de alumínio em até 24 a 48 h (Figura 7). A libertação de iões F ocorre no decorrer da reacção.

O desfasamento temporal entre a formação da matriz de policarboxilato de cálcio e a formação da matriz de policarboxilato de alumínio ocorre porque existe uma maior afinidade química entre os iões de sódio e cálcio com as moléculas de ácido poliacrílico e também por estes iões possuírem um menor número de electrões livres na última camada electrónica, o que lhes permite serem os primeiros a serem libertados das partículas do pó de vidro. Apesar do sódio ser um elemento químico presente na composição das partículas de vidro, este não participa na reacção de presa, assim como os iões de flúor. Alguns iões de sódio substituem iões de hidrogénio dos grupos carboxílicos, enquanto outros se irão combinar com iões de flúor, formando fluoreto de sódio que se dispersa uniformemente na matriz (Wilson & Mclean, 1988; Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).



(Fonte: Loguercio *et al.*, 2007)

Figura 6 – Formação da matriz de polissais, matriz de policarboxilato de cálcio



(Fonte: Loguercio *et al.*, 2007)

Figura 7 – Formação da matriz de polissais, matriz de policarboxilato de alumínio

O aumento da concentração de íons de cálcio e sódio promove a precipitação iónica. A precipitação do cálcio permite que as cadeias de ácido poliacrílico estabeleçam uma ligação cruzada com os íons de cálcio formando o policarboxilato de cálcio, que pelo facto de provocar a redução da mobilidade das cadeias, aumenta a viscosidade e através deste mecanismo, o cimento adquire um aspecto borrachóide (Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).

A transformação do ácido poliacrílico em polissais provoca um pequeno aumento do pH, atingindo valores de 2 após 5 min, e de 3 após 10 min (Sidhu & Schmalz, 2001). O término da primeira fase da formação da matriz de polissais pode ser identificado clinicamente pela perda de brilho que ocorre no cimento. Durante a formação da matriz de policarboxilato de cálcio (4-5 minutos), o ionómero de vidro é sensível ao ganho de água, isto deve-se ao facto de, apesar da perda do brilho húmido, a água ainda ser necessária para ionizar as cadeias poliacrílicas que são responsáveis pela dissolução das partículas de pó do vidro. Se durante esta fase o material entrar em contacto com a água, esta difundir-se-á para a massa do cimento e irá provocar um prejuízo nas suas propriedades mecânicas. Devido a este facto, o material deve ser protegido da humidade, por exemplo através do uso de isolamento absoluto com dique de borracha, protegendo assim o material da absorção de humidade.

A partir de 4 min após o início da mistura, inicia-se a precipitação da matriz de policarboxilato de alumínio e só 7-8 min após a aglutinação do pó com o líquido é que o material irá adquirir propriedades mecânicas suficientes para suportar, por exemplo a condensação de amálgama, a contracção de polimerização de resinas compostas ou cargas mastigatórias leves (Loguercio *et al.*, 2007).

Entre os 4 a 8 minutos, o material encontra-se muito susceptível à perda de água para o meio oral e deve, por isso, ser protegido. Assim, o pincelamento com vernizes ou sistemas adesivos, são exemplos de formas para evitar a evaporação de água (Loguercio *et al.*, 2007). A protecção do CIV após aplicação permite uma reacção química adequada resultando em um cimento mais resistente à desidratação e à formação de fissuras. Pelo contrário, sem protecção, o cimento estará sujeito a perda de água e ocorrerá uma contracção da matriz gerando fissuras e fracturas. Também qualquer contaminação pelo contacto com água que ocorra nesta fase pode provocar uma dissolução dos catiões e

aniões que formam a matriz como resultado um cimento mais solúvel (Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).

Fase 3 – Formação do gel de sílica e presa final

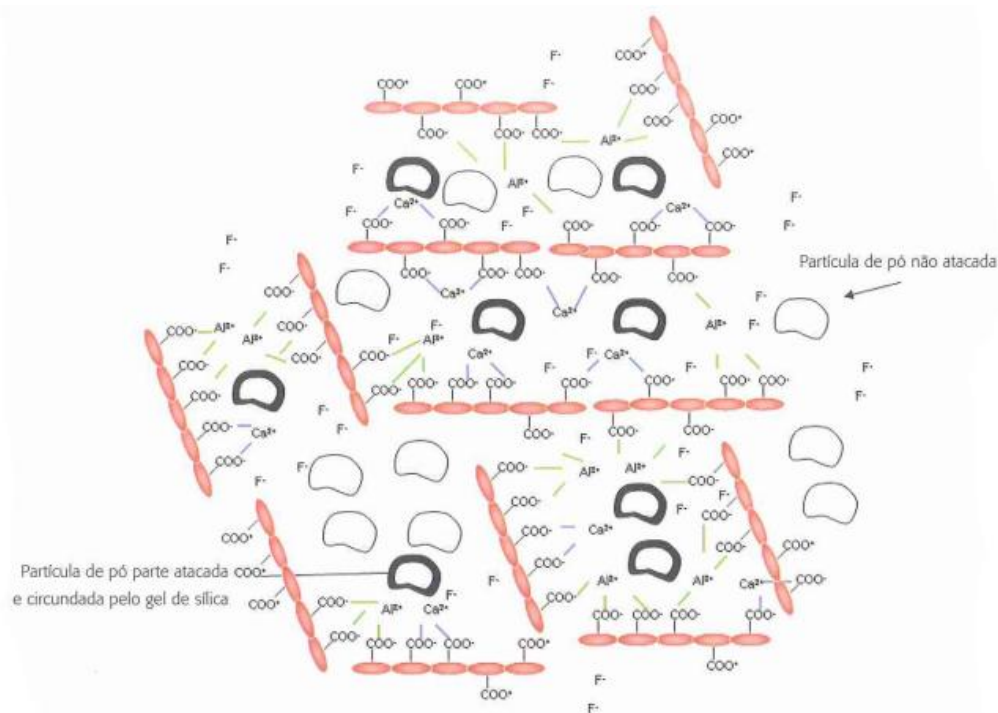
Após os 8 minutos iniciais, a matriz de policarboxilato de alumínio e cálcio continua a formar-se, mas é a precipitação da matriz de gel de sílica em redor das partículas de vidro que é responsável pela presa final do material (Figura 8). Esta matriz de gel de sílica ocorre num terceiro estágio com reatividade à sílica (SiO_2), formando um complexo chamado gel de sílica. É este processo que classifica a reacção de presa deste material em geleificação. O processo de geleificação dá-se maioritariamente durante as primeiras 48h, assim o material só irá adquirir propriedades mecânicas adequadas após este intervalo de tempo (Loguercio *et al.*, 2007). É importante salientar que pelo facto da reacção de presa deste material ser contínua, haverá uma melhoria gradual das propriedades mecânicas ao longo do tempo (Loguercio *et al.*, 2007). Este efeito pode ser explicado pela libertação de iões de alumínio logo desde o início da presa do material, como é demonstrado por Anderson e Dahl (1994), *cit. in* Smith (1998). Este facto é consistente com a melhoria das propriedades mecânicas e estabilidade do cimento de ionómero de vidro devido à ligação cruzada que se estabelece com os iões de alumínio a ligar a matriz de polissais ao gel de sílica (Smith, 1998).



(Fonte: Loguercio *et al.*, 2007)

Figura 8 – Formação da matriz de gel de sílica

A estrutura final do cimento de ionómero de vidro (Figura 9) é composta por partículas que não reagiram completamente e partículas de menores dimensões totalmente dissolvidas na matriz.



(Fonte: Loguercio *et al.*, 2007)

Figura 9 – Esquemática química da matriz final

As partículas são então circundadas por gel de sílica integradas, por união química numa matriz amorfa de cálcio hidratado e polissais de alumínio (Anusavice, 2005; Loguercio *et al.*, 2007).

4. 2 – Reação de presa dos ionómeros de vidro modificados por resina

O CIV modificado por resina possui um processo de fotopolimerização que complementa a reação ácido-base descrita para o CIV convencional. Este processo é iniciado pela luz mas o material continua a sua reação de presa a partir da reação entre soluções ácidas e pó de vidro (Tyas & Burrow, 2004; Sidhu, 2011). Tyas & Burrow (2004) referem que a polimerização da resina pode ser do tipo auto (polimerização iniciada quimicamente), foto (polimerização iniciada por luz) ou dual (auto e foto simultaneamente) conforme a composição escolhida pelo fabricante.

A estrutura final dos ionómeros de vidro modificados por resina compreende a mesma estrutura final do cimento de ionómero de vidro mas com uma matriz de

hidrogel de poli HEMA entrelaçada com a matriz de gel de sílica (Smith, 1998).

Attin *et al.* (1995), *cit. in* Smith (1998) referem que a contracção de geleificação é superior nos ionómeros de vidro modificados por resina, em comparação com os sistemas convencionais.

4. 3 – Factores que influenciam a reacção de presa

1- Composição química

O ácido tartárico, como descrito anteriormente, altera a reacção de presa do cimento de ionómero de vidro. Segundo Smith (1998), vários agentes quelantes dos iões metálicos podem ser empregues para este efeito, mas o ácido tartárico é único na forma como prolonga o tempo de trabalho e aumenta o “*setting rate*”. O mesmo autor relaciona este efeito a um aumento da interação entre o ácido e as partículas de vidro. Com a inclusão do ácido tartárico no líquido, estes materiais atingem aproximadamente 80% das suas propriedades mecânicas a partir dos primeiros 20 minutos após a espatulação (Loguercio *et al.*, 2007).

Em relação ao flúor, o aumento da sua concentração na formulação diminui o tempo de trabalho do cimento de ionómero de vidro (Dowling & Fleming, 2011).

2 - Proporção pó/líquido:

Segundo Loguercio *et al.* (2007), quanto maior a quantidade de pó e menor quantidade de líquido dentro da proporção requerida, mais rapidamente o material atingirá a geleificação. Fleming *et al.* (2003) demonstraram este efeito no seu estudo, apresentaram uma redução significativa no tempo de presa do CIV quando manipulado com apenas 80% e 50% das quantidades de pó recomendadas pelo fabricante.

3 - Tamanho das partículas

De acordo com o estudo de Prentice *et al.* (2005), o tamanho das partículas do pó também influencia a reacção de presa do material. No estudo referido, o aumento do

tamanho das partículas aumentou o tempo de presa do material assim como a diminuição do tamanho das partículas causou uma diminuição no tempo de presa. Estes dados foram confirmados por Loguercio *et al.* (2007).

4 - Temperatura

Um aumento de temperatura em relação à temperatura ambiente, aplicada durante a reacção de presa, aumenta a velocidade desta (Algeraa *et al.*, 2006). Segundo Kleverlaan *et al.* (2004) também se pode obter este efeito com a agitação ultra-sónica.

5 – PROPRIEDADES DOS IONÓMEROS DE VIDRO

5.1 – Propriedades físicas e mecânicas

As maiores desvantagens dos ionómeros de vidro são a sua baixa resistência à fractura e a sua alta taxa de desgaste oclusal quando comparado com a amálgama ou as modernas resinas compostas, de acordo com Scholtanus & Huysmans (2007), *cit. in* Bonifácio *et al.* (2009).

A resistência ao desgaste foi melhorada pela inclusão de partículas de prata elementar (*cermet* de prata), contudo a resistência à fractura deste material provou-se demasiado baixa para zonas que recebam grandes cargas oclusais (Croll & Nicholson, 2011). Esta contra-indicação é confirmada por Sidhu (2011) com o desaconselhamento da utilização deste material para utilização em zonas posteriores por não possuírem uma boa performance clínica.

A modificação dos cimentos de ionómero de vidro por resina melhorou as suas propriedades mecânicas (Smith, 1998). Para além desta melhoria, Strassler (2011) acrescenta que o CIV modificado por resina apresenta melhores propriedades estéticas. Segundo Xie *et al.* (2000), o CIV modificado por resina também possuem valores mais altos de resistência à flexão e tracção quando comparado com o CIV convencional.

Outra forma de melhorar as propriedades mecânicas dos ionómeros de vidro é a

utilização de partículas de vidro de dimensões menores (Xie *et al.*, 2000). Segundo um estudo de Algeraa *et al.* (2006), para além da diminuição do tamanho das partículas, pode-se melhorar a resistência à compressão dos ionómeros de vidro com a aplicação de uma temperatura de aproximadamente 60°C durante a reacção de presa.

