



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

SHELYN AKARI YAMAKAMI

ESTUDO DA INTERAÇÃO ADESIVA ENTRE UM CIMENTO DE  
IONÔMERO DE VIDRO DE ALTA VISCOSIDADE E A SUPERFÍCIE  
DENTINÁRIA

MARINGÁ  
2015

SHELYN AKARI YAMAKAMI

ESTUDO DA INTERAÇÃO ADESIVA ENTRE UM CIMENTO DE  
IONÔMERO DE VIDRO DE ALTA VISCOSIDADE E A SUPERFÍCIE  
DENTINÁRIA

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa  
de Pós-Graduação em Odontologia Integrada da  
Universidade Estadual de Maringá como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Mauro Luciano Baesso

MARINGÁ  
2015

YAMAKAMI, S. A. **Estudo da interação adesiva entre um cimento de ionômero de vidro de alta viscosidade e a superfície dentinária.** Universidade Estadual de Maringá – UEM, 2015.

## RESUMO

Os cimentos de ionômero de vidro (CIV) vêm sendo utilizados no tratamento restaurador atraumático (ART) por suas propriedades de adesividade, liberação de flúor, biocompatibilidade e também por apresentarem valores dos coeficientes de expansão térmica muito próximos ao dos dentes. Como o mecanismo de adesão entre o CIV e a estrutura dentária ainda não foi completamente elucidado, o objetivo desta pesquisa foi investigar as possíveis interações entre um CIV de alta viscosidade (Ketac Molar Easymix, 3M ESPE) e a dentina humana. Além disso, o estudo avaliou a dinâmica do processo de presa em termos dos intervalos de tempo necessários para se alcançar a estabilidade da cura tanto do CIV como da mistura CIV-dentina. Foram feitas leituras dos componentes do CIV separadamente, pó (P), líquido (L), bem como da dentina na forma de pó (D). Foram feitas associações do pó com o líquido do CIV (P+L), da dentina com o líquido do CIV (D+L) e da mistura do CIV com a dentina (P+L+D), em proporções de 29,4%, 50%, 64,7%, 77,8%, 81,5% e 91,7% de CIV. As amostras foram analisadas por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pela Espectroscopia Raman. Com estas técnicas foi possível caracterizar os grupos funcionais que podem revelar interações químicas dos materiais com os tecidos dentários. Os resultados mostraram a formação de novos picos de absorção óptica e/ou de espalhamento Raman que não estavam presentes em seus precursores (P, L ou D). Observou-se que as proporções de 29,4% e 50% de CIV apresentaram maior interação, revelando que a quantidade de dentina influencia na formação dos novos picos de absorção óptica ou de espalhamento. A análise das bandas no infravermelho mostrou que a constante de tempo para a cura foi maior para o CIV de alta viscosidade,  $38 \pm 7$  min, do que para a amostra com 29,4% de CIV e 70,6% de dentina, que foi de  $28 \pm 4$  min., permitindo a obtenção da dinâmica do processo de cura das amostras preparadas. Em conclusão, os resultados deste trabalho mostraram a formação de novas estruturas ou rearranjos moleculares provenientes da interação química entre o CIV e a dentina, além de proporcionar um método para se avaliar a dinâmica do processo de cura destes cimentos.

**Palavras-chave:** Cimento de ionômero de vidro. Adesão. Estrutura molecular.

YAMAKAMI, S. A. **Study of the adhesive interaction between a high viscosity glass ionomer cement and the dentin surface.** University State of Maringá – UEM, 2015.

### ABSTRACT

The glass ionomer cements (GIC) have been used in atraumatic restorative treatment (ART) for its properties of adhesion, fluoride release, biocompatibility and values of the thermal expansion coefficients close to those of the tooth. As the chemical bonding mechanism between GIC and the tooth structure has not been fully elucidated, the aim of this research was to investigate possible chemical interactions between high viscosity GIC (Ketac Molar Easymix, 3M ESPE) and the human dentin. Furthermore, this study evaluated the dynamic of the setting process obtaining the time constants required to achieve the curing stability of both GIC as well as the GIC and dentin mixture. Measurements were made on the GIC compounds separately, powder (P), liquid (L) and dentin in the form of powder (D). Powder associations have been made with the GIC's liquid (P+L), dentin with the GIC's liquid (D+L) and mixing the GIC with dentin (P+L+D) in different proportions of 29,4%, 50%, 64,7%, 77,8%, 81,5% and 91,7% of GIC. The samples were analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. With these techniques, it was possible to characterize the functional groups that may reveal chemical interactions of the materials with the dental tissue. The results showed the formation of new optical absorption peaks and/or Raman scattering that were not present in precursors (P, L or D). It was noted that the proportions of 29,4% and 50% of GIC showed higher interaction, revealing that the amount of dentin influences the formation of new optical absorption or scattering peaks. The analysis of the bands in the infrared showed that the curing time constant was higher for high viscosity GIC,  $38 \pm 7$  min, than for the sample with 29,4% of GIC and 70,6% of dentin, which was  $28 \pm 4$  min. That is, it provided the dynamic of the curing process of the prepared samples. In conclusion, the present results showed the formation of new compounds or molecular rearrangements resulting from the chemical interaction between the GIC and the dentin, besides providing a method to evaluate the dynamics of the curing process of these cements.

**Key-words:** Glass ionomer cement. Adhesion. Molecular Structure.

---

# *Introdução*

## 1. INTRODUÇÃO

A cárie dentária continua sendo uma das doenças mais prevalentes na população. Segundo a Organização Mundial da Saúde, cerca de 60 a 99% das pessoas em todas as comunidades apresentam a doença cárie<sup>1</sup>. No Brasil, 70,3% dos dentes extraídos têm como causa a cárie dentária e suas sequelas<sup>2</sup>. Uma das alternativas para melhorar este quadro foi a introdução na década de 80 do Tratamento Restaurador Atraumático (ART). Este tratamento vem sendo indicado em atendimentos sociais e constitui uma excelente alternativa no controle da cárie em saúde pública, como parte de uma filosofia que inclui também educação e prevenção. Por esta razão, o ART é considerado um programa prioritário para Cuidados Bucais e tem sido muito utilizado nos países em desenvolvimento<sup>3</sup>.

Esta técnica baseia-se na remoção da dentina infectada seguida da restauração da cavidade com cimento de ionômero de vidro (CIV) que possui propriedades como: adesividade às estruturas dentárias, biocompatibilidade, valores dos coeficientes de expansão térmica próximos aos dos dentes e liberação de flúor<sup>4</sup>. A adesividade é uma das características mais importantes na indicação deste material. Embora seja conhecido que o CIV tenha adesão química ao dente<sup>5,6</sup> pouco se sabe sobre a natureza das interações químicas que podem ocorrer em consequência da interação entre um CIV de alta viscosidade e o dente.

O processo de adesão do cimento de ionômero de vidro à estrutura dentária é descrito na literatura como uma interação química comprovada pela presença de uma camada de troca iônica na interface dente/restauração<sup>7</sup>. Esta camada é formada durante a reação de presa do cimento no momento em que os radicais carboxílicos presentes no ácido poliacrílico quelam os íons cálcio existentes na superfície dentária, produzindo inicialmente uma camada formada por sais de poliacrilato de cálcio e alumínio<sup>8</sup>. Essa interação do ácido poliacrílico com o substrato dental foi primeiramente identificada por Smith (1968)<sup>9</sup> e mais tarde por Wilson e Kent (1972)<sup>5</sup> que aprimoraram o conhecimento sobre o processo de adesão ao dente mostrando a formação de ligações iônicas na interface dente/restauração.

Já foi demonstrada a presença de uma camada intermediária na interface formada por elementos tanto do cimento como da estrutura dentária por meio de FTIR (Geiser, 1993)<sup>10</sup> e a presença de uma difusão intertubular de íons cálcio do cimento na estrutura da dentina, observada pela Espectroscopia Raman (Atmeh *et al.*, 2012)<sup>11</sup>. Além disso, estudos utilizando a técnica de raios-X demonstraram haver trocas iônicas entre os íons carboxila do ácido polialcenóico e os de cálcio do dente (Sennou *et al.*, 1999<sup>12</sup> e Yoshida *et al.*, 2000<sup>13</sup>). Porém a dinâmica do processo obtendo-se os intervalos de tempo necessários para se alcançar a estabilidade da cura tanto do CIV como da mistura CIV-dentina e a caracterização dos grupos funcionais que podem revelar interações químicas dos materiais com a dentina ainda não foram investigadas.

Portanto, considerando que as espectroscopias FTIR e Raman permitem caracterizar a estrutura química de materiais como os tecidos dentários e os cimentos, o objetivo deste trabalho foi utilizar estas técnicas para a investigação das possíveis interações químicas entre a dentina e um CIV de alta viscosidade. Objetivou-se também avaliar a dinâmica do processo de cura tendo em vista a carência de análises pormenorizadas da interação entre um cimento de ionômero de vidro de alta viscosidade e a estrutura dentinária.

\_\_\_\_\_ *Materiais e Métodos*



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados *in vitro* utilizando um cimento de ionômero de vidro de alta viscosidade na Tabela 1. A dentina na forma de pó foi obtida a partir de terceiros molares humanos hígidos em conformidade com o termo de consentimento livre e esclarecido e aprovado pelo Comitê Permanente de Ética em Pesquisa, parecer 681287- CAAE n°. 27637214.9.0000.0104.

**TABELA 1** Composição do material utilizado neste estudo

CIV	Fabricante	Composição
Ketac Molar Easymix	3M ESPE, St Paul, MN, USA	<p><b>Pó:</b> vidro de flúorsilicato de alumínio, lantânio e cálcio, ácido poliacrílico, eudragit, ácido tartárico, ácido sórbico, ácido benzóico e pigmentos.</p> <p><b>Líquido:</b> água, copolímero de ácido acrílico e ácido maleico, ácido tartárico e ácido benzoico.</p>

*Dados fornecidos pelo fabricante.*

Para as análises, foram feitas leituras de cada componente do CIV, pó (P) e líquido (L), bem como da dentina na forma de pó (D). Além disto, foram medidas também as combinações do pó com o líquido (P+L), da dentina com o líquido (D+L) e a mistura do CIV com a dentina (P+L+D) nas diferentes proporções de 29,4%, 50%, 64,7%, 77,8%, 81,5% e 91,7% de CIV.

### 2.1. Preparação das amostras

#### *Dentina Humana (D)*

Os dentes foram seccionados no sentido méso-distal por uma cortadeira de dentes (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler) utilizando um disco diamantado (Buehler®, Diamond Wafering Blade, Serie 15HC Diamond, Arbon Size ½ - 12,7cm, 10cm x 0,3mm) refrigerado por água. Em seguida, foram armazenados em um dissecador por 24h para que fosse possível desgastar a

dentina com uma broca carbide esférica nº4, acionada em baixa rotação, obtendo-se assim a dentina na forma de pó.

*Pó do cimento misturado com o líquido do cimento (P+L)*

As amostras de CIV (pó+líquido) foram manipuladas de acordo com as especificações do fabricante, ou seja, na proporção de 0,017g de cimento e 0,005g de líquido.

*Dentina misturada com o líquido do cimento (D+L)*

As amostras de dentina+líquido foram confeccionadas, acrescentando-se 0,005g do líquido em 0,012g de pó de dentina. Esta proporção foi adotada repetindo-se a recomendação do fabricante em relação à mistura CIV+líquido.

*Preparação das amostras de CIV com Dentina (P+L+D)*

As massas das amostras de CIV com dentina foram medidas em uma balança analítica, marca A & D/Japão, modelo GH-202 (resolução 0.00001g). As proporções utilizadas foram elaboradas de forma que o CIV e dentina tivessem ampla variação relativa de cada um destes constituintes da mistura. A Tabela 2 mostra as proporções utilizadas:

**TABELA 2** Proporção das amostras de CIV com dentina, em peso (g)

<b>Pó de dentina:</b> 0,012g	<b>Pó de dentina:</b> 0,012g	<b>Pó de dentina:</b> 0,012g	<b>Pó de dentina:</b> 0,012g	<b>Pó de dentina:</b> 0,005g	<b>Pó de dentina:</b> 0,002g
<b>Pó do CIV:</b> 0,005g	<b>Pó do CIV:</b> 0,012g	<b>Pó do CIV:</b> 0,022g	<b>Pó do CIV:</b> 0,042g	<b>Pó do CIV:</b> 0,022g	<b>Pó do CIV:</b> 0,022g
<b>29,4% CIV</b>	<b>50% CIV</b>	<b>64,7% CIV</b>	<b>77,8% CIV</b>	<b>81,5% CIV</b>	<b>91,7% CIV</b>

O pó de dentina foi misturado primeiramente com o pó do cimento, e posteriormente incorporou-se gradualmente os pós no líquido do cimento até formar uma mistura homogênea. A manipulação do material foi realizada com uma espátula plástica em um bloco de papel impermeável, seguindo as recomendações do fabricante.

Após o término da mistura, o material (pó de dentina + CIV) foi posicionado entre duas fitas de poliéster e interposto entre 2 lâminas de vidro. O armazenamento foi realizado em um pote bem vedado, à temperatura ambiente. As fitas de poliéster foram mantidas sobre o material por 1 hora, protegendo-o contra a perda de água. Após a cura de 1h, as amostras de CIV com dentina foram trituradas em um almofariz por um pistilo de ágata e preparadas para serem medidas com as técnicas FTIR e Raman.

