

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FERNANDO MIQUELIM CAIRES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS OBTIDOS POR SOL-
GEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

FERNANDO MIQUELIM CAIRES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS OBTIDOS POR SOL-
GEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian.

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDO MIQUELIM CAIRES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS OBTIDOS POR SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 16 de Outubro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Márcio Florian
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem
(UTFPR – DAEMA)

Prof^a. Dr^a. Alessandra Stevanato
(UTFPR – DAQUI)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa

(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Clovis e Helena, e ao meu irmão Guilherme por todo apoio, esforço e incentivo durante todo meu caminho da graduação. A toda minha família que estiveram ao meu lado durante esse período que estive fora.

Ao Prof. Dr. Marcio Florian, pela orientação deste trabalho, por me ajudar sempre que possível, pelo apoio, dedicação e paciência durante essa jornada.

Aos meus amigos que estiveram comigo durante esses anos de faculdade, principalmente ao Danilo Ruy e Vinicius Maia que estão comigo desde o primeiro dia de aula.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMA-UFSCAR por fornecer facilidade para obtenção de resultados utilizando equipamentos da instituição.

Ao IFPR-Londrina e ao professor Leonardo Carmezini Marques, por realizarem a análise de Fluorescência de raios X.

A UTFPR-Londrina, em especial a todos professores, pelos ensinamentos e aprendizados.

A empresa Yller, pela carta de apoio ao projeto e ao PROGRAD/PROREC, pelo auxílio financeiro ao meu trabalho.

RESUMO

CAIRES, F. M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS OBTIDOS POR SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO.** 2019. 50f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Cimentos de ionômero de vidro são materiais utilizados na odontologia em restaurações, cementações ou forramento, são formados através de uma reação de cura entre a partícula inorgânica de vidro e um ácido polimérico. O processo sol-gel é uma rota de síntese na qual é possível a produção de materiais vítreos por meio de reações químicas seguidas de um processo de secagem e densificação. Através do processo sol-gel é possível obter produzir vidros com excelentes propriedades microestruturais em baixas temperaturas de processamento e sinterização, além de ser viável a elaboração de diversas composições químicas que não são possíveis pelo processo de fusão, o que o torna uma rota interessante para a síntese de vidros para aplicação em cimentos de ionômero de vidro. O processo sol-gel se mostrou uma rota de síntese a qual permite a produção de matérias vítreos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Apesar do elevado tempo de cura, os materiais obtidos, se mostraram formadores de cimentos de ionômero de vidro, entretanto, diferentemente do esperado, apresentaram uma microestrutura com grandes aglomerados e morfologia heterogênea, fatores os quais aumentaram muito o tempo de cura e a trabalhabilidade na preparação do cimento.

Palavras-chave: Vidro. Sol-gel. Cimento de ionômero de vidro

ABSTRACT

CAIRES, F. M. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GLASSES OBTAINED BY SOL-GEL FOR APPLICATION IN IONOMER GLASS CEMENTS**. 2019. 50f. Qualification examination of the course completion work (Materials Engineering) - Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2019.

Glass ionomer cements are materials used in dentistry in restorations, cementations or lining. They are formed by a curing reaction between the inorganic glass particle and a polymeric acid. The sol-gel process is a synthesis route in which it is possible to produce vitreous materials by chemical reactions followed by a drying and densification process. Through the sol-gel process it is possible to produce glasses with excellent microstructural properties at low processing and sintering temperatures, as well as the elaboration of several chemical compositions that are not possible by the fusion process, which makes it an interesting route for glass synthesis for application in glass ionomer cements. The sol-gel process proved to be a synthesis route which allows the production of vitreous materials from the SiO_2 - Al_2O_3 - CaO system. Despite the high cure time, the materials obtained proved to be glass ionomer cement builders, however, unlike expected, showed a microstructure with large clusters and heterogeneous morphology, factors which greatly increased the cure time and workability in the glass. cement preparation.

Keywords: Glass. Sol-gel. Glass ionomer cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Relação entre os estados: Líquido, vítreo e cristalino | 14 |
| Figura 2 – Estrutura bidimensional de um composto hipotético A_2O_3 : (a) em sua forma cristalina; (b) em sua forma vítrea. | 15 |
| Figura 3 – Esquema simplificado da rota de síntese por sol-gel por partículas inorgânicas (a) e alcóxidos (b). | 18 |
| Figura 4 – Reações de hidrólise (a) e condensação (b) e (c) a partir do TEOS. | 19 |
| Figura 5 – Mecanismo de hidrólise ácida (a) e condensação ácida (b). | 20 |
| Figura 6 – Gelificação em condições ácidas: (a) longe do ponto de gelificação (b) próximo ao ponto de gelificação (c) ponto de gelificação. | 21 |
| Figura 7 – Estrutura de um CIV após sua reação de presa. | 25 |
| Figura 8 – Fluxograma da síntese | 28 |
| Figura 9 – Procedimento experimental a) Sistema de refluxo para síntese, b) Pó obtido após secagem | 28 |
| Figura 10 – Tratamentos térmicos utilizados nas amostras. | 29 |
| Figura 11 – Curvas de DSC e TG das amostras: a) 1A, b) 2A, c) 3A. d) Vidro comercial. | 33 |
| Figura 12 – Difratogramas das amostras: a) Composição 1, b) Composição 2, c) Composição 3 | 34 |
| Figura 13 – Espectros de FTIR dos pós de vidro. | 35 |
| Figura 14 – Micrografias do pó de vidro: (a) 1A 1000x; (b)1A 8000x; (c)1E 1000x; (d)1E 8000x. | 37 |
| Figura 15 – Micrografias do pó de vidro: (a) 2A 1000x; (b)2A 8000x; (c)2C 1000x; (d)2C 8000x. | 37 |
| Figura 16 – Micrografias do pó de vidro: (a) 3A 1000x; (b)3A 8000x; (c)3D 1000x; (d)3D 8000x. | 38 |
| Figura 17 – Micrografias do pó de vidro: (a)Comercial 1000x; (b)Comercial 8000x. | 38 |
| Figura 18 – Processo de manipulação do CIV: (a) Proporção entre pó: líquido; (b) Material obtido. | 39 |
| Figura 19 – Aspectos do material durante a manipulação: (a) Comercial; (b) Composições 1 e 3; (c) Composição 2. | 40 |
| Figura 20 – Micrografias do cimento obtido com um aumento de 400x: (a)1E; (b)2C; (c)3D; (d) Comercial | 41 |
| Figura 21 – Mapeamento de elementos químicos do cimento comercial feito por EDS. | 42 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Mapeamento de elementos químicos da amostra 1E feitos por EDS.... | 42 |
| Figura 23 – Espectros de FTIR dos CIVs. | 43 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 OBJETIVO | 12 |
| 1.1.1 Objetivo Geral | 12 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos | 12 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA..... | 12 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 2.1 VIDROS | 13 |
| 2.1.1 O Estado vítreo | 13 |
| 2.1.2 Estrutura dos vidros | 14 |
| 2.1.3 Métodos de obtenção de materiais vítreos..... | 16 |
| 2.1.4 Aplicações e Propriedades..... | 17 |
| 2.2 PROCESSO SOL-GEL | 17 |
| 2.2.1 Introdução | 17 |
| 2.2.2 Método dos alcóxidos metálicos..... | 19 |
| 2.2.3 Hidrólise e condensação ácida. | 20 |
| 2.2.4 Gelificação | 21 |
| 2.2.5 Envelhecimento..... | 21 |
| 2.2.6 Secagem e Densificação..... | 21 |
| 2.3 CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO..... | 22 |
| 2.3.1 Classificação | 23 |
| 2.3.2 Composição dos CIVC | 23 |
| 2.3.3 Reação de Presa dos CIVC | 24 |
| 2.3.4 Propriedades..... | 25 |
| 3 METODOLOGIA | 27 |
| 3.1 SÍNTESE DOS VIDROS | 27 |
| 3.1.1 Materiais..... | 27 |
| 3.1.2 Procedimento experimental..... | 27 |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO | 30 |
| 3.2.1 Análises térmicas | 30 |
| 3.2.2 Difração de Raios X | 30 |
| 3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 30 |
| 3.2.4 Análise química..... | 30 |
| 3.3 PREPARAÇÃO DO CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO..... | 31 |
| 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO..... | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.1 Tempo de cura e trabalhabilidade..... | 31 |
| 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura | 31 |
| 3.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 31 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 32 |
| 4.1 SÍNTESE DOS VIDROS | 32 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO | 32 |
| 4.2.1 Análises térmicas | 32 |
| 4.2.2 Difração de Raios X | 33 |
| 4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 34 |
| 4.2.4 Análise química | 35 |
| 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura | 36 |
| 4.3 PREPARAÇÃO DO CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO..... | 38 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO..... | 39 |
| 4.4.1 Tempo de cura e trabalhabilidade..... | 39 |
| 4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura..... | 40 |
| 4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 43 |
| 5 CONCLUSÃO | 44 |
| 6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 46 |
| REFERÊNCIAS..... | 47 |

1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais muito presentes no nosso dia-a-dia. Basta olhar ao nosso redor que será encontrado em diversas aplicações, desde utensílios domésticos, embalagens, na construção civil e até em fibras ópticas de alta tecnologia. Existem diversos processos para a obtenção de vidros, como evaporação térmica, deposição por vapor químico, amorfização por irradiação, fusão e resfriamento entre outros (POIRIER, 2012).

A grande maioria dos materiais vítreos é produzida pelo processo de fusão, no qual as matérias-primas são misturadas e fundidas em elevadas temperaturas e, em seguida são conformadas e resfriadas. Entretanto, novos processos de fabricação vêm sendo estudados para um melhor desenvolvimento nas propriedades e características dos vidros (MORENO, 2014).

Uma nova forma de produção é o método sol-gel, um método químico no qual não ocorre a fusão. Nesse processo, o material final é resultado de uma série de reações químicas (MORENO, 2014). Existem duas maneiras distintas para a produção de vidros por sol-gel, através da hidrólise e polimerização de alcóxidos metálicos ou a partir da gelificação de suspensões coloidais de partículas inorgânicas (ZOLOTAR, 1999).

Com a técnica de processamento sol-gel, é possível produzir vidros com microestrutura refinada, de elevada homogeneidade e pureza, com baixas temperaturas de processamento e sinterização, além de ser viável a elaboração de diversas composições químicas que não são possíveis pelo processo de fusão. Essas características tornam o método sol-gel uma alternativa bastante promissora para a síntese de materiais vítreos e vitrocerâmicos para a aplicação em odontologia, principalmente para a aplicação em cimentos de ionômero de vidro (ZOLOTAR, 1999).

O cimento de ionômero de vidro (CIV) é um material híbrido de vidro/polímero, no qual as partículas de vidro têm função de material de preenchimento e são fonte de cátions para a formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas (BERTOLINI, et al., 2005). São amplamente utilizados na odontologia, principalmente na área de restaurações, porém sua aplicação está sendo expandida para outros setores da medicina, como a ortopedia (QUEIROZ, 2003).

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar, por meio do processo sol-gel, diferentes composições de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, caracterizá-los e verificar sua funcionalidade como componente inorgânico na preparação de cimentos de ionômero de vidro.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter e comparar as propriedades do material obtido pelo processo sol-gel com o pó de vidro comercial.
- Avaliar parâmetros relevantes ao vidro obtido para a sua utilização como componente inorgânico em cimentos de ionômero de vidro, como seu tempo de cura e sua trabalhabilidade.
- Comparar as propriedades do cimento obtido com o vidro sintetizado com as propriedades do cimento de ionômero de vidro vendido comercialmente.

1.2 JUSTIFICATIVA

Esse trabalho tem como justificativa contribuir com pesquisas relacionadas à produção de vidros para utilização como componentes na formulação de cimentos de ionômero de vidro.

Vidros obtidos tradicionalmente pelo processo de fusão são produzidos em elevadas temperaturas (entre 1400 e 1600 °C), com alto gasto energético e pouco controle de estrutura. Por outro lado, vidros obtidos por sol-gel possuem melhor controle de morfologia, pureza e maior homogeneização. Por este método é possível produzir vidros de diferentes formulações, as quais não seriam possíveis pelo processo convencional.