Quanto às propriedades térmicas, o CIV convencional possui um coeficiente de expansão térmico linear muito próximo ao esmalte e dentina. A sua modificação por resina veio sacrificar parcialmente esta propriedade mas ainda assim, comparativamente com as resinas compostas, um CIV modificado por resina apresenta um coeficiente de expansão térmica mais próximo do esmalte (Loguercio *et al.*, 2007). CIV e resinas compostas possuem baixa condutividade térmica, ao contrário da amálgama ou ouro que possuem valores de condutividade térmica de aproximadamente 20 e 300 vezes, respectivamente, superiores às apresentadas pelos tecidos dentários (Cenci *et al.*, 2008).

5. 2 – Adesão

O mecanismo de adesão do CIV aos tecidos dentários é complexo e difere entre os modificados por resina e os convencionais. De uma forma simples os grupos carboxílicos (COO⁻) disponíveis durante os primeiros minutos de reacção de presa são responsáveis por estabelecer uma ligação com os iões de cálcio (Ca⁺⁺) na dentina e esmalte (Tyas & Burrow, 2004). Contudo Strassler (2011) aconselha a utilização de um ácido orgânico fraco (ácido poliacrílico) como condicionador, previamente à aplicação do CIV, pois irá suavemente dissolver e remover a *smear layer* sobre dentina e esmalte (*smear on*) sem remover o cálcio e *smear layer* no interior dos túbulos (*smear plug*). Após a manipulação, o CIV é colocado na cavidade onde ocorre uma dissolução da *smear layer* devido à acidez promovida pelo ácido polialquénico. Contudo, já Watson (1999) referia que a desmineralização dos tecidos duros é mínima por este ácido ser fraco assim como pela neutralização provocada pela hidroxiapatite presente na estrutura destes tecidos. Iões fosfato (negativos) e potássio (positivos) são removidos da hidroxiapatite e absorvidos no cimento em processo de presa o que resulta numa camada intermédia entre o ionómero de vidro puro e a hidroxiapatite pura denominada de camada de trocas de iões (Mount, 2002; Tyas & Burrow, 2004).

O CIV modificado por resina possui um aumento da adesão à dentina, em resultado da adsorção química do componente ácido poliacrílico e formação de uma camada híbrida pela penetração do componente HEMA ou outros monómeros hidrofílicos (Smith, 1998). Estes mecanismos de adesão adicionais dados pela presença de resina no CIV modificado são também referidos por Tyas & Burrow (2004) pela sugestão de que a resina provocará a formação de *tags* de resina e formação de uma camada híbrida.

Ionómeros de vidro modificados por resina e com a presença de nano partículas, demonstram adesão à dentina e esmalte na mesma ordem de grandeza do CIV convencional desde que a superfície tenha sido previamente tratada com *primer* contendo copolímero ácido itacónico/acrílico dissolvido em HEMA e água (Coutinho *et al.*, 2009).

5.3 – Dissolução e libertação de flúor

Segundo Tyas & Burrow (2004), a libertação de iões de flúor é uma notável característica do CIV, pois encontra-se presente originalmente no vidro e é libertado quando as partículas do pó de vidro reagem com o ácido polialquenoico (Sidhu, 2011; Strassler, 2011).

O mecanismo de libertação de fluor é mais intenso nos primeiros dias e apresenta um decréscimo rápido para um nível mínimo ao longo do tempo mantendo-se estável neste nível durante meses (Eliades, 1999). Existe também uma capacidade de absorção de flúor ou recarga que resulta num aumento de libertação de flúor de curta duração (Rothwell *et al.*, 1998; Gao *et al.*, 2000). Segundo Sidhu (2011) este efeito depende do gradiente de concentração. Kuhn & Wilson (1985) *cit. in* Tyas & Burrow (2004) referem que a maioria do flúor é libertado na forma de fluoreto de sódio o que não é um componente crítico para a matriz do CIV e por essa ordem de pensamento não resultará num enfraquecimento ou desintegração do cimento.

A água também toma um papel importante no processo de libertação de flúor pois é a fase aquosa de hidrogel que permite um equilíbrio químico mantendo a difusão

de iões entre o ionómero de vidro e o ambiente que o rodeia (Wilder *et al.*, 1996).

Factores intrínsecos tais como a formulação, solubilidade e porosidade do material influenciam o processo de libertação de flúor (Deshcepper *et al.*, 1991). Quanto mais baixo for o pH, uma maior concentração de flúor é libertada para o meio (Carvalho & Cury, 1999). O pH da solução tem um efeito importante na libertação inicial de flúor. O estudo de Moreau e Xu (2010) revelou que existia maior libertação de iões de flúor durante as primeiras 2 a 3 semanas num meio com pH 4 quando comparado com um meio com pH 7. Entretanto, ao longo do tempo a taxa de libertação tornou-se similar para valores de pH diferentes. Por sua vez Yan *et al.* (2007) referem que quanto mais alta for a temperatura do meio, uma maior quantidade de flúor será libertado.

O CIV modificado por resina apresentam uma dinâmica idêntica de libertação de flúor (Yap *et al.*, 1999), apesar das quantidades e dinâmica serem dependentes do material e métodos de análises laboratoriais, tanto para ionómeros convencionais como para os modificados por resina (Tyas & Burrow, 2004). O recente CIV modificado por resina com nano partículas têm apresentado uma menor libertação de flúor quando comparado com o CIV modificado por resina. Este facto pode estar relacionado com a própria formulação do material em que os fabricantes diminuem a quantidade de flúor presente no próprio material (Upadhyay *et al.*, 2013).

O mecanismo de libertação e recarga de flúor é uma característica que leva os ionómeros de vidro a serem considerados como bioactivos, pois estes não sendo passivos, reagem ao ambiente (Sidhu, 2011).

Mallakh & Sarkar (1990) *cit. in* Upadhyay *et al.* (2013) afirmam que a libertação de flúor do CIV tem sido reportada como mais alta em água destilada quando comparada com meios de saliva artificial. Este facto pode ser devido por um lado ao facto da concentração iónica ser superior no meio envolvente (Billington *et al.* 2006) e, por outro, pelo facto do pH do meio também afectar a libertação de flúor (Upadhyay *et al.*, 2013).

5. 4 – Biocompatibilidade

As propriedades biológicas dos cimentos de ionómero de vidro são específicas a cada produto (Sidhu & Schmalz, 2001). Os efeitos da aplicação directa dos cimentos de ionómero de vidro ainda não estão totalmente determinados, sabe-se contudo que os efeitos iniciais na polpa de alguns produtos parecem resolver-se com o tempo (Sidhu, 2011).

Para além do fluor, iões metálicos da composição do CIV são também libertados (Tyas & Burrow, 2004). No passado existia grande receio face aos iões libertados pelo CIV, como por exemplo o alumínio, considerado com potencial mutagénico. Este facto é alvo de grande debate pois ainda são encontrados poucos casos reportados de reacções adversas (Sidhu, 2011). Estudos demonstram também que a concentração de iões inorgânicos é demasiado baixa para produzir efeitos citotóxicos (Stanislawski *et al.*, 1999, *cit. in* Nicholson & Czarnecka, 2008).

O CIV modificado por resina não apresentam o mesmo nível de biocompatibilidade do CIV convencionais. A inclusão do monómero HEMA é responsável pelo decréscimo de biocompatibilidade que se verifica no CIV modificado por resina (Nicholson & Czarnecka, 2008). O HEMA é libertado pelo CIV modificado por resina difundindo-se pela dentina e pode induzir reacções alérgicas e respostas tóxicas (Tyas & Burrow, 2004). Apesar deste facto e segundo Tyas & Burrow (2004), não existiam evidências até 2004 de que este material tivesse sido responsável por reacções adversas, tanto sistémicas como locais. Nicholson e Czarnecka (2008) confirmam também a existência de poucos casos de reacções adversas relacionadas com o CIV modificado por resina.

O CIV modificado por resina produz uma reacção exotérmica aquando da polimerização e aumentos de temperatura superior ao CIV convencional, contudo este facto não se tem demonstrado como preocupante clinicamente (Kanchanasita *et al.*, 1995, *cit. in* Sidhu, 2011).

6 – DEFEITOS MICROESTRUTURAIS

Frequentemente são observados poros na microestrutura do CIV devido a dois principais factores: a porosidade provocada pela incorporação de bolhas de ar na espatulação e a porosidade pelo aprisionamento de bolhas de ar aquando da aplicação do material numa cavidade (Fleming *et al.*, 2003). Segundo os mesmos autores a proporção pó/líquido influencia a porosidade do material na medida em que esta diminui com o aumento do volume do líquido para uma quantidade de pó constante. Aplicação de agitação ultra-sónica pode resultar numa diminuição da porosidade com melhoria das propriedades dos ionómeros de vidro (Kleverlaan *et al.*, 2004).

A propagação de fissuras observada frequentemente nas restaurações com cimentos de ionómero de vidro é um defeito microestrutural típico resultante da dessecação (Mount & Hume, 1998, *cit. in* Zoergiebel & Ilie, 2012). No caso do CIV modificado por resina, algumas fissuras também poderão ser resultantes de contracção de polimerização, pois de acordo com Fenge *et al.* (2010) a resina tem tendência a separar-se das partículas de carga influenciada pela tensão resultante da contracção de polimerização. A utilização de partículas tratadas por silanização pode na perspectiva dos autores referidos, melhorar a união química entre partícula e matriz e prevenir a formação de fissuras. Fissuras também podem ser resultantes da desidratação que ocorre durante a preparação laboratorial de amostras de CIV para análise por microscopia eletrónica de varrimento (Xie *et al.*, 2000).

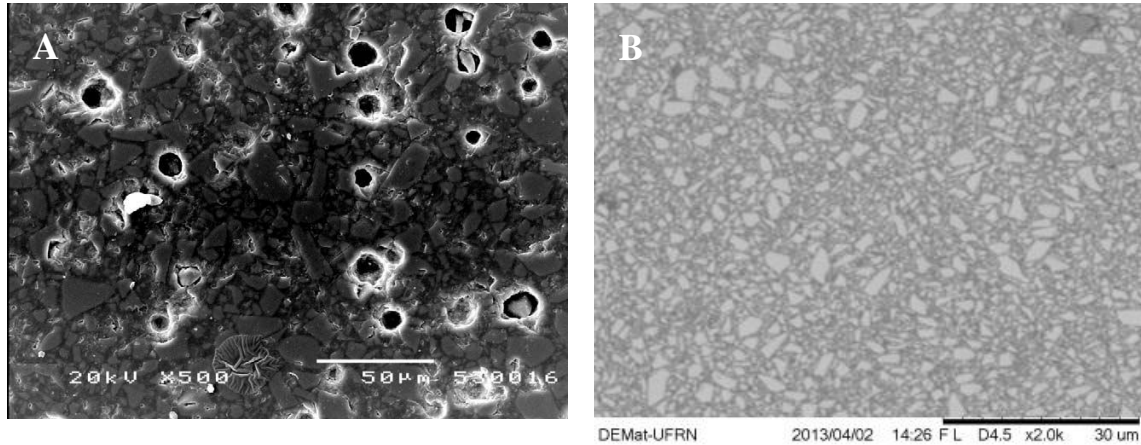
7 – CIMENTOS DE IONÓMERO DE VIDRO VERSUS RESINAS COMPOSTAS

Os ionómeros de vidro convencionais têm na sua generalidade piores propriedades físico-mecânicas e são mais sensíveis ao desgaste quando comparados com resinas compostas (Strassler, 2011). As resinas compostas no seu estado actual, apresentam propriedades mecânicas adequadas para a sua aplicação em todas as áreas da boca (Ferracane, 2011).

Strassler (2011) apresenta algumas propriedades das resinas compostas em comparação com os ionómeros de vidro. Essas propriedades em conjunto com dados de

outros autores podem ser observadas na Tabela 3.

Diferenças nas microestruturas entre estes materiais podem ser observadas na Figura 10.