Para conhecer a dinâmica de cura tanto do CIV quanto da mistura entre o CIV e a dentina, ou seja, os intervalos de tempo necessários para que as ligações químicas formadas sejam estabilizadas, realizamos experimentos em uma amostra de CIV puro e nas proporções 29,4% e 81,5% de CIV, medindo os espectros FTIR em diferentes intervalos de tempo, a cada 10 min, durante 110 min. Foram escolhidas estas proporções por apresentarem maior variação no espectro. Essa análise foi realizada com o intuito de observar a dinâmica das possíveis modificações nas ligações químicas do material restaurador e da dentina, bem como de suas misturas.

## 2.2. Análise da interação química

### *Espectroscopia no infravermelho via Transformada de Fourier*

A caracterização das interações moleculares entre o CIV e a dentina foi obtida por meio do Espectrômetro Vertex 70v da marca Bruker®. Cada amostra foi diluída em pó de KBr (Brometo de Potássio) e prensada sob 10 toneladas, durante 01 minuto, obtendo-se assim as pastilhas. Os espectros das pastilhas de KBr/amostra foram coletados fazendo-se uma média de 128 varreduras. A resolução utilizada foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  e a região espectral adotada foi entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

A técnica espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier fornece as bandas de absorção óptica da amostra, que são consideradas impressões digitais de moléculas específicas, conseqüentemente, permite a obtenção de informações sobre modificações químicas no material. Isto é avaliado a partir de possíveis mudanças e/ou surgimento de novos picos<sup>14</sup>.

#### *Espectroscopia Raman*

As amostras deste estudo foram preparadas na forma de pó e analisadas no Espectrômetro FT-Raman (Vertex 70v e Ram II module, Bruker®). A resolução escolhida foi de 4 cm<sup>-1</sup> com uma potência nominal do laser de 200 mW. Foram efetuadas 200 varreduras para obtenção da média e a região espectral utilizada foi entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Esta técnica fornece as bandas de espalhamento Raman que assim como as de absorção obtidas com a técnica FTIR, permitem a detecção dos modos de vibração molecular presentes na amostra avaliada.

Todos os dados foram tratados utilizando-se o software Origin 9.0. A análise espectral dos dados FTIR e Raman foi realizada por meio do ajuste gaussiano e integração das curvas. Devido à característica qualitativa do estudo, não foi empregado tratamento estatístico dos dados.

---

## *Resultados e Discussão*

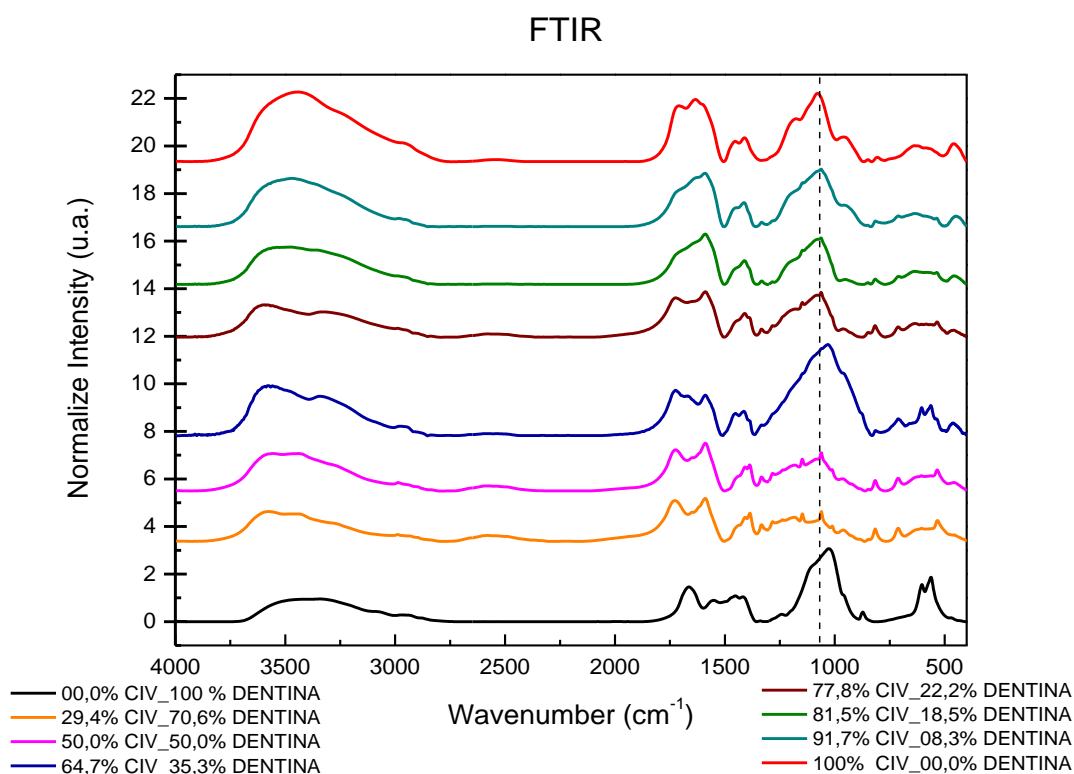
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo mostraram a formação de novas bandas de absorção óptica, revelando a ocorrência de interação química proveniente da formação de novas estruturas e/ou rearranjos moleculares do CIV de alta viscosidade com a estrutura dentinária. Estes efeitos foram dependentes das proporções utilizadas de cada material sendo evidenciados pelos resultados obtidos com as duas técnicas utilizadas, FTIR (figura 01) e Raman (figura 02).

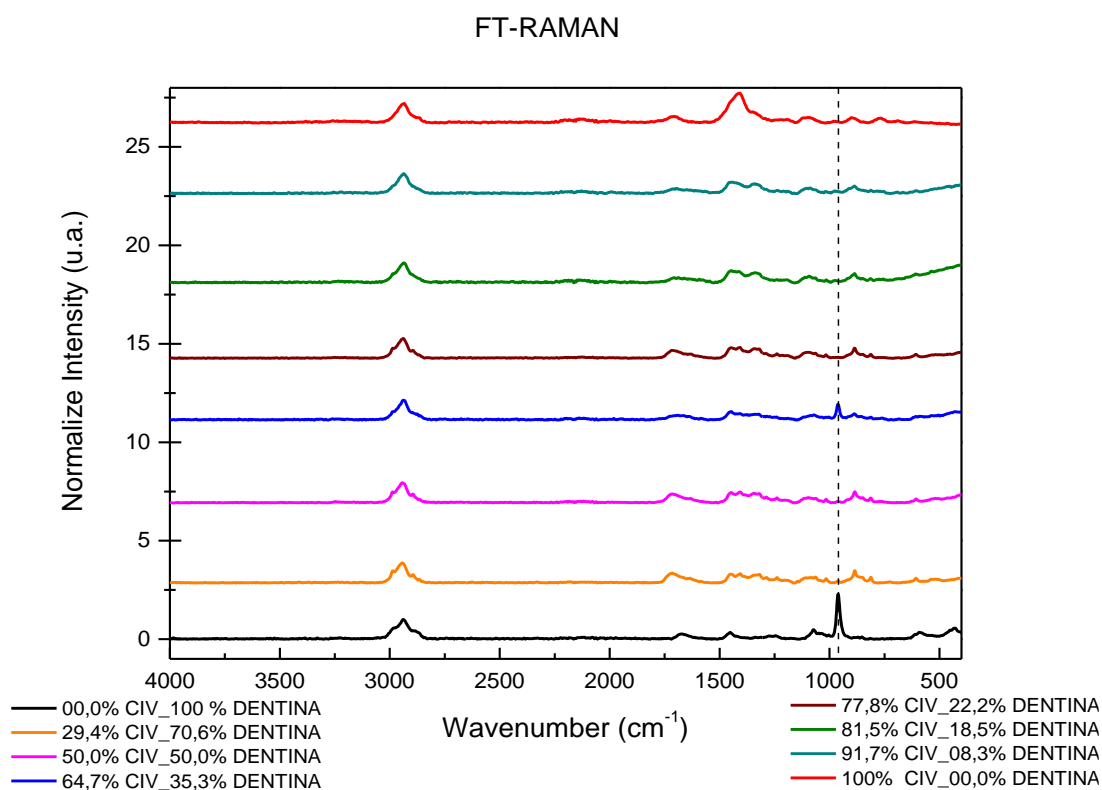
As mudanças em relação aos espectros dos precursores foram mais evidentes nas proporções de 29,4% e 50% CIV, como mostram as curvas em laranja e rosa dos espectros FTIR (figura 01) e espectros Raman (figura 02). Nelas é possível notar que a banda característica da dentina, ou seja, a banda associada ao fosfato em torno de  $1060\text{ cm}^{-1}$  (FTIR) e  $960\text{ cm}^{-1}$  (Raman) quase desaparece nas proporções com maior quantidade de dentina. Se fosse uma mistura física, quanto maior a proporção de dentina, maior deveria ser o pico associado ao fosfato já que este é um mineral inorgânico abundante na dentina. Entretanto, observamos a diminuição desta banda com o consequente aparecimento de diversos picos estreitos em várias posições do espectro.

Diferentemente do comportamento apresentado pelas proporções de 29,4% e 50% CIV, as proporções 77,8%, 81,5% e 91,7% de CIV visualizadas pelas curvas em marrom, verde e ciano dos espectros FTIR (figura 01), apresentaram uma conduta semelhante ao de uma mistura física. Esta interação proporcional do material com a dentina pode ser observada por meio do comportamento da banda associada ao CIV que está sobreposta nesta mesma região em  $1060\text{ cm}^{-1}$  (FTIR). Conforme aumentamos a quantidade de CIV nas amostras, esta banda tende a aumentar proporcionalmente até assemelhar-se a banda de CIV, visualizada na curva em vermelho. Não houve deslocamento ou formação de novos picos.

Sendo assim, os resultados do presente estudo sugerem que as proporções 29,4% e 50% de CIV apresentaram maior taxa de formação de ligações químicas entre a dentina e o CIV de alta viscosidade:



**Figura 01.** Espectros FTIR das diferentes proporções de CIV e dentina. A guia visual mostra o pico referente ao grupo fosfato que está evidenciado nesta figura no comprimento de onda 1060  $\text{cm}^{-1}$ .

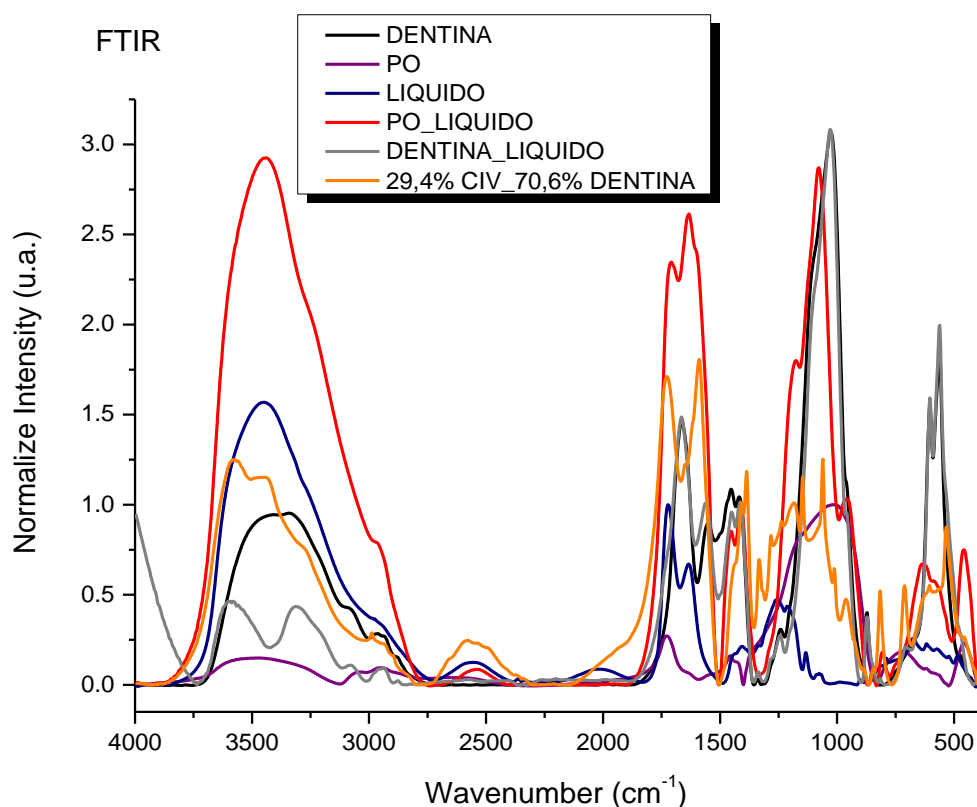


**Figura 02.** Espectros Raman das diferentes proporções de CIV e de dentina. A guia visual mostra o pico referente ao grupo fosfato que está evidenciado nesta figura no comprimento de onda 960  $\text{cm}^{-1}$ .

Após visualizar as ligações provenientes das diferentes proporções entre o CIV e a dentina, serão discutidos os tipos de interações que ocorrem, tomando como exemplo a concentração 29,4% CIV e 70,6% de dentina, conforme mostrado nas figuras 3 e 4.