A produção de vidros para a aplicação em cimentos de ionômero de vidro pelo processo sol-gel é um processo recente e todas suas variáveis, como temperatura/pH ideal e tipo de solvente, não foram totalmente estudadas. Portanto, um melhor entendimento do processo pode resultar em um produto com melhores propriedades e menor custo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 VIDROS

2.1.1 O Estado vítreo

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem, não se sabe ao certo sua data de descoberta, porém é certo que sua utilização começou há pelo menos cinco mil anos. Atribui-se aos fenícios a criação acidental do vidro, ao chegarem à costa da Síria. Eles improvisaram uma fogueira utilizando blocos de salitre e soda sobre a areia e, após algum tempo, eles perceberam que uma substância líquida e brilhante escorria e se solidificava rapidamente. Foi assim a criação do primeiro vidro da humanidade (MORENO, 2014).

Apesar de ser algo presente em nosso cotidiano, não é uma tarefa simples definir o que é um vidro, na literatura científica existem diversas definições diferentes e ainda hoje nenhuma é totalmente aceita, uma das definições mais aceitas e mais simples de se entender é dada por SHELBY (1997, citado por MORENO 2014):

“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Contudo essa definição não é totalmente correta, segundo ZANOTTO (2017), os vidros possuem muitas evidências que os separam dos sólidos, como por exemplo, fluir espontaneamente com o passar do tempo mediante uma pressão mínima, por isso uma nova definição mais atual criada pelo pesquisador é:

“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar”

A maneira mais fácil de vitrificar um material é resfriá-lo rapidamente a partir de seu estado líquido, não dando tempo para o material se organizar e cristalizar. Teoricamente qualquer material que apresente a transição vítrea pode-se vitrificar basta resfriá-lo rápido o suficiente para isso (BRAGATTO, 2012).

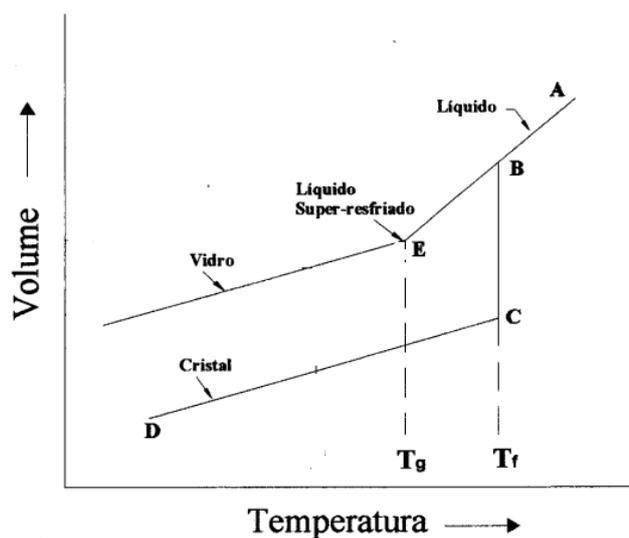
A temperatura de transição vítrea pode ser explicada por meio de um diagrama volume *versus* temperatura, apresentado na Figura 1. Considerando um material fundido em alta temperatura, representado pelo ponto “A”, quando resfriado, o material irá sofrer uma contração de volume, representada ao longo da linha “AB”,

o ponto “B” definido por T_f , representa a temperatura de fusão do material. Com uma taxa de resfriamento lenta, a cristalização ocorrerá, e seu volume será reduzido de forma brusca, do ponto “B” até o ponto “C”. Seguindo o resfriamento, o sólido continuará tendo seu volume reduzido ao longo da linha “CD” (SAMPAIO, 2001).

Entretanto, se a taxa de resfriamento aplicada for rápida o suficiente, não irá ocorrer à cristalização no ponto de T_f , o material entrará no estado de líquido superresfriado e seu volume seguirá diminuindo ao longo da linha “BE”. Com a queda contínua da temperatura, no ponto “E”, a viscosidade do material aumenta de tal maneira que fica impossível qualquer movimentação das moléculas, e assim o material passa a se comportar semelhante a um sólido cristalino, apesar de ainda ter suas moléculas sem uma organização estrutural definida (AKERMAN, 2000).

Nesse ponto “E” a curva de volume *versus* temperatura sofre uma grande mudança na sua inclinação, e se tem nesse ponto a temperatura de transição vítrea do material (T_g). O ponto “E” varia de acordo com a taxa de resfriamento, portanto é mais adequado defini-lo como um intervalo, em vez de somente um ponto fixo (SAMPAIO, 2001).

Figura 1 – Relação entre os estados: Líquido, vítreo e cristalino



Fonte : Adaptado de SAMPAIO (2011)

2.1.2 Estrutura dos vidros

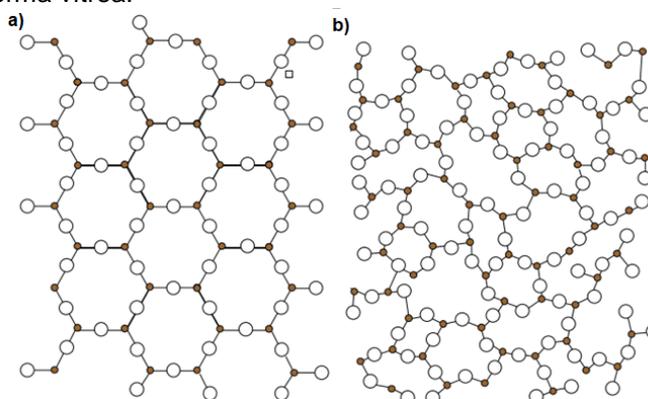
Vidros tradicionais são basicamente compostos por óxidos, com a sílica (SiO_2) sendo o elemento mais comum, porém normalmente existe uma grande dúvida sobre a estrutura dos vidros. Por que algumas composições de óxidos formam vidros

e outras não? Zachariasen, em 1932, iniciou um estudo para conseguir responder a essa questão e seu trabalho teve um grande impacto sobre a estrutura dos vidros óxidos (SAMPAIO, 1997).

A forma vítrea do óxido deve ter uma energia interna parecida com sua forma cristalina. Com isso, ambas as formas devem conter o mesmo tipo de oxigênio poliédrico ligados de maneira parecida, porém os ângulos e os comprimentos das ligações na forma vítrea devem conter um intervalo de valores flexíveis, diferentemente do que ocorre com os cristais. Com essa flexibilidade, é possível incorporar a desordem, característica do estado vítreo, sem aumentar a energia da estrutura (SAMPAIO, 2001).

As formas cristalinas da sílica (quartzo, cristobalita, tridimita) é formada com tetraedros de SiO_4 unidos pelo vértice. Já em sua forma vítrea, a sílica é formada também por tetraedros de SiO_4 unidos pelos vértices, porém sua orientação é variada. A Figura 2 mostra um exemplo de um óxido hipotético AO_3 em sua forma cristalina e vítrea (NASCIMENTO, 2000).

Figura 2 – Estrutura bidimensional de um composto hipotético A_2O_3 : (a) em sua forma cristalina; (b) em sua forma vítrea.



Fonte: NASCIMENTO (2000).

Por fim, Zachariasen concluiu que, para que o sistema não tivesse sua energia interna aumentada, os óxidos deveriam obedecer às seguintes regras (SAMPAIO, 1997):

- O átomo de oxigênio não pode se ligar a mais de dois átomos A;
- O número de oxigênios em torno do cátion A deve ser pequeno;
- O oxigênio deve compartilhar vértices, não arestas e faces;
- Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados.

Existem diversas composições para os vidros óxidos, contudo pode-se dividir seus constituintes basicamente em três classes: Óxidos formadores de rede, óxidos modificadores de rede e os óxidos intermediários (BABISK, 2009).

Os óxidos formadores de rede são aqueles que formam a rede vítrea do material. Como exemplo pode-se citar SiO_2 , B_2O_3 e GeO_2 , elementos que possuem cátions de pequeno raio iônico e alta densidade de carga, deixando suas ligações fortes. Os óxidos modificadores de rede são os responsáveis por romper a rede vítrea e diminuir a viscosidade do vidro, como por exemplo, o CaO e o Na_2O . Os óxidos intermediários podem agir tanto como formadores de rede, como o Al_2O_3 na rede de SiO_2 , como também podem agir como modificadores, dependendo do meio em que se encontram (BABISK, 2009).

2.1.3 Métodos de obtenção de materiais vítreos

A maior parte dos materiais vítreos que são encontrados no nosso cotidiano é produzido a partir do resfriamento de uma fase líquida. Nesse processo as matérias-primas são misturadas e fundidas em temperaturas próximas a $1700\text{ }^\circ\text{C}$, formando um líquido de alta viscosidade, que quando resfriado rapidamente se vitrifica. Contudo existem outros métodos para a produção de vidros, como por exemplo, a formação a partir de uma fase gasosa. Nesse tipo de processo, ocorre a condensação de um vapor em um substrato em temperatura baixa o bastante para reduzir a mobilidade dos átomos do material, formando uma estrutura desordenada e vítrea. Nesse processo, pode-se citar as técnicas de evaporação térmica, pulverização catódica e o processo de deposição química de vapor. Também é possível a formação de um material vítreo a partir de uma fase sólida. Nesse processo o vidro é formado a partir da destruição da estrutura cristalina do material sólido, como por exemplo, por meio da aplicação de elevadas pressões e da irradiação de partículas ionizantes de alta energia (NASCIMENTO, 2000).

Uma nova maneira de produção de materiais vítreos é por meio do processo sol-gel. Nesse processo o material é formado por meio de uma série de reações químicas, em temperaturas relativamente baixas. O vidro obtido possui excelentes propriedades morfológicas e químicas, as quais não são conseguidas por meio de outros processos, entretanto existem restrições no processo, e as condições experimentais da síntese, devem ser rigorosamente controladas, além do tempo de obtenção do material ser mais extenso (MORENO, 2014).

2.1.4 Aplicações e Propriedades

O vidro é um material muito presente em nossa rotina e é utilizado em quase todos os lugares: na construção civil, na indústria automobilística, em utensílios domésticos, embalagens e até em aplicações de alta tecnologia, como as fibras ópticas. As suas propriedades, dependem principalmente de sua composição química, além de sua história térmica (BABISK, 2009).

A variação da composição química do material e a presença de diferentes óxidos alteram as propriedades finais do vidro. Como exemplo, adicionando BaO a sua composição, a densidade do vidro será aumentada e sua viscosidade diminuirá, porém é importante ressaltar que a faixa de variação é restrita, já que grandes mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro. A respeito da história térmica, a taxa de resfriamento do vidro afeta diretamente suas propriedades, já que o material tem diferentes tempos para dissipar o calor, mudando seu grau de relaxação estrutural (AKERMAN, 2000).

Outra aplicação de vidros é na formulação de cimentos de ionômero de vidro (CIV) para a odontologia. Os vidros para CIVs são aluminossilicatos de cálcio, podendo conter uma grande quantidade de flúor na forma de fluoretos. Essa composição básica pode ser alterada, gerando um grande número de formulações diferentes. O cálcio pode ser trocado por estrôncio, bário ou lantânio, ou os vidros podem ter um sistema de aluminoborato (ZOLOTAR, 1999).

Para sua utilização como cimentos de ionômeros de vidro, o material vítreo deve sofrer decomposição em meio ácido. Isso ocorre porque o alumínio atua como substituinte do silício na rede vítrea, deixando o material com uma carga negativa e suscetível ao ataque ácido para que ocorra a sua reação de cura (ZOLOTAR, 1999).