(Fonte: Fleming *et al.*, 2003)

(Fonte: Cortesia da UFRN)

Figura 10 – Micrografia de um CIV modificado por resina (A); Micrografia de uma resina composta (B)

Tabela 3 – Comparação de algumas propriedades dos ionômeros de vidro convencionais com os modificados por resina e resinas compostas

Propriedade	CIV modificado por resina	CIV convencional	Resinas compostas
Resistência à compressão (MPa)	183-265 (Xie <i>et al.</i> , 2000; Chammas <i>et al.</i> , 2009)	127-202 (Xie <i>et al.</i> , 2000; Bonifacio <i>et al.</i> , 2009)	250-390 (Anusavice, 2005; Lien & Vandewalle, 2010)
Resistência à flexão (MPa)	38-47 (Xie <i>et al.</i> , 2000; Lihua <i>et al.</i> , 2010)	11-35 (Xie <i>et al.</i> , 2000; Bonifácio <i>et al.</i> , 2009)	70-180 (Anusavice, 2005; Curtis <i>et al.</i> , 2009)
Dureza Knoop (Kg/mm ²)	64-85 (Xie <i>et al.</i> , 2000; Anusavice, 2005)	39-74 (Anusavice, 2005; Bonifácio <i>et al.</i> , 2009)	40-61 (Anusavice, 2005; Lien & Vandewalle 2010)
Resistência à erosão	Média	Baixa	Alta
Libertação de Flúor	Média-Alta	Média	Nenhuma
Recarga de Flúor	Média-Alta	Alta	Nenhuma
Estética	Boa	Aceitável	Excelente

III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreve-se como o estudo foi conduzido, ou seja, o que foi feito e como foi efectuado. De seguida apresentar-se-ão os materiais utilizados e os procedimentos realizados.

1 – SÍNTESE DE AMOSTRAS

Neste estudo utilizou-se um cimento de ionómero de vidro (CIV) comercial (Vitremer, 3M, ESPE) para sintetizar um novo ionómero de vidro reforçado com nanopartículas de zircónia estabilizada com Ítrio (Sigma-Aldrich) e óxido de alumínio (Sigma-Aldrich) (Tabela 4).

O CIV comercial foi misturado numa proporção de 2,68 g/ml tendo sido espatulado numa placa de vidro e injectado numa matriz de Teflon (Figura 11A) recorrendo a uma seringa Centrix (Figura 11B). A matriz tinha uma capacidade de produzir 6 amostras cilíndricas simultaneamente. As amostras foram cobertas com uma fita de acetato durante a fotopolimerização com luz polimerizante de halogénio (Coltolux 75) durante 45 segundos (Figura 11C).

Tabela 4 – Composição dos grupos de amostras e dimensões das partículas do pó do CIV comercial e dos reforços de nano-partículas

Material	Composição (% wt.)	Tamanho das partículas (µm ou nm)	Nano-part. (g)
Ionômero de Vidro (Vitremar, 3M, ESPE, USA)	Líquido: (Canforoquinona, HEMA, Ácido poliacrílico, Água) (28%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaF ₂ , AlF ₃ , AlPO ₄) (72%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm	0
Ionômero de Vidro reforçado com Alumina (VTA1)	Líquido: Ácido polialquenóico (27,2%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (68,9%), Nano-partículas de (3,9%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de Al ₂ O ₃ : < 50 nm	0,008
Ionômero de Vidro reforçado com Alumina (VTA2)	Líquido: Ácido polialquenóico (26,8%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (67,1%), Nano-partículas de Al ₂ O ₃ (6,1%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de Al ₂ O ₃ : < 50 nm	0,0130
Ionômero de vidro reforçado com Zircónia (VTZ1)	Líquido: Ácido polialquenóico (27%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (68,3%), Nano-partículas de s (4,7%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de ZrO ₂ : <50 nm	0,0097
Ionômero de vidro reforçado com Zircónia (VTZ2)	Líquido: Ácido polialquenóico (25,6%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (65%), Nano-partículas de ZrO ₂ (9,4%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de ZrO ₂ : <50 nm	0,0207
Ionômero de vidro reforçado com Zircónia (VTZ3)	Líquido: Ácido polialquenóico (25,5%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (63,5%), Nano-partículas de ZrO ₂ (11%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de ZrO ₂ : < 50 nm	0,0255
Ionômero de Vidro reforçado com zircónia (VTZ4)	Líquido: Ácido polialquenóico (23,9%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (60,3%), Nano-partículas de (15,8%)	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de ZrO ₂ : < 50 nm	0,0373
Ionômero de Vidro reforçado com zirconia e alumina (VTZA)	Líquido: Ácido polialquenóico (25%) Pó: Vidro de Fluoroaluminossilicato (65,7%), Nano-partículas de ZrO ₂ e Al ₂ O ₃ (9,3%).	Partículas do pó comercial: 12,5 µm Nano-partículas de ZrO ₂ : < 50 nm Nano-partículas de Al ₂ O ₃ : < 50 nm	0,0128; 0.0077
Resina composta (Grandioso, Voco, Germany)	Matriz orgânica: Dimetacrilato (11%) Fillers: Sílica coloidal e vidro de bário (89%)	Nano-partículas de sílica coloidal 20-40 nm; micropartículas de vidro de bário 1 µm	0,092

Foram produzidas amostras cilíndricas (6 x 4 mm) (Figura 11D) a partir do CIV comercial (Vitremar, 3M, ESPE) e de formulações obtidas pela adição de nanopartículas de zircónia e/ou alumina na composição comercial. As amostras foram produzidas por um único operador conforme as recomendações do fabricante.

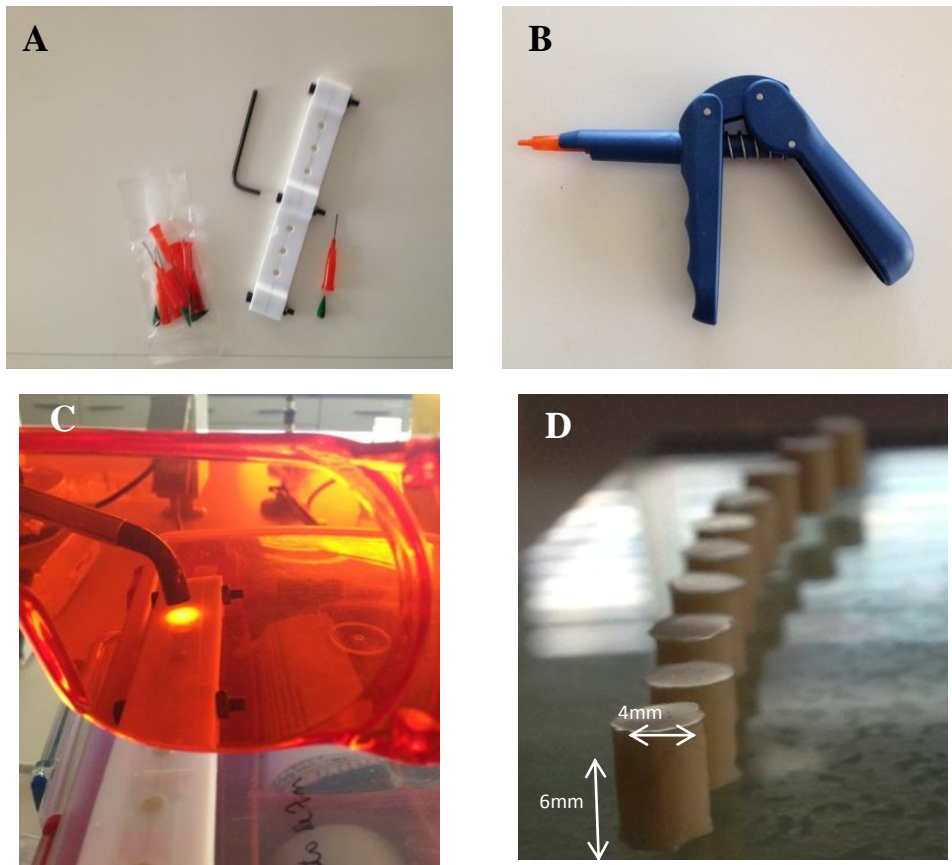


Figura 11 – Equipamentos (A,B,C) utilizados para sintetizar as amostras (D)

Os grupos de CIV reforçados foram elaborados com a adição de diferentes quantidades de nanopartículas de zircónia e/ou alumina misturados directamente no pó do CIV comercial. As amostras cilíndricas de ionómero de vidro reforçado com estas nano-partículas foram preparadas seguindo o mesmo método descrito para o CIV comercial. Foi utilizado uma resina composta nano-híbrida (Grandioso, VOCO, Germany) por forma a estabelecer termos de comparação com o CIV empregue neste trabalho. As amostras cilíndricas de resina composta foram elaboradas segundo as recomendações do fabricante.

Foram produzidas um total de 210 amostras cilíndricas tendo sido distribuídas para caracterização da seguinte forma: foram constituídos 9 grupos de 10 amostras ($n = 10$) com os materiais descritos na Tabela 4 para caracterização mecânica. Um número adicional de 2 amostras de cada grupo foi necessário para microscopia eletrónica de varrimento antes da ciclagem térmica.

Com base nos resultados obtidos na fase anterior (caracterização mecânica e microscópica) foram produzidas 120 amostras de 3 grupos (VT, VTA e GD) como mostra a Tabela 4. Estas 40 amostras de cada grupo dividiam-se em 10 amostras para cada condição de ciclagem térmica: C0-antes da ciclagem térmica; C1-3000 ciclos; C2-6000 ciclos; C3- 10000 ciclos). Estes 3 grupos foram submetidos ao processo de ciclagem térmica para posterior caracterização mecânica. Um número de 2 amostras adicionais foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento.

Apresentamos na Tabela 5 um resumo das amostras produzidas em função dos grupos e dos momentos de análise.

Tabela 5 – Grupos e números de amostras de cada grupo

ANTES DA CICLAGEM		SUBMETIDAS A CICLAGEM	
Grupos	n	Grupos	n
VT	10	VT	40
VTA1	10	VTA	40
VTA2	10		
VTZ1	10		
VTZ2	10		
VTZ3	10		
VTZ4	10		
VTZA	10		
GD	10	GD	40
TOTAL – 9 grupos	90 amostras	3 grupos	120 amostras

2 - CICLAGEM TÉRMICA

Foram realizados testes de ciclagem (variação) térmica com imersão das amostras numa solução de saliva artificial elaborada segundo a descrição de Fusayama (Fusayama *et al.*,1963). A composição da saliva de Fusayama é apresentada na Tabela 6. O pH da solução de saliva artificial foi de aproximadamente 5,7.

Tabela 6 – Composição da solução de saliva artificial Fusayama

Componentes:	(g/L)
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0,795
Na ₂ S · 9H ₂ O	0,005
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	0,69
Ureia	1

A ciclagem térmica é um método de simulação experimental das variações térmicas a que um determinado material restaurador está sujeito na cavidade oral e cujas variações podem ser provocadas pela própria alimentação, sólida ou líquida e pela respiração (Gale & Darvell, 1999). A ciclagem consistiu em três diferentes etapas de 3000, 6000 e 10000 ciclos. Para a ciclagem térmica, as amostras foram imersas consecutivamente em 2 recipientes contendo saliva artificial a temperatura de $5 \pm 3^\circ\text{C}$ e $60 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo de imersão em cada recipiente foi de 15 segundos com um tempo de transferência entre recipientes de 15 segundos. O “set up” utilizado para a ciclagem é apresentado na Figura 12.