Para melhor visualização, os espectros destas duas figuras foram representados subdividindo-se as faixas espectrais em quatro regiões, conforme mostrado nas figuras de 3a a 3d e de 4a a 4d.

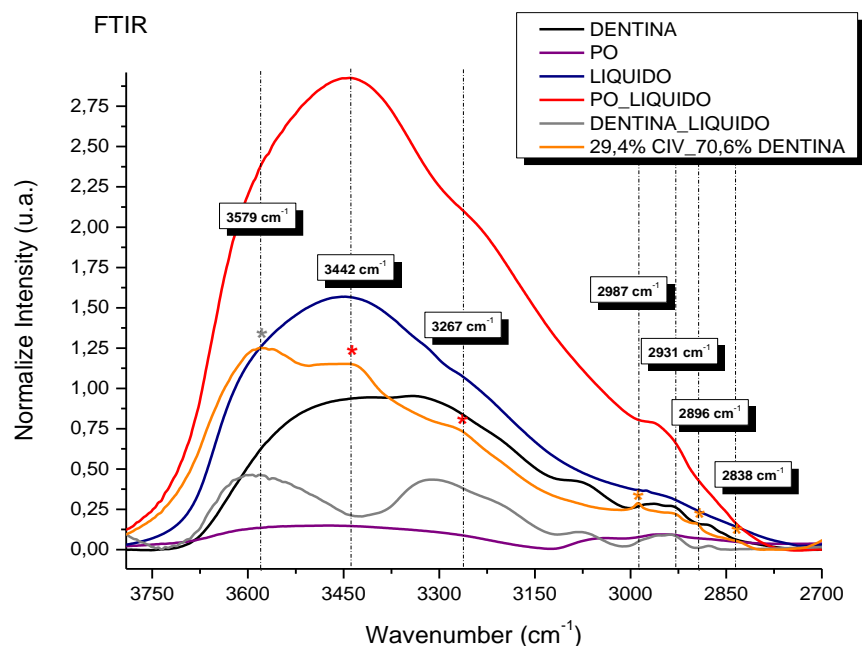
Em cada figura tem-se ao lado uma tabela com os números de onda de cada banda e os respectivos grupos funcionais associados.



**Figura 03.** Espectros FTIR da amostra 29,4% CIV\_70,6% dentina (P+L+D), dos precursores pó do cimento, líquido do cimento, dentina e das combinações do CIV (P+L) e dentina com o líquido (D+L).

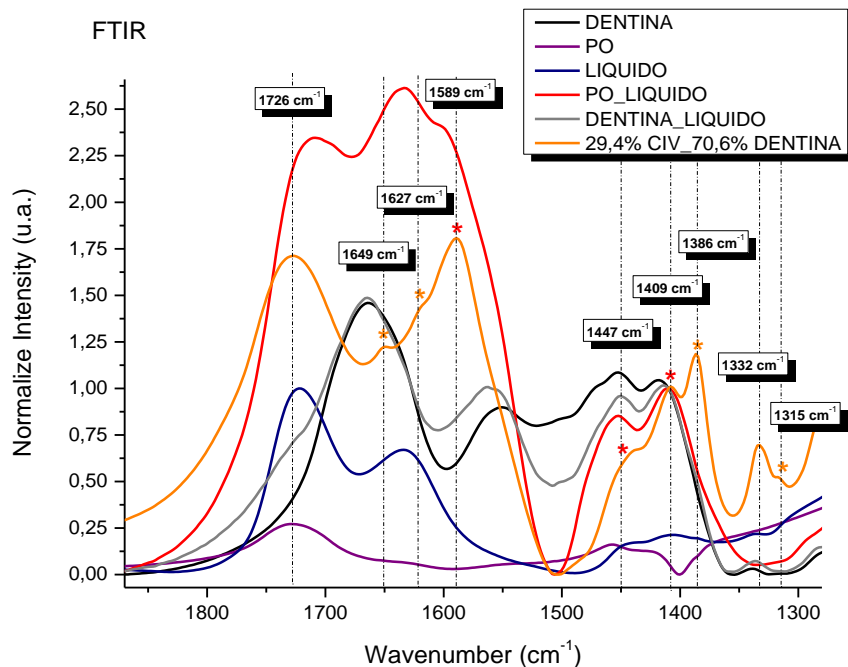
Nas figuras de 3a a 3d e em suas respectivas tabelas, é possível notar a presença de picos de absorção formados pela interação entre o P+L, L+D e a presença de picos novos (P+L+D) que não são da dentina e nem do CIV.





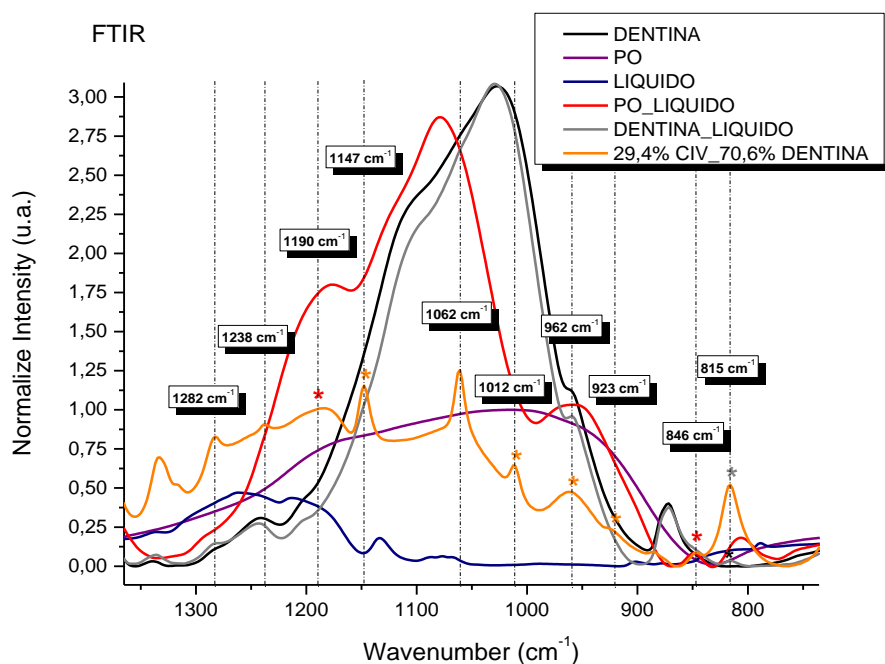
P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	3579	-	$\nu$ OH <sup>15</sup>
-	-	-	$\nu$ OH <sup>16</sup>
3442	-	3442	Si-OH <sup>17</sup>
3267	-	-	$\nu$ OH <sup>18</sup>
-	-	2987	$\nu$ C-H <sup>19</sup>
-	-	2896	$\nu$ C-H <sup>17,20</sup>
-	-	-	$\nu$ -CH <sub>3</sub> <sup>21</sup>
-	-	2838	$\nu$ -CH <sub>2</sub> -C-H <sup>22</sup>

**Figura 03 a.** Espectros FTIR normalizados da região entre 4000 e 2700 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas FTIR dos grupos funcionais identificados.



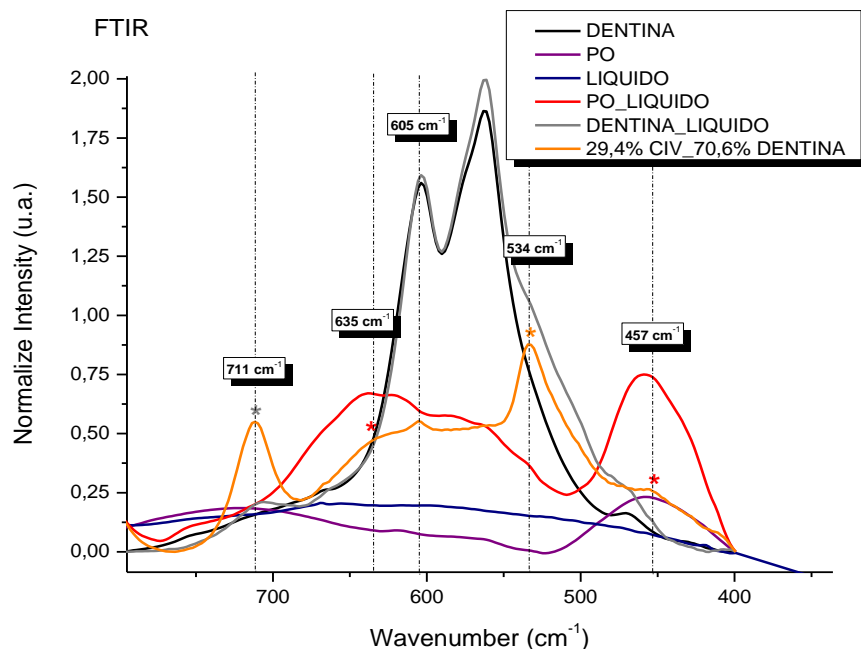
P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	-	1649	$\delta$ H-O-H <sup>20</sup> C=C <sup>22</sup> $\nu$ COO <sup>-</sup> <sup>23</sup>
-	-	1627	Amida I <sup>24</sup> $\nu$ C=O Poliacrilato Al <sup>25</sup>
1589	-	-	COO <sup>-</sup> <sup>17</sup>
1447	-	-	COO <sup>-</sup> Ca <sup>+</sup> <sup>17</sup> $\nu$ C=O Poliacrilato Al <sup>25</sup>
1409	-	-	COO <sup>-</sup> Ca <sup>+</sup> <sup>17</sup> $\nu$ C=O Poliacrilato Ca <sup>25</sup>
-	-	1386	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>26</sup> $\nu$ COO <sup>-</sup> <sup>27</sup>
-	-	1315	$\gamma$ CH <sub>2</sub> <sup>28</sup> Amida III <sup>29</sup>

**Figura 03 b.** Espectros FTIR normalizados da região entre 1875 e 1300 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas FTIR dos grupos funcionais identificados.



P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1190	-	-	Si-O <sup>30</sup>
-	-	1147	C-H <sup>31</sup>
-	-	1012	ν Si-O <sup>32</sup>
-	-	962	ν P-O <sup>33</sup>
-	-	962	Si-OH <sup>17, 16</sup>
-	-	923	ν Si-O <sup>32</sup>
846	-	-	Si-O-Al <sup>34</sup>
-	815	-	ν C-C <sup>35</sup>

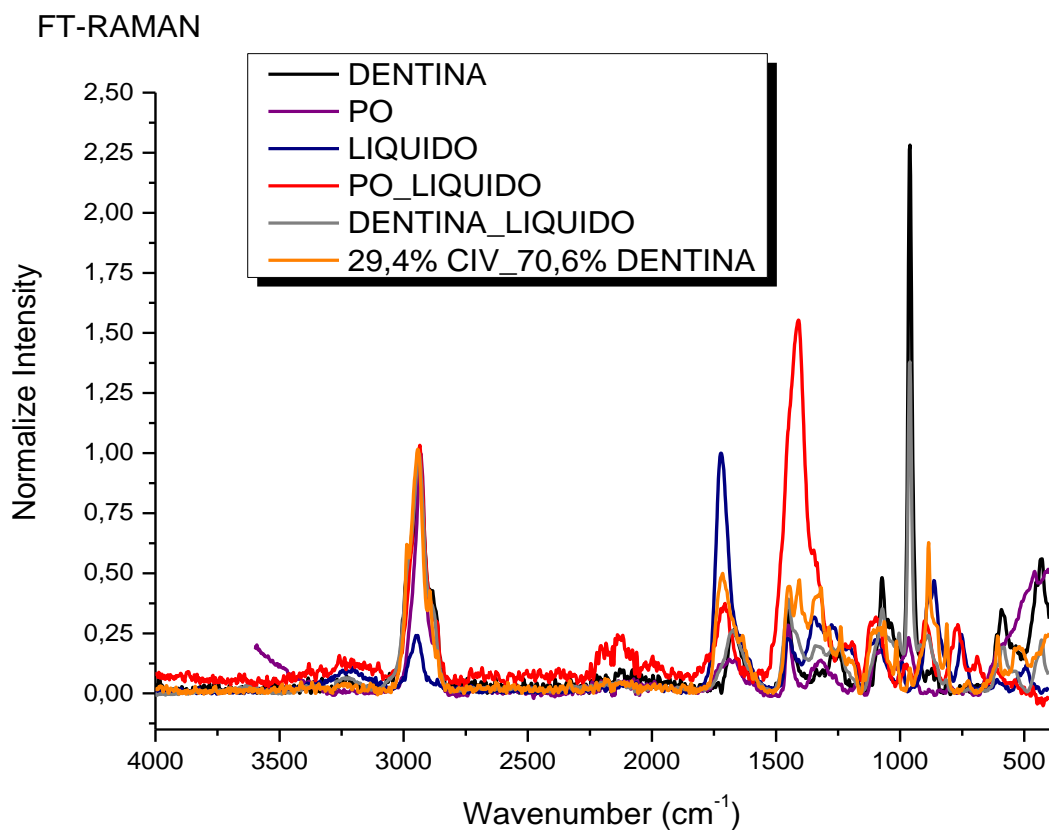
**Figura 03 c.** Espectros FTIR normalizados da região entre 1300 a 750 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas FTIR dos grupos funcionais identificados.