2.2 PROCESSO SOL-GEL

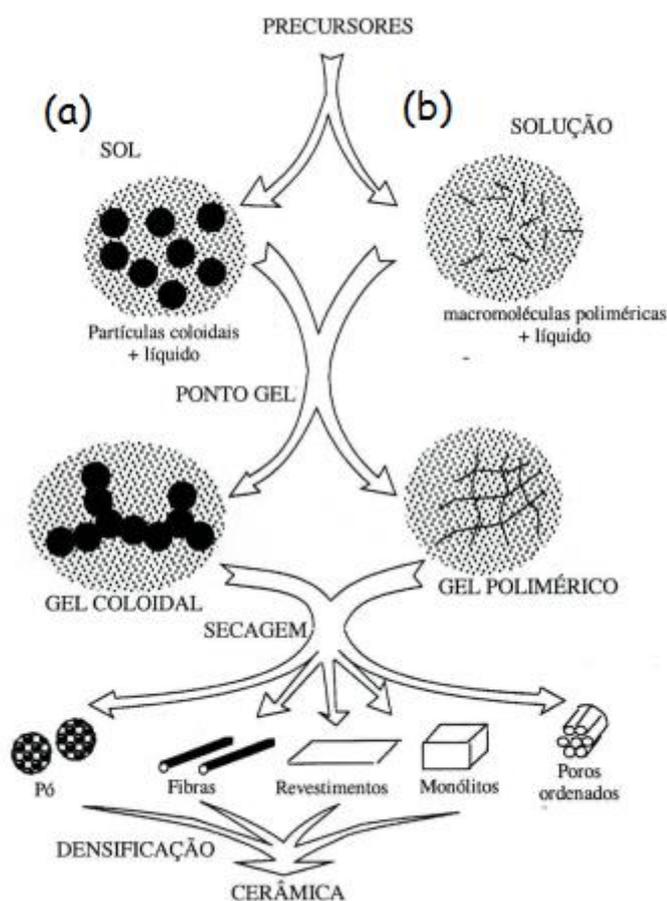
2.2.1 Introdução

O processo sol-gel permite a síntese de materiais cerâmicos, vítreos e vitrocerâmicos em temperaturas mais baixas que as utilizadas nos processos convencionais. De uma maneira geral, o processo sol-gel envolve inicialmente a formação de um sistema sol a partir de um precursor seguido da sua transformação

em uma fase gel, que posteriormente é seca e sintetizada em temperaturas próximas a 600 °C formando um sólido amorfo e denso (GOMES, 2014).

O termo sol é utilizado para definir uma dispersão coloidal de partículas, com dimensões entre 1 e 200 nm, estável em um fluido denominado solvente. Um gel geralmente é definido como uma substância rígida composta por uma rede contínua, tridimensional, sólida e porosa, preenchida por um meio líquido (MOREIRA, 2001). A Figura 3 ilustra as transições que ocorrem durante uma síntese sol-gel.

Figura 3 - Esquema simplificado da rota de síntese por sol-gel por partículas inorgânicas (a) e alcóxidos (b).



Fonte: Adaptado de Moreira (2001).

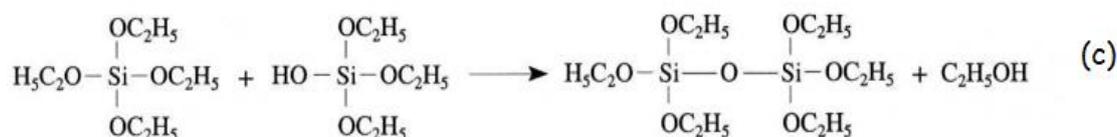
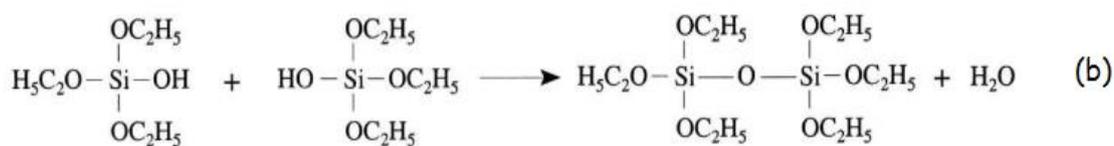
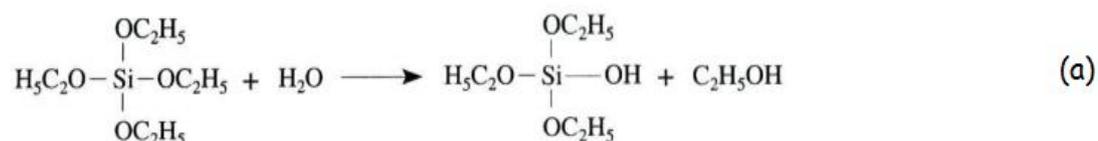
Em geral, o processamento sol-gel pode ocorrer de duas maneiras distintas, pela gelificação de uma solução coloidal de partículas inorgânicas e pela hidrólise e condensação de um alcóxido (SANTOS, 1998). O método dos alcóxidos será a proposta utilizada neste trabalho.

2.2.2 Método dos alcóxidos metálicos.

Os precursores alcóxidos são compostos do tipo $M-(OR)_n$ onde M é um metal (Ti, Zr, Al, entre outros.) ou não metal (Si, Ge, entre outros.) e R é um radical alquila. Um dos precursores mais utilizados, em sol-gel, é o tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é $Si(OC_2H_5)_4$ (MOREIRA, 2001).

O processo de formação do material é a partir de reações que ocorrem entre a mistura do alcóxido, da água, do solvente e do catalisador. As reações que ocorrem são a hidrólise do grupo alcóxido, formando grupos reativos que se condensam, liberando água ou etanol. Essas reações finais podem ser mostradas por reações gerais, já que as reações intermediárias ainda não são bem conhecidas e é exemplificada na Figura 4, a reação de hidrólise ocorre a partir do TEOS, seguida da condensação de seus produtos (HU; CHUNG; MACKENZIE, 1993).

Figura 4 - Reações de hidrólise (a) e condensação (b) e (c) a partir do TEOS.



Fonte: Adaptado de Moreira (2001).

A hidrólise é a principal reação, ela ocorre pela interação da molécula de água com o alcóxido, substituindo o ligante -OR por um grupo hidroxila (-OH), a condensação ocorre com os grupos silanóis (Si-OH) formados, produzindo ligações do tipo siloxano (Si-O-Si) e água ou álcool como subprodutos (FRANK, 2009). As reações de hidrólise e condensação são catalisadas por ácidos ou bases e não ocorrem separadamente, mas sim competitivamente. No entanto, sob condições ácidas a hidrólise ocorre em uma maior velocidade do que a condensação, e em

condições básicas as reações de hidrólise e condensação acontecem na mesma velocidade (NOGUEIRA, 2007).

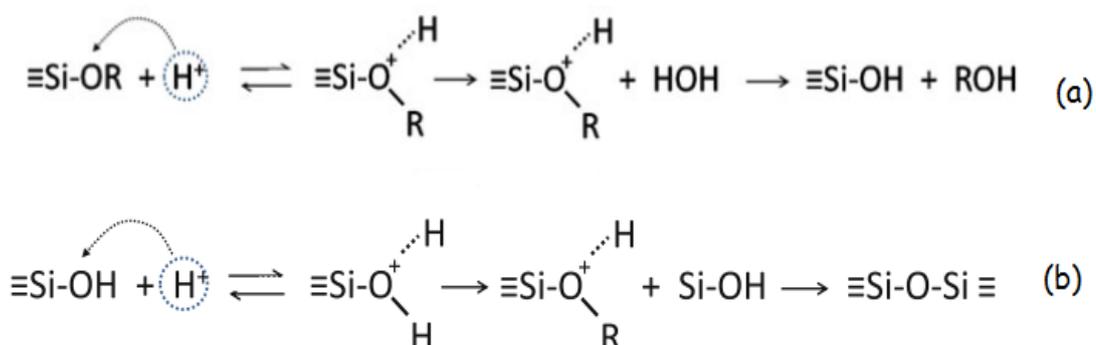
O mecanismo de hidrólise é bastante complexo e afetado por parâmetros como o tipo de solvente, catalisador, agitação, temperatura e o pH, a transição de sol para gel ocorre gradualmente, com um aumento da viscosidade. Após a formação do gel, ocorre uma secagem para a retirada dos solventes residuais, seguido de um tratamento térmico. Assim o gel é convertido em vidro (STRAWBRIDGE; JAMES, 1992).

Na produção de vidros multicomponentes à base de sílica, os demais componentes são introduzidos na forma de alcóxidos solúveis ou sais inorgânicos, como nitratos ou acetatos, e são adicionados à solução inicial, para isso é utilizada preferencialmente a hidrólise em meio ácido (ZOLOTAR, 1999).

2.2.3 Hidrólise e condensação ácida.

A hidrólise com catalisador ácido ocorre por uma rápida protonação do grupo alcóxido do precursor, gerando um cátion com deficiência de elétrons no átomo central de silício. A segunda etapa consiste no ataque nucleofílico da molécula de água no átomo central, formando uma espécie em um estado pentacoordenado, que com a perda de um próton e a saída do grupo R-OH gera o produto hidrolisado. Na reação de condensação, ocorre o ataque do átomo de silício que estava ligado a grupos silanois protonados por nucleofílicos neutros, formando uma cadeia polimérica interligada. Os mecanismos de hidrólise e condensação ácida são exemplificados na Figura 5 (NOGUEIRA, 2007).

Figura 5 - Mecanismo de hidrólise ácida (a) e condensação ácida (b).

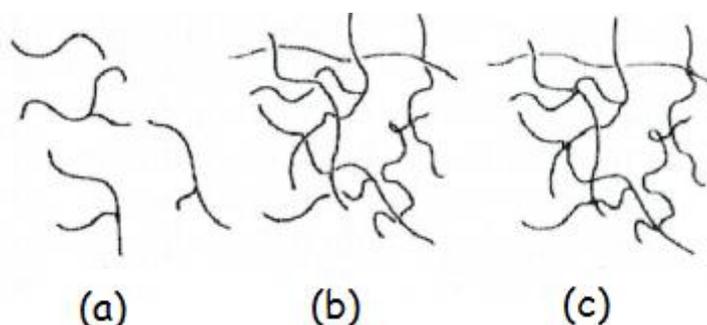


Fonte: Adaptado de Innocenzi (2016).

2.2.4 Gelificação

A gelificação consiste na etapa posterior às reações de hidrólise e condensação, envolvendo a nucleação, o crescimento e o entrelaçamento das unidades poliméricas, que se unem formando uma rede contínua. O ponto de gelificação é determinado como sendo aquele em que a solução polimérica não desliza mais pelas paredes do recipiente que a contém. Nesse ponto não ocorre qualquer reação química, apenas o acentuado aumento de viscosidade. A gelificação depende tanto do pH do sistema quanto da temperatura. A Figura 6 mostra o processo de gelificação (SANTOS, 1998).

Figura 6 - Gelificação em condições ácidas: (a) longe do ponto de gelificação (b) próximo ao ponto de gelificação (c) ponto de gelificação.



Fonte: Adaptado de Nogueira (2007).

2.2.5 Envelhecimento

O envelhecimento é uma extensão da etapa de gelificação, no qual a rede do gel é reforçada por posteriores polimerizações. Sua principal função é aumentar a resistência do gel antes da secagem, para evitar trincas e a alteração da estrutura do gel. O gel após o envelhecimento é encolhido pelo um processo chamado sinerese, no qual ocorre a eliminação espontânea do solvente dos poros do gel (SANTOS, 1998).

2.2.6 Secagem e Densificação

Para a obtenção de um material sólido é necessário a etapa de secagem. Este processo ocorre em temperaturas próximas a 120 °C e durante o procedimento a fase líquida intersticial do gel úmido é removida por evaporação. Durante a secagem, a estrutura do gel se contrai levando a um grande aumento das

propriedades mecânicas, transformando o material em um sólido poroso (SANTOS, 1987).

Caso a secagem ocorra em condições hipercríticas, a estrutura do material não encolhe, produzindo os aerogéis que possuem baixas densidades. Quando a secagem é feita em condições normais, o encolhimento da rede ocorre e são formados os xerogéis (SANTOS, 1998).

A última etapa do processo sol-gel é a densificação através do tratamento térmico. Durante o processo os poros presentes no gel seco são eliminados, os resíduos orgânicos são liberados e o material é densificado. A etapa de tratamento térmico é importante para melhorar as propriedades físico-químicas do material (MORENO, 2014).

2.3 CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO

Os cimentos de ionômeros de vidro foram desenvolvidos no início dos anos 70 com estudos de Wilson & Kent, é um material que surgiu com o propósito de substituir o cimento de silicato, no qual o ácido fosfórico foi substituído pelo ácido poliacrílico, melhorando sua adesividade e diminuindo a irritação à polpa dentária (BERTOLINI; ZAGHETE, 2009).

Os CIVs são formados por meio de uma reação de cura entre o pó de vidro e uma solução aquosa de polímeros e copolímeros ácidos, e foram introduzidos no mercado em 1975, passando depois por diversas modificações, para atender as necessidades clínicas individuais, melhorando suas propriedades físicas, de resistência e longevidade (FOOK et al., 2008).

