



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



**PREPARAÇÃO DE NANOHÍBRIDOS POLÍMERO/ARGILA PARA APLICAÇÕES
ODONTOLÓGICAS**

Nadja Maria da Silva Oliveira

Campina Grande
Setembro/2009

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


**PREPARAÇÃO DE NANOHÍBRIDOS POLÍMERO/ARGILA PARA APLICAÇÕES
ODONTOLÓGICAS**

Nadja Maria da Silva Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima
Co-Orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Campina Grande
Setembro/2009





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

O48p

Oliveira, Nadja Maria da Silva

Preparação de nanohíbridos polímeros/argila para aplicações odontológicas / Nadja Maria da Silva Oliveira — Campina Grande, 2009.

69 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva; Co-orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes.

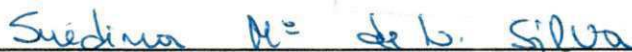
1. Nanohíbridos 2. Resinas Odontológicas 3. Argila Organofílica
I. Título.

CDU 679.861:616.314-74 (043)

**PREPARAÇÃO DE NANOHÍBRIDOS POLÍMERO/ARGILA PARA
APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS.**

Nadja Maria da Silva Oliveira

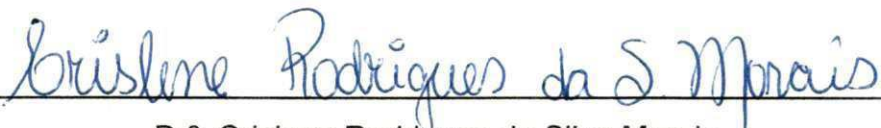
Dissertação Aprovada em 11/09/2009 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva

Orientadora

UAEMa – UFCG



Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Co-Orientadora

UAEMa – UFCG


Dr. Marcelo Silveira Rabello

Examinador Interno

UAEMa/UFCG


Dr. Robinson Viegas Montenegro

Examinador Externo

UFPB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

A Gustavo Henrique, meu filho, que pelo seu nascimento no início dessa caminhada, me fez provar o doce sabor da maternidade e que só me serviu de inspiração e estímulo para que chegasse até aqui.

A Gustavo, companheiro de todas as horas que em tudo que faço tenho seu apoio incondicional.

Aos meus pais, que pela nossa diferença de idade, pois sou caçula de uma maravilhosa prole de nove filhos, talvez pensassem nem estar aqui para hoje comemorarmos mais esta conquista.

Aos meus irmãos, irmãs, sobrinhos, sobrinhas, cunhados, cunhadas e demais familiares pelas contribuições diversas desde com Gustavo Henrique até no desenvolvimento da pesquisa.

VITAE DO CANDIDATO

- Odontóloga graduada pela UEPB (2004)
- Especialista em Dentística Restauradora pela ABO-PB (2006)

AGRADECIMENTOS

—eus, pelo presente da vida, que sempre me deu força e ânimo para encarar desafios como este, onde muitas vezes precisei conciliar responsabilidades maternas, conjugais e profissionais para ir em busca desse sonho.

À minha orientadora Professora Suédina, pela confiança de sempre acreditar em mim e pela competência de mergulhar numa área até então desconhecida para ela, mas que com sua determinação sempre buscava horizontes que só me inspiravam a aprender mais e perceber a interdisciplinaridade entre Odontologia e Ciências dos Materiais.

À minha co-orientadora Professora Crislene, pelas suas colaborações durante a realização dessa pesquisa.

A Rômulo, a Tiago, a Sueila, a Suelene, a Itamara, a Niedson, pela paciência que tiveram com uma odontóloga querendo aprender Engenharia e pela colaboração destes durante a realização das caracterizações do nosso material, meu muitíssimo obrigada.

Às minhas amigas odontólogas Zilda, Lúcia Helena, Alcione, Linalda pelo companheirismo de sempre acreditar que podíamos perseverar num mundo de conhecimento não desbravado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), coordenação, secretaria, professores e funcionários, pela disponibilidade para conosco, alunos do programa.

A UAEMA pela utilização de seus equipamentos.

Ao município de Parari, pela compreensão de que minhas ausências eram em busca de conhecimento para poder oferecer um melhor trabalho para a comunidade.

À toda minha família, pelo grande apoio em tudo que busco fazer.

Enfim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente caminharam ao meu lado para que alcançasse esse objetivo.

MENSAGEM

*“Para ganhar conhecimento,
adicione coisas todos os dias.
Para ganhar sabedoria, elimine
coisas todos os dias.”*

Lao-Tsé

PREPARAÇÃO DE NANOHÍBRIDOS POLÍMERO/ARGILA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi preparar nanohíbridos odontológicos que pudessem ser competitivos com resinas odontológicas nanoparticuladas comerciais. Para tanto, um silicato em camadas, argila organofílica Cloisite 20A (C20A), da Southern Clay Products, foi incorporada a uma resina odontológica microhíbrida Z100 (3M/ESPE) e propriedades estruturais, morfológicas e dimensionais dos nanohíbridos obtidos avaliadas em função do método de incorporação e do teor de carga empregado. Três métodos de dispersão foram estudados para avaliar o mais eficiente para distribuir a carga C20A na resina Z100. Os nanohíbridos preparados nesse estudo foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), teste de flexão de três pontos, microdureza Vickers, espectroscopia de infravermelho (IV) e termogravimetria (TG). Os resultados obtidos sugerem que a incorporação de 1,7 e 3,0% da argila organofílica Cloisite C20A na resina odontológica microhíbrida Z100 resultou na formação de nanohíbridos com morfologia intercalada desordenada. As propriedades mecânicas do microhíbrido comercial foram melhoradas. A morfologia do microhíbrido foi modificada com a incorporação da nanocarga, diminuindo a presença de aglomerados e melhorando a distribuição de tamanho de partículas. Com base nos resultados deste estudo, fica evidenciado que é possível preparar nanohíbridos odontológicos a partir de uma resina microhíbrida comercial (Z100) com propriedades mecânicas semelhantes às da resina nanoparticulada comercial Filtek Supreme XT (3M/ESPE) empregando um método simples de preparação que é viável tanto clinicamente como economicamente.

PREPARATION OF NANOHYBRIDS POLYMER/CLAY FOR DENTAL APLICATTIONS

ABSTRACT

The objective of the work was to prepare dental nanohybrids to be competitive with dental resins commercial nanoparticulates. Thus, a silicate in layers, the organoclay Cloisite 20A (C20A), Southern Clay Products, it was incorporated to a dental resin microhybrid Z100 (3M/ESPE) and structural, morphologic and dimensional properties of the nanohybrids obtained evaluated as function of the incorporation method and the filler content employed. Three dispersion methods were studied to evaluate the most efficient to distribute the filler C20A into the dental composite Z100. The nanohybrids prepared in this study were characterized by x-ray diffraction (DRX), electronic scanning microscopy (MEV), three bending test points, microhardness Vickers, infrared spectroscopy (IV) and thermogravimetry (TG). The obtained results suggest that the incorporation of 1.7 and 3.0% organophilic Cloisite C20A clay in dental microhybrid Z100 resin resulted in the formation of nanohybrids with intercalated morphology. The mechanical properties of the commercial microhybrid have been improved. The microhybrid morphology has been modified with the incorporation of nanoclay, decreasing the presence of clusters and improving the particle size distribution. Based on the results of this study, it becomes evident that it is possible to prepare dental nanohybrids from a commercial resin microhybrid (Z100) with mechanical properties similar to commercial resin nanoparticulates Filtek Supreme XT(3M/ESPE) using a simple method of preparation that is viable either clinically or economically.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
MENSAGEM	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Compósitos Dentais	5
3.1.1. Matriz Polimérica	5
3.1.2. Agentes de União	8
3.1.3. Cargas Inorgânicas	9
3.2. Classificação dos Compósitos Dentais	10
3.2.1. Nanocompósitos Odontológicos	11
3.3. Nanocompósitos Polímero/Argila para Aplicações Odontológicas	13
3.3.1. Carga Inorgânica– Montmorilonita	14
4. METODOLOGIA	16
4.1. Materiais	16
4.2. Métodos	19
4.2.1. Preparação dos Nanohíbridos	19
4.2.1.1. Método 1: Mistura Manual	19
4.2.1.2. Método 2: Mistura Mecânica com Amalgamador em Cápsula	20
4.2.1.3. Método 3: Mistura Manual Sequida da Mistura mecânica Amalgamador em Cápsula	21
4.3. Caracterização	23