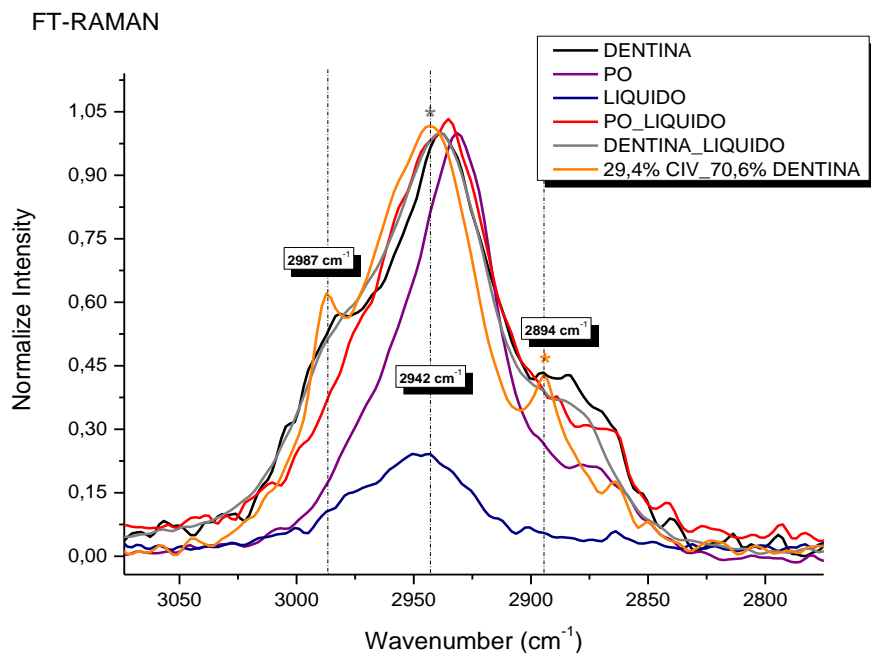
P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	711	-	C-O <sup>36</sup>
635	-	-	ν Si-O <sup>37</sup>
-	-	534	ν <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>38</sup>
457	-	-	δ Si-O <sup>32</sup>
457	-	-	δ Si-O-Si <sup>21</sup>

**Figura 03 d.** Espectros FTIR normalizados da região entre 750 a 400 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas FTIR dos grupos funcionais identificados.

Da mesma forma como nos dados FTIR, para as medidas com a técnica Raman, mostradas nas figuras de 4a a 4d e em suas respectivas tabelas, é possível notar a presença de picos de espalhamento Raman formados pela interação entre o P+L, L+D e a presença de picos novos (P+L+D) que não são da dentina e nem do CIV.

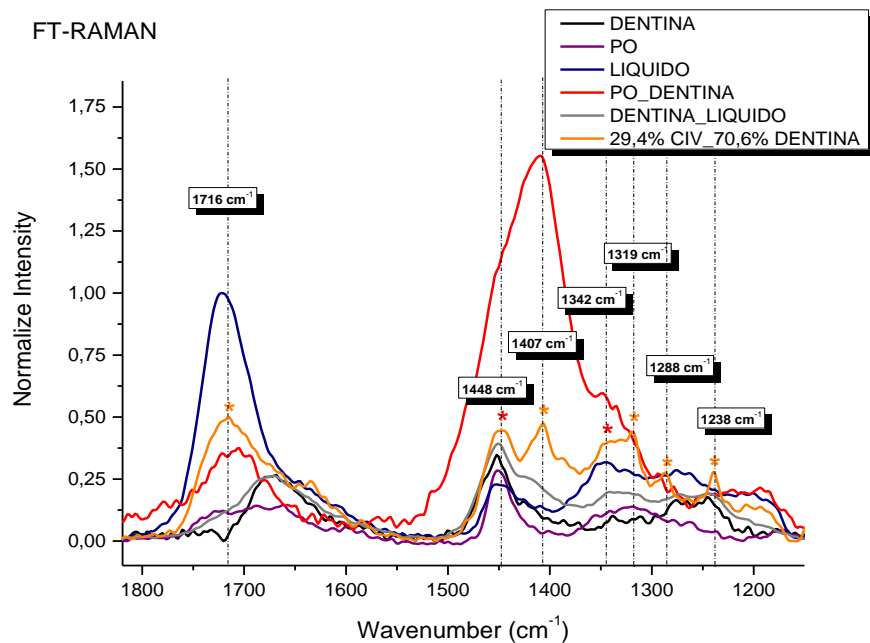


**Figura 04.** Espectros Raman da amostra 29,4% CIV\_70,6% dentina (P+L+D), dos precursores pó do cimento, líquido do cimento, dentina e das combinações do CIV (P+L) e dentina com o líquido (D+L).



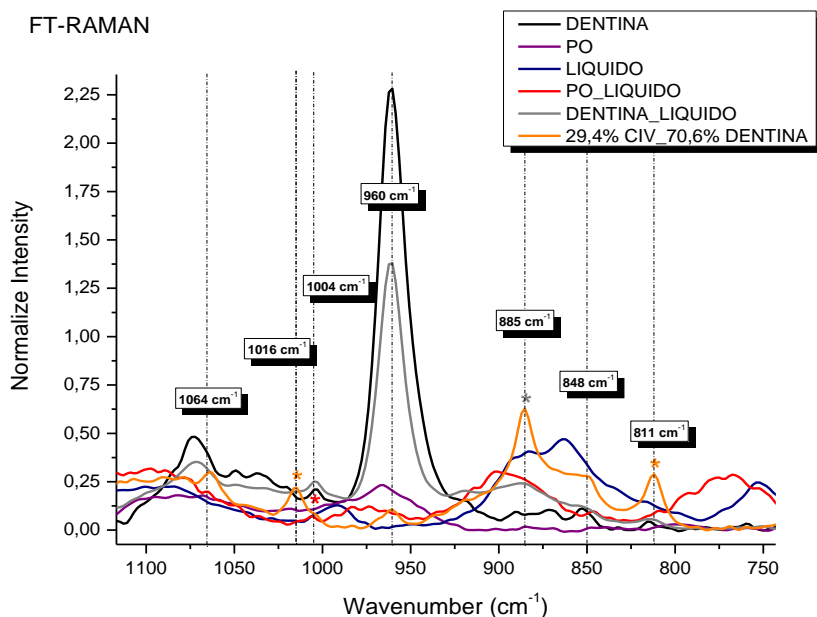
P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	2942	-	ν C-H <sup>39</sup>
-	-	2894	ν C-H <sup>40</sup>

**Figura 04 a.** Espectros Raman na região entre 4000 a 2800 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas Raman dos grupos funcionais identificados.



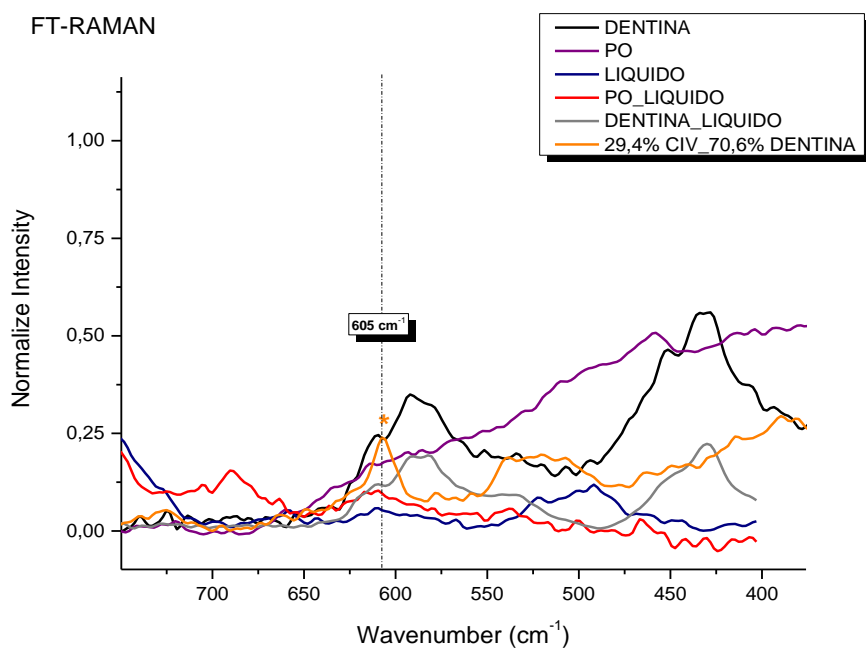
P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	-	1716	ν C=O <sup>41</sup>
1448	-	-	ν COO <sup>-41</sup>
-	-	1407	ν COO <sup>-41</sup>
1342	-	-	ν C-C <sup>42</sup>
-	-	1319	ν COO <sup>-41</sup>
-	-	1288	ν C=O <sup>44</sup>
-	-	1238	δ Amida III <sup>45</sup>

**Figura 04 b.** Espectros Raman na região entre 1800 a 1200 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, líquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas Raman dos grupos funcionais identificados.



P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	-	1016	v P-O <sup>46</sup>
1004	-	-	v C-C <sup>47</sup>
-	885	-	v C-C <sup>41</sup>
-	-	811	v P-O <sup>48</sup>

**Figura 04 c.** Espectros Raman na região entre 1200 a 750 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, liquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas Raman dos grupos funcionais identificados.



P + L (cm <sup>-1</sup> )	D + L (cm <sup>-1</sup> )	P + L + D (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	-	605	v Si-O <sup>49</sup>

**Figura 04 d.** Espectros Raman na região entre 700 a 400 cm<sup>-1</sup>. Amostras: CIV, dentina, 29,4% CIV e 70,6% dentina, pó do CIV, liquido do CIV e dentina com líquido. A tabela mostra as bandas Raman dos grupos funcionais identificados.

A mistura P+L resulta nos picos de absorção FTIR em 3442, 3267, 1589, 1447, 1409, 1190, 846, 635 e 457  $\text{cm}^{-1}$  e picos Raman em 1448, 1342 e 1004  $\text{cm}^{-1}$ . A reação de neutralização (ácido/base), responsável pela geleificação dos cimentos de ionômero de vidro, envolve a hidrólise ácida das ligações Si-O-Al da rede vítrea que pode ser observada por meio das bandas encontradas neste estudo em 846  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Al), 1190 e 635  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O) e 457  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si), mostrando que a rede vítrea é formada por tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , que são unidos por ligações do tipo Si-O-Al. Como reportado em estudos anteriores<sup>48</sup>, a rede vítrea deve ser formada por tetraedros ligados entre si. Esta é uma das condições para que a rede do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  se torne susceptível ao ataque ácido.

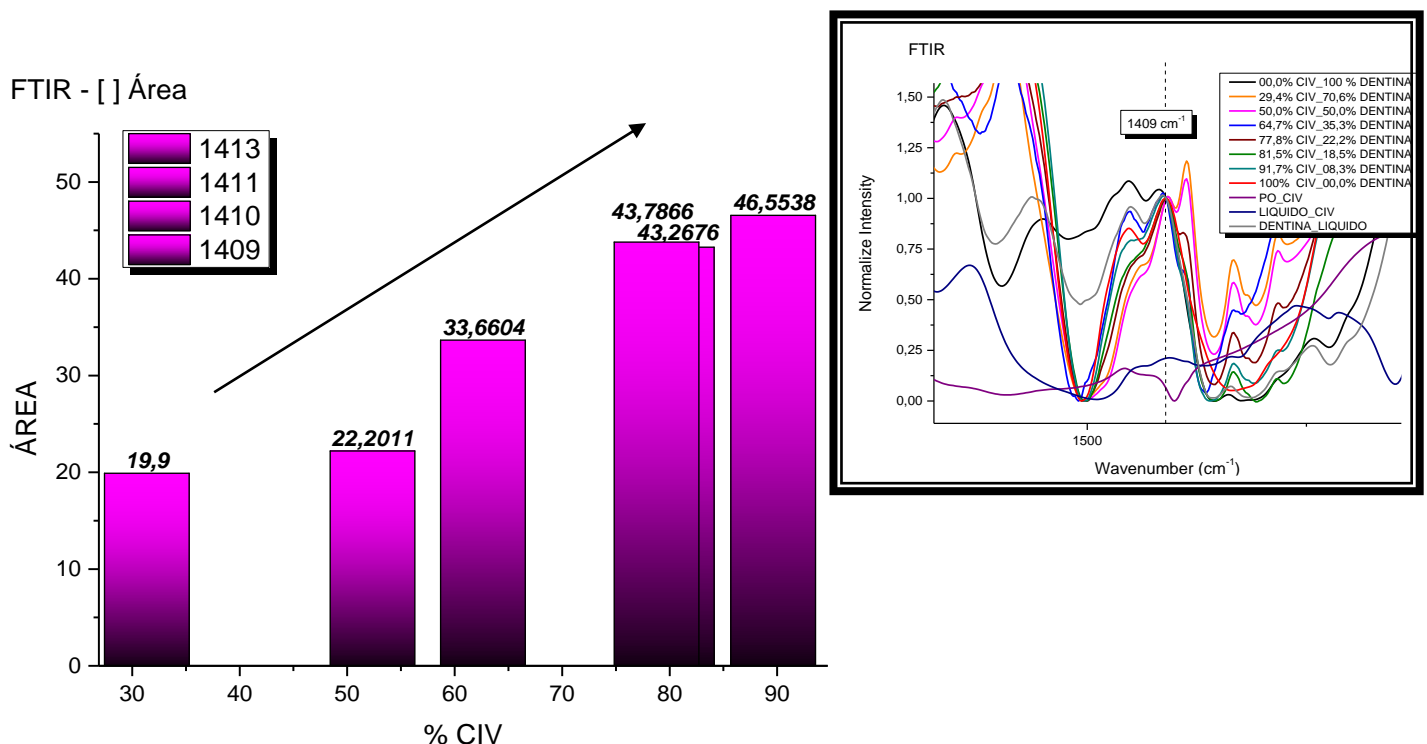
Quando os íons  $\text{Al}^{3+}$  substituem os íons  $\text{Si}^{4+}$  na rede vítrea, ocorre um desbalanceamento de cargas que é compensado pela carga positiva de cátions modificadores, como por exemplo, os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na composição do vidro. O átomo de oxigênio que liga os tetraedros de alumínio e silício, bem como os átomos de oxigênio “não ligados” tornam a rede vítrea susceptível ao ataque ácido. Já é bem conhecido que durante o endurecimento do cimento o ácido ataca preferencialmente os átomos de oxigênio que ligam os tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Portanto, a presença desses sítios na rede vítrea é necessária para que o material possa ser vulnerável ao ataque ácido e formar o cimento de ionômeros de vidro<sup>50,51,52</sup>.