Os CIVs são aplicados principalmente em odontologia nas áreas de ortodontia, endodontia, dentística restauradora, prótese dentária e odontopediatria. Suas principais propriedades são a adesão química ao dente, a capacidade de liberar flúor, seu coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade semelhante ao do dente e a biocompatibilidade com a polpa dental (SPEZZIA, 2017).

O vidro, na forma de um pó de fina granulometria, sofre lixiviação em meio ácido com a liberação de íons formadores de cimento, como Ca^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} e Zn^{2+} . Esse comportamento acontece devido à presença desses íons como substituintes do silício na rede vítrea do material, conferindo a ele uma carga negativa, deixando o

material suscetível ao ataque ácido do polímero, formando assim o CIV (MCLEAN; NICHOLSON; WILSON, 1994).

2.3.1 Classificação

Os cimentos de ionômero de vidro podem ser classificados de acordo com sua aplicação ou de acordo com sua composição química. De acordo com as suas aplicações clínicas os CIVs são classificados como:

- Tipo I: para cimentação ou fixação de restaurações rígidas.
- Tipo II: para restaurações diretas, estéticas e intermediárias ou reforçadas.
- Tipo III: para forramento ou base e selamentos de fósulas e fissuras.

De acordo com a sua composição química, os cimentos podem ser classificados como convencionais, reforçados por metais, de alta viscosidade e modificados por resinas (MANDARINO, 2013).

O cimento de vidro convencional (CIVC) é formado simplesmente pela reação ácido-base entre o pó de vidro e o ácido poliacrílico. Uma variação do cimento convencional é o anidro, no qual a única mudança é a presença de ácido poliacrílico liofilizado ao pó. Os cimentos de ionômero de vidro reforçado por metais possuem partículas de liga de amálgama, geralmente a prata, incorporada ao pó (MANDARINO, 2013).

Os ionômeros de alta viscosidade são aqueles em que as partículas do pó têm dimensões inferiores à dos CIVC e ainda possuem ácido poliacrílico liofilizado junto ao pó, com isso esses materiais são mais densos e apresentam maior dureza superficial que o cimento convencional (FOOK, et al., 2008). No cimento modificado por resina há uma incorporação de componentes resinosos e de componentes fotossensíveis. Nesse material a cura ocorre pela reação ácido-base e também pela polimerização da resina. Esse tipo de cimento possui melhor resistência ao desgaste, maior durabilidade e estabilidade de cor (SPEZZIA, 2017).

2.3.2 Composição dos CIVC

2.3.3.1 Vidros

Os sistemas vítreos mais utilizados em odontologia para cimentos de ionômero de vidro são os baseados no sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}_2$. A composição básica desses vidros pode ser modificada, gerando outros sistemas

mais complexos e com melhores propriedades, pela adição de novos componentes, tais como o óxido de bário (BaO) ou o óxido de estrôncio (SrO), que conferem ao cimento uma radiopacidade, o fluoreto de cálcio (CaF₂) e pentóxido de fósforo (P₂O₅), que promovem uma melhora nas propriedades como resistência mecânica e adesão ao dente (BERTOLINI, et al., 2005).

Para que ocorra a formação de cimento a relação Al:Si deve ser de 1:2 em massa, pois somente assim haverá um número suficiente de átomos de silício substituídos por átomos de alumínio. Vidros com razões superiores se tornam muito reativos, formando cimentos com tempos de cura cada vez menores (WILSON; MCLEAN, 1988).

2.3.3.2 Líquido

O material líquido é um polímero ácido, tipicamente o poliácido acrílico isolado ou formando copolímeros com os ácidos itacônico e maleico. O ácido tartárico é adicionado à solução para controlar a taxa de reação, melhorar as características de manipulação aumentando o tempo de trabalho e diminuindo o tempo de presa. (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

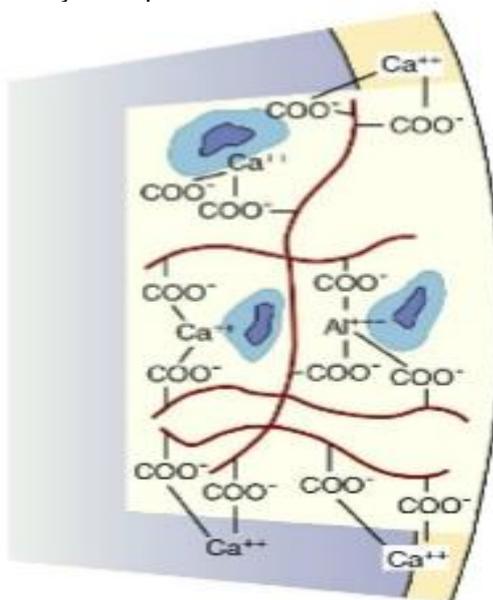
As diferentes composições do líquido utilizado afetam as propriedades finais do cimento, como a adesão ao dente, resistência química e mecânica. Cimentos à base de poliácido acrílico ligam-se mais fortemente à dentina do que aqueles à base de copolímeros, porém os materiais obtidos a partir de copolímeros possuem uma dureza maior do que aqueles obtidos apenas com o poliácido acrílico (WILSON; MCLEAN, 1988).

2.3.3 Reação de Presa dos CIVC

A reação de presa consiste basicamente de uma reação ácido-base, na qual os íons de hidrogênio provenientes do ácido atacam o vidro, liberando cátions e dando início ao processo. Com a liberação de cátions da rede vítrea ocorre um acréscimo da concentração dos íons Al³⁺, Ca²⁺ e F⁻, gerando um aumento do pH da solução, esse aumento proporciona uma conversão dos poliácidos em poliacrilatos de cálcio e de alumínio formando ligações cruzadas. As partículas de vidro não dissolvidas pelo ácido são recobertas por um gel rico em sílica que se forma na superfície das partículas. A Figura 7 demonstra de forma esquemática a presença

de ligações cruzadas entre os íons de alumínio e cálcio com os grupos COO^- do ácido poliacrílico e a formação das fases de vidro não dissolvidas (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

Figura 7 – Estrutura de um CIV após sua reação de presa.



Fonte: ANUSAVICE; SHEN; RAWLS (2013).

A presença de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas resultantes da conversão dos poliácidos em poliacrilatos é a responsável pelo início do processo de cura dos cimentos. Esse processo é chamado de gelificação e ocorre por até 24 horas após o início da reação, causando uma ligeira expansão do cimento (ZOLOTAR, 1999).

Após a gelificação, o material passa pela fase de endurecimento que pode durar por até sete dias, chamada de maturação. Os íons livres de alumínio vão reagindo, formando o poliacrilato de alumínio, melhorando a resistência final do cimento devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas. (FOOK, et al., 2008).

2.3.4 Propriedades

Uma das principais propriedades de um CIV é a sua adesão ao dente, devido à ligação entre os grupos carboxilatos (COO^-) dos poliácidos e os íons de cálcio existentes no esmalte e na dentina e sua liberação de flúor. O coeficiente de

expansão térmica do material é bem próximo aos coeficientes de expansão das estruturas dentárias, além de possuir boa compatibilidade biológica (FOOK, et al., 2008).

Entretanto, a estética dos CIVs deixa a desejar, se comparada às resinas compostas, devido a sua alta opacidade. Portanto seu emprego fica limitado a áreas que não comprometem a estética. Suas propriedades de resistência à compressão e à tração também são inferiores quando comparadas às resinas, além de que sua solubilidade em meio bucal é elevada. Portanto para a sua manipulação deve ser feita uma proteção na região de aplicação (MANDARINO, 2013).

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DOS VIDROS

3.1.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese dos vidros são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1– Reagentes utilizados para a síntese.

| Nome | Fórmula | Massa molar (g/mol) | Marca |
|--------------------------------------|--|---------------------|----------|
| Tetraetilortossilicato (TEOS) | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 208,33 | Sigma |
| Nitrato de Alumínio nonahidratado | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 375,13 | Dinâmica |
| Nitrato de Cálcio tetra hidratado | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 236,15 | Dinâmica |
| Álcool etílico absoluto | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 46,07 | Neon |
| Ácido Clorídrico | HCl | 36,46 | Alphatec |

Fonte: Autor

3.1.2 Procedimento experimental

Inicialmente, foram definidas três composições químicas dentro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ para a síntese dos vidros. A proporção relativa foi escolhida baseada em dados obtidos na literatura. Para o cálculo estequiométrico dos reagentes utilizados, foi utilizado o software GlassPanacea®. A Tabela 2 apresenta as proporções relativas de cada composição.

Tabela 2 – Proporções relativas dos componentes do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

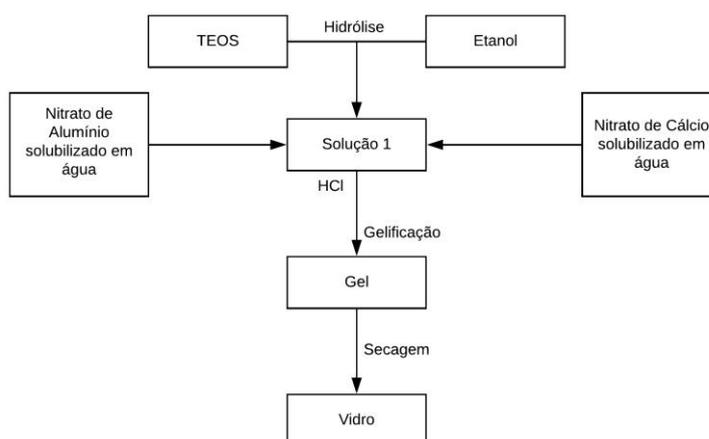
| Composição | SiO_2 (%mol) | Al_2O_3 (%mol) | CaO (%mol) |
|------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1 | 57 | 32 | 11 |
| 2 | 55 | 25 | 20 |
| 3 | 50 | 35 | 15 |

Fonte : Autor

Para cada composição, o TEOS foi hidrolisado em etanol, com uma razão álcool etílico: TEOS (1:7) (mol/mol), sob agitação constante em um balão de fundo chato, com o auxílio de um agitador magnético, em temperatura ambiente por uma hora, formando a solução A. Os nitratos de alumínio e cálcio previamente solubilizados em água foram adicionados, nesta ordem, à solução 1, em seguida foi adicionada a essa solução o ácido clorídrico.

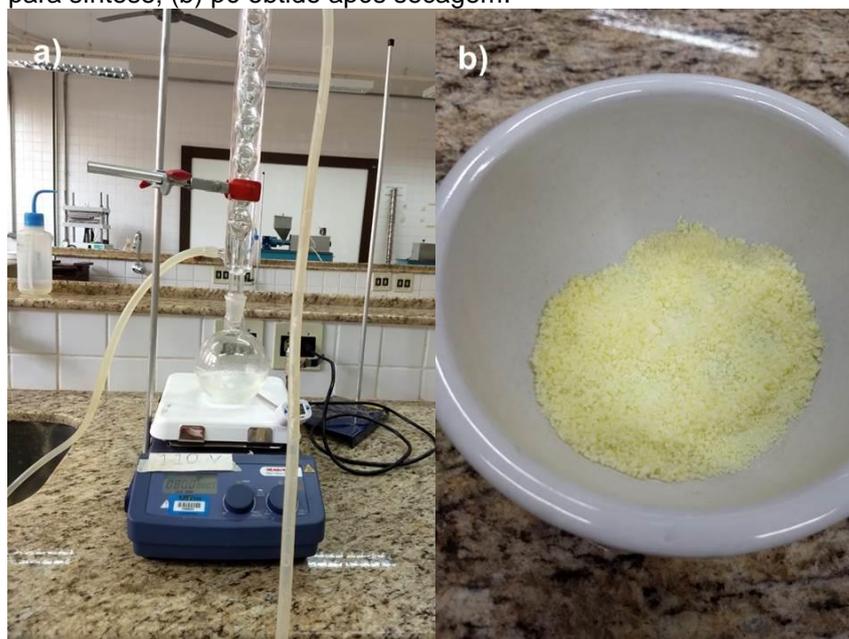
Após a adição dos reagentes, foi medido o pH da solução, encontrando sempre um $\text{pH} < 1$. A solução resultante foi aquecida à 80°C sob refluxo e agitação constante, até ocorrer sua gelificação completa. Os géis obtidos foram envelhecidos em temperatura ambiente durante um dia e secos em estufa a 120°C por 24h. A rota de síntese é esquematizada na Figura 8 e o procedimento experimental é mostrado na Figura 9.