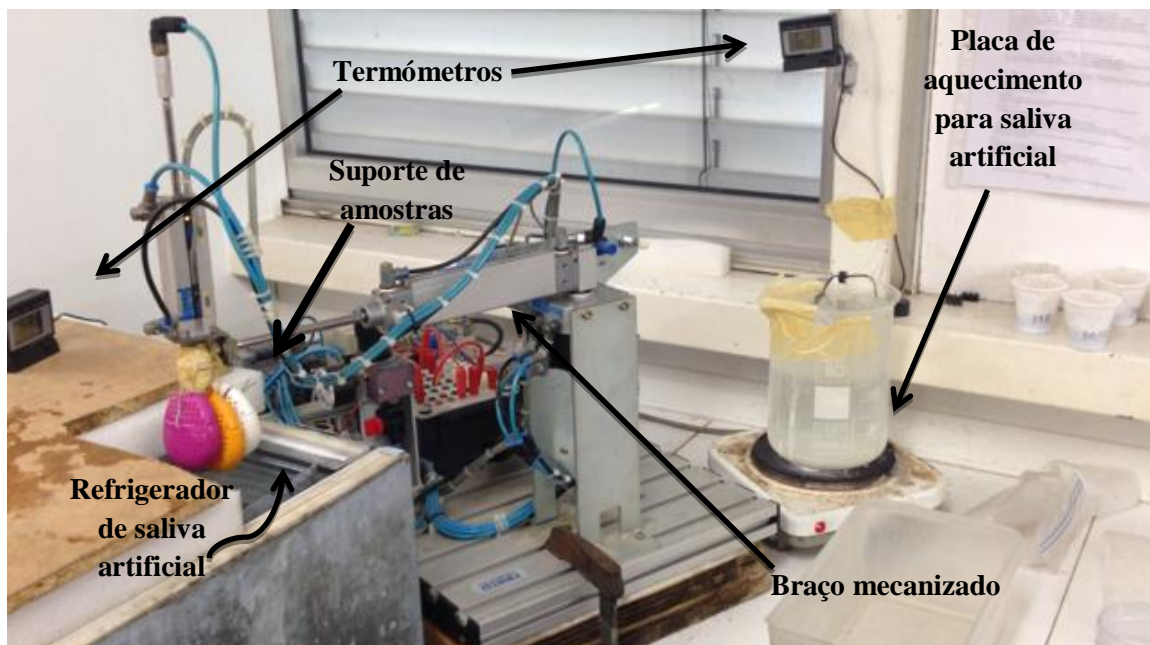


Figura 12 – “Set-up” de ciclagem térmica

2. 1 – Caracterização mecânica

Testes de compressão foram realizados nas amostras antes e depois da ciclagem térmica.

Os testes de compressão ocorreram a uma temperatura ambiente de 25°C recorrendo a uma máquina de testes mecânicos universal (Instron 8874, MA, EUA). Os testes foram monitorizados recorrendo ao *software* Trapezium. A célula de carga usada nos ensaios foi de 50kN e a carga foi aplicada a uma velocidade de 1 mm/min. Foram testados 10 amostras de cada grupo por forma a obter valores médios da força de compressão.

2. 2 – Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento

As amostras foram preparadas para a microscopia por lixamento sob água em lixadeira automática com lixas de carboneto de silício (SiC) até a uma granulometria de 1200 Mesh). Após lixamento as amostras foram polidas com pasta diamantífera (1 µm). Após a preparação, a superfície foi recoberta com carbono (*sputter-coating*) para serem analisadas por FEG-SEM e SEM.

A microestrutura dos materiais foi analisada antes e após ciclagem térmica utilizando dois microscópios eletrónicos de varrimento: 1) “*Scanning electron microscopy*” (SEM) de marca HITACHI TM 3000; 2) “*Field emission guns scanning electron microscopy*” (FEG-SEM) de marca FEI NOVA 200 FEG-SEM. Foram utilizadas ampliações entre 200 e 10000 x em modo de electrons secundários e retro-espalhados sob voltagem de 5-15 kV. A análise química foi realizada em áreas pontuais da matriz orgânica, micro e nano-partículas inorgânicas utilizando dois equipamentos de espectroscopia dispersiva de raios-X: 1) EDAX Pegasus X4M; 2) Swift ED 3000 X – TREAM.

2.3 – Análise estatística

Os resultados da resistência à compressão axial dos diferentes tipos de amostras e após diferentes condições de ciclagem térmica foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) usando o programa Origin (OriginPro 8.5.1, OriginLab Corporation, MA, EUA). A diferença entre as médias dos resultados obtidos para cada condição foi considerada estatisticamente diferente quando $p < 0,05$. O teste de comparações múltiplas de Tukey foi utilizado para comparar os resultados entre si e determinar onde estavam localizadas as diferenças.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 – CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS (ANTES DA CICLAGEM TÉRMICA)

1. 1 – Resistência à compressão

O Gráfico 1 apresenta os resultados obtidos por teste de compressão axial das amostras de CIV na sua composição comercial (VT) e quando reforçado com partículas de alumina (VTA), zircónia (VTZ) e com ambas as partículas (VTAZ), em diferentes proporções.

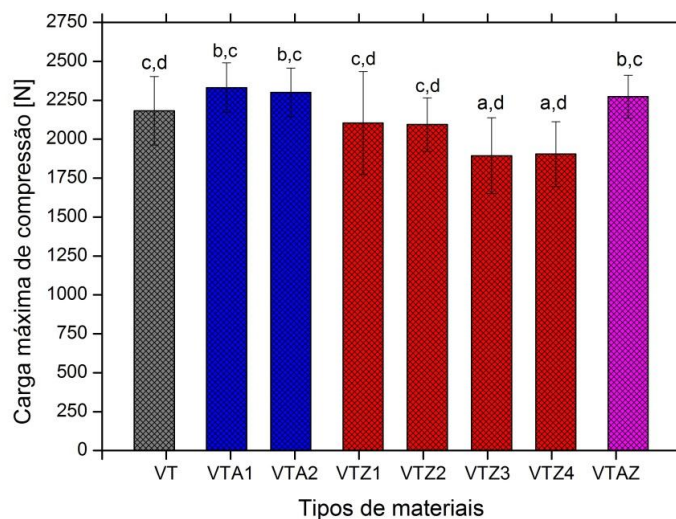


Gráfico 1 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro na sua composição comercial (VT) e reforçado com partículas de alumina (VTA), zircónia (VTZ) e com ambas as partículas (VTAZ), em diferentes proporções

NOTA: grupos homogêneos são assinalados com a mesma letra. Letras diferentes (ao cima das barras) indicam variação nos resultados estatisticamente significativa ($p < 0,05$) avaliado por teste de Tukey.

A análise estatística dos resultados revelou existir uma diferença significativa entre os valores da resistência à compressão entre o CIV comercial e o CIV formulado com diferentes composições de alumina e zircónia ($p < 0,05$) (Tabela 7).

Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) dos resultados da resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro Vitremer comercial e reforçado

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F	P valor
Modelo	7	1,96E6	281186,15	6,40	7,86E-6
Erro	70	3,07E6	43917,33		
Total	77	5,04E6			

Os resultados mostram que os reforços de partículas de alumina (VTA1 e VTA2) tendem a produzir um aumento da resistência mecânica à compressão do Vitremer (VT). Adicionalmente verificou-se que o aumento da quantidade de material de reforço (partículas de alumina) no VTA2 relativamente ao VTA1, não se repercutiu numa variação substancial de propriedades.

Globalmente, a adição de partículas de zircónia ao CIV comercial, revelou ter um impacto negativo na resistência do ionómero. Verificou-se ainda que a adição de quantidades crescentes de partículas de zircónia mostrou ter um efeito prejudicial na resistência do ionómero de vidro. Tal resultado é contraditório e intrigante uma vez que a adição de nano-partículas de zircónia tem aumentado a resistência mecânica de diversos materiais à base de resina composta (Curtis *et al*, 2009). A análise de Tukey (Gráfico 1), revelou existir uma diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre os grupos reforçados com partículas de alumina (VTA1 e VTA2) e as duas composições de ionómero de vidro comercial com maior percentagem de partículas de zircónia (VTZ3 e VTZ4). A formulação experimental contendo reforços simultâneos de alumina e zircónia (VTAZ) exibiu propriedades de resistência à compressão similares aos grupos reforçados somente com alumina (VTA1 e VTA2). Estes resultados sugerem existir uma sobreposição do efeito positivo da alumina face ao efeito prejudicial demonstrado pela zircónia. Esta formulação (VTAZ) mostrou também possuir uma resistência estatisticamente significativa ($p < 0,05$) às formulações com maiores quantidades de zircónia (VTZ3 e VTZ4) (Gráfico 1).

Os valores da média da resistência à compressão do CIV na sua composição comercial, foram de 2182 +/- 219 N o que equivale a 174 +/- 17,14 MPa. Este é um valor substancialmente inferior a 265 MPa reportado por Xie *et al.* (2000) para o mesmo material mas aproximado ao valor de 183 MPa reportado no estudo de Chammas *et al.* (2009). Esta diferença entre valores pode ser devida à utilização de diferentes métodos e pela sensibilidade ao operador que este material apresenta (Fleming *et al.*, 2003) a qual vai influenciar os resultados de todas as composições de CIV utilizadas neste estudo.

1. 2 – Observação microscópica inicial

A micrografia do CIV na sua composição comercial obtida por microscopia electrónica de varrimento é mostrada na Figura 13.

A distribuição de partículas de carga na matriz do cimento de ionómero de vidro é observável na Figura 13A, onde está identificada uma zona para análise de espectroscopia de raios X para identificação química das partículas de reforço deste material comercial.

A micrografia 13B revela poros perceptíveis na microestrutura do material em estudo. Fleming *et al.* (2003), atribuem este efeito a dois principais factores: incorporação de bolhas na espatulação e aprisionamento de bolhas aquando da aplicação do material na cavidade. Também é possível observar a presença de fissuras indicadas na Figura 13C, as quais segundo Mount e Hume (1998), *cit. in* Zoergiebel e Ilie (2012), são devidas a uma falha mecânica resultante da dessecação do CIV. Esta dessecação pode ter sido exacerbada com a preparação das amostras para a análise microscópica tal como é referido no estudo de Xie *et al.* (2000). As fissuras também podem ser explicadas pela contracção de polimerização da matriz resinosa durante a polimerização gerando tensões residuais entre matriz orgânica e partículas inorgânicas (Feng *et al.*, 2010).

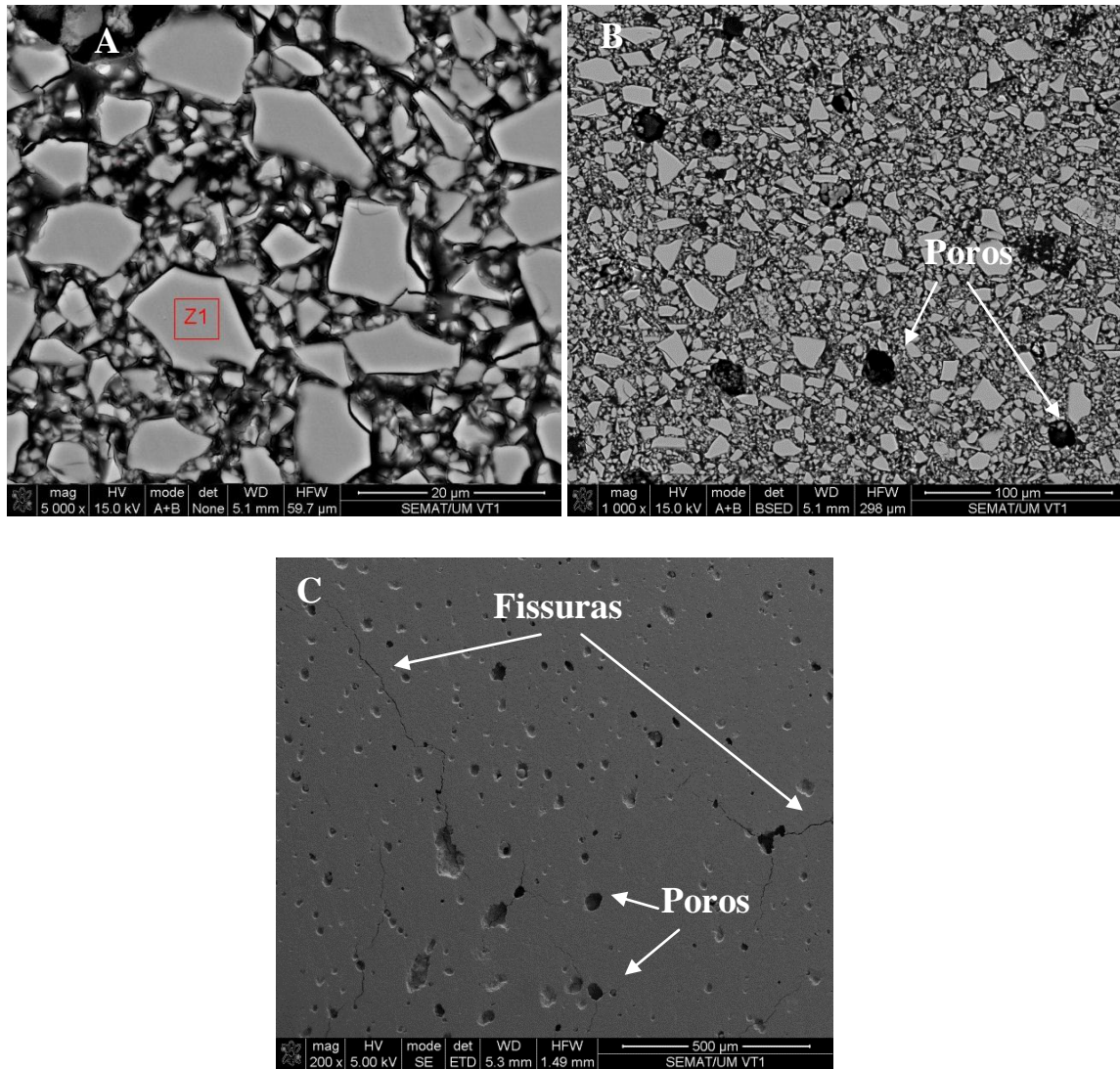


Figura 13 – Micrografias do cimento de ionômero de vidro comercial antes da ciclagem térmica. Distribuição de partículas de fluoraluminossilicato (A), (B). Presença de porosidade (B) e fissuras (C)

Os resultados da análise química por espectroscopia de raios X, são apresentados em forma de espectro químico na Figura 14.