4.3.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)	23
4.3.2. Difração de Raios X (DRX)	24
4.3.3. Termogravimetria (TG)	24
4.3.4. Resistência à Flexão	24
4.3.5. Microdureza Vickers	25
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Caracterização da Argila Organofílica	27
5.2. Caracterização dos Compósitos Dentais	30
5.2.1. Difração de raios X (DRX)	30
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
5.2.3. Resistência à Flexão	37
5.2.4. Microdureza Vickers	39
5.2.5. Infravermelho (IV)	40
5.2.6. Termogravimetria (TG)	44
6. CONCLUSÕES	47
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos compósitos dentais.	10
Tabela 4.1. Compósitos dentais.	17
Tabela 5.1. Resistência à flexão (σ) e módulo de elasticidade das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados neste estudo (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A).	38
Tabela 5.2. Resistência à flexão (σ) e módulo de elasticidade (E) de nanocompósitos Bis-GMA TEGDMA/atapulgita (Ming et al. 2007).	39
Tabela 5.3. Valores de microdureza Vickers das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A).	39
Tabela 5.4. Valores de Intensidade de pico (cm^{-1}) resinas comerciais Z100 e Filtek Supreme, e dos nanocompósitos Z100/1,7C20A, Z100/3,0C20A não-fotopolimerizadas e fotopolimerizadas sintetizados nesse estudo.	41
Tabela 5.5. Dados de perda de massa das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados (Z100/1,7C20A, Z100/3,0C20A).	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura química do monômero resinoso bisfenol-A glicidil metacrilato.	6
Figura 3.2. Estrutura química do monômero trietilenoglicol dimetacrilato.	6
Figura 3.3. Estrutura química do monômero Uretanodimetacrilato.	7
Figura 3.4. Estrutura química do agente fotoiniciador dicetona canforoquinona.	7
Figura 3.5. Estrutura química do agente de união silano.	8
Figura 4.1. Apresentação comercial dos compósitos odontológicos: (a) Z10u e Filtek Supreme XT.	17
Figura 4.2. Equipamento utilizado como unidade fotopolimerizadora.	17
Figura 4.3. Escala Vita de Seleção de Cor em Odontologia.	18
Figura 4.4. Estrutura química do Surfactante usado na modificação orgânica da Cloisite C20A.	19
Figura 4.5. Placa plana de vidro usada na preparação dos nanocompósitos para caracterização por DRX.	20
Figura 4.6. Amalgamador digital Dabi Atlante (a); batedor de cápsulas (b) e cápsulas para acondicionamento da mistura (c).	21
Figura 4.7. Molde metálico usado para obter as amostras para o teste de flexão três pontos	22
Figura 4.8. Microdurômetro Future Tech Modelo FM 700 png e endentador de diamante.	26
Figura 5.1. Espectro no infravermelho da argila comercial Cloisite C20A .	27
Figura 5.2. Difratoograma da argila comercial Cloisite (C20A).	28
Figura 5.3. Curvas de perda de massa e da derivada da C20A	29

Figura 5.4. Difractogramas dos compósitos dentais Z100 (compósito microhíbrido) e Filtek Supreme (compósito nanoparticulado). 30

Figura 5.5. Difractogramas do compósito dental (a) Z100 contendo argila organofílica C20A preparado por mistura manual e manual/mecânica com teores variados de carga e (b) do nanocompósito contendo C20A sintetizado por (Discacciati & Oréfice, 2007). 32

Figura 5.6. Micrografias (MEV) das resinas odontológicas comerciais (Filtek Supreme e Z100) e dos nanohíbridos preparados por mistura manual/mecânica (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A). Ampliação de 500X e 1000X. 35

Figura 5.7. Micrografias (MEV) das resinas odontológicas comerciais (Filtek Supreme e Z100) e dos nanohíbridos preparados por mistura manual/mecânica (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A). Ampliação de 2000X e 3000X. 36

Figura 5.8. Dados de carga máxima suportada pelas resinas comerciais Z100 e Filtek Supreme, e dos nanocompósitos Z100/1.7C20A, Z100/3.0C20A sintetizados nesse estudo. 37

Figura 5.9. Espectrofotômetros (IV) da resina Z100 comercial pura fotopolimerizada (Z100 Pol.) e não-fotopolimerizada (Z100 Não-Pol.) 41

Figura 5.10. Espectrofotômetros (IV) da resina Filtek Supreme comercial pura fotopolimerizada (Supreme Pol.) e não-fotopolimerizada (Supreme Não-Pol.) 42

Figura 5.11. Espectrofotômetros (IV) dos nanocompósitos Z100/1,7C20A fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Pol.) e não-fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Não-Pol) sintetizados na pesquisa. 43

Figura 5.12. Espectrofotômetros (IV) dos nanocompósitos Z100/3,0 C20A fotopolimerizado (Z100/3,0 C20A Pol.) e não-fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Não-Pol.) sintetizados na pesquisa. 44

Figura 5.13. Curvas de perdas de massa (a) e da derivada de perda de massa (DTG) (b) das resinas comerciais (Z100 e Supreme) e dos híbridos sintetizadas neste estudo (Z100/1,7C2AmanMec e Z100/3,0C2AmanMec). 45

SÍMBOLOS E ABREVIações

- **3M/ESPE** - Empresa de Mineração e Manufatura de Minnessota (EUA), fabricante das resinas odontológicas Z100 e Filtek Supreme
- **Bis-GMA** - Bisfenol A-glicidil metacrilato
- **UEDMA** - Uretano dimetacrilato
- **TEGDMA** - Trietilenoglicol dimetacrilato
- **nm** - nanômetro ,unidade de medida de comprimento
- **C20A** - Cloisite 20A
- **Z100** - Resina odontológica microhíbrida do fabricante 3M do Brasil
- **IV**- Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho(IV).
- **MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- **DRX** - Difração de Raios X
- **TG** - Termogravimetria
- σ - Resistência a flexão em MPa
- **P** - Carga máxima suportada pela amostra em N
- **L** - Distância entre os suportes em mm
- **B** - Espessura da amostra em mm
- **D** - Largura da amostra em mm
- **GC**- Grau de conversão de monômeros em polímeros

1. INTRODUÇÃO

Desenvolvidos há mais de 40 anos, compósitos dentais na evolução histórica dos materiais restauradores diretos utilizados na prática odontológica ocupam uma terceira posição na cronologia de desenvolvimento, pois os primeiros materiais restauradores desenvolvidos foram os silicatos, os quais foram introduzidos no mercado em 1871 e eram preparados do pó de vidro de silicato de alumina e um líquido de ácido fosfórico. Embora os silicatos fornecessem uma ação anticariogênica, muitas falhas clínicas foram notadas precocemente, principalmente com relação à dissolução nos fluidos orais, perda de translucidez, rachadura de superfície e falta de propriedades mecânicas adequadas. Tais deficiências causaram a diminuição do seu uso na década de 60.