Figura 8 – Fluxograma da síntese.



Fonte: Autor

Figura 9 - Procedimento experimental utilizado (a) Sistema de refluxo para síntese; (b) pó obtido após secagem.



Fonte: Autor.

Após a sua secagem, os vidros passaram por diferentes tratamentos a fim de verificar a formação de vidro cerâmicas. Os tratamentos ocorreram na UTFPR-Londrina, em um forno de carregamento inferior de alta temperatura LHT-Nabertherm.

(A) – Sem tratamento térmico.

(B) – Temperatura ambiente a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, mantendo na temperatura por 120min.

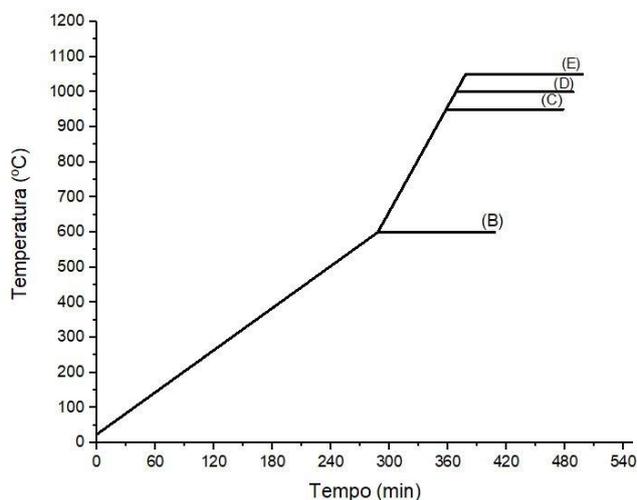
(C) – Temperatura ambiente a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, 600 °C a 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo na temperatura por 120min.

(D) – Temperatura ambiente a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, 600 °C a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo na temperatura por 120min.

(E) – Temperatura ambiente a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, 600 °C a 1050 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo na temperatura por 120min.

As curvas de tratamentos térmicos são mostradas na Figura 10.

Figura 10 – Tratamentos térmicos utilizados nas amostras.



Fonte: Autor

Além das três composições sintetizadas, com seus respectivos tratamentos térmicos, foi estudada uma 4ª composição, um pó de vidro de fluorossilicato YONO CEM® vendido comercialmente pelo fabricante YLLER.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO

3.2.1 Análises térmicas

Os pós de vidros obtidos após a secagem, e o pó de vidro obtido comercialmente, passaram pelas análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA), com o intuito de melhor compreender seu comportamento. Os ensaios ocorreram na UTFPR-Londrina nos equipamentos da marca Shimadzu, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e temperatura máxima de 800 °C para a termogravimetria, e 600 °C para a calorimetria.

3.2.2 Difração de Raios X

Para a verificação do estado amorfo nas amostras, foi realizada a análise de difração de raios X (DRX). Uma fração de cada amostra foi separada e prensada no formato de pastilhas e levada ao difratômetro Bruker D2 PHASER, localizado no laboratório multiusuário da UTFPR-Londrina. O ensaio foi realizado com uma taxa de 0,03°/s percorrendo de 15 a 70°.

3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A fim de analisar as bandas de ligações presentes na rede vítrea foi realizado o ensaio de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) na UTFPR-Londrina, no ensaio ocorreu equipamento Spectrum two do fabricante Perkin Elmer através da técnica de refletância total atenuada (ATR). Para essa análise, foram utilizadas apenas as amostras obtidas após secagem e a amostra comercial.

3.2.4 Análise química

Para verificar a composição química de cada amostra, foram feitas as análises de Fluorescência de raios- X (FRX). O ensaio ocorreu no Instituto Federal do Paraná - Londrina, no equipamento EDX-7000, do fabricante Shimadzu.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ocorreram no Laboratório de Caracterização Estrutural, localizado na UFSCar – Campus São

Carlos. O ensaio foi feito no microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S50, a fim de verificar a morfologia e o tamanho de partículas da amostra.

3.3 PREPARAÇÃO DO CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO.

As amostras de cimento foram preparadas baseadas no procedimento descrito na norma ISO 9917- *Dental water-base cements*, tendo sido utilizados na preparação os vidros obtidos por sol-gel, o vidro do fabricante YLLER-YONO CEM ® e uma solução aquosa de ácido tartárico e ácido poliacrílico vendida pelo mesmo fabricante.

Inicialmente foram feitos alguns testes preliminares, para ajustar a proporção pó: líquido, e o tamanho de partícula de pó para obter um melhor resultado. Após a manipulação, as amostras foram colocadas em um molde plástico para a sua cura.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO.

3.4.1 Tempo de cura e trabalhabilidade.

O tempo de cura das amostras foi medido de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 9917, medindo o tempo a partir do final da espatulação até o momento em que o cimento endurece e não é possível fazer nenhuma marcação superficial, a sua trabalhabilidade foi medida de forma empírica, analisando a viscosidade e a formação de grânulos na amostra.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de verificar a interação entre as fases pó/líquido do material, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Caracterização Estrutural, localizado na UFSCar – Campus São Carlos. O ensaio ocorreu no microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S50.

3.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Para comprovar a reação de cura que ocorreu entre o líquido e o pó, foi feito o ensaio de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) na UTFPR-Londrina, no ensaio ocorreu equipamento Spectrum two do fabricante Perkin Elmer através da técnica de ATR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE DOS VIDROS

Foi possível obter pós de vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ seguindo o procedimento descrito no item 3.1.2. Após o início do refluxo, foi possível notar mudanças de coloração nas amostras, a solução deixou de ser incolor e passou a apresentar uma coloração verde claro. Depois de cerca de 2 horas de síntese, foi possível notar a formação das primeiras bolhas de gel, entretanto essas bolhas não eram estáveis e se rompiam logo em sequência.

Posteriormente foi possível observar a formação de um gel mais estável, o qual se formou nas paredes do recipiente, e foi aumentando de maneira gradativa até se agrupar por toda a amostra. O tempo de geleificação apresentado para a síntese da composição 1 foi de 6h, com um rendimento de 85% da reação, para a síntese da composição 2 foi de 14h, com rendimento de 43% e para a síntese da composição 3 foi de 8h com rendimento de 74%.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO

4.2.1 Análises térmicas

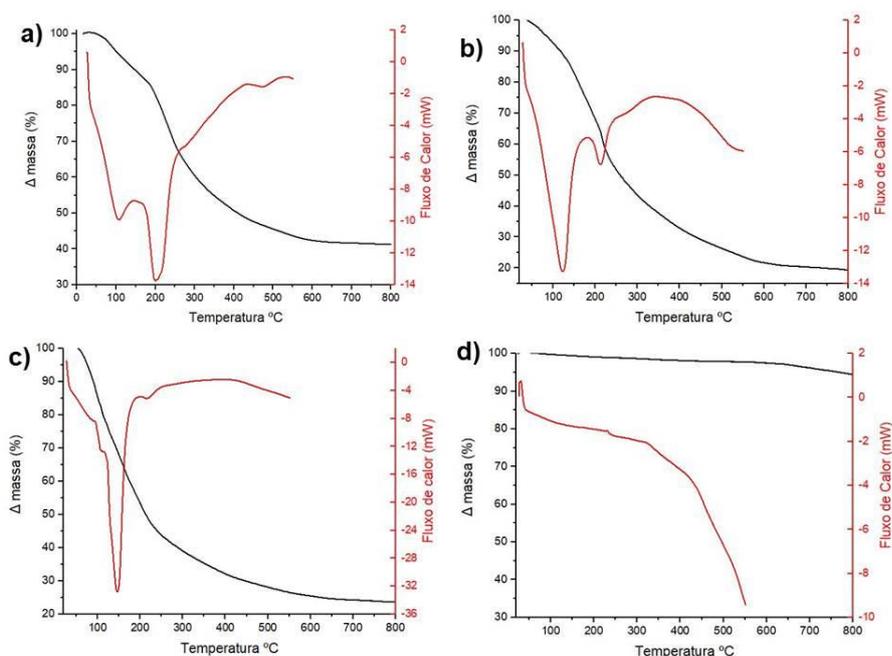
Os resultados obtidos das análises de DSC e TG dos materiais são apresentados na Figura 11. Com as curvas de TG, é possível verificar que as três composições sintetizadas apresentam uma fase inicial de perda de massa, em torno de 100 °C, associado ao processo de volatilização de água e álcool adsorvidos no material. Posteriormente ocorre um processo de perda de massa mais acentuado, o qual ocorre entre 200 °C e 600 °C devido à volatilização de subprodutos orgânicos resultantes da condensação incompleta dos precursores, além da decomposição de nitratos existentes.

O material se apresentou estável a partir de 600 °C, sendo que nessa temperatura a composição 1 teve uma variação de massa de 58%, a composição 2 de 79% e a composição 3 de 25%. O material comercial não apresenta nenhum processo de perda de massa significativa, o que nos mostra que não existe nenhum elemento orgânico presente junto ao pó.

Em relação aos resultados obtidos no ensaio de DSC, pode se notar que nenhuma das três composições sintetizadas apresentam algum pico exotérmico, o

qual seria característico de uma temperatura de cristalização no material. De acordo com Siqueira (2010), os picos endotérmicos estão associados à eliminação da água, álcool e nitratos adsorvidos. O vidro comercial não apresenta nenhum pico significativo.

Figura 11 – Curvas de DSC e TG das amostras: (a) 1A; (b) 2A; (c) 3A; (d) Vidro comercial.



Fonte: Autor

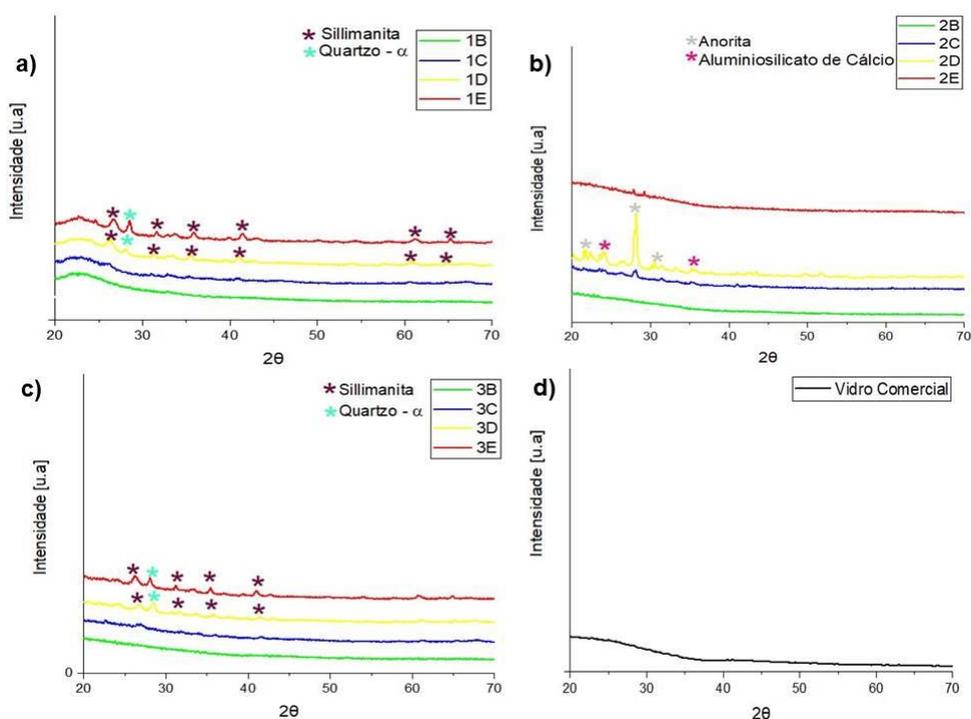
4.2.2 Difração de Raios X

A Figura 12 mostra os resultados da difração de raios X. Como pode se observar, a amostra do material comercial apresenta uma região de espalhamento amorfo entre 20 e 30°, o que é típico em materiais vítreos, além de não possuir nenhuma fase cristalina. As amostras sintetizadas em laboratório também apresentam características de materiais amorfos com os tratamentos térmicos B e C, com os tratamentos térmicos D e E é possível notar o início da formação de fases cristalinas. As amostras 1 e 3, ricas em SiO_2 e Al_2O_3 , apresentaram um comportamento bem parecido, com a formação das fases sillimanita (Al_2SiO_5) e quartzo (SiO_2). A composição 2, a qual possui a maior porcentagem de CaO , apresentou a formação das fases anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e aluminossilicato de Cálcio.