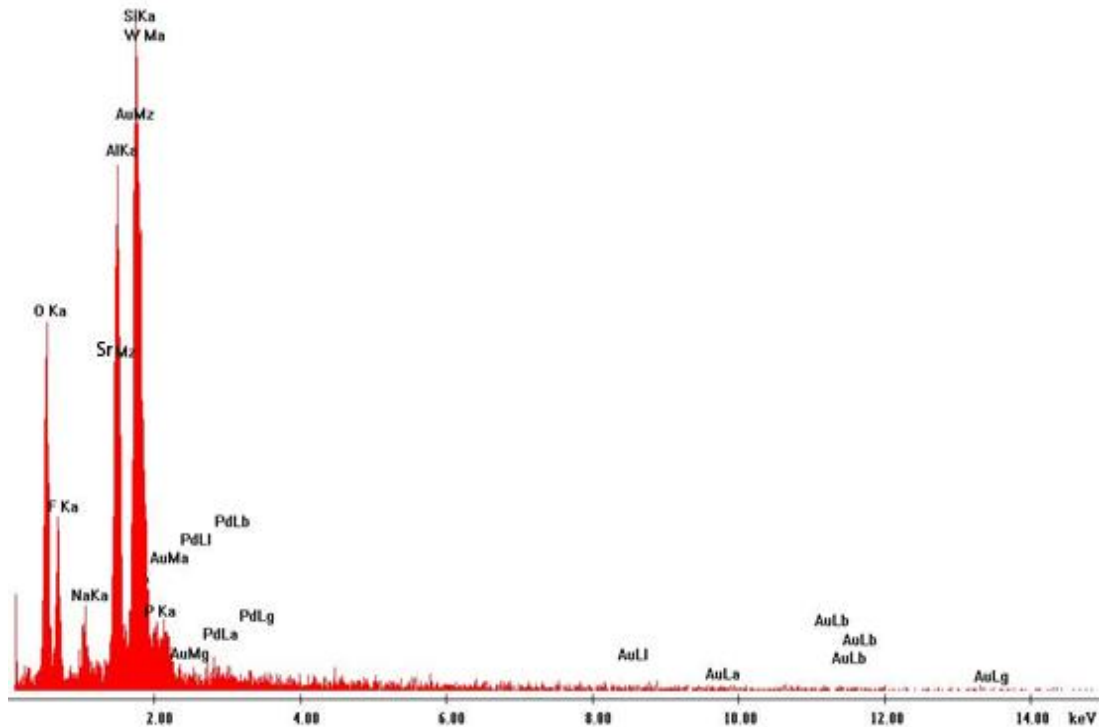


Figura 14 – Espectro EDS da Zona 1 da micrografia na Figura 12A

O espectro de análise química revela a composição na Zona 1 (Z1) que apresenta os picos de maior intensidade correspondendo a maior concentração dos elementos químicos Si (15,8 % wt.), Al (14,5 % wt.) e O (22,8% wt.). Além disso, são encontrados picos de menor intensidade para os elementos Sr (34 % wt.) e F.

Esta é a composição que o fabricante indica e que corresponde à apresentada na tabela 4 no capítulo dos Materiais e Métodos, com os elementos Si, Al, O e F que nos permitem assim identificar esta zona como sendo parte de uma partícula de carga deste material. Para além destes elementos, também se encontra presente o Sr que tem sido utilizado na composição comercial de alguns materiais (Dennis, 1998).

As micrografias obtidas para o CIV **reforcado com alumina** são reveladas na figura 15. A distribuição das partículas de aluminosilicato é observável na Figura 15A, enquanto na micrografia da Figura 15B, pode-se detectar uma nano-partícula de alumina. Análise química foi realizada por EDS na zona indicada na micrografia apresentada na Figura 15B. Os resultados da análise química por espectroscopia de raios X apresentam a presença de uma proporção superior dos elementos Al (19,1% wt) e O (39,5% wt) na Zona 1 (Fig. 15B), o que nos permite a identificação desta partícula

como sendo alumina (Al_2O_3), pois foram estas as partículas adicionadas à composição comercial do CIV para produzir o material do grupo VTA.

A micrografia que se observa na Figura 15C referente ao CIV reforçado com alumina revela mais uma vez a presença de poros e fissuras na microestrutura do material à semelhança do que foi observado e discutido para a composição comercial na Figura 13. Na micrografia da Figura 15C observamos com maior clareza fissuras a conectar poros, tal facto já havia sido observado por Xie *et al.* (2000).

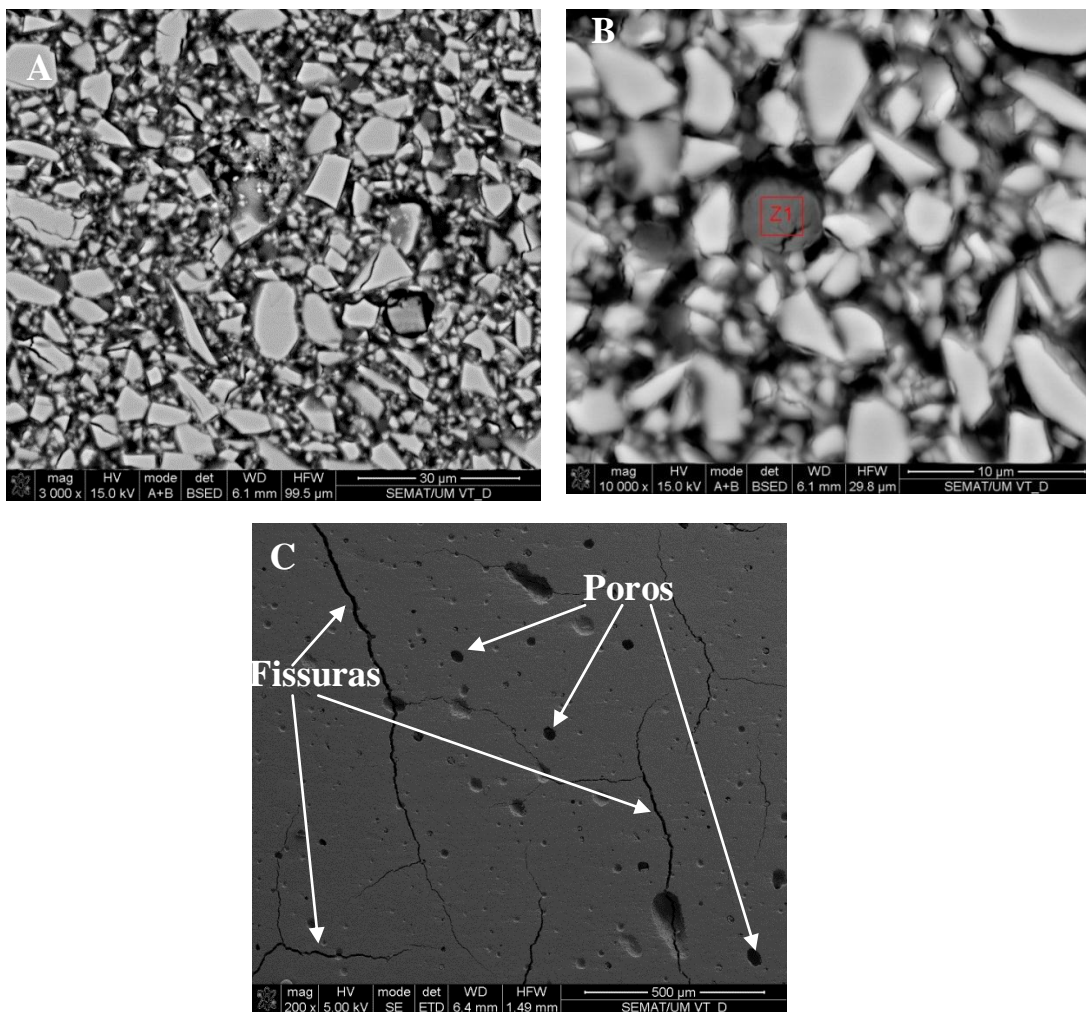


Figura 15 – Micrografias do CIV reforçado com alumina antes da ciclagem térmica: Distribuição de partículas de fluoraluminossilicato e nano-partícula de alumina (A), (B). Presença de porosidade (B) e fissuras (C)

A distribuição das partículas de vidro de fluoraluminossilicato e **partículas de zircónia** do grupo VTZ antes da ciclagem, pode ser observada nas Figuras 16A e 16B.

Foi realizada análise química por espectroscopia de raios X nas Zonas indicadas na micrografia apresentada na Figura 16A. Para ambas as zonas, é verificável uma proporção superior do elemento Zr (60,5% wt) e para além dos elementos O (16,8 % wt.) e C (10,2 % wt.), constituintes da matriz orgânica, está presente o elemento Y (12,3 % wt.). Esta elevada proporção de Zr e presença de Y é concordante com a identificação de Zircónia estabilizada com Ytria, partículas como esta foram adicionadas à composição comercial do cimento de ionômero de vidro para formar o grupo VTZ. Pela análise das micrografias 16A e B constata-se a presença de partículas de zircónia de dimensões superiores a 50 micrómetros facto este, como é afirmado por Prentice *et al.* (2004), compromete a resistência mecânica deste material.