Nessa época surgiram as resinas acrílicas restauradoras, as quais eram desprovidas de carga, constituídas de polímeros de baixa massa molar e não possuíam reforço fornecido pelas partículas de carga de cerâmica utilizadas nos compósitos dentais. Suas falhas clínicas ocorriam devido à instabilidade dimensional, que resultava em manchas visíveis e cáries recidivantes. Em 1955, surgiu o condicionamento ácido e em meados dos anos 60 surgiram às resinas compostas. Com isto, a idéia de um material restaurador que se aderisse ao dente e que fosse branco foi ganhando cada vez mais espaço (Miyashita & Fonseca, 2004). Isto resultou em melhores propriedades mecânicas; baixo coeficiente de expansão térmica; baixa alteração dimensional durante a presa e alta resistência ao desgaste quando comparadas aos silicatos e resinas acrílicas (Craig & Powers, 2004). Além disso, os compósitos dentais passaram a ser utilizados para substituir a estrutura dentária perdida e modificar a cor e o contorno dos dentes, melhorando a estética facial e têm sido amplamente empregados pelos odontólogos para substituir os tradicionais "amálgamas dentais".

Pode-se então relacionar essa tendência à transformação socioeconômica e cultural da sociedade, onde diversas modificações nos padrões de estética ocorreram e isso refletiu diretamente na odontologia. Nos últimos anos, a estética é provavelmente a palavra mais difundida no meio odontológico. Nunca se falou

tanto em Odontologia Estética e os tratamentos realizados visando o mais belo e o mais harmonioso sorriso jamais foram tão procurados como hoje em dia (Baratieri et al. 2004; Chain et al., 2001).

Nos compósitos dentais, os principais constituintes são a matriz da resina e as partículas inorgânicas de preenchimento (Anusavice, 1998; Conceição, 2002). O bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA), o uretano dimetacrilato (UEDMA) e o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) são os metacrilatos mais comumente usados nas resinas compostas (Phillips, 1994; Anusavice, 1998). Quartzos, sílica, silicato de alumínio e de lítio, vidro de bário, vidro de estrôncio ou uma mistura destes são partículas de preenchimento. Outros componentes são necessários para melhorar a efetividade e a durabilidade do material. Agente de acoplamento (silano) é necessário para promover uma união entre as partículas de preenchimento inorgânicas e a matriz da resina Bis-GMA e TEGDMA, e um ativador-iniciador (dicetona canforoquinona/amina terciária) para produzir íons radicais e iniciar a fotopolimerização - cura (endurecimento) da resina (Tian et al., 2007; Tian et al. 2008).

Estes materiais compósitos têm grandes vantagens como materiais restauradores, pois são insolúveis na saliva ou em outros fluídos orais presentes na cavidade bucal, são estéticos, possuem custo relativamente baixo e são de fácil manipulação (Anusavice, 2005). Entretanto, quando comparados com amálgamas dentais têm uma resistência à flexão e durabilidade muito menor. Os amálgamas dentais possuem uma resistência de 400 MPa e uma durabilidade média de 15 anos. Por outro lado, a resistência dos compósitos dentais convencionais possuem uma resistência à flexão de 80-120 MPa com durabilidade média de cinco anos (Tian et al., 2007). Por esta razão, o uso de compósitos odontológicos convencionais não é muito indicado para restauração de dentes posteriores que se submetem a uma grande força oclusal, exigindo que o material dental apresente propriedades mecânicas satisfatórias como módulo de elasticidade compatível com o dente, maior longevidade e baixa contração de polimerização. Uma alternativa para minimizar os problemas apresentados pelos compósitos odontológicos tem sido a incorporação de cargas nanoparticuladas aos mesmos visando à obtenção dos chamados nanocompósitos odontológicos (compósitos odontológicos nanoparticulados) (Manhart et al., 2000). Os

nanocompósitos odontológicos apresentam melhores propriedades mecânicas, maior resistência aos esforços mastigatórios e excelentes resultados estéticos. Neste contexto, países como Estados Unidos, Japão e Europa Ocidental, entre 1997 e 2002, aumentaram quase quatro vezes os investimentos no desenvolvimento de nanocompósitos odontológicos época em que a resina odontológica, Filtek Supreme XT do fabricante 3M/ESPE (resina com carga nanométrica) foi introduzida no mercado (Mitra & Wu, 2003).

Para Odontologia Restauradora, a nanotecnologia teve como objetivo criar uma resina que oferecesse a retenção do polimento, ou seja, a lisura de superfície mantendo a translucidez e estética da restauração, mas com resistência mecânica e química de uma resina compósito híbrida (resina com carga inorgânica com dimensões micrométricas). O resultado foi a introdução de resinas odontológicas com partículas de carga nanométricas (www.3mespe.com.br).

A combinação de Zircônia/Silica, com dimensões na faixa de 5-20 nm, tem sido usada como nanocarga na preparação dos nanocompósitos odontológicos comerciais. Entretanto, uma outra classe de material que poderá ser empregada como carga potencial na preparação de tais nanocompósitos são os silicatos em camadas, particularmente as montmorilonitas. As montmorilonitas são naturalmente abundantes, de baixo custo e, além disso, biocompatíveis (Depan et al., 2008).

Na literatura, são poucos os trabalhos que relacionam a síntese de nanocompósitos para aplicações odontológicas tendo argila montmorilonita como carga inorgânica na preparação desses materiais, daí o interesse de desenvolver uma pesquisa que fosse voltada para essa temática visando sintetizar um nanocompósito odontológico competitivo com nanocompósitos odontológicas comerciais já existentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi preparar compósitos nanohíbridos odontológicos que pudessem ser competitivos com resinas odontológicas nanoparticuladas comerciais.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a resina odontológica microhíbrida (Z100) e o nanocompósito odontológico (Filtek Supreme XT) da 3M/ESPE do Brasil;
- Caracterizar a montmorilonita organofílica comercial Cloisite C20A (C20A) da Southern Clay Products –Texas/ EUA;
- Preparar os nanocompósitos à base de Z100/argila C20A por diferentes técnicas: preparação manual, preparação mecânica em amalgamador e preparação pela técnica mista manual e mecânica em amalgamador.
- Avaliar o efeito do teor de carga inorgânica na preparação e propriedades dos nanocompósitos à base de Z100/argila C20A.
- Caracterizar os nanocompósitos odontológicos preparados em laboratório;
- Comparar as propriedades, morfológica, mecânica e física, dos nanocompósitos preparados em laboratório com as do nanocompósito comercial.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Compósitos Dentais

Pode-se definir como um compósito, qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação dessas propriedades (Callister, 2002). Desta maneira, os compósitos são materiais que possuem características que não podem ser descritas por nenhum dos componentes separados (Chawla, 1997).

Um compósito odontológico restaurador é constituído de três componentes principais: (1) a *matriz de resina (polímero orgânico)* incluindo: (a) um sistema de monômero; (b) um sistema iniciador para polimerização via radicais livres; e (c) estabilizadores para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não-polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada; (2) *partículas de carga inorgânicas*, constituídas de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida; e, finalmente, (3) o agente de acoplamento (união), usualmente um silano, que se une quimicamente, reforçando a ligação da partícula com a matriz de resina (Peudzfeldt, 1997).