A hidrólise destas ligações vai resultar na liberação dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e na formação de ácido ortosilícico que vai sendo geleificado para formar sílica gel. As bandas de absorção na região 3442  $\text{cm}^{-1}$  (Si-OH) confirmam que a sílica em gel foi formada por meio da degradação do ácido, ou seja, as ligações Si-O-Al da rede vítrea foram hidrolisadas pelo ácido poliacrílico. Estas ligações sugerem que o grau de geleificação na rede de silicato continua crescendo durante o endurecimento do cimento<sup>50,51,52</sup>.

Os cátions liberados da rede vítrea são quelados pelos grupos carboxílicos e podem ser observados por meio da formação de bandas de absorção em 1589 e 1447  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ) presentes na estrutura polimérica do ácido orgânico. Após a reação de neutralização, estas são progressivamente substituídas pelas bandas referentes aos sais de poliacrilato formados pela complexação dos cátions, liberados da rede vítrea com o ácido poliacrílico. Os

sais de poliacrilato de alumínio e cálcio são caracterizados pelas bandas de absorção em 1447 e 1409  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, em acordo com os resultados encontrados na literatura. O cimento obtido ao final da reação tem como constituição diversas partículas vítreas revestidas por uma camada de sílica gel que estão presentes em uma matriz formada por sais de poliacrilato, responsáveis pelo endurecimento dos cimentos<sup>50,51,52</sup>.

Para reforçar a teoria postulada acima, a seguir são apresentados os resultados encontrados no presente estudo que demonstram a ocorrência deste tipo de interação (P+L). O pico em 1409  $\text{cm}^{-1}$  é uma ligação  $\text{COO}^- \text{Ca}^+$  (poliacrilato de cálcio) tipicamente resultante do processo de geleificação do CIV, e como é possível observar na figura 05, a interação desta ligação tende a crescer conforme adiciona-se maior quantidade de pó de CIV, ou seja, as proporções 77,8%, 81,5% e 91,7% de CIV apresentam maior intensidade de ligação. Sugere-se então, que esta é uma interação P+L por meio do comportamento crescente do gráfico de barras:



**Figura 05.** Espectros FTIR para as proporções de 29,4%; 50%; 64,7%; 77,8%; 81,5%; 91,7% de CIV em relação a área do pico. O espectro ao lado evidencia o pico centrado em 1409  $\text{cm}^{-1}$ . A seta indica o comportamento crescente da ligação do sal de poliacrilato de cálcio.

Este figura mostra o comportamento predominante da interação P+L, pois a forma da banda tende a se assemelhar ao espectro de 100% CIV e sua crescente intensidade demonstra que esta interação é maior conforme se aumenta a quantidade de pó de CIV. Este resultado confirma que os cátions liberados da rede vítrea foram quelados pelos grupos carboxílicos para formar o sal de poliacrilato de cálcio, demonstrando assim, o processo de geleificação do cimento. Isto é importante do ponto de vista clínico porque mostra que a reação química ocorreu e as ligações químicas foram estabelecidas.

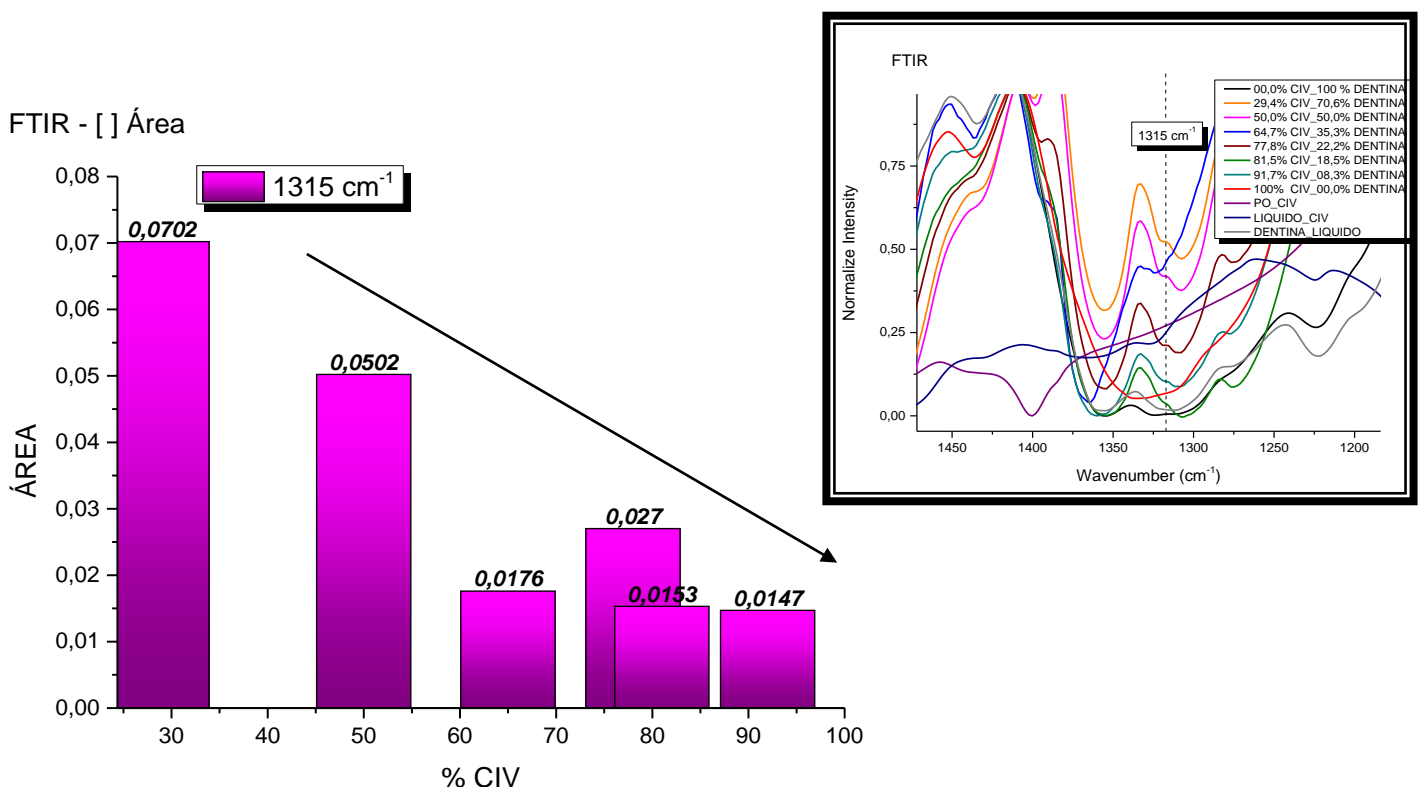
Pode-se observar a interação D+L nos picos 3579, 815 e 711  $\text{cm}^{-1}$  no espectro FTIR e os picos 2942 e 885  $\text{cm}^{-1}$  no Raman. Esta interação química ocorre por meio da formação de ligações iônicas entre os grupos carboxílicos do ácido polialcenóico que podem ser visualizadas no espectro FTIR, no pico 711  $\text{cm}^{-1}$  (C-O), com os íons metálicos da hidroxiapatita na superfície dentária. O pico Raman em 2942  $\text{cm}^{-1}$  representa uma interação C-H característica da matriz orgânica da dentina.

De acordo com os estudos de Wilson (1974)<sup>53</sup>, os íons metálicos poderiam formar pontes salinas entre os grupos pendentes carboxílicos do CIV e a hidroxiapatita carregada positivamente presente na superfície do dente. E acrescenta que a adesão efetiva pode ser obtida por meio do molhamento dos grupos COOH livres do ácido polialcenóico que tendem a formar inicialmente as ligações de hidrogênio. Estas ligações fracas são progressivamente substituídas por ligações iônicas durante o processo de geleificação do cimento.

Yoshida et al.<sup>54</sup> comprovou este mecanismo por meio da aplicação de ácido polialcenóico sobre a hidroxiapatita, esmalte e dentina. A aplicação do ácido polialcenóico a hidroxiapatita sintética (e dentina/esmalte) produziu um deslocamento significativo no grupo carboxila (-COOH) para um nível de menor energia de ligação, indicando que o grupo funcional interagiu com a superfície da hidroxiapatita. Este deslocamento foi observado por análise de XPS, que mostrou a energia de ligação do átomo C (C1s) do grupo carboxila de aproximadamente 288.6 eV. Quando um átomo de oxigênio do grupo funcional carboxila presente no ácido polialcenóico reage quimicamente com o cálcio da hidroxiapatita, esta reação consome energia para formar a ligação iônica. Conseqüentemente, há uma diminuição da energia de ligação do átomo de carbono do grupo carboxila para 288.2 eV, comprovando o processo de reação química entre eles.



Os resultados deste estudo mostraram que a interação D+L foi mais evidente nas proporções de 29,4%, 50% e 64,7% CIV, ou seja, quanto maior a quantidade de dentina, melhor é a visualização dos picos. É possível sugerir que esta interação depende essencialmente da dentina, e conforme adiciona-se pó de CIV na amostra, há uma tendência de queda da interação desta ligação, já que quimicamente há uma competição do pó de cimento para interagir com pó de dentina disponível. A figura 06 ilustra esta interação, evidenciando o caráter decrescente desta ligação química dependente da quantidade de dentina:



**Figura 06.** Espectros FTIR para as proporções de 29,4%; 50%; 64,7%; 77,8%; 81,5%; 91,7% de CIV em função da área do pico. O espectro ao lado evidencia o pico centrado em 1315 cm<sup>-1</sup>. A seta indica o comportamento decrescente da ligação Amida III.

Esta figura mostra o comportamento da interação D+L, pois a forma da banda tende a se assemelhar a banda D+L que aparece neste mesmo local. A intensidade desta ligação tipicamente da dentina, ou seja, do grupo orgânico Amida III, diminui conforme aumentamos a quantidade de pó de CIV, demonstrado que quanto menor a quantidade de dentina na amostra, menor será a intensidade desta ligação. Lembrando que a hipótese de ser uma ligação de dentina pura foi descartada porque nesta mesma região a dentina em pó e o CIV não apresentam nenhum pico. Sendo assim, pode-se sugerir que esta ligação se forma somente quando temos dentina e líquido juntos.

Por fim, a interação P+L+D é evidenciada nos picos 3442, 2987, 2896, 2838, 1649, 1627, 1386, 1315, 1147, 1012, 962, 923, e 534  $\text{cm}^{-1}$  do espectro FTIR e 2894, 1716, 1407, 1319, 1288, 1238, 1016, 811 e 605  $\text{cm}^{-1}$  do Raman. Uma das propriedades mais importantes dos CIVs é sua adesão à estrutura dentária. Para tanto, estudos<sup>53,55</sup> apontaram que ao inserir o CIV na cavidade dentária condicionada, ocorre uma atração polar inicial com predominância de ligações fracas de hidrogênio com os grupos carboxílicos livres que estão presentes após a manipulação do CIV, dando um aspecto de brilho no material.