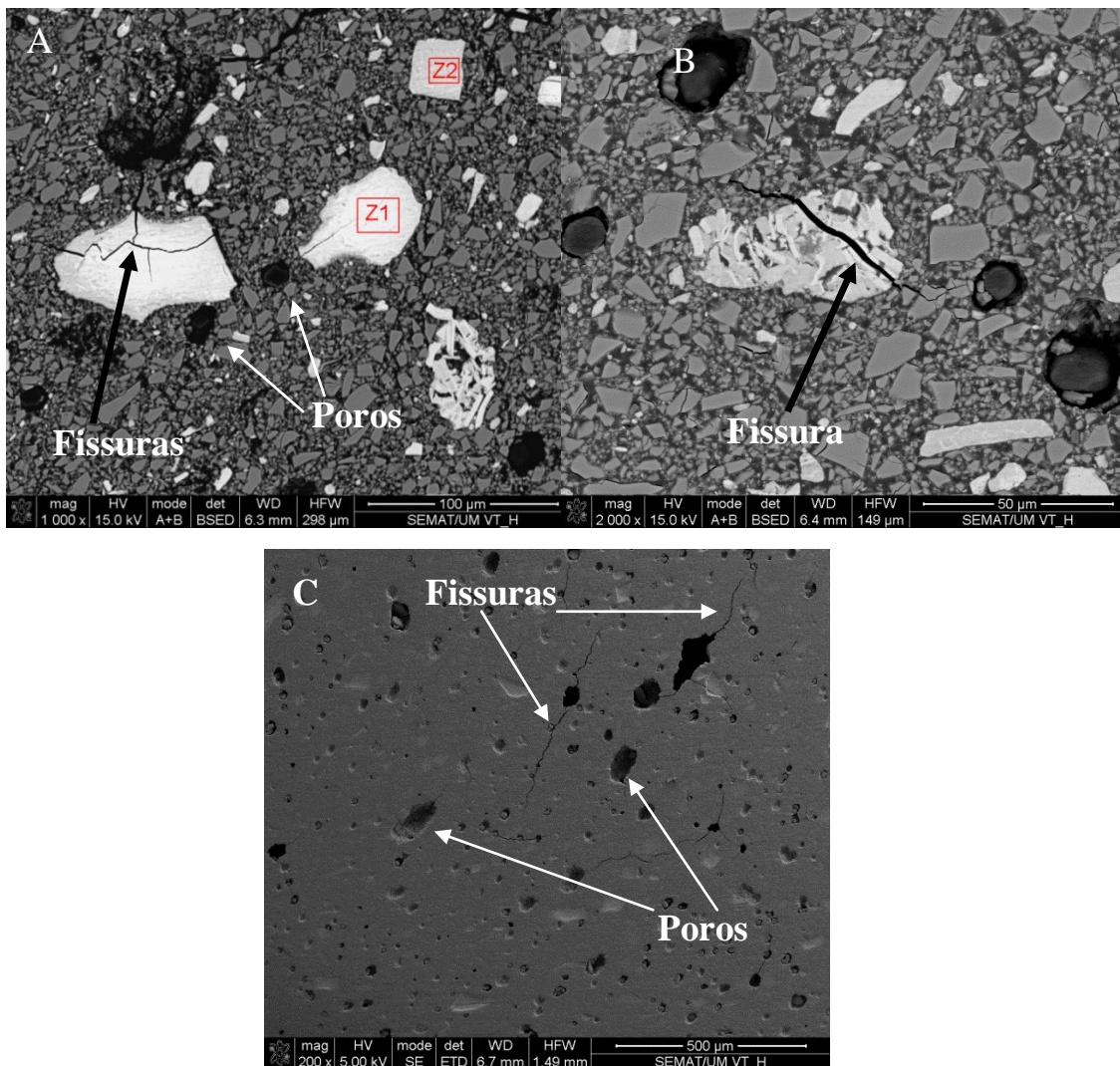


Figura 16 – Micrografias do CIV reforçado com zircónia antes da ciclagem térmica: Distribuição de partículas de fluoraluminossilicato e nano-partículas de zirconia (A), (B). Presença de porosidade (A), (B), (C) e fissuras (C)

A micrografia na Figura 16C obtida a partir de uma amostra de CIV reforçado com zircónia, revela poros e fissuras perceptíveis na microestrutura do material tal como tem sido observado nas análises microscópicas das diferentes composições de CIV utilizadas neste estudo.

Para comparação com a microestrutura do CIV, a distribuição de partículas de carga na microestrutura **de uma resina composta** é apresentada nas micrografias da Figura 17A e B.

A análise química por espectroscopia de raios X realizada nas zonas indicadas na micrografia apresentada na Figura 17B, revelou a presença de Si (29,89% - 42,79%), e Ba (18,51% - 25,40%), valores concordantes com a composição das partículas de reforço deste material (sílica coloidal e vidro de bário). As Zonas 1 e 2 foram eleitas sobre partículas de reforço da resina composta. A Zona 3 foi eleita na tentativa de adquirir resultados para a composição da matriz, mas os resultados indicam uma composição idêntica a uma partícula de reforço.

A micrografia reproduzida na Figura 17C referente a uma amostra de resina composta revela uma menor quantidade de poros observáveis na microestrutura do material, quando comparada com as micrografias das Figuras 13, 15 e 16 referentes ao CIV comercial e reforçado com alumina e com zircónia, respectivamente. A menor quantidade de poros nas resinas compostas pode ser devido à apresentação do material disponível em seringa contendo o material viscoso, ou seja, não requer espatulação de pó e líquido como no CIV utilizado. Não foram observáveis fissuras nas micrografias obtidas para análise microscópica da resina composta. Este facto pode ser explicado pela relação de dois principais factores: 1) - a silanização da superfície das partículas de carga de compósitos previne a formação de *gaps* (fendas) na interface entre partículas de carga e matriz (Feng *et al.*, 2010); 2) - a resina composta não possui água em sua composição e conseqüentemente não sofre desidratação durante a sua reação química.

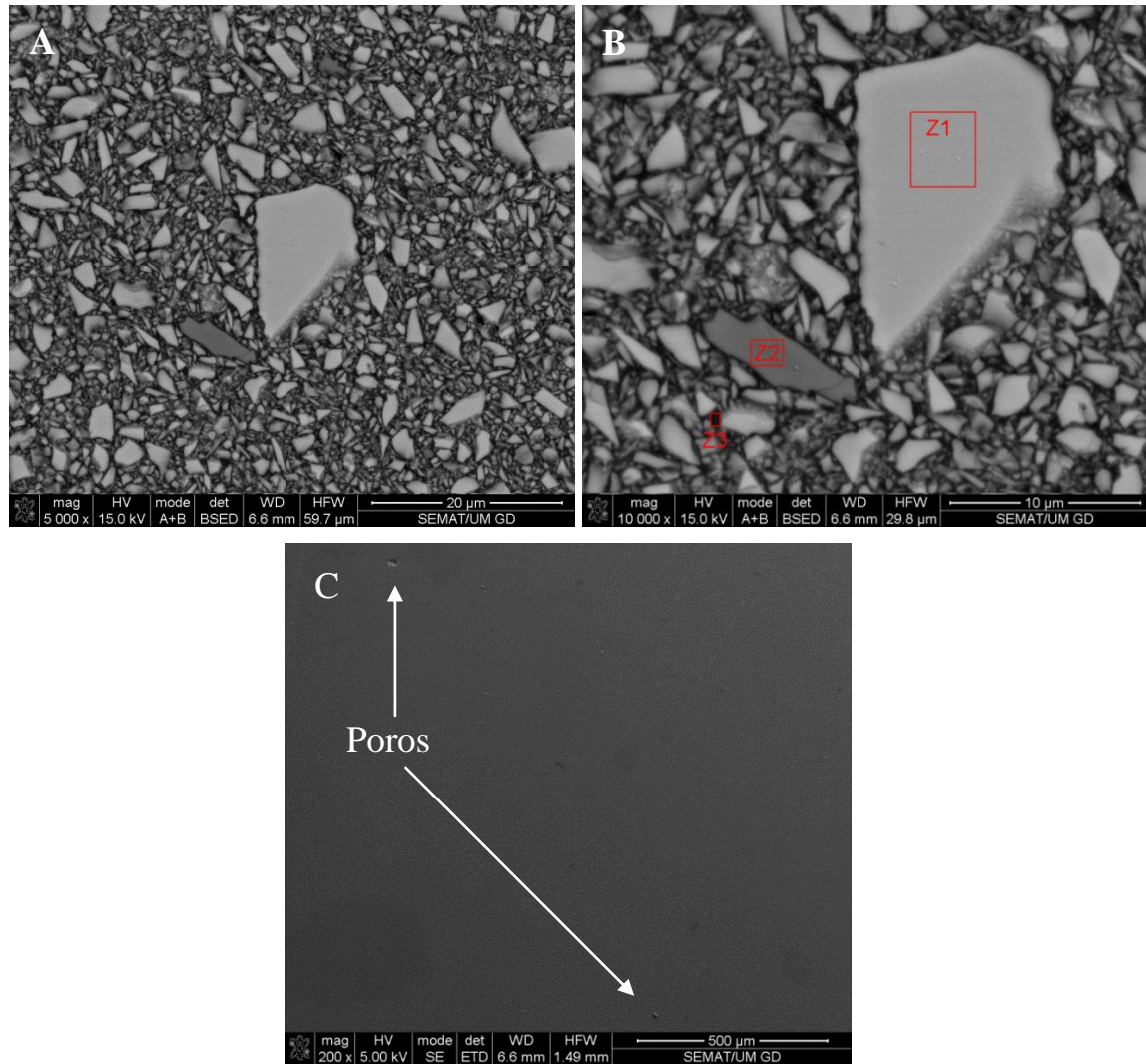


Figura 17 – Micrografias da resina composta antes da ciclagem térmica. Distribuição de partículas de sílica coloidal e vidro de bário (A), (B). Presença de porosidade fissuras (C)

2 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS CICLAGEM TÉRMICA

2.1 – Resistência à compressão

Os gráficos 2 e 3 apresentam os resultados da resistência máxima à compressão do ionômero de vidro comercial e reforçado com partículas de alumina,

respectivamente, submetido às seguintes condições de ciclagem térmica: **C0** – 0 ciclos; **C1** – 3000 ciclos; **C2** – 6000 ciclos; **C3** – 10000 ciclos.

1 – Análise dos resultados para o ionómero de vidro comercial (VT)

Os resultados do teste de compressão axial no grupo do ionómero de vidro comercial mostram que a ciclagem térmica não provocou fenômenos degradativos significativos que causassem uma redução da resistência do ionómero de vidro. Os valores de resistência obtidos para as diversas condições de ciclagem térmica testadas não variaram significativamente ($p > 0,05$) conforme se pode ver na tabela 8 face aos valores do Vitremer comercial sem ciclagem térmica, no Gráfico 2.

Tabela 8 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro comercial

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F	P valor
Modelo	3	64138,75	21379,58	0,68	0,57
Erro	32	1,00E6	31543,22		
Total	35	1,073E6			

A relação entre as condições de ciclagem e a sua correspondência clínica é alvo de debate. Existe uma grande variação entre regimes de amplitude de temperaturas (entre 15 a 45°C, entre 4 a 60°C e 5 a 55°C), número e duração dos ciclos eleitos (estimativas de correspondência de 500 a 10000 ciclos por ano) nos diversos estudos (Gale & Darvell, 1999). Alguns autores referem observar efeitos de degradação com testes de ciclagem térmica (Cenci *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2011) enquanto outros não conseguiram verificar efeitos de degradação com este método de simulação experimental (Xu *et al.*, 2002).

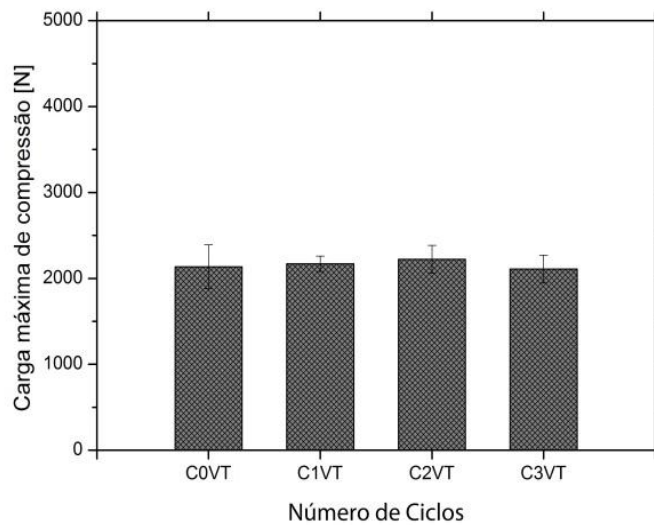


Gráfico 2 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro não reforçado submetido a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos

2 – Análise dos resultados para o CIV reforçado com alumina (VTA)

Neste estudo, foram utilizadas partículas de alumina com dimensões superiores às utilizadas no estudo da resistência do cimento de ionómero de vidro comercial sem ciclagem térmica (Figura 15). Este facto é observável comparando as Figuras 15A e 19B nesta comparação constata-se, tendo em conta a escala das imagens, diferenças significativas no diâmetro das partículas de reforço. Este facto pode ter sido consequência da utilização de um lote diferente de alumina com má fragmentação e moagem das partículas por parte do fabricante. Os valores de resistência obtidos nos testes de compressão da formulação de ionómero de vidro com partículas de alumina de maiores dimensões demonstraram induzir uma ligeira perda de propriedades mecânicas do CIV face aos resultados exibidos pelo CIV reforçado com partículas menores. É sabido que a utilização de partículas de dimensões menores resulta em melhorias das propriedades mecânicas dos cimentos de ionómero de vidro (Xie *et al.*, 2000, Prentice *et al.*, 2005). Neste grupo também não foi possível observar efeitos significativos ($p > 0,05$) de degradação do material por ciclagem térmica (Tabela 9).