3.1.1. Matriz Polimérica

A Matriz polimérica, na maioria dos compósitos, é constituída de monômeros ou oligômeros, que são líquidos viscosos denominados diacrilatos alifáticos ou aromáticos, sendo o bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA) (Figura 3.1) e o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) (Figura 3.2) os mais utilizados. Os dois monômeros resinosos Bis-GMA e o uretano dimetacrilato (UEDMA) (Figura 3.3.) são usados como base para resinas e são oligômeros de alta viscosidade, Enquanto que, o TEGDMA é usado como um diluente para reduzir a viscosidade da resina base para adquirir uma consistência clínica quando misturados às partículas de carga (Anusavice, 1998),

O sistema de radicais livres, ativador da polimerização, consiste de uma molécula de fotoiniciador e de uma amina ativadora, estando contido nesta pasta. Quando estes dois componentes são deixados sem exposição à luz, eles não interagem. Entretanto, exposição à luz com um correto comprimento de onda (aproximadamente 468 nm) produz um estado excitado e uma interação com a amina para formar radicais livres que iniciam a polimerização (Genestra et al., 2000). Esse tipo de polimerização é denominado polimerização por radical livre, onde geralmente ocorrem com moléculas insaturadas contendo ligações duplas; nesse tipo de reação não há formação de subprodutos. (Craig & Powers, 2004). Normalmente os compósitos ativados por luz visível contêm como iniciadores da reação de fotopolimerização a dicetona canforoquinona (Figura 3.4) e um agente redutor, como uma amina terciária para produzir íons radicais, após a irradiação controlada por luz visível, para iniciar a polimerização. A canforoquinona é ativada por luz com comprimentos de onda que variam entre 400-500 nm, na região do espectro visível (Fan et al., 1985; Neves et al., 2005).

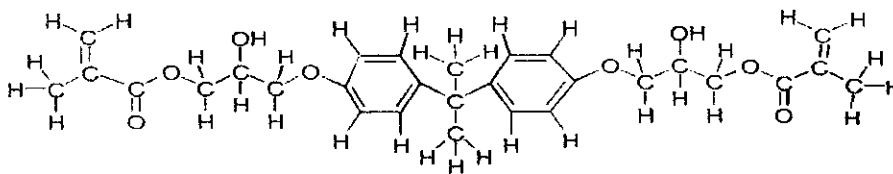


Figura 3.1. Estrutura química do bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA).

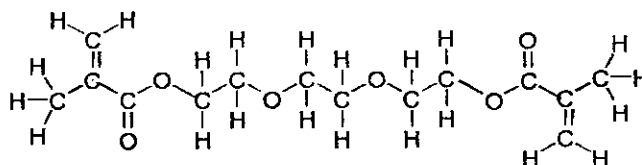


Figura 3.2.: Estrutura química do trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA).

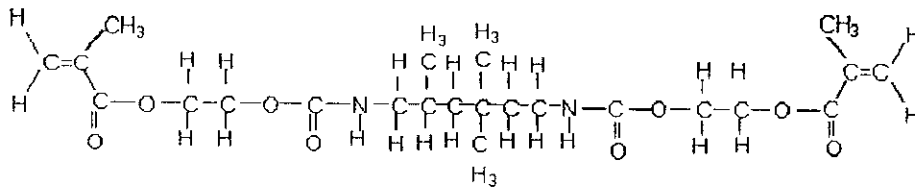


Figura 3.3. Estrutura química do uretanodimetacrilato (UEDMA).

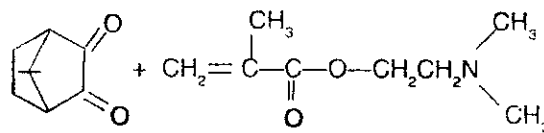


Figura 3.4. Estrutura química da dicetona canforoquinona.

A polimerização do monômero Bis-GMA ocorre através das ligações duplas de carbono dos grupos metacrilato. Este monômero volumoso é superior ao metilmetacrilato devido ao seu grande tamanho molecular e estrutura química, promovendo menor volatilidade, menor contração de polimerização, e a produção de resinas mais resistentes (Peutzfeldt, 1997). A alta viscosidade do Bis-GMA é reduzida pela mistura com monômeros de dimetacrilato de baixa massa molar para alcançar uma viscosidade suficiente para a incorporação das partículas de preenchimento. Entretanto, a diluição do Bis-GMA possui também efeitos negativos como uma contração de polimerização aumentada (Peutzfeldt, 1997). Como uma consequência da polimerização, os sistemas de resinas contraem principalmente devido à formação de uma cadeia macromolecular de espécies descontínuas de monômeros envolvendo a conversão de distâncias intermoleculares de 0,3-0,4 mm em ligações covalentes primárias com comprimentos de aproximadamente 0,15 nm. A extensão da contração de polimerização depende, dentre outros fatores, da massa molar e da funcionalidade dos monômeros (Peutzfeldt, 1997). Assim, comparando monômeros de massas molares semelhantes, a contração de polimerização aumenta quando a funcionalidade aumenta. Comparando monômeros da mesma

funcionalidade, a contração de polimerização aumenta quando a massa molar do monômero diminui. Conseqüentemente diluições de Bis-GMA aumentam a contração de polimerização (Peutzfeldt, 1997).

3.1.2. Agentes de União

Para um compósito apresentar boas propriedades mecânicas, ele deve formar uma boa adesão entre as partículas inorgânicas e o oligômero durante o endurecimento da resina pela fotoativação. A adesão é executada durante o processo de fabricação do compósito, onde a superfície das partículas recebe um tratamento com o agente de união antes de misturá-las ao oligômero. Os agentes de união mais comuns são os compostos orgânicos de silício denominados de silanos (Figura 3.5). Durante o depósito dos silanos na partícula de carga, os grupos metoxi hidrolisam para grupos hidroxí, que reagem com a umidade adsorvida ou com grupos -OH da carga. Na polimerização dos oligômeros, as ligações duplas de carbono do silano reagem com o oligômero, e essa reação une a partícula à matriz polimérica do compósito, e permitem que sejam transferidas de uma partícula forte para outra através do polímero de resistência razoavelmente baixa. Como resultado, a resistência dos compósitos é intermediária a das partículas e do polímero (Craig & Powers, 2004)

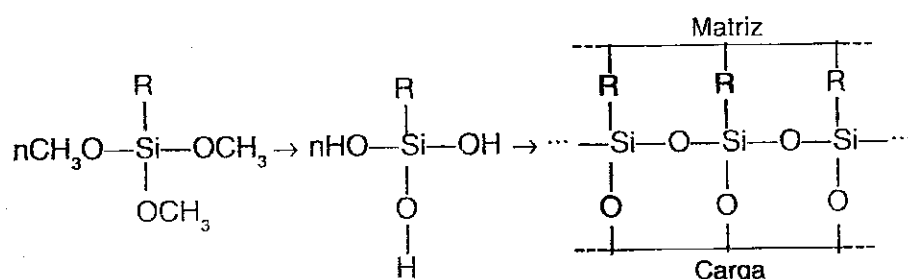


Figura 3.5. Estrutura química do agente de união silano.

3.1.3. Cargas Inorgânicas

As cargas inorgânicas comumente usadas na preparação dos nanohíbridos dentais são: sílica, silicato de alumínio de lítio, vidro de bário, vidro de estrôncio, ou uma mistura destes. Para que os compósitos restauradores apresentem um comportamento mecânico satisfatório, uma adequada adesão na interface dessas fases é fundamental. Sendo assim, a matriz deve ser capaz de desenvolver uma união mecânica, física ou química com a fase dispersa. O reforço e a matriz devem ser compatíveis quimicamente, para evitar falha na interface. Esta compatibilização é geralmente realizada por meio de agentes de acoplamento (silano) (Conceição et al., 2002).