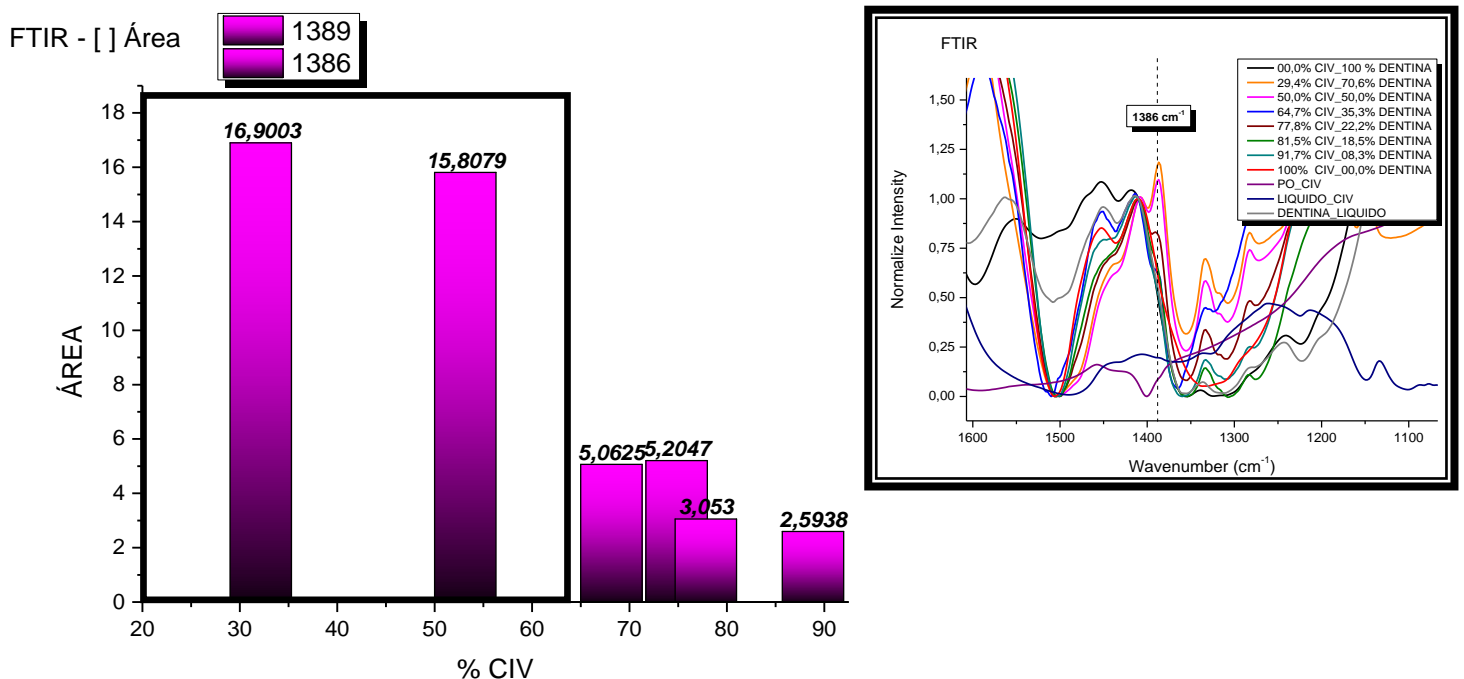
A interação entre os ácidos carboxílicos com a estrutura dentária produz o deslocamento dos grupos fosfatos pelos grupos carboxílicos do poliácido, levando a perda de íons cálcio para manter a neutralidade elétrica. Especificamente, os grupos carboxílicos podem ser observados no presente estudo, por meio das bandas FTIR em 1649 e 1386  $\text{cm}^{-1}$  e Raman em 1407  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ), 1716 e 1288  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ). Já as bandas referentes à dentina, são observadas nos picos FTIR em 2987, 2896, 2838  $\text{cm}^{-1}$  e Raman em 2894  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ ). E os fosfatos na banda FTIR 962 e 534  $\text{cm}^{-1}$  e Raman em 1016 e 811  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{P-O}$ ). Os grupos ionizados competem por lugar na superfície e pelos cátions disponíveis para formar ligações cruzadas durante a geleificação do cimento<sup>55</sup>.

A sua dissolução na superfície do esmalte/dentina resulta no tamponamento do poliácido com um consequente aumento do pH local e precipitação mineral na interface entre o dente e o cimento. A mistura resultante é uma estrutura cristalina de fosfato de cálcio com ácido polialcenóico agindo como uma interface entre o esmalte dentário e o cimento<sup>56</sup>. A adesão é permanente, à medida que o cimento se adere ao substrato dentário através da multiplicidade dos grupos de adesão que são conectados por meio de ligações covalentes.<sup>57</sup>

Há um consenso de que o mecanismo de adesão ao esmalte é praticamente um processo resultante de forças iônicas ou polares. Entretanto, interações mais complexas são envolvidas quando o mecanismo de adesão à dentina é considerado<sup>58</sup>. McLean e Wilson (1977)<sup>59</sup> sugeriram que a adesão ao componente orgânico poderia ocorrer por meio da ligação de hidrogênio ou de íons metálicos pendentos na ponte entre os grupos carboxílicos do poliácido e as moléculas de colágeno, observada neste estudo no pico FTIR em 1386  $\text{cm}^{-1}$  e Raman em 1319  $\text{cm}^{-1}$  (ligação  $\text{CH}_3$ ).

A estabilidade hidrolítica da rede é formada pelas ligações cruzadas iônicas após a presa do material. O equilíbrio de forças eletrostáticas (repulsão e atração) durante o processo de ionização do polieletrólito na reação ácido/base resulta na força de adesão do material à superfície hidrofílica da dentina. A rápida ionização que ocorre, uma vez que os cátions e o polímero entram em contato, pode levar a adsorção de uma camada fina, forte e aderente do material polimérico na dentina<sup>60</sup>.

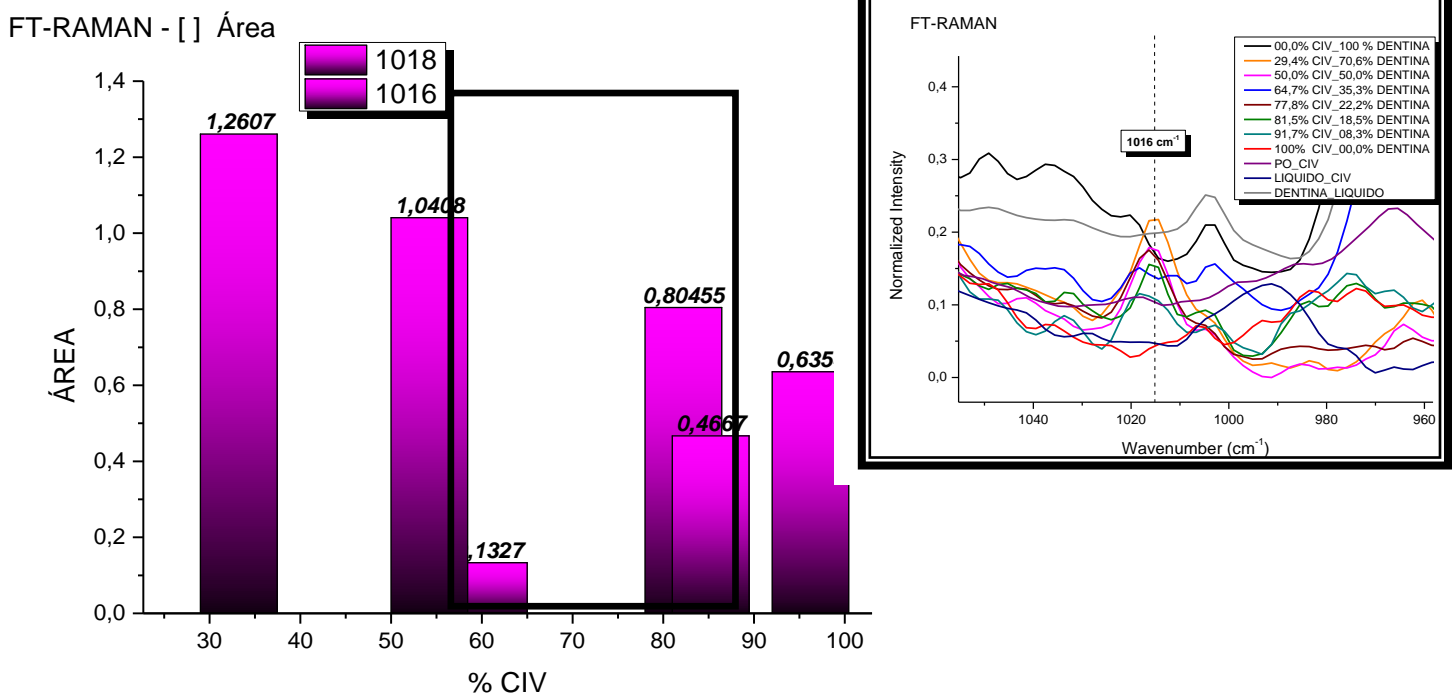
É interessante notar que os resultados deste estudo revelaram a grande influência da quantidade de dentina na formação dos picos novos, ou seja, para que estas interações ocorram, é necessário ter uma quantidade mínima de dentina para reagir com CIV. Os dados evidenciaram que a maioria das bandas teve sua maior intensidade nas concentrações de 29,4 e 50% de CIV, isto significa que ao adicionar o pó do cimento na amostra, a quantidade de dentina diminuiu bem como a intensidade destas interações. Desta forma, sugerimos que para ocorrer à formação destas ligações ou pelo menos para que sejam passíveis de visualização, é necessário uma maior quantidade de dentina disponível, conforme mostrado na figura 07:



**Figura 07.** Espectros FTIR para as proporções de 29,4%; 50%; 64,7%; 77,8%; 81,5%; 91,7% CIV em relação a área do pico. O espectro ao lado evidencia o pico analisado centrado em 1386 cm<sup>-1</sup>. As proporções 29,4 e 50% de CIV estão destacadas para mostrar que a intensidade desta ligação depende de dentina.

Esta figura demonstra que a maioria dos picos novos que apareceram após a mistura do CIV com a dentina tem grande relação com a quantidade de dentina. O pico  $1386\text{ cm}^{-1}$  está relacionado aos modos vibracionais do grupo C-H que é um componente orgânico da dentina, sendo assim, quanto maior a proporção de dentina, maior será a intensidade desta interação. Este pico é considerado P+L+D porque não temos nenhum pico referente ao CIV ou a D+L presente nesta região.

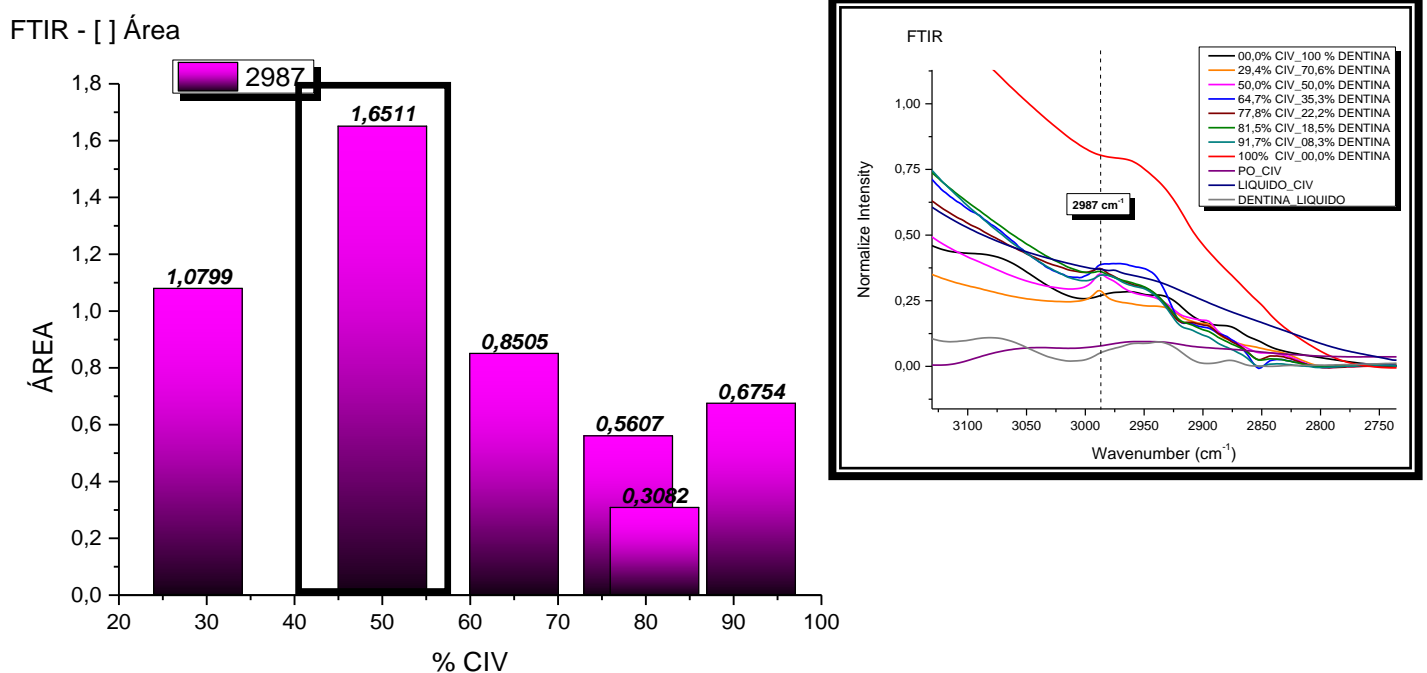
Alguns resultados obtidos com a técnica Raman revelaram um comportamento interessante, no qual a maioria dos picos de espalhamento apresentaram proporções limítrofes de dentina para que estas interações pudessem ocorrer. Ou seja, ao aumentar-se a quantidade de CIV, estes picos acabavam diminuindo até certo ponto, normalmente nas proporções de 64,7% - 77,8% de CIV, e quanto mais se adiciona CIV, ocorria uma inversão na intensidade desta banda. Isto sugere que o aparecimento de picos novos atinge uma condição limítrofe, como mostra na figura 8:



**Figura 08.** Espectros Raman para as proporções de 29,4%; 50%; 64,7%; 77,8%; 81,5%; 91,7% de CIV em relação a área do pico. O espectro ao lado evidencia o pico analisado centrado em  $1016\text{ cm}^{-1}$ . As proporções 64,7% e 77,8% de CIV estão destacadas para mostrar a proporção limítrofe da ligação P+L+D.