Tabela 9 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial do ionómero de vidro reforçado com partículas de alumina

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F	P valor
Modelo	3	174856,22	58285,40	2,30	0,09
Erro	30	758210,02	25273,66		
Total	33	933066,24			

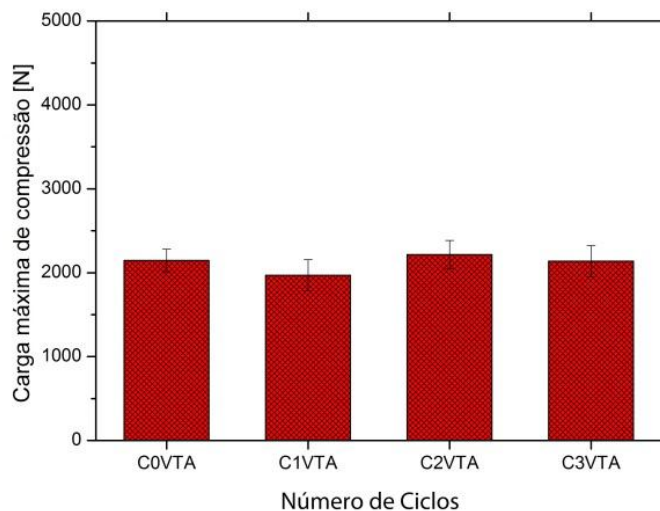


Gráfico 3 – Resistência máxima à compressão do ionómero de vidro reforçado com partículas de alumina submetido a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos

Foi utilizada uma resina composta como referência neste estudo para estabelecer um termo de comparação no teste de compressão axial, por sabermos que estas apresentam valores de resistência à compressão superiores aos CIV (Strassler, 2011). Tal facto é observável na comparação dos resultados obtidos por compressão axial das amostras de resina composta, no Gráfico 4 com os resultados apresentados nos gráficos 2 e 3 obtidos por compressão axial do CIV comercial e reforçado com alumina. A resina composta em estudo apresentou uma média de resistência à compressão antes da ciclagem (condição C0) de 3183 +/- 900 N o que equivale a 253 +/- 72 MPa. Verifica-se assim um desvio padrão superior para as resinas compostas (900 N ou 72 Mpa) em comparação com o desvio padrão dos CIV (174 N ou 17 MPa). O valor de resistência à compressão da resina composta antes da ciclagem térmica, tendo em conta

o seu desvio padrão, encontra-se dentro do intervalo de resistência à compressão de 250-390 MPa como verificado por Lien & Vandewalle (2010). Apesar do seu desvio padrão alto, este grupo de materiais apresenta um valor de resistência à compressão substancialmente superior ao observado para os CIV (2182 +/- 219 N ou 174 +/- 17,14 MPa) o que permite a sua aplicação para restauração de dentes em todas as áreas da cavidade oral, como afirmado por Ferracane (2011). Este grupo foi sujeito às mesmas condições de ciclagem que os materiais anteriores e também não apresentou degradação significativa ($p > 0,05$) relacionada com o aumento do número de ciclos (Tabela 10).

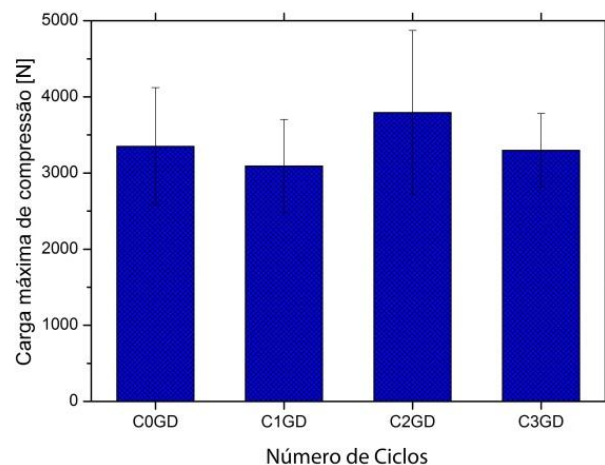


Gráfico 4 – Resistência máxima à compressão da resina composta submetida a diferentes condições de ciclagem térmica: C0 – 0 ciclos; C1 – 3000 ciclos; C2 – 6000 ciclos; C3 – 10000 ciclos

Tabela 10 – Análise ANOVA dos resultados de resistência máxima à compressão axial da resina composta

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F	P valor
Modelo	3	2,35E7	783403,75	1,32	0,28
Erro	32	1,89E7	591574,72		
Total	35	2,12E7			

2. 2 – Observação microscópica após ciclagem térmica

A micrografia na Figura 18A referente ao **CIV comercial** após ciclagem térmica revela poros e fissuras perceptíveis na microestrutura do material, características observadas e discutidas nas micrografias do mesmo material antes da ciclagem térmica. Na micrografia da Figura 18B é possível observar a distribuição das partículas de carga na microestrutua do CIV comercial. Não foram detectadas alterações morfológicas por microscopia eletrônica de varrimento como resultado da ciclagem térmica.

A análise da microestrutura do ionómero de vidro comercial após ciclagem térmica permitiu observar a não existência de fenômenos acrescidos de degradação do material comparativamente às amostras não sujeitas a ciclagem térmica.

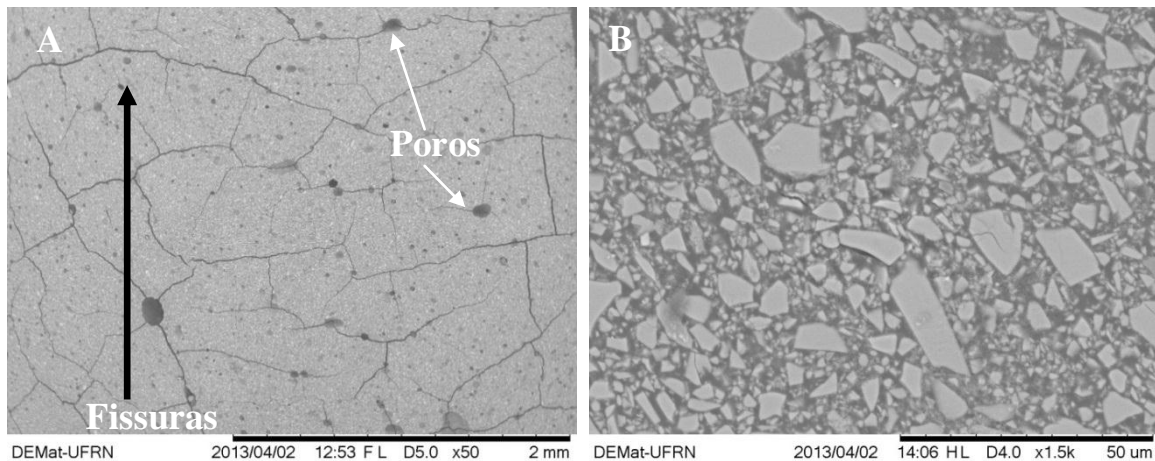


Figura 18 – Micrografias do CIV comercial após ciclagem térmica. Poros e fissuras (A) e distribuição de partículas do vidro (B) na microestrutura

A micrografia na Figura 19 obtida a partir de uma amostra de cimento de ionómero de vidro **reforçado com alumina**, permite-nos observar a distribuição das partículas de carga na matriz do cimento de ionómero de vidro. A mesma figura revela poros e fissuras perceptíveis na microestrutura do material à semelhança do que foi observado anteriormente em todos os cimentos de ionómero de vidro estudados neste trabalho e discutido na análise das micrografias da Figura 15.

Na Figura 19B observamos uma partícula de reforço de alumina, identificável pela análise de espectroscopia de raio X. Também é possível verificar que o diâmetro da partícula é de aproximadamente 60 micrómetros, dimensão que pode ser considerada desajustada para o reforço do ionômero de vidro pois tal como Prentice *et al.*, (2004) verificaram, partículas de dimensões iguais ou superiores a 9 micrómetros produzem um efeito negativo na resistência à compressão de um CIV. Uma vez mais, a justificação para a sua presença deverá estar associada a um erro de processamento do fornecedor no novo lote de material que foi adquirido e utilizado nesta segunda fase do estudo.

A análise química foi realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) nas zonas indicadas na micrografia apresentada na Figura 19B. Os resultados revelam uma elevada proporção do elemento Al (86,4 % wt.), o que nos permite identificar esta partícula como sendo alumina.

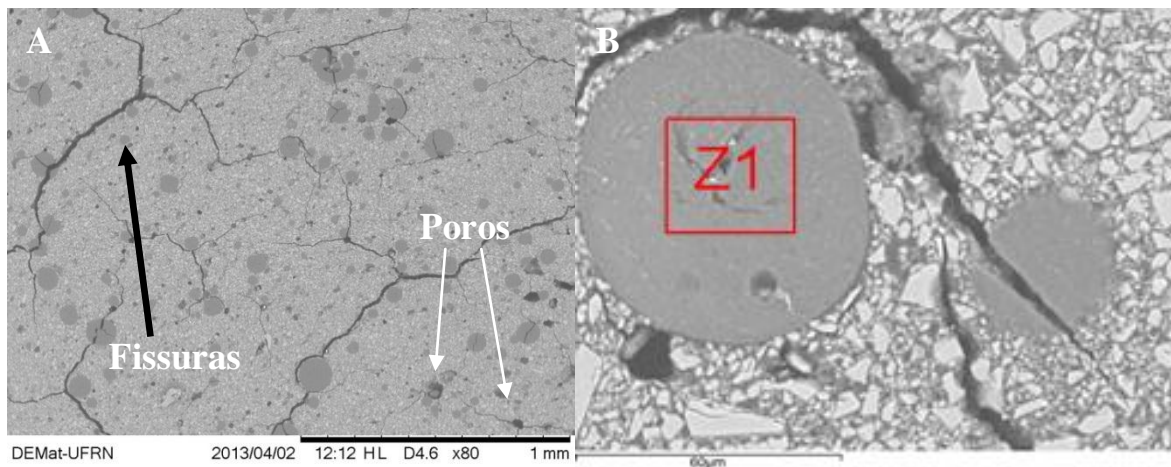


Figura 19 – Micrografias do CIV reforçado com alumina após ciclagem térmica. Fissuras e poros (A) e partículas de alumina (B) presentes na microestrutura

A micrografia na Figura 20A revela menor quantidade de poros perceptíveis na microestrutura do material quando comparada com as Figuras 18 e 19 dos cimentos de ionômero de vidro comercial e reforçado com alumina após ciclagem térmica.

Com a análise das Figuras 20A e 20B não observamos fissuras ocorridas neste material. A baixa porosidade e ausência de fissuras observáveis na microestrutura deste material já foram discutidas na análise das micrografias antes da ciclagem térmica na Figura 17. Na Figura 20B é possível observar a distribuição das partículas de carga neste material. Também não ocorreram evidências de degradação por ciclagem térmica que fossem observáveis microscopicamente. O mesmo material apresenta características microscópicas idênticas na comparação das Figuras 17 e 20, antes e depois de ciclagem térmica, respectivamente.