A incorporação de cargas inorgânicas a matriz polimérica odontológica possibilita a diminuição da quantidade de matriz resinosa, que é a parte fotossensível dos compósitos restauradores (Conceição et al., 2002). Conseqüentemente, devido à menor quantidade de resina presente no compósito, a contração de polimerização é reduzida. A absorção de água e o coeficiente de expansão térmica também são menores quando comparados às resinas sem carga. Além disso, melhoramento na estabilidade de cor e nas propriedades mecânicas como resistência à compressão, resistência à tração, módulo de elasticidade bem como resistência ao desgaste são significativamente melhores com o aumento da fração volumétrica de partículas (Anusavice, 2005; Beun et al., 2007;).

As propriedades dos compósitos dentais, como resistência ao desgaste, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura, são influenciadas pela composição, tamanho (granulometria), fração volumétrica além da distribuição das partículas de carga dentro da composição dos compósitos (Manhart et al., 2000; Lim et al., 2002).

3.2. Classificação dos Compósitos Dentais

Segundo Anusavise (2005), os compósitos odontológicos são freqüentemente classificados de acordo com o tamanho médio das partículas de carga e sua distribuição por tamanho conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação dos Compósitos Dentais (Anusavice, 2005).

Tipo	Carga	Tamanho de partícula	Porcentagem de carga (%)
Tradicionais	Sílica amorfa finamente moída e o quartzo	8 a 12 μm	60 e 70% em volume
Microparticulada	Sílica coloidal	0,04 μm , logo são 200 a 300 vezes menores do que às tradicionais	20 a 55% em volume
Microhíbrida	Zircônia e Sílica	0,5 a 1,0 μm	65 a 77% em volume
Nanoparticulada	Nanosílica nanoaglomerados de zircônia/Sílica	20 nm 5-20 nm	59,5% em volume

Os compósitos odontológicos tradicionais/convencionais utilizam a sílica amorfa finamente moída e o quartzo como partícula de carga. Embora o tamanho médio das partículas possa variar de 8 a 12 μm , partículas tão grandes quanto 50 μm podem também estar presentes. A quantidade de partículas no material geralmente varia entre 60 e 70% em volume. Como principais desvantagens destes materiais estão a alta rugosidade superficial e a baixa resistência ao desgaste (Anusavice, 2005).

Os compósitos de micropartículas foram desenvolvidos no intuito de melhorar a rugosidade superficial dos compósitos tradicionais. Essa categoria possui a sílica coloidal como carga inorgânica com tamanho médio de aproximadamente 0,04 μm , logo é 200 a 300 vezes menores do que as partículas de quartzo dos compósitos tradicionais. O conteúdo de carga de material inorgânico varia de 20 a 55 % em volume, o que implica num material com propriedades físicas e mecânicas inferiores à dos compósitos tradicionais. Devido à sua lisura superficial, estes foram considerados materiais de primeira escolha para restaurar dentes anteriores, principalmente em áreas de pequeno esforço, e para restaurações subgengivais.

Os compósitos híbridos foram desenvolvidos com o objetivo de alcançar uma lisura superficial semelhante aos de micropartículas e ainda manter ou melhorar as propriedades físicas e químicas dos compósitos tradicionais. Neste caso, o tamanho médio das partículas varia de 0,04 a 5 μm de sílica e 5 a 0,8 μm de vidros cerâmicos, mas com ampla distribuição granulométrica para as cargas.. Esse tipo de distribuição facilita a inclusão de uma grande quantidade de partículas de carga, o que implica num material com uma maior quantidade de carga inorgânica (65% a 77% em volume).

Devido ao aumento da fração volumétrica de partículas, os compósitos restauradores híbridos são indicados para aplicações onde há maiores tensões mastigatórias e maior tendência ao desgaste, uma vez que possuem maior resistência a compressão e maior módulo de elasticidade em comparação aos compósitos tradicionais e os de micropartículas. É nessa classe de material que se encontra a resina odontológica Z100 utilizada na pesquisa como matriz para incorporação da carga nanométrica (argila organofílica comercial) para obtenção do nanocompósito polímero/argila.

3.2.1. Nanocompósitos Odontológicos

Atualmente, uma nova classe de material é encontrada no mercado. Os compósitos reforçados com nanopartículas surgiram com o objetivo de se obter restaurações ainda mais estéticas e também com melhores propriedades físicas e

mecânicas. São divididos em duas categorias: os nanohíbridos que são formados por partículas tanto em escala micrométrica como em escala nanométrica, e os nanoparticulados, formulados somente com nanopartículas. Dentre os nanoparticulados utilizamos na pesquisa a resina odontológica Filtek Supreme XT da 3M, como material comparativo para avaliar as propriedades morfológicas, física e mecânica do material sintetizado em laboratório, com as desse nanocompósito comercial.

Os nanocompósitos são materiais caracterizados por partículas de carga que possuam, no mínimo, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico. Em geral, as fases sólidas podem ser amorfas, semicristalinas ou cristalinas, e estão na faixa de 1 a 20nm de tamanho (Okamoto et al., 2001; Wetzel et al., 2003). Dependendo das dimensões, podem-se distinguir três classes de nanopartículas. Quando as três dimensões estão em escala nanométrica têm-se as nanopartículas isodimensionais, como por exemplo, as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo processo sol-gel. Quando apenas duas dimensões estão em escala nanométrica forma-se uma estrutura alongada, como os nanotubos de carbono e os whiskers de celulose. Quando as partículas têm apenas em uma dimensão o tamanho nanométrico, nesse caso, a partículas tomam a forma de placas medindo poucos nanômetros de espessura e centenas ou milhares de nanômetros de comprimento e largura, dependendo do material. Os silicatos lamelados pertencem a essa classe (Alexandre & Dubois, 2000).

Devido à grande área de superfície específica das nanopartículas, a incorporação de uma grande quantidade dessas partículas no compósito se torna mais fácil. Porém, para que de fato, essas nanopartículas possam promover o reforço do material como um todo, é necessário, que as partículas estejam intimamente unidas à matriz polimérica, bem como haver uma boa dispersão das mesmas. Comumente, são utilizadas partículas pré-polimerizadas, com o objetivo de aumentar o volume da fase dispersa nesses materiais (Wetzel et al., 2003).

Para restaurar dentes posteriores o material deve apresentar alta resistência mecânica. Enquanto que para os dentes anteriores, o material restaurador deve possuir boas propriedades estéticas.

Segundo Zhang & Singh, (2003) e Beun et al., (2007) nanocompósitos atendem esses dois requisitos. Isso porque, devido à dimensão reduzida das

partículas e a ampla distribuição de tamanho, a contração de polimerização é diminuída e as propriedades mecânicas melhoradas, como a resistência à tração, a resistência à compressão, a resistência à fratura, a resistência ao desgaste, a dureza e o módulo de elasticidade. Por outro lado, o tamanho pequeno das partículas melhora as propriedades óticas do compósito, uma vez que o diâmetro delas é uma fração do comprimento de onda de luz visível (0,4-0,8 μm) sendo imperceptíveis ao olho humano.

Quanto à dureza, ela é definida como sendo a medida de resistência de um material quando submetido a uma deformação permanente ou plástica localizada (Dieter, 1981; Callister, 2002).

Para materiais compósitos de matriz polimérica, existem vários fatores que podem influenciar os valores de dureza. O tempo, a velocidade de recuperação elástica, a presença, o tipo e o tamanho das partículas de carga influenciam a resistência ao desgaste destes materiais (Manhart et al., 2000; Lim et al., 2002).