Os difratogramas apresentam picos de baixa intensidade, com um leve incremento com o aumento do tratamento térmico, entretanto a composição 2

apresenta um comportamento diferente, na qual o tratamento D apresenta picos cristalinos e o tratamento E não. Uma possível explicação para isso pode ser um erro de identificação das amostras durante a análise, já que todos os ensaios foram realizados juntos.

Figura 12 – Difratogramas das amostras: (a) Composição 1; (b) Composição 2; (c) Composição 3; (d) Vidro comercial.



Fonte: Autor

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

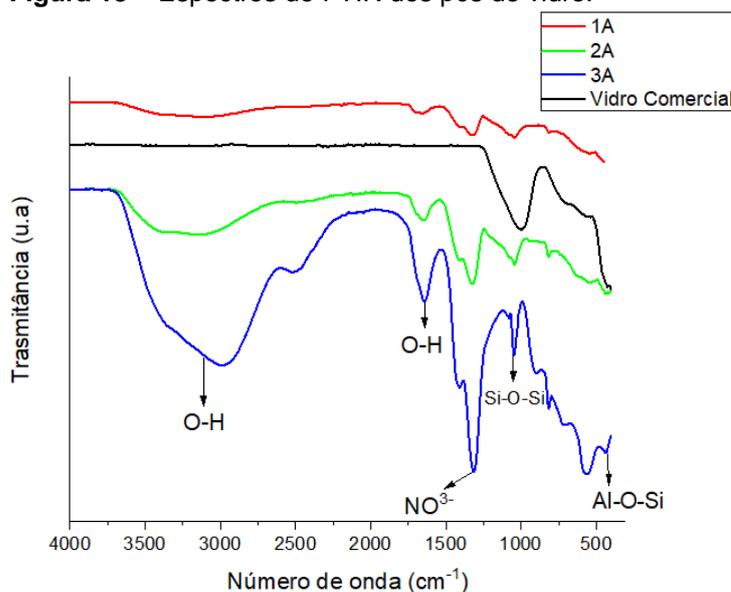
Através do resultado obtido com as análises do FTIR, apresentado na Figura 13, foi possível verificar que apenas nas três composições sintetizadas possuem bandas na região de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento assimétrico da ligação O-H, devido à água adsorvida no material. Também se pode observar a presença de uma banda a 1630 cm^{-1} relacionada à vibração da ligação O-H da água molecular, além de um pico na região de 1350 cm^{-1} , que se pode atribuir à vibração dos grupos NO_3^- conforme dito por Gomes (2014).

Esse resultado confirma o resultado das análises térmicas, já que os 3 materiais apresentam uma perda de massa associada à evaporação desses grupos.

O material comercial não apresenta nenhum pico relacionado a essas ligações e também não retrata nenhuma perda de massa nas análises térmicas.

Em todos os espectros nota-se a presença de bandas na região de 1050 cm^{-1} , relativas à vibração assimétrica da ligação Si-O-Si, além de uma banda de menor intensidade na região de 460 cm^{-1} , relacionadas à deformação angular da ligação Al-O-Si, essas bandas podem ser explicadas por Bertolini e Zaghete (2009). Esses resultados comprovam a estrutura da rede vítrea do material.

Figura 13 – Espectros de FTIR dos pós de vidro.



Fonte: Autor

4.2.4 Análise química

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química dos pós de vidro, realizado pela técnica de fluorescência de raios X. Pode-se observar que os valores encontrados ficaram próximos aos valores calculados para a síntese, sendo que as maiores disparidades entre os teores planejados e obtidos foram observadas entre o Al_2O_3 e o CaO . Em todas as composições, os teores de Al_2O_3 ficaram em torno de 5% abaixo do planejado, já os teores de CaO ficaram em torno de 5% acima do esperado, essa diferença no resultado pode ser explicada devido à falta da realização de uma curva de calibração dos elementos.

TABELA 3- Proporção relativa dos componentes em % de mols.

| Composição | Calculado | | | Resultado | | | |
|------------|------------------|--------------------------------|-----|------------------|--------------------------------|-------|-------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | P ₂ O ₅ |
| 1 | 57 | 32 | 11 | 54,65 | 27,50 | 17,85 | - |
| 2 | 55 | 25 | 20 | 52,95 | 20,62 | 26,43 | - |
| 3 | 50 | 35 | 15 | 50,86 | 27,19 | 21,95 | - |
| Comercial | - | - | - | 45,70 | 21,11 | 27,40 | 5,79 |

Fonte : Autor

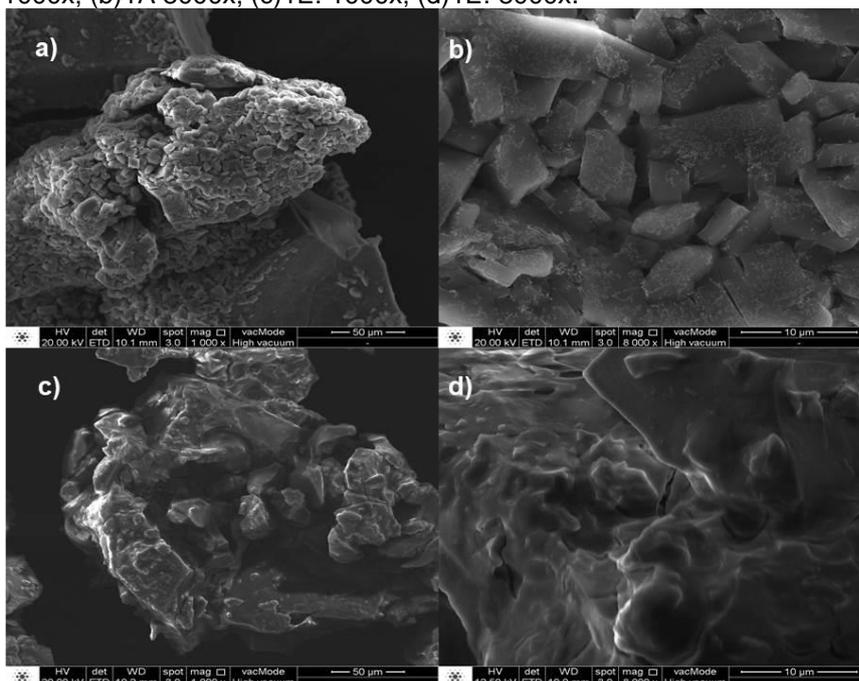
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens do pó de vidro, obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura são apresentadas nas Figuras de 14 a 17. Os materiais sintetizados em laboratório apresentam uma morfologia de formato irregular, com a presença de grandes aglomerados, maiores do que 50 μ m. É possível verificar também a presença de poros nos aglomerados, isso se deve ao processo de evaporação do solvente no processo sol-gel. Após o tratamento térmico, é possível notar nas amostras uma diminuição na porosidade do material e um crescimento dos tamanhos de partículas.

Para o material comercial, podem-se notar também partículas com formatos irregulares, entretanto sem a formação de aglomerados e com um tamanho inferior a 20 μ m.

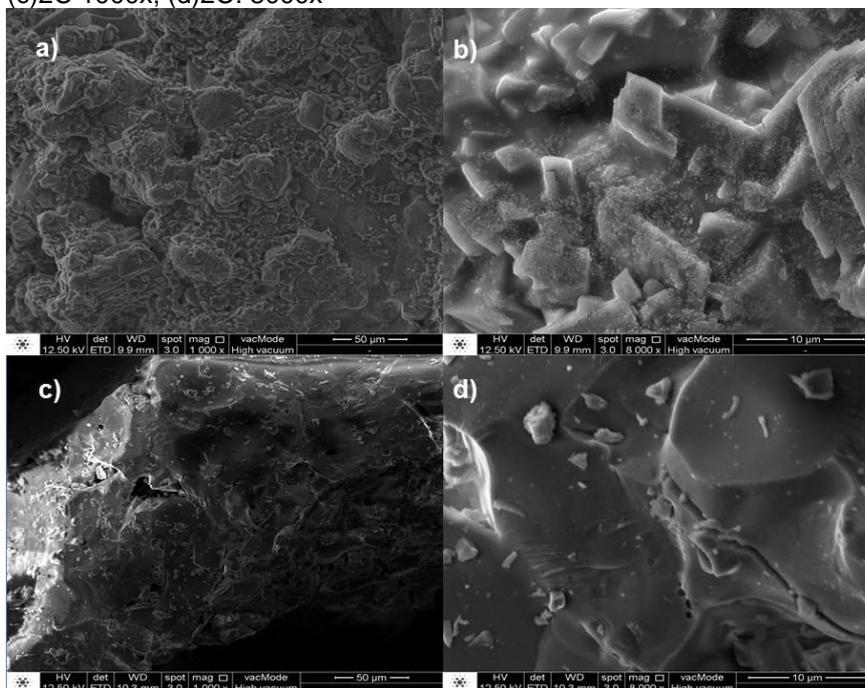
Era esperado com que obtivesse por meio do processo sol-gel, materiais com estruturas refinadas e altamente homogêneas, contudo o resultado não foi o esperado. Uma justificativa para a presença dessas partículas heterogêneas e aglomeradas é um controle equivocado nas variáveis do processo sol-gel, como a proporção do solvente, pH, temperatura ou a agitação durante a síntese.

Figura 14 – Micrografias do pó de vidro da composição 1: (a) 1A 1000x; (b) 1A 8000x; (c) 1E: 1000x; (d) 1E: 8000x.



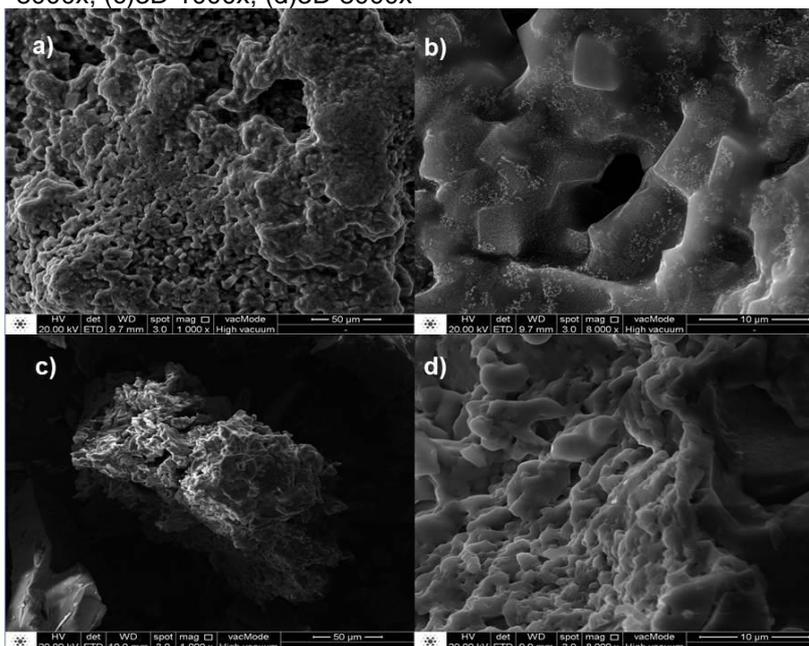
Fonte: Autor

Figura 15 – Micrografias do pó de vidro: (a) 2A 1000x; (b) 2A 8000x; (c) 2C 1000x; (d) 2C: 8000x



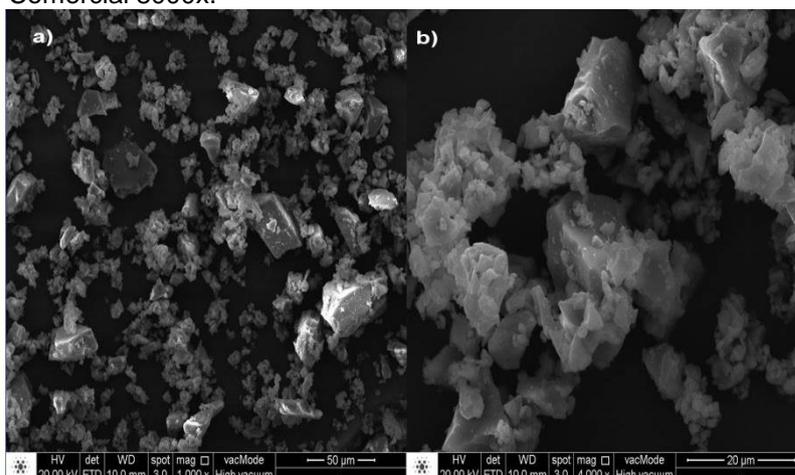
Fonte Autor

Figura 16 – Micrografias do pó de vidro: (a) 3A 1000x; (b)3A 8000x; (c)3D 1000x; (d)3D 8000x



Fonte: Autor

Figura 17 – Micrografias do pó de vidro: (a)Comercial 1000x; (b) Comercial 8000x.