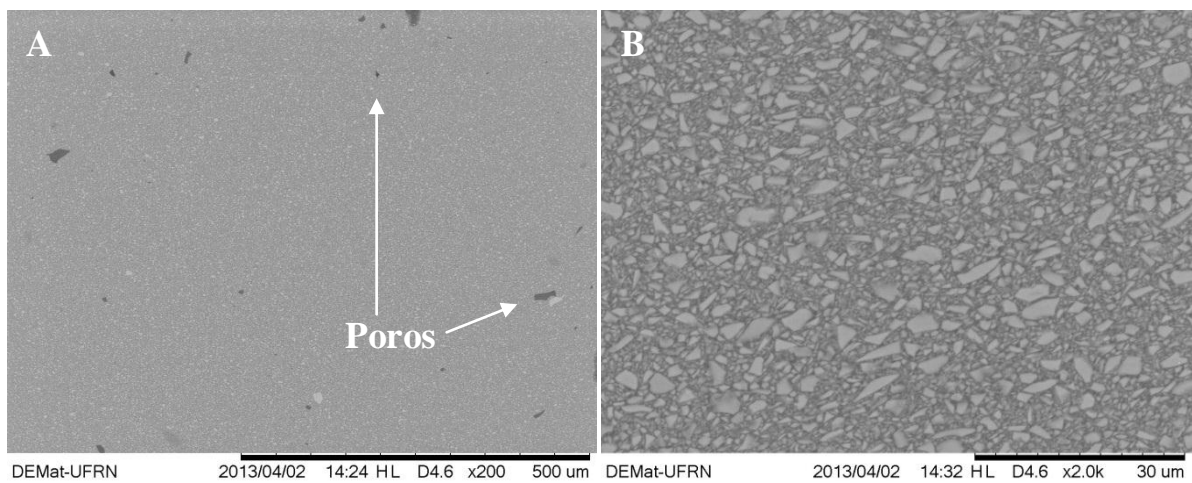


Figura 20 – Microestrutura da resina composta após ciclagem térmica

V – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e atentos às limitações deste trabalho, poderemos considerar as seguintes conclusões:

- Foi observada uma diferença significativa nos valores da resistência à compressão entre o cimento de ionómero de vidro (CIV) comercial e o CIV formulado com diferentes conteúdos de alumina e zircónia ($p < 0,05$);
- A inclusão de partículas de alumina promoveu um maior aumento da resistência mecânica à compressão do CIV comercial. Além disso, foram obtidos maiores valores de resistência mecânica nos grupos de materiais reforçados com partículas na escala manométrica quando comparados aos grupos reforçados com partículas micrométricas;
- A adição de partículas de zircónia ao CIV comercial, revelou ter um impacto negativo na resistência à compressão do material. Entretanto, o aumento do conteúdo de zircónia promoveu um ligeiro decréscimo da resistência à compressão do material. Foi detectada a presença de partículas de zircónica com dimensões superiores a 50 micrómetros o que pode ter levado ao comprometimento da resistência mecânica do material;
- A partir da análise microscópica, foi possível observar um alto grau de porosidade e fissuras na microestrutura dos CIV comerciais e reforçados com nano-partículas. Estes defeitos podem prejudicar as propriedades mecânicas do material por serem áreas de concentração de tensões;
- O grupo de amostras de resina composta nano-híbrida testado neste estudo apresentou substancialmente os maiores valores de resistência à compressão quando comparado aos CIV comerciais e reforçados com nano-partículas. Um menor grau de porosidade foi observada na microestrutura da resina composta consequência da sua apresentação comercial em pasta viscosa que não exige espatulação.
- A resina composta é um material mecanicamente superior aos CIV que por sua vez necessitam ainda de grande avanço tecnológico até poderem igualar as propriedades mecânicas das resinas compostas.

VI – BIBLIOGRAFIA

Algeraa, T. J. *et alii* (2006). The influence of environmental conditions on the material properties of setting glass-ionomer cements. *Dental Materials*, 22, pp. 852-856.

Anusavice, K. J.(2005). *Phillips: materiais dentários*. 11ª ed. Rio de Janeiro, Editora Elsevier.

Billington, R. W., Williams J. A. & Pearson G. J. (2006). Ion processes in glass ionomer cements. *Journal of Dentistry*, 34, pp. 544-555.

Bonifácio, C. C. *et alii* (2009). Physical-mechanical properties of glass ionomer cements indicated for a traumatic restorative treatment. *Australian Dental Journal*, 54, pp. 233–237.

Bouschlicher, M. R., Vargas, M. A. & Denehy, G. E. (1996). Effect of desiccation on micro leakage of five class 5 restorative materials. *Oper. Dent.*, 21, pp. 90-95.

Chammas, M. B. *et alii* (2009). Resistência à compressão de cimentos de ionômero de vidro restauradores encapsulados. *UNOPAR Científica: Ciências Biológicas e da Saúde*, 11(4), pp. 35-38.

Carvalho, A. S. & Cury, J. A. (1999). Fluoride release from some dental materials in different solutions. *Oper. Dent.*, 24(1), pp. 14-19.

Cenci, M. S. *et alii* (2008). Influence of thermal stress on marginal integrity of restorative materials. *J. Appl. Oral Sci.*, 16(2), pp. 106-110.

Coutinho, E. *et alii* (2009). Bonding effectiveness and interfacial characterization of a nano-filled resin-modified glass-ionomer. *Dental Materials*, 25. [Em linha]. Disponível em WWW: [URL:http://www.ineedce.com/coursereview.aspx?url=2052%2FPDF%2F1104cei_glass_ionomer_web.pdf&scid=14495](http://www.ineedce.com/coursereview.aspx?url=2052%2FPDF%2F1104cei_glass_ionomer_web.pdf&scid=14495)>. [Consultado em 08/05/2013].

Croll, T. P. & Nicholson, J. W. (2011). Glass-Ionomer Cements: History and current status. *Inside Dental Assisting*, 7(3). [Em linha]. Disponível em WWW: [URL:http://www.dentalaegis.com/ida/2011/06/glass-ionomer-cements-history-and-current-status](http://www.dentalaegis.com/ida/2011/06/glass-ionomer-cements-history-and-current-status)>.

[Consultado em 08/05/2013].

Curtis, A. R. *et alii* (2009). The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: The impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength. *Dental Materials*, 25, pp. 188-197.

Deschepper, E. J. *et alii* (1991). A comparative study of fluoride release from glass-ionomer cements. *Quintessence Int.*, 22(3), pp. 215-219.

Dowling, A. H. & Fleming, G. J. P. (2011). Can poly(acrylic) acid molecular weight mixtures improve the compressive fracture strength and elastic modulus of a glass-ionomer restorative? *Dental Materials*, 27, pp. 1170-1179.

Eliades, G. (1999). Chemical and biological properties of glass-ionomer cements. In: Davidson, C. L. e Mjör, I .A. (Ed. Lits.). *Advances in glass-ionomer cements*. Chicago, Quintessence, pp. 67-84.

Farah, C. S., Orton, V. G. & Collard, S. M. (1998). Shear bond strength of chemical and light-cured glass ionomer cements bonded to resin composites. *Australian Dental Journal*, 43(2), pp. 81-86.

Feng, L., Suh, B. I. & Shortall, A. C. (2010). Formation of gaps at the filler-resin interface induced by polymerization contraction stress gaps at the interface. *Dental Materials*, 26, pp. 719-729.

Ferracane, J. L. (2011). Resin composite, state of the art. *Dental Materials*, 27(1), pp. 29-38.

Fleming, G. J. P., Farooq, A. A. & Barralet, J. E. (2003). Influence of powder/liquid mixing ratio on the performance of a restorative glass-ionomer dental cement. *Biomaterials*, 24, pp. 4173-4179.

Fusayama, T., Katayori, T. & Nomoto, S. (1963). Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other *J. Dent. Res.*, 42, pp.1183-1197.

Gale, M. S. & Darvell, B. W. (1999). Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry*, 27, pp. 89-99.

Gandolfi, M. G. *et alii* (2006). Fluoride release and absorption at different pH from glass-ionomer cements. *Dental Materials*, 22, pp. 441-449.

Gao, W., Smales, R. J. & Gale, M. S. (2000). Fluoride release/uptake from newer glass-ionomer cements used with the ART approach. *Am. J. Dent.*, 13, pp. 201-204.

Hatton, P. V. & Brook, I. V. (1992). Characteristics of the ultrastructure of glass ionomer (polyalkenoate) cement. *Br. Dent. J.*, 173, pp. 275-277.

Jiang, L. *et alii* (2011). Changes in mechanical properties of seven light-cured composite resins after thermal cycling. *J. South Med. Univ.*, 31(12), pp. 1957-1962.

Kerby, R. E. & Knobloch, L. (1992). The relative shear bond strength of visible light-curing and chemically curing glass-ionomer cement to composite resin. *Quintessence Int.*, 23, pp. 641-644.

Kleverlaan, C. J., Duinen, R. N. B. & Feilzer, A. J. (2004). Mechanical properties of glass ionomer cements affected by curing methods. *Dental Materials*, 20, pp. 45-50.

Lien W. & Vandewalle K. S. (2010). Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dental Materials*, 26, pp. 337-344.

Lihua E. *et alii* (2010). Mechanical properties of a resin-modified glass ionomer cement for luting: effect of adding spherical silica filler. *Dental Materials Journal*, 29(3), pp. 253-261.

Loguercio, A., Reis, A. & Navarro, M. F. L. (2007). Cimento de Ionômero de vidro convencional. In: Reis, A.; Loguercio, A. (Ed. Lits.) - *Materiais dentários: restauradores diretos: dos fundamentos à aplicação clínica*. São Paulo, Editora Santos, pp. 217-247.

McClean, J.W. & Gasser, O. (1985). Glass-cermet cements. *Quintessence Int.*, 16, pp. 333-343.

McClean, J. W. (1992). The clinical use of glass-ionomer cements. *Dent. Clin. North Am.*, 36, pp. 693-711.

Moreau, J. L. & Xu, H. H. K. (2010). Fluoride releasing restorative materials: Effects of pH on mechanical properties and ion release. *Dental Materials*, 26, pp. e227-e235.

Naasan, M. A. & Watson, T. F. (1998). Conventional glass ionomers as posterior restorations: A status report for the American Journal of Dentistry. *American Journal of Dentistry*, 11, pp. 36-45.

Navarro, M. F. L. & Pascotto, R. C. (1998). *Cimentos de ionômero de vidro*. 2ª ed. São Paulo, Artes Médicas.

Nicholson, J. W. & Czarnecka, B. (2008). The biocompatibility of resin-modified glass-ionomer cements for dentistry. *Dental Materials*, 24, pp. 1702-1708.

Prentice, L. H.; Tyas, M. J. & Burrow, M. F. (2005). The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dental Materials*, 21, pp. 505-510.

Rothwell, M., Anstice, H. M. & Pearson, G. J. (1998). The uptake and release of fluoride by ion-leaching cements after exposure to toothpaste. *J. Dent.*, 26, pp. 591-597.

Sidhu, S. K. (2011). Glass-ionomer cement restorative materials: a sticky subject? *Australian Dental Journal*, 56(1), Suppl, pp. 23-30.

Sidhu, S. K. & Schmalz, L. (2011). The biocompatibility of glass-ionomer cement materials. A status report for the American Journal of Dentistry. *American Journal of Dentistry*, 14(6), pp. 387-396.

Smith, D. C. (1998). Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials*, 19, pp. 467-478.

Strassler, H. E. (2011). Glass ionomers for direct-placement restorations. *Glass ionomer cements* [Em linha]. Disponível em WWW:<URL:http://www.ineedce.com/courses/2052/PDF/1104cei_glassionomer_web.pdf>. [Consultado 28/03/2013].

Titley, K. R., Smith, D. C. & Chernecky, R. (1996). SEM observations of the reactions of the components of a light-activated glass polyalkenoate (ionomer) cement on bovine dentin. *J. Dent.*, 24, pp. 411-416.

Tyas, M. J. & Burrow, M. F. (2004). Adhesive restorative materials: a review. *Australian Dental Journal*, 49(3), pp. 112-121.

Tyas, M. J., Toohey, A & Clark, J. (1989). Clinical evaluation of the bond between composite resin and etched glass ionomer cement. *Aust. Dent. J.*, 34, pp. 1-4.

Upadhyay, S., Rao, A. & Shenoy, R. (2013). Comparison of the amount of fluoride release from nanofilled resin modified glass ionomer: Conventional and resin modified glass ionomer cements. *Journal of Dentistry*, 10(2), pp. 134-140.

Watson, T. (1999). Bonding of glass-ionomer cements to tooth structure. *In: Davidson, C. L. e Mjör, I. A. Advances in glass-ionomer cements*. Chicago, Quintessence, pp. 121-136.

Wilder, A. D. *et alii* (1996). Effects of viscosity and surface moisture on bond strengths of resin-modified glass ionomers. *American Journal of Dentistry*, 9, pp. 215-218.

Wilson, A. D. & Mclean, J. W. (1988). *Glass-ionomer cement*. Quintessence, Chicago.

Xie, D. *et alii* (2000). Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dental Materials*, 16, pp. 129-138.

Xu, H. H. K. *et alii* (2002). Effect of thermal cycling on whisker-reinforced dental resin composites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13, pp. 875-883.

Yan, Z. *et alii* (2007). Effects of temperature on the fluoride release and recharging ability of glass ionomers. *Oper Dent.*, 32(2), pp. 138-43.

Yap, A. U., Khor, E. & Foo, S. H. (1999). Fluoride release and antibacterial properties of new-generation tooth-colored restoratives. *Oper Dent.*, 24, pp. 297-305.

Zoergiebel, J. & Ilie, N. (2013). Evaluation of conventional glass ionomer cement with new zinc formulation: effect of coating, aging and storage agents. *Clin Oral Invest.*, 17(2), pp. 619-626.