3.3. Nanocompósitos Polímero/Argila para Aplicações Odontológicas

É nesse contexto de materiais nanocompósitos que a combinação entre argila (montmorilonita) e polímeros (matrizes orgânicas de resinas odontológicas) vem sendo testada em concentrações mássicas diversas. O grande objetivo dessa combinação tem sido sintetizar um nanocompósito odontológico que, com a incorporação de argila como carga inorgânica, possa trazer benefícios como reduções de contração de polimerização e da tensão residual além de produzir um material que seja competitivo com resinas odontológicas comerciais já existentes. Segundo Oréfice et al. (2007), a polimerização dos monômeros resinosos que estejam confinados entre as lamelas de uma argila esmectita (Cloisite C20A), promoveria um aumento do espaçamento interlamelar, com conseqüente desenvolvimento de volume livre adicional, o que poderia diminuir os valores finais da contração de polimerização e da tensão do compósito.

Dentre os poucos estudos estão o de Oréfice et al. (2007), que teve por objetivo demonstrar o melhor comportamento dimensional dos compósitos odontológicos durante a fotopolimerização, diminuindo a contração durante a

cura, fato que melhoraria a qualidade das restaurações dentárias estéticas realizadas atualmente e aumentaria sua longevidade. Tian e colaboradores (2008) investigaram a incorporação de nanosilicatos fibrilares (atapulgita) com diferentes frações mássicas em monômeros resinosos de compósitos odontológicos e concluíram que essa incorporação quando em pequenas quantidades de fibras (1% e 2,5%) melhoraram substancialmente as propriedades mecânicas dessas resinas, porém quando se aumentava a fração mássica para 7,5% não havia melhoria e sim diminuição dessas propriedades. Mayrrow & Bastian (2009) objetivaram obter uma diminuição na contração de polimerização de resinas odontológicas através da incorporação de um nanosilicato (montmorilonita). Essa incorporação se deu a partir da mistura da carga com os monômeros resinosos (BISGMA/TEGDMA) sob uma agitação de três horas a 60°C. Dados de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a presença de montmorilonita esfoliada, ou seja, houve formação de nanocompósito polímero/argila, e houve redução de 72,5% da contração de polimerização da resina sintetizada quando comparada a resinas odontológicas comerciais, redução essa verificada por picnometria.

3.3.1. Carga Inorgânica – Montmorilonita

Cristais de MMT são formados por folhas (lâminas de argilas individuais) com 0,92 nm de espessura e cerca de 50 a 1500 nm de largura e comprimento (maior dimensão). Sua área específica é de 750 a 800 m²/g. Os cristais formam grandes partículas ou agregados e mesmo após purificação, as partículas de MMT sódica são de aproximadamente 8 µm em diâmetro, cada uma contendo cerca de 3000 lâminas com uma razão de aspecto de 50 a 300. Para serem incorporadas dentro de uma matriz polimérica, estas partículas ou agregados devem ser dispersos na forma de lâminas individuais na matriz polimérica. O processo de delaminação geralmente ocorre em dois estágios: intercalação e esfoliação, que se referem ao grau de dispersão dos silicatos em camadas em uma matriz polimérica (Utracki, 2004).

Para maximização dos efeitos da nanocarga sob o desempenho de um nanocompósito polímero/argila como, por exemplo, propriedades de barreira e módulo tênsil, o máximo grau de dispersão é desejado. Assim, intercalação é apenas uma etapa intermediária que é esperada para resultar na esfoliação – a principal meta no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila (Utracki, 2004; Benetti et al., 2005).

Outra razão extremamente importante que torna a montmorilonita um material de escolha para ser utilizado como reforço de materiais restauradores é a sua biocompatibilidade com os tecidos bucais, pois estudos realizados reportam para essa propriedade de material bioinerte, isto é, não causa nenhuma reação adversa ao organismo (Depan et. al., 2008)

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois compósitos odontológicos. Na Figura 4.1 pode-se observar a apresentação comercial dos materiais estudados e na Tabela 4.1 o nome comercial, a classificação e a composição química dos mesmos, segundo o fabricante. Esses compósitos são fornecidos em várias cores em bisnagas plásticas opacas para proteger o material da exposição à luz, fornecendo, assim, uma vida útil adequada.

A matriz polimérica do compósito odontológico Z100, de acordo com o fabricante, é composta dos monômeros Bis-GMA (bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato) e TEGDMA (trietileno glicoldimetacrilato) e, a carga é composta de zircônia e sílica com um tamanho médio de partícula de 0,6 μm . A quantidade de carga inorgânica é de 71% em volume. O compósito nanoparticulado Filtek Supreme XT tem como matriz polimérica Bis-GMA (bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato), Bis-EMA (bisfenol A polietilenoglicol diéter metacrilato), UDMA (uretanodimetacrilato), TEGDMA (trietileno glicoldimetacrilato) e como partículas inorgânicas possui uma combinação de agregados de sílica e zircônia com um tamanho médio de 0,6 a 1,4 μm , com tamanho de partículas primário de 5 a 20 nm e incorporação de sílica de 20 nm não aglomerada/não agregada. A quantidade de partículas inorgânicas é de 72,5% em peso ou 57,7% em volume nas cores translúcidas e de 78,5% em peso ou 59,5% em volume nas cores radiopacas.

Foi utilizado, como unidade fotopolimerizadora, o equipamento Ultraled XP Dabi Atlante que tem comutação automática de 100 a 240 VCA de voltagem; consumo de energia de 15 VA; frequência de 50/60 Hz; com potência máxima superior a 500 mW/cm^2 . O Ultraled produz, com um único LED, luz visível, de comprimento de onda na faixa entre 450 e 480 nm, ideal para fotopolimerização, além de permitir longos períodos de uso ininterrupto, sem aquecimento ou desligamento automático (Figura 4.2).



Figura 4.1. Apresentação comercial dos compostos odontológicos: (a) Z100 e (b) Filtek Supreme XT.

Tabela 4 1- Compostos dentais.

Material	Classificação microestrutural	Cor	Composição	Fabricante
Z100	Híbrido	A1	Bis-GMA. TEGDMA: Zircônia e Sílica (0,6 µm)	3M
Filtek Supreme XT	Nanoparticulado	A1	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA; nanosílica (20 nm) + nanoaglomerados Zircônia/Sílica (5-20 nm)	3M



Figura 4.2. Equipamento utilizado como unidade fotopolimerizadora.

Para preparação dos nanohíbridos foi utilizado o compósito Z100 de cor e matiz A e croma 1 da escala Vita (Figura 4.3) e como carga nanométrica a Cloisite C20A (C20A). Esta carga, fornecida pela Southern Clay Products –Texas/EUA, é uma montmorilonita sódica comercial, modificada quimicamente com íon quaternário de amônio de cloreto de dimetil di (estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa aproximadamente 65 % de C18, 30 % de C16 e 5 % de C14, cuja estrutura química está apresentada na Figura 4.4. A influência do método de preparação do nanohíbrido e do teor de carga empregado na preparação dos mesmos foram avaliados e as propriedades dos nanohíbridos obtidos comparadas com as do nanocompósito nanoparticulado Filtek Supreme XT.

A preparação de nanohíbridos odontológicos, formados por combinação de partículas tanto em escala micrométrica como em escala nanométrica tem por objetivo obter restaurações ainda mais estéticas e também com melhores propriedades físicas e mecânicas.

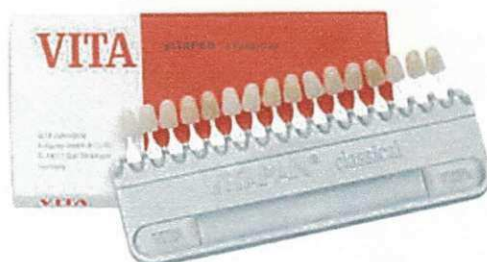


Figura 4.3. Escala Vita de Seleção de Cor em Odontologia.