Fonte: Autor

4.3 PREPARAÇÃO DO CIMENTO DE IONÔMERO DE VIDRO.

Inicialmente foi utilizada uma proporção pó: líquido de uma colher dosadora do pó para uma gota de líquido, entretanto essa proporção não formou uma mistura homogênea e os cimentos não eram trabalháveis, após alguns testes ficou definida a utilização de uma proporção de pó: líquido de 1:2.

Após a manipulação, os cimentos foram colocados em um molde plástico para que ocorresse sua cura. A Figura 18 mostra o procedimento experimental da preparação dos cimentos e a amostra curada.

Figura 18 – Processo de manipulação do CIV: (a) Proporção entre pó: líquido; (b) Material obtido.



Fonte: Autor

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS DE IONÔMERO DE VIDRO.

4.4.1 Tempo de cura e trabalhabilidade.

O cimento preparado a partir do pó de vidro comercial apresentou uma ótima trabalhabilidade, formando uma pasta homogênea e fluida, com o tempo de cura de 4 minutos. Os cimentos manipulados com o pó de vidro sintetizado apresentaram tempo de cura acima do estabelecido em norma, mostrando apenas indícios de cura entre 15 e 20min e uma cura completa após 24h.

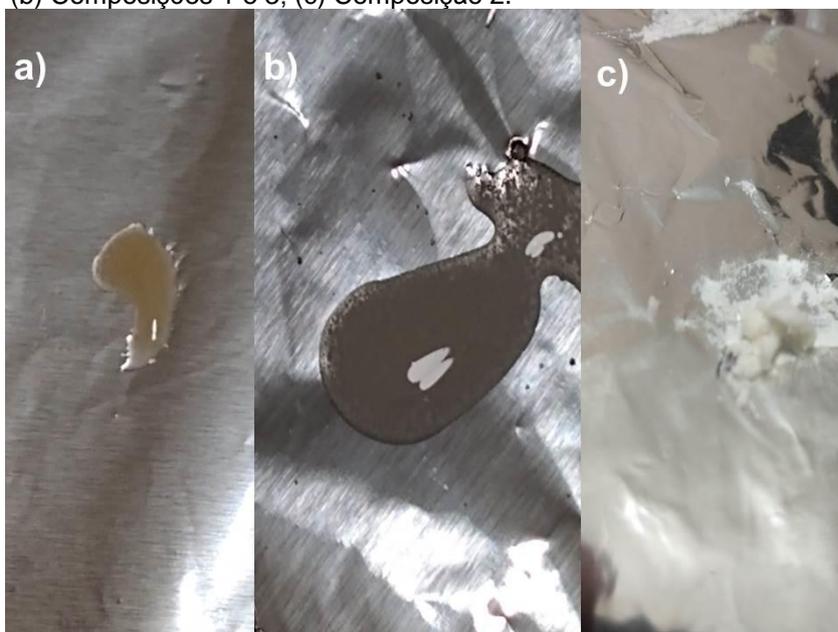
O elevado tempo de cura das amostras feitas a partir dos pós sintetizados, pode ser explicado com os resultados obtidos no item 4.2.5. As partículas de pó apresentam um elevado tamanho, com a presença de grandes aglomerados, isso dificulta a interação entre a partícula e o líquido, diminuindo a velocidade do ataque do ácido e aumentando o tempo para que ocorra a reação de cura.

As amostras feitas com as composições 1 e 3 formaram uma pasta com uma boa fluidez e trabalhabilidade, porém com um aspecto heterogêneo entre as partículas de pó e líquido, entretanto as amostras da composição 2 apresentaram

um material não trabalhável, com pouca fluidez e com a formação de grumos. Os diferentes tipos de tratamentos térmicos e a formação de fases cristalinas não apresentaram influência no tempo de cura e na trabalhabilidade das amostras.

Segundo Zolotar (1999), para a obtenção de cimentos, a proporção ideal de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deve ser próxima de 0,5 em mol/mol, pois assim existe um número suficiente de átomos de silício substituídos por átomos de alumínio, assim a rede vítrea consegue sofrer a lixiviação do ácido poliacrílico. A composição 2 apresenta uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0,385, inferior ao ideal, sendo assim um possível motivo para explicar o comportamento do material. A Figura 19 mostra as diferenças de aspectos entre as amostras.

Figura 19 – Aspectos do material durante a manipulação: (a) Comercial; (b) Composições 1 e 3; (c) Composição 2.



Fonte: Autor

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura.

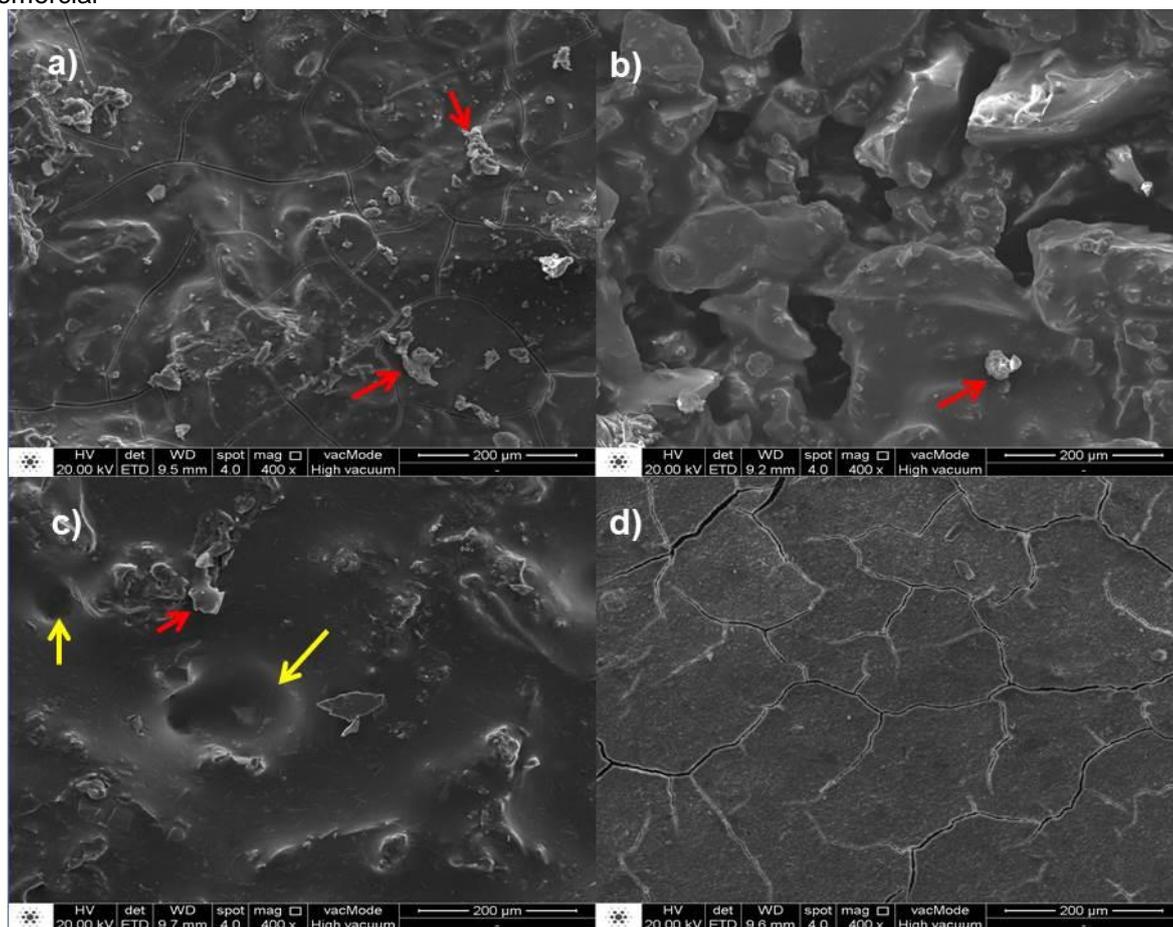
Podem se observadas na Figura 20 as micrografias obtidas por MEV, nos cimentos preparados a partir da composição 1E e no cimento comercial é possível verificar a presença de rachaduras na superfície do material. A presença de rachaduras pode ser atribuída a dois fatores: o processo de desidratação que ocorre com o material após a cura e também o processo de desidratação que ocorre para que seja possível a análise no equipamento, sendo este aspecto corroborado com os resultados de Freire et al. (2013).

O cimento 2C apresenta grandes aglomerados e poros em sua superfície. Isso mostra que durante o processo de manipulação não houve uma boa homogeneização entre o pó e o ácido e não foi formada uma pasta trabalhável, confirmando assim o resultado visto em prática.

Os cimentos preparados com os pós obtidos em síntese possuem partículas de dimensões irregulares com uma distribuição heterogênea na matriz. Foram também observadas algumas partículas desagregadas da matriz, representada pelas setas vermelhas, o cimento 3D apresenta regiões de falta de carga no material, representado pelas setas amarelas.

A microscopia do cimento comercial nos mostra partículas pequenas e bem distribuídas na matriz, formado uma superfície totalmente homogênea. Com isso pode-se perceber que partículas de menores tamanhos e com morfologia mais regular são melhores incorporadas na matriz, ocorrendo uma maior interação entre as fases.

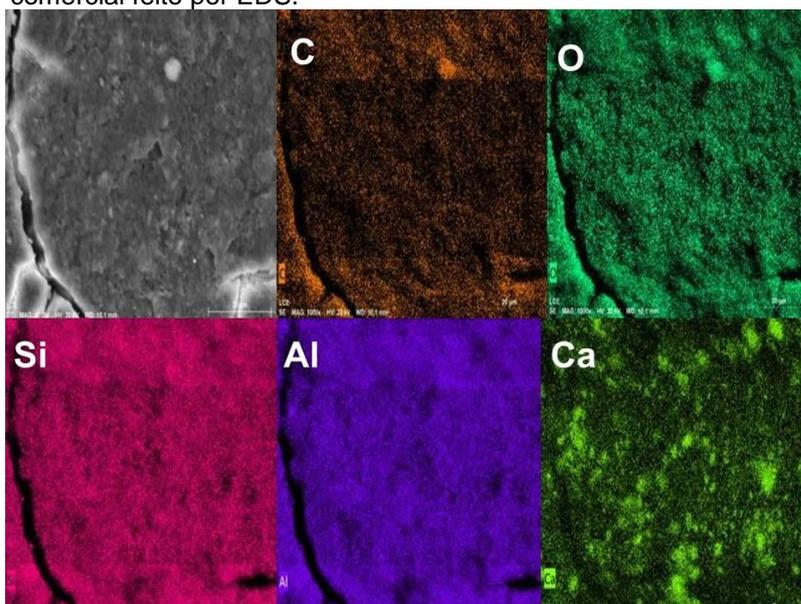
Figura 20 – Micrografias do cimento obtido com um aumento de 400x: (a)1E; (b)2C; (c)3D; (d) Comercial



Fonte: Autor

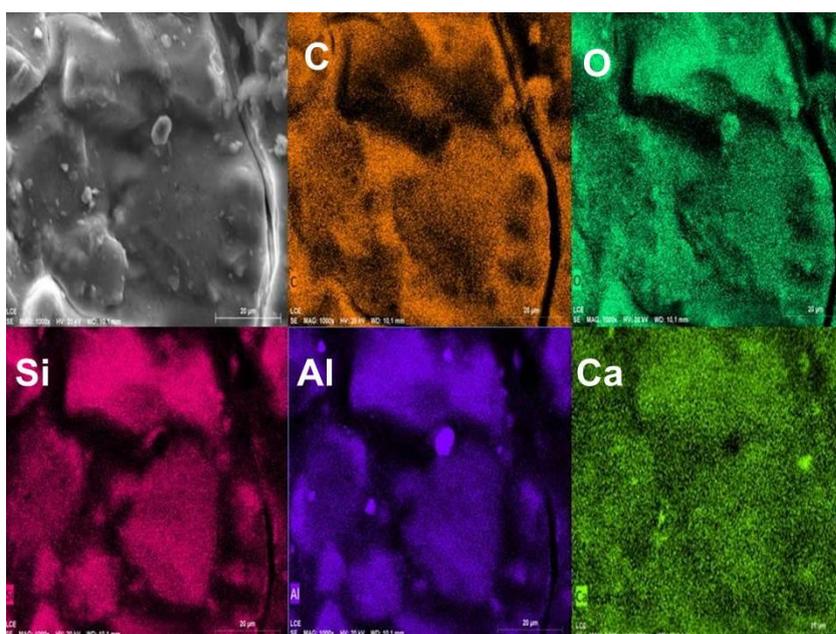
As imagens do mapeamento de elementos, feitas por meio do EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura são apresentadas nas Figuras 21 e 22. O cimento comercial possui átomos da rede vítrea (Si, Al, Ca e O) distribuídos por toda superfície, assim como também os átomos do ácido (C), indicando um material homogêneo. No cimento 1E é possível verificar a presença de regiões sem a presença dos átomos da rede vítrea, além de regiões não reagidas, ricas em Al e O.