Esta figura mostra que a interação P+L+D é mais evidente nas proporções 29,4 e 50% de CIV, ou seja, quanto maior a quantidade de dentina, maior é sua interação. Este comportamento é coerente, pois este pico está associado a uma ligação P-O presente na dentina. Quando diminuimos a quantidade de dentina, esta ligação tende a diminuir também até chegar à proporção mínima de 64,7% a 77,8% CIV, sendo considerada então, uma proporção limítrofe para esta ligação. Se diminuirmos mais a quantidade de dentina, esta ligação tende a interação de P+L por isso, quanto mais acrescentamos CIV, maior será a interação.

Outros resultados mostraram um comportamento diferente, pois os picos novos de absorção ao invés de possuírem uma proporção limítrofe, estes apresentaram um ponto de saturação. Isto significa que a interação P+L+D cresce até certo ponto e a partir desta proporção, começa a diminuir esta interação. Os pontos de saturação aparecem com maior frequência na proporção 50% de CIV, ou seja, estas proporções parecem ser determinantes no aparecimento ou desenvolvimento destes novos picos. A figura 9 mostra o comportamento do pico em  $2987\text{ cm}^{-1}$ :



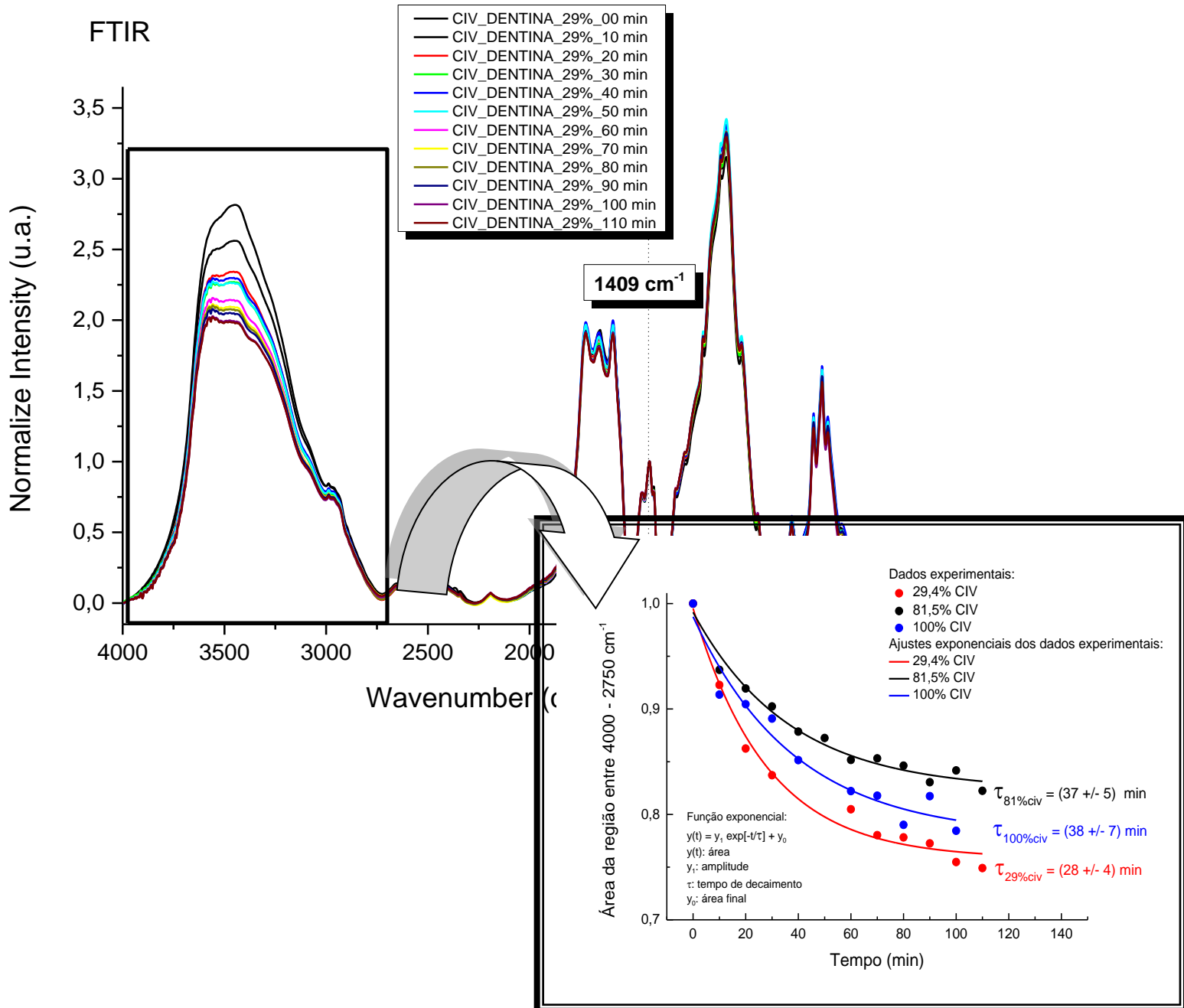
**Figura 09.** Espectros FTIR para as proporções de 29,4%; 50%; 64,7%; 77,8%; 81,5%; 91,7% CIV em relação a área do pico. O espectro ao lado evidencia o pico analisado centrado em  $2987\text{ cm}^{-1}$ . A proporção 50% de CIV esta destacada para mostrar o ponto de saturação da ligação P+L+D.

Esta figura mostra que a interação P+L+D tende a aumentar para as proporções 29,4 e 50% de CIV, ou seja, a interação alcança seu ponto máximo na proporção 50% CIV. A partir deste ponto de saturação, conforme aumenta-se a quantidade de CIV, diminui-se a interação desta ligação. Este pico está associado ao grupo C-H presente na dentina e é considerado um pico novo porque não aparece em outras interações.

Lembrando que por ser um estudo *in vitro*, há limitações em relação ao que se obtém nas condições clínicas, principalmente por ter-se optado pelo uso da dentina na forma de pó. Como o pó apresenta superfície de contato muito maior se comparada à da dentina na sua forma natural, a interação química com o CIV é maximizada, ou seja, é possível encontrar com maior confiança as modificações sugestivas de adesão química que pode ocorrer na prática clínica. Sem mencionar o fato de que as técnicas utilizadas têm sensibilidades suficientes para se identificar essas mudanças.

Outro ponto a ser levantado, refere-se ao tempo utilizado antes do material ser avaliado, ou seja, 1 hora após a manipulação. A maioria dos estudos<sup>61,62</sup> utiliza o tempo de 24 horas para depois se analisar as ligações químicas nas amostras, considerando ser este o tempo necessário para o material adquirir estabilidade. Porém, as maiores variações no material ocorrem logo após a preparação, embora a continuidade da cura possa ocorrer de forma mais lenta. Desta forma, para melhor entender a dinâmica de cura do CIV com a dentina, foram realizados experimentos em função do tempo nas concentrações 29,4% e 81,5% CIV, durante 110 min, medindo-se os espectros a cada 10 min. A figura 10 mostra os espectros e o ajuste exponencial referente à região que apresentou maior variação das áreas das bandas pelo tempo decorrido.

À medida que o material vai tomando presa, nota-se que há uma tendência decrescente na intensidade desta banda durante os primeiros 20 min, a partir deste tempo, a banda começa a apresentar menor variação, demonstrando assim, o início de uma variação mais lenta sugerindo a ocorrência de estabilidade das ligações químicas. As áreas foram obtidas por integração da região entre  $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos estiramentos de moléculas C-H e contribuições de estiramento O-H. Os valores das áreas foram normalizados no tempo zero ( $t=0$ ) para melhor visualização da curva em função do tempo.



**Figura 10.** Espectros FTIR da amostra 29,4% CIV\_70,6% dentina em função do tempo após o início da mistura. A amostra foi medida até 110 min, em intervalos de 10 min. A normalização dos espectros foi feita em relação ao pico em 1409  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 4000 - 2750  $\text{cm}^{-1}$ , no detalhe, mostra o ajuste exponencial em função do tempo para três concentrações de CIV, 100%, 81,5% e 29,4%.

O comportamento da área em função do tempo apresentou um perfil exponencial. Portanto, adotou-se a função  $y(t) = y1 \exp[-t/\tau] + y0$  para obtenção do tempo característico ( $\tau$ ). Isto foi realizado para as amostras de 100%, 81,5% e 29,4% de CIV. Este tempo característico fornece informações sobre a dinâmica do processo de cura. Os resultados mostraram um valor de  $\tau$  de  $38 \pm 7$  min para o CIV e menor para as proporções CIV+dentina, por exemplo, de  $28 \pm 4$  min para a amostra com 29,4% de CIV e 70,6% de dentina e de  $37 \pm 5$  min para a amostra com 81,5% de CIV e 18,5% de dentina.

Estes achados sugerem que o CIV tende a tornar a presa mais rápida quando em contato com a dentina por estar relacionado a uma maior presença de minerais disponíveis para a reação, consumindo então, os grupos carboxílicos do cimento de forma mais rápida. Desta forma, torna-se importante para a prática clínica orientar o paciente a não mastigar sobre a restauração de CIV por pelo menos 150 min (aproximadamente cinco vezes o valor de  $\tau$  - que de acordo com o comportamento de uma função exponencial representa aproximadamente 99% da variação medida), pois durante este tempo o material ainda apresenta-se vulnerável e em processo de formação de suas ligações químicas com a dentina.

Apesar de este estudo mostrar a formação de ligações químicas presentes no mecanismo de adesão do CIV à dentina, muito ainda deve ser pesquisado para que se chegue a uma melhor compreensão sobre a adesão química. Uma vez que a informação sobre a composição do ionômero comercial é apenas parcial fica difícil determinar com exatidão as reações que ocorrem entre o CIV e a dentina, principalmente em períodos precoces após o endurecimento inicial.

Dentro das limitações deste estudo, podemos concluir que as técnicas FTIR e Raman foram capazes de identificar as ligações presentes na mistura física entre o cimento de ionômero de vidro e o pó de dentina, contribuindo significativamente na elucidação do mecanismo de adesão química. Como são poucos os estudos que caracterizam as ligações presentes neste processo, torna-se relevante desenvolver mais pesquisas que possam explicar este processo tão importante para a prática odontológica. Sendo assim, os resultados alcançados neste estudo poderão servir como base para as próximas pesquisas, mostrando por meio desta metodologia, uma alternativa para se investigar a adesão.



*Conclusão*

---

#### **4. CONCLUSÃO**

A partir dos resultados alcançados neste estudo pôde-se concluir que houve a formação de novos picos presentes na interação entre o cimento de ionômero de vidro e a dentina resultantes da formação de novas estruturas ou rearranjos moleculares provenientes da interação P+L+D. Neste mesmo sentido, foi possível observar também uma estreita relação entre o aparecimento destes novos picos e a quantidade de dentina disponibilizada, ou seja, quanto maior a proporção de dentina, maior a chance de formação destes novos picos e conseqüentemente, maior é a interação química entre o CIV e a dentina. Para a prática clínica, constatou-se que o tempo de cura do CIV de alta viscosidade foi maior do que o tempo da mistura do CIV com a dentina. Além disso, foi observado também, um tempo mínimo para que estas ligações alcancem uma maior estabilidade, ou seja, aproximadamente 150 min. Ante o exposto, este estudo sugere uma metodologia capaz de interpretar dados relacionados ao estudo da adesão em diversos materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WHO: Oral Health. Gene: World Health Organization; Disponívelna Internet: Site [HTTP://www.who.int/aboutwho/en/promoting/oral.html](http://www.who.int/aboutwho/en/promoting/oral.html).
2. A. F. Caldas *et al.*, "Reasons for tooth extraction in a Brazilian population," *Int. Dent. J.* 50(5), 267-73(2000).
3. W. V. P. Helderman and F. Mikx, "Priorities in oral health care in non-EME countries," *Int. Dent. J.*, 52(1), 30-34 (2002).
4. J. E. Frencken *et al.*, "Manual for the Atraumatic Restorative Treatment Approach to control Dental Caries," 3ª ed., Oral Health Services Research, Groningen (1997).
5. A. D. Wilson and Kent B. E, "A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement." *British dental journal* 132(4), 133-135 (1972).
6. D. C. Smith, "In-vitro performance of glass ionomer cements," In: Proceedings of the conference on correlation between in-vitro and in-vivo performance of dental materials. *Trans Acad Dent Mater* (Dublin, Ireland) (1989).
7. C. K. Yiu *et al.*, "Interaction of glass-ionomer cements with moist dentin", *J Dent Res.* 83(4), 283–289 (2004).
8. J. W. Nicholson *et al.*, "Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements," *J Dent Res.* 67(12), 1451-1454 (1988).
10. S. B. Geiger and S. Weiner, "Fluoridated carbonatoapatite in the intermediate layer between glass ionomer and dentin," *Dental Materials* 9(1), 33-36 (1993).
11. A. R. Atmeh *et al.*, "Dentin-cement Interfacial Interaction Calcium Silicates and Polyalkenoates," *Journal of dental research* 91(5), 454-459 (2012).
12. H. E. Sennou *et al.*, "X-ray photoelectron spectroscopy study of the dentin-glass ionomer cement interface", *Dent. Mat.* 15(4), 229-37 (1999).
13. Y. Yoshida *et al.*, "Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces," *J Dent Res.* 79(2), 709-714 (2000).
14. J. Peter, "Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation," San Diego: Elsevier (2011).
15. M. T. Pham *et al.*, "Promoted hydroxyapatite nucleation on titanium ion-implanted with sodium," *Thin Solid Films.* 379(1), 50-56 (2000).
16. J. Camilleri, "Investigation of Biodentine as dentine replacement material," *Journal of Dentistry* 41(7), 600-610 (2013).
17. R. M. Silva *et al.*, "Dental glass ionomer cement reinforced by cellulose microfibers and cellulose nanocrystals," *Materials Science and Engineering: C* 58, 389-395 (2016).