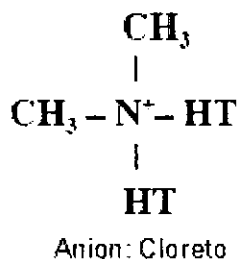


Figura 4.4. Surfactante usado na modificação orgânica da Cloisite C20A.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação dos Nanohíbridos

A argila organofílica Cloisite C20A (C20A) em quantidade de 1,7 % em massa foi adicionada ao compósito odontológico híbrido Z100 visando preparar um nanohíbrido Z100/C20A. Três métodos de dispersão foram estudados para avaliar o método mais eficiente para distribuir a carga C20A como cristais únicos em escala nanométrica altamente separados dentro do compósito dental Z100.

4.2.1.1. Método 1: Mistura Manual

Foram misturados manualmente incrementos* de resina odontológica Z100 com 1,7 % em massa da argila organofílica comercial C20A, utilizando gral e pistilo de ágata por um tempo de 1 minuto contínuo de homogeneização. Em seguida, a mistura Z100/1,7 C20A/C20A foi colocada na cavidade de uma placa plana de vidro com diâmetro de 20 mm e espessura de 2.0 mm (Figura 4.5) e fotopolimerizada na superfície superior com o equipamento Ultraled XP Dabi Atlante por um período de 120 segundos com pulsos de 40 segundos. A polimerização também foi conduzida na superfície inferior da amostra, nas mesmas condições descritas. Este método de irradiação, conforme reportado por Neves et al. (2005), é suficiente para promover uma adequada polimerização (Heintze et al. 2005).

*Cada incremento corresponde a 0,0769 g.

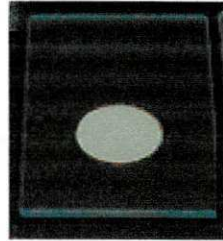


Figura 4.5. Placa plana de vidro usada na preparação dos nanocompósitos para caracterização por DRX.

4.2.1.2. Método 2: Mistura Mecânica com Amalgamador em Cápsula

Foi realizada uma mistura mecânica com amalgamador digital odontológico do fabricante Dabi Atlante (Figura 4.6a). O processo foi feito colocando incrementos do compósito híbrido Z100 e quantidade de 1,7 % em massa da carga C20A. O compósito Z100 e a carga C20A foram acondicionados em cápsula (Figura 4.6b) e, posteriormente, acoplada aos batedores do aparelho (Figura 4.6c), os quais serão responsáveis pelo acoplamento da cápsula durante os movimentos vibratórios, que foi programado para um tempo de 15 segundos de homogeneização da mistura. Antes da colocação da mistura (Z100 + carga C20A), houve um envolvimento da carga na resina feito manualmente para facilitar o mecanismo de mistura no amalgamador. Após tal processo a mistura também foi colocada na cavidade de uma placa plana de vidro (Figura 4.5) e fotopolimerizada nas duas superfícies usando as mesmas condições descritas no Método 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6. Amalgamador digital Dabi Atlante (a); cápsulas para acondicionamento da mistura (b) e batedor de cápsulas (c).

4.2.1.3. Método 3: Mistura Manual Seguida da Mistura Mecânica com Amalgamador em Cápsula

Neste caso o híbrido Z100 e a carga C20A foram misturados manualmente conforme Método 1 e em seguida, fez-se a mistura mecânica no misturador digital em cápsula conforme Método 2. Em seguida as amostras preparadas foram fotopolimerizadas.

Uma vez determinado o método mais eficiente em dispersar a carga C20A na matriz do híbrido Z100, o efeito do teor de carga nas propriedades, morfológica, física e mecânica, dos nanohíbridos foi avaliado e comparado com

as propriedades do compósito comercial nanoparticulado (Filtek Supreme XT). Quantidades de carga de 1,7; 3,0 e 5,0 % em massa foram misturadas a matriz Z100, usando o método mais eficiente de mistura e corpos de prova para testes de flexão três pontos (ASTM D793) foram preparados em molde metálico com dimensões de 43 mm x 2 mm/2 mm (Figura 4.7). Após preencher o molde com excesso de resina, a superfície do material foi coberta com fita de poliéster e uma lâmina de vidro e então uma pressão foi aplicada para expulsar o excesso de material. As amostras foram fotopolimerizadas primeiramente na superfície por 1 minuto e então cuidadosamente removida do molde e uma nova fotopolimerização em cada lado que estava contido dentro da matriz do molde realizada. Pois quando inserida nela, devido à matriz ser constituída de material metálico não permitia a passagem da luz fotopolimerizadora.

Antes de serem testadas mecanicamente, as amostras foram armazenadas em água destilada à temperatura de 37° C por 24 horas, para simular o ambiente bucal. Cinco amostras foram preparadas para cada medida. Todos os lados de cada amostra foram cuidadosamente polidos (manualmente) com tiras de lixa e discos Soflex 3M para polimento de resina odontológica antes dos testes.

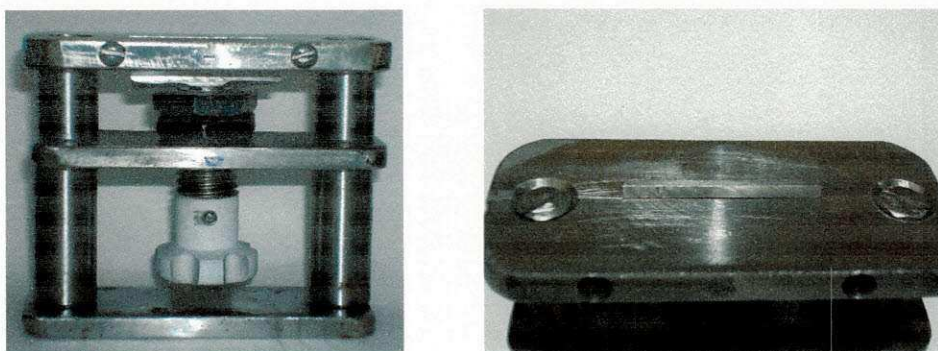


Figura 4.7. Molde metálico usado para obter as amostras para o teste de flexão três pontos.

4.3. Caracterização

A argila organofílica Cloisite 20 A (C20A) foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho (IV), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

As resinas odontológicas comerciais Z100 e Filtek Supreme, assim como os nanohíbridos preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), testes de flexão de três pontos, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG). Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritos abaixo.

4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta técnica foi usada na caracterização da argila organofílica Cloisite 20A (C20A) e dos compósitos dentais. Para caracterização da C20A, amostras foram preparadas na forma de disco com diâmetro médio de 20 mm e espessura de 2.0 mm feitas a partir de 0,007 g de argila e 0,1 g de brometo de potássio (KBr) prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

Esta técnica foi também usada para avaliar o grau de polimerização, isto é, o grau de conversão de monômeros em polímeros (GC) dos compósitos dentais. Para tanto, camadas finas dos compósitos dentais não fotopolimerizados (não curados) e fotopolimerizados (curados) foram misturadas com KBr e analisadas em transmissão. No caso dos compósitos fotopolimerizados, camadas finas foram removidas da superfície superior, onde a luz foi incidida. A remoção da camada foi feita com uma lâmina de bisturi. O GC dos compósitos foi avaliado com base nas intensidades dos picos dos compósitos não curados e curados, correspondentes as ligações C=C alifáticas em aproximadamente 1630 cm^{-1} (Stansbury 2000 & Ming et al. 2008).

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å). As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12,0 graus a uma taxa de 1 °/min. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila organofílica Cloisite C20A nas formas puras e nos nanohíbridos Z100/C20A por meio da lei de Bragg. Tal caracterização teve por objetivo avaliar uma possível intercalação e/ou esfoliação da Cloisite 20 A e associá-la a formação do nanohíbrido resina Z100/C20 A.