Figura 21 – Mapeamento de elementos químicos do cimento comercial feito por EDS.



Fonte: Autor

Figura 22 – Mapeamento de elementos químicos da amostra 1E feitos por EDS.

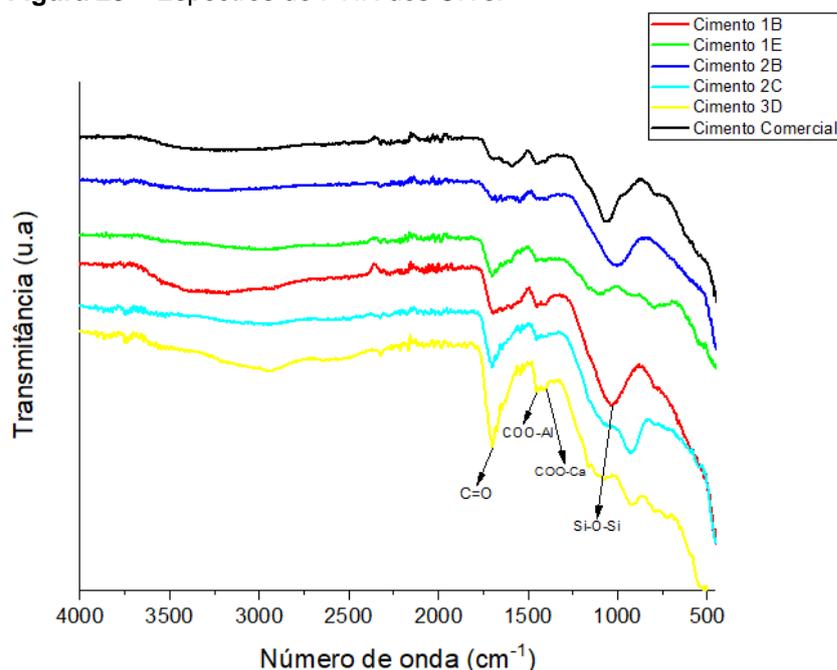


Fonte: Autor

4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A reação de presa dos CIVs foi analisada pela técnica de FTIR, e os resultados estão apresentados na Figura 23. De acordo com Bertolini e Zaghete (2009), as bandas relacionadas ao ácido poliacrílico se situam em 1250 cm^{-1} (C-O) e 1710 cm^{-1} (C=O). Com a reação ácido/base essas bandas são progressivamente substituídas pelas bandas de sais de poliacrilato de alumínio e cálcio. Nos espectros dos cimentos obtidos com o pó sintetizado, existem bandas localizadas em torno de 1710 cm^{-1} , com isso fica evidenciado que ainda existe ácido poliacrílico que não reagiu com o pó de vidro. Contudo é possível afirmar que ocorreu a reação de cura, pois é possível observar bandas nas regiões de 1460 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} as quais podem ser atribuídas ao poliacrilato de alumínio e cálcio respectivamente. Segundo Bertolini et al (2005), na região entre $1050\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ encontra-se a banda referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si da rede vítrea do material.

Figura 23 – Espectros de FTIR dos CIVs.



Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

Com as técnicas de caracterização, mostrou-se possível a obtenção de materiais vítreos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ pela técnica de processamento sol-gel. A termogravimetria mostrou que são necessários tratamentos térmicos superiores à $600\text{ }^\circ\text{C}$ para a eliminação completa de resíduos orgânicos da síntese e a calorimetria diferencial de varredura não indicou a formação de nenhuma fase cristalina até $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Com os difratogramas foi possível concluir que houve formação de fases cristalinas apenas nos tratamentos superiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$. E a fluorescência de raios X mostrou que a composição química do material obtido foi próxima da esperada em síntese. Os espectros de infravermelho apresentaram a banda referente à ligação Si-O-Si, comprovando a composição da rede vítrea do material.

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar que o pó obtido possui morfologia irregular, com a formação de aglomerados maiores do que $50\text{ }\mu\text{m}$, resultado diferente do esperado, já que materiais obtidos pela técnica sol-gel possuem uma estrutura mais homogênea e com tamanhos de partículas menores.

Os tempos de cura dos CIVs obtidos a partir do pó sintetizado ficaram acima do limite estabelecido por norma. Isso ocorreu devido ao tamanho da partícula do pó de vidro, dificultando a interação entre líquido e pó. A trabalhabilidade do cimento também foi diminuída com a redução da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ no material, como observado na composição 2. Os tratamentos térmicos não apresentaram nenhum efeito no tempo de cura e na trabalhabilidade do material.

Mesmo com um elevado tempo de cura, foi possível formar CIVs, resultado comprovado através da espectroscopia no infravermelho. Com as imagens da microscopia eletrônica de varredura, foi possível perceber melhor a interação entre as fases e a influência do tamanho da partícula na formação do cimento. Partículas menores e mais homogêneas favorecem a dispersão do líquido durante a reação de cura, diminuindo assim o tempo de cura para a formação do cimento.

Os pós de vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ obtidos nesse trabalho formaram cimentos de ionômero de vidro quando reagidos com o ácido poliacrílico, entretanto esses cimentos não podem ser aplicados na prática, devido ao tempo de cura superior ao estabelecido em norma. As composições 1 e 3 apresentaram os

melhores comportamentos para a manipulação do cimento, entretanto a composição 1 foi a que mostrou resultados mais próximos ao cimento comercial.

A técnica de processamento sol-gel mostrou-se uma rota viável para a produção de vidros para a utilização como componentes inorgânicos no cimento de ionômero de vidro, contudo para um melhor resultado deve-se melhorar o processo a fim de obter materiais com uma estrutura mais homogênea e refinada.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise do efeito dos parâmetros de síntese durante processamento sol-gel nas propriedades microestruturais do pó obtido.
- Redução dos tamanhos de partículas da composição sintetizada e estudo do seu novo tempo de cura e trabalhabilidade.
- Avaliação das propriedades mecânicas do cimento preparado com pós obtidos por sol-gel.
- Ensaios in vitro, da biocompatibilidade e bioatividade do material preparado.
- Estudo da viabilidade econômica do processo sol-gel para a preparação de vidros para a aplicação em cimentos de ionômero de vidro.

REFERÊNCIAS

AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. **CETEV**, [s. l.], 1 nov. 2000.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, Campinas, v. 5, n. 25, p.835-841, 2002.

ANUSAVICE, K. J; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips materiais dentários**. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

BABISK, M. P. **DESENVOLVIMENTO DE VIDROS SODO-CÁLCICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.

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

BERTOLINI, M. J; ZAGHETE, M. A. Uso das técnicas de infravermelho e de ressonância magnética na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental. **Química Nova**, [s. l.], ano 5, v. 32, p. 1231-1234, 28 maio 2009.

BRAGATTO, C. B. **CONDUTIVIDADE IÔNICA E ATIVIDADE TERMODINÂMICA EM VIDROS $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ $0 < x < 0,5$** . 2012. 134 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

FOOK, A. C. B. M; et al. Materiais odontológicos: Cimentos de ionômero de vidro. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 3, n. 1, p. 40-45, 02 Mai 2008.

FRANKE, M. **Desenvolvimento de um compósito de Bisgma/Tegdma e vidro de sílica dopado com prata como material de restauração dental com propriedades antibacteriana**. Universidade Federal de Santa Catarina 2009.

FREIRE, W. P; et al. Desenvolvimento e caracterização microestrutural e mecânica de cimentos de ionômero de vidro. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, ano 2013, v. 8.2, p. 87-95, 25 jun. 2013.

GOMES, D. M, C. **Síntese e caracterização de vidros antimicrobianos pelo método sol-gel**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2014.

HU, Y.; CHUNG, Y. J.; MACKENZIE, J. D. **Gelation kinetics of an organically modified silicate**. Journal of Materials Science, New York, v. 28, n. 24, p. 6549-6554, Mar. 1993.

INNOCENZI, P. Probing the Sol-to-Gel **Transition in the Gel Structure**. P.63-72, 2016. Springer International Publishing.

MANDARINO, F. **Cimentos de ionômero de vidro**. Disponível em: <www.forp.usp.br/restauradora/dentistica/temas/cim_ion_vid/cim_ion_vid.pdf> Acesso em: 10 mai 2019.

MCLEAN, J. W; NICHOLSON, J. W; WILSON, A. D. **Proposed nomenclature for the glass-ionomer dental cements and related materials**. Quintessence International, v.25, 1994.

MOREIRA, P. J. B. **Guias de onda ópticos em tecnologia Sol-Gel híbrido**. 2001. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade do Porto, Porto, 2001.

MORENO, M. G. M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS BINÁRIOS $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL**. 2014. 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG, 2014.

NASCIMENTO, M. L. F. **CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE VIDROS DE BORATOS, SILICATOS E SÍLCIO-SULFATOS DE ÍONS ALCALINOS**. 2000. 207 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

NOGUEIRA, P. J. S.; **Desenvolvimento de novas fibras para microextração em fase sólida com aplicação da tecnologia sol-gel**. 2007. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade do Porto, Porto, 2007.

POIRIER, G. Y. **Vidros e vitrocerâmicas**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2012. Disponível em :<<https://sites.google.com/site/ppgcemunifal/home/disciplinas>>. Acesso em 04 mai .2018.

QUEIROZ, V. A. O. **Uso do cimento de ionômero de vidro na prática odontológica**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo. Bauru, 2003.

SANTOS, A. M, M. **Estudo da viabilidade de vidros nanoestruturados pelo processo sol-gel, visando à incorporação de rejeito nuclear e outros materiais**. 1998. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.

SANTOS, D. I. **SOIS, GEIS E VIDROS DE SILICA OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL**. 1987. 186 f. Tese (Doutor em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.

SAMPAIO, J. A. **INVESTIGAÇÃO DE VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS**. 1997. 119 f. Tese (Mestre em Física) - UNICAMP, Campinas, 1997.

SAMPAIO, J. A. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINATO DE CÁLCIO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA DOPADOS COM Nd_2O_3 e Er_2O_3** . 2001. Tese (Doutor em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SIQUEIRA, R. L. **Processamento sol-gel de pós bioativos vítreos e cristalinos**. 2010. 137 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2010.

SPEZZIA, S. **Cimento de ionômero de vidro: revisão de literatura**. *Journal Of Oral Investigations*, Passo Fundo, v. 6, n. 2, p.74-88, 31 dez. 2017.

STRAWBRIDGE, I., JAMES, P. F. **Glass formation from gels: High performance glasses**. High Performance Glasses, Cable, M., Ed. Blackie; Glasgow, 1992

WILSON, A. D, MCLENA, J. W. **GLASS-IONOMER CEMENT**. ILLINOIS: Quitessence publishing co., INC., 1988, 274.

ZANOTTO, E. D; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2017.

ZOLOTAR, M. S. **Síntese de vidros e vitro-cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ por sol-gel**: caracterização e aplicação em cimentos de ionômero de vidro, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 181p. Tese (Doutorado).