18. R. Y. Ghumara *et al.*, "Synthesis and physicochemical studies of jute and glass composites of styrenated vinyl esters of multifunctional epoxy resin containing s-triazine ring," *Polymer Composites* 37(1), 279-287 (2016).
19. S. Edizer and A. Duygu, "Synthesis and Photo-Polymerization of an Aryl Diphosphonic Acid-Containing Dimethacrylate for Dental Materials," *Designed Monomers and Polymers* 13(4), 337-347 (2010).
20. Z. Hadisi *et al.*, "Composite of porous starch-silk fibroin nanofiber-calcium phosphate for bone regeneration," *Ceramics International* 41(9), 10745–10754 (2015).
21. S. Saravanan *et al.*, "Aminosilane Functionalized Cenosphere in Poly (vinyl butyral) Composite Films: Moisture Resistant Encapsulated Schottky Devices," *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 53(7), 684-692 (2014).
22. Y. Hao *et al.*, "The influence of ultra-fine glass fibers on the mechanical and anticorrosion properties of epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings* 71(2), 188-197 (2011).
23. L. J. Zhang *et al.*, "Hydroxyapatite/collagen composite materials formation in simulated body fluid environment," *Materials Letters* 58(5), 719-722 (2004).
24. J. Xie *et al.*, "FTIR/ATR study of protein adsorption and brushite transformation to hydroxyapatite," *Biomaterials* 23(17), 3609-3616 (2002).
25. S. G. Lei *et al.*, "Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites," *Composites Science and Technology* 66(10), 1274-1279 (2006).
26. J. Chlopek *et al.*, "FTIR and NMR study of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite implant degradation under in vivo conditions," *Polymer Degradation and Stability* 94(9), 1479-1485 (2009).
27. B. Fu *et al.*, "Interfacial interaction of tartaric acid with hydroxyapatite and enamel," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16(9), 827-831 (2005).
28. L. Bachmann *et al.*, "Changes in chemical composition and collagen structure of dentine tissue after erbium laser irradiation," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(11), 2634-2639 (2005).
29. D. Magne *et al.*, "Fourier transform infrared microspectroscopic investigation of the organic and mineral constituents of peritubular dentin: a horse study," *Calcified tissue international* 71(2), 179-185 (2002).
30. C. Azevedo *et al.*, "Design of Nanoporous Alumina Structure and Surface Properties for Dental Composite," *Key Engineering Materials*. Vol. 361, 809-812 (2008).
31. D. Xie *et al.*, "Synthesis and Application of Novel Multi-arm Poly (carboxylic acid)s for Glass-ionomer Restoratives," *Journal of biomaterials applications* 24(5), 419-436 (2010).

32. A. M. Deliormanlı, "Preparation and in vitro characterization of electrospun 45S5 bioactive glass nanofibers," *Ceramics International* 41(1), 417-425 (2015).
33. P. Kanchana and C. Sekar, "Influence of sodium fluoride on the synthesis of hydroxyapatite by gel method," *Journal of Crystal Growth*. 312(6), 808-816 (2010).
34. X. Lü, "Silica encapsulation study on  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$  phosphors," *Materials chemistry and physics* 93(2) 526-530 (2005).
35. M. Hayashi *et al.*, "Effects of heating on the mechanical and chemical properties of human dentin," *Dental Materials* 28(4), 385-391 (2012).
36. S. Zamani *et al.*, "Synthesis of nano calcium hydroxyapatite from Persian Gulf coral," *ICNS4*, 12-14 (2012).
37. E. A. P. De Maeyer *et al.*, "Infrared spectrometric study of acid-degradable glasses," *Journal of dental research* 81(8), 552-555 (2002).
38. C. Rey *et al.*, "Nanocrystalline apatites in biological systems: characterisation, structure and properties," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38(12), 996-1002 (2007).
39. I. C. R. Cesar *et al.*, "Fourier transform–Raman and reflectance studies on dental enamel bleached with hydrogen peroxide activated using a light-emitting diode–laser system," *Photomedicine and laser surgery* 27(6), 913-919 (2009).
40. P. Kolandaivel and S. Selvasekarapandian, "FT-IR and Raman Spectra of Ammonium Hydrogen Tartrate and Potassium Hydrogen Tartrate Crystals," *Crystal Research and Technology* 28(5), 665-670 (1993).
41. A. M. Young *et al.*, "Use of Raman spectroscopy in the characterisation of the acid–base reaction in glass-ionomer cements," *Biomaterials* 21(19), 1971-1979 (2000).
42. S. Guha, "Raman Spectroscopic Studies of Polyfluorenes," *Open Physical Chemistry Journal* 2, 6-12 (2008).
43. C. J. Frank *et al.*, "Raman spectroscopy of normal and diseased human breast tissues," *Analytical chemistry* 67(5), 777-783 (1995).
44. A. M. Alak and T. Vo Dinh, "Silver-coated fumed silica as a substrate material for surface-enhanced Raman scattering," *Analytical Chemistry* 61(7), 656-660 (1989).
45. R. M. de Melo *et al.*, "Bond strengths, degree of conversion of the cement and molecular structure of the adhesive–dentine joint in fibre post restorations," *Journal of dentistry* 40(4), 286-294 (2012).
46. G. Le Saout *et al.*, "Raman and infrared study of  $(\text{PbO})_x (\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$  glasses," *Journal of Raman Spectroscopy* 33(9), 740-746 (2002).
47. J. Shao *et al.*, "Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectroscopy studies of silk fibroin," *Journal of applied polymer science* 96(6), 1999-2004 (2005).

48. K. A. Schulze *et al.*, "Micro-Raman spectroscopic investigation of dental calcified tissues," *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 69(2), 286-293 (2004).
49. C. A. M. Mulder and A. A. J. M. Damen, "The origin of the "defect" 490 cm<sup>-1</sup> Raman peak in silica gel," *Journal of non-crystalline solids* 93(2), 387-394 (1987).
50. A. Moshaverinia *et al.*, "Surface properties and bond strength measurements of N-vinylcaprolactam (NVC) - Containing glass-ionomer cements," *J Prosthet Dent* 105(3), 181-193(2011).
51. A. Moshaverinia *et al.*, "Synthesis and characterization of a novel fast-set proline-derivative-containing glass ionomer cement with enhanced mechanical properties," *Acta Biomaterialia* 5(1), 498-50(2009).
52. A. Moshaverinia *et al.*, "A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements," *Journal of Materials Chemistry* 21(5), 1319-1328 (2011).
53. A. D. Wilson, "Alumino-silicate polyacrylic acid and related cements," *British Polymer Journal* 6(3), 165-179 (1974).
54. Y. Yoshida *et al.*, "Evidence of Chemical Bonding at Biomaterial-Hard Tissue Interfaces," *Journal of Dental Research* 79(2), 709-714 (2000).
55. M. J. Tyas, "Milestones in adhesion: glass-ionomer cements," *The journal of adhesive dentistry* 5(4), 259-266 (2003).
56. A. D. Wilson *et al.*, "Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite. *J. Dent. Res* 62, 590-592 (1983).
57. A. D. Wilson, "Glass-ionomer cement origins, development and future," *Clinical materials* 7(4), 275-282 (1991).
58. A. D. Wilson and J. W. McLean, "Glass ionomer cements," Chicago (IL) Quintessence Publishing Co. Inc., 13-39 (1988).
59. J. W. McLean and A.D. Wilson, "The clinical development of glass ionomer cements: I Formulations and properties," *Aust. Dent. J.* 22, 33-36 (1977 a).
60. D. Belton and S. I. Stupp, "Adsorption of ionizable polymers on ionic surfaces: poly(acrylic acid)," *Macromolecules* 16, 1143-1150 (1988).
61. A. Lin *et al.*, "Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentin." *Journal of Dental Research* 71(11), 1836-1841 (1992).
62. S. B. Mitra *et al.*, "Long-term adhesion and mechanism of bonding of a paste-liquid resin-modified glass-ionomer," *Dental Materials* 25(4), 459-466 (2009).

## ANEXO 1

### **TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO. “ESTUDO DA INTERFACE ADESIVA ENTRE UM CIV DE ALTA VISCOSIDADE E A SUPERFÍCIE DENTINÁRIA”.**

Gostaríamos de convidá-lo a participar da pesquisa intitulada “Estudo da interface adesiva entre um CIV de alta viscosidade e a superfície dentinária”, que faz parte do curso de Odontologia da Universidade Estadual de Maringá e é orientado pelo professor Dr. Mauro Luciano Baesso. O objetivo desta pesquisa é avaliar a presença de ligações químicas entre o tecido dentário e o cimento de ionômero de vidro de alta viscosidade. O cimento de ionômero de vidro é um material utilizado para a realização da técnica do Tratamento Restaurador Atraumático (ART) que é uma técnica minimamente invasiva, na qual a remoção da cárie se dá por instrumentos manuais, preservando ao máximo a estrutura dentária. Os cimentos de ionômero de vidro são materiais que apresentam embricamento com o dente, por meio da permeação nos espaços existentes na superfície dentária. E além deste mecanismo de união mecânica, existem evidências de que alguns componentes podem reagir quimicamente com os tecidos dentários, formando ligações químicas que sugerem um sistema de retenção a mais no material. Este estudo utilizará a técnica Espectroscopia no Infravermelho via Transformada de Fourier para caracterizar a composição química na interface entre a dentina e o CIV. Os testes serão realizados em laboratório (*in vitro*) com a utilização de molares humanos hígidos, após a aprovação do projeto pelo Comitê de Ética em Pesquisa. Os resultados obtidos servirão como base de dados para a realização, publicação e apresentação de trabalhos científicos. É direito do participante o esclarecimento de qualquer dúvida relacionada à realização da pesquisa. A participação será isenta de qualquer gasto ou recompensa, sendo totalmente voluntária. Além disso, o participante terá a liberdade de retirar seu consentimento a qualquer momento e deixar de participar do estudo. A sua participação se dará da seguinte forma: Após a exodontia dos seus terceiros molares (dentes do ciso), você assinará um termo de cessão desses dentes, estando ciente de que eles serão utilizados com a finalidade de realização de pesquisas laboratoriais. Quando desejar, você poderá requisitar novamente os dentes que foram cedidos, mesmo que estejam desgastados ou seccionados. É importante ressaltar que os testes realizados utilizando os seus dentes não permitirão a sua identificação, mantendo-se sempre em sigilo a identidade do participante, não havendo riscos inaceitáveis no desenvolvimento desta pesquisa. Após a utilização do dente cedido, este material biológico será descartado da mesma forma como seria após sua extração, ou seja, em lixo hospitalar de material contaminado. O benefício esperado pelo resultado da pesquisa será proporcionar novos conhecimentos na área da odontologia preventiva, elucidando o mecanismo de adesão química destes materiais a dentina humana. Caso você tenha mais dúvidas ou necessite maiores esclarecimentos, pode nos contatar nos endereços abaixo ou procurar o Comitê de Ética em Pesquisa da UEM, cujo endereço consta deste documento. Este termo deverá ser preenchido em duas vias de igual teor, sendo uma delas, devidamente preenchida e assinada para ser entregue a você.

Eu,.....(nome por extenso do sujeito de pesquisa) declaro que fui devidamente esclarecido e concordo em participar VOLUNTARIAMENTE da pesquisa coordenada pelo Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, aceitando ceder \_\_\_\_\_ dente(s) permanente(s) para o Departamento de Odontologia da UEM.

Estou ciente de que este(s) dente(s) foi (foram) extraído(s) por indicação terapêutica, como documentado em meu prontuário e de que o(s) mesmo(s) será(ão) utilizado(s) para pesquisa.

\_\_\_\_\_ Data \_\_\_\_\_  
Assinatura

Eu,.....(nome do pesquisador ou do membro da equipe que aplicou o TCLE), declaro que forneci todas as informações referentes ao projeto de pesquisa supra-nominado.

\_\_\_\_\_ Data \_\_\_\_\_  
Assinatura

Qualquer dúvida com relação à pesquisa poderá ser esclarecida com os pesquisadores, conforme o endereço abaixo:

Nome: Mauro Luciano Baesso e ShelynAkariYamakami  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 - Zona 07  
(telefone/e-mail): (44) 3011-4723

Maringá, PR  
mlbaesso@uem.br

Qualquer dúvida com relação aos aspectos éticos da pesquisa poderá ser esclarecida com o Comitê Permanente de Ética em Pesquisa (COPEP) envolvendo Seres Humanos da UEM, no endereço abaixo:

COPEP/UEM  
Universidade Estadual de Maringá.  
Av. Colombo, 5790. Campus Sede da UEM.  
Bloco da Biblioteca Central (BCE) da UEM.  
CEP 87020-900.  
(telefone/e-mail):(44) 3261-4444

Maringá-PR.  
copep@uem.br