4.3.3. Termogravimetria (TG)

Esta técnica foi usada na caracterização da argila organofílica Cloisite 20A (C20A) e das resinas odontológicas. O uso desta técnica na caracterização dos híbridos teve como objetivo determinar a proporção de carga nos referidos materiais. As análises foram conduzidas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, numa faixa de temperatura 37° C até 900°C, com massa de aproximadamente 15,0 mg. A velocidade de aquecimento usada foi de 10°C/min em atmosfera de ar.

4.3.4. Resistência à Flexão

A resistência transversal de um material é obtida quando se aplica carga numa viga simples, suportada nas extremidades, com a carga sendo aplicada no meio. Tal teste é chamado teste de flexão de três pontos e a força transversal geralmente é descrita na literatura técnica, odontológica e de engenharia como módulo de ruptura ou resistência à flexão. Os compósitos comerciais (Z100 e Filtek Supreme XT) e os nanohíbridos contendo várias frações mássicas da argila organofílica C20A, preparados neste estudo, foram submetidos a testes de flexão em uma máquina universal Lloyd LR-10KN empregando um espaçamento (*span*) de 20 mm e uma velocidade de deslocamento de 0,5mm/min. A resistência à

flexão e o módulo elástico foram determinados de acordo com as Equações 1 e 2 (ASTM 790). Para cada composição foram testadas pelo menos cinco amostras.

$$\sigma = \frac{3(P) \times (L)}{2bd^2} \quad (1)$$

Onde:

- σ - resistência a flexão em MPa
- P - carga máxima suportada pela amostra em N
- L - distância entre as extremidades do suporte em mm
- b - espessura da amostra em mm
- d - largura da amostra em mm

$$E = L^3 m/4bd^3 \quad (2)$$

Onde:

- E - módulo de elasticidade em MPa
- L - distância ente as extremidades do suporte em mm
- b - espessura da amostra em mm
- d - largura da amostra em mm

4.3.5. Microdureza Vickers

O teste de Microdureza Vickers, pirâmide de diamante 136°, é adequado para mensurar a dureza da superfície dos materiais restauradores dentários (Craig & Powers, 2004, Yap et al., 2002). As resinas odontológicas comerciais e os nanohíbridos Z100/C20A, com frações mássicas de 1,7 e 3,0% da carga, foram ensaiadas em um microdurômetro Future Tech Modelo FM 700.png (Figura 4.8), com uma carga de 100 kg, com um endentador de diamante no formato de pirâmide. Foram preparadas três amostras de cada composição estudada e cada

amostra foi dividida em quatro quadrantes e fez-se a média para cada valor de microdureza Vickers.

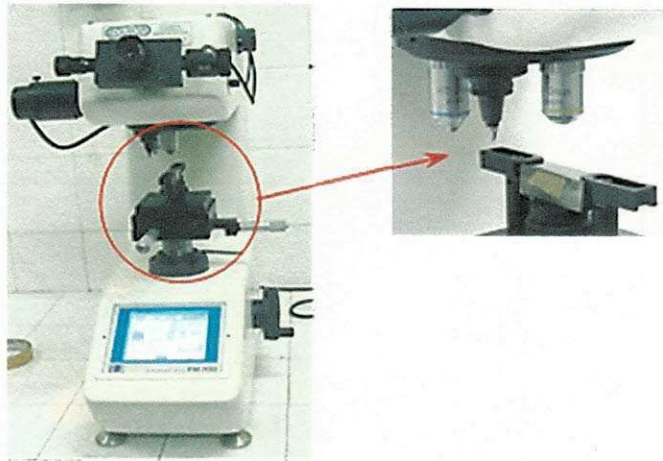


Figura 4.8. Microdurômetro Future Tech Modelo FM 700.png e edentador de diamante.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura das resinas odontológicas comerciais e dos nanohíbridos preparados neste estudo foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL T330A. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e, as superfícies de fratura foram recobertas com uma camada fina de ouro e em seguida analisadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Argila Organofílica

A Figura 5.1 mostra o espectro de infravermelho da argila organofílica comercial Cloisite 20A (C20A), empregada na preparação dos nanocompósitos odontológicos. Observa-se uma banda próxima de 3659 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila. Em aproximadamente 3455 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} observa-se vibração de estiramento do grupo OH, referente à água adsorvida na argila. As bandas em 2946 cm^{-1} , 2868 cm^{-1} e 1491 cm^{-1} são correspondentes, respectivamente, aos modos vibracionais, assimétrico e simétrico do grupo CH_2 e a deformação assimétrica do grupo C-H característicos da presença do surfactante na argila. As bandas em 1031 , 513 e 472 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento Si-O e as vibrações angulares Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente (Madejová, 2003; Hrachová et al., 2007).

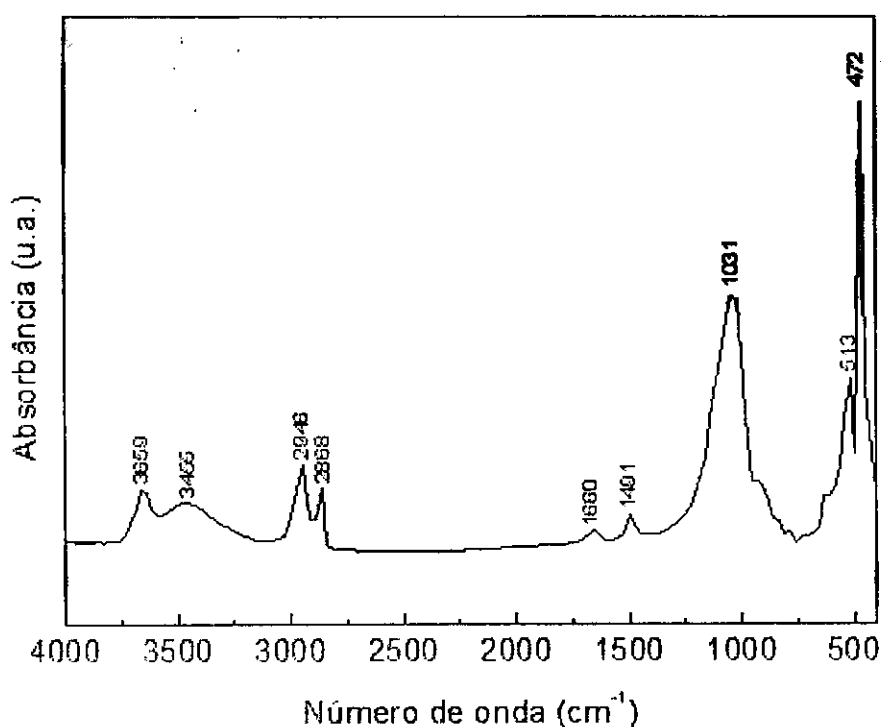


Figura 5.1. Espectro no infravermelho da argila comercial Cloisite C20A (C20A).

O difratograma da argila organofílica comercial (C20A) está apresentado na Figura 5.2. A distância interplanar basal (d_{001}) determinada experimentalmente está de acordo com o reportado na ficha técnica que foi de 2,42 nm (www.scprod.com). Os cátions amina do surfactante devem estar arranados nas galerias da argila em uma estrutura do tipo parafínica, pois de acordo com a literatura (Marras et al., 2007) este tipo de arranjo ocorre quando o espaçamento basal da argila organofílica é superior a 2,2 nm. Observa-se também a presença de um pico de baixa intensidade em 1,20 nm atribuído a reflexão d_{002} . (Utracki, 2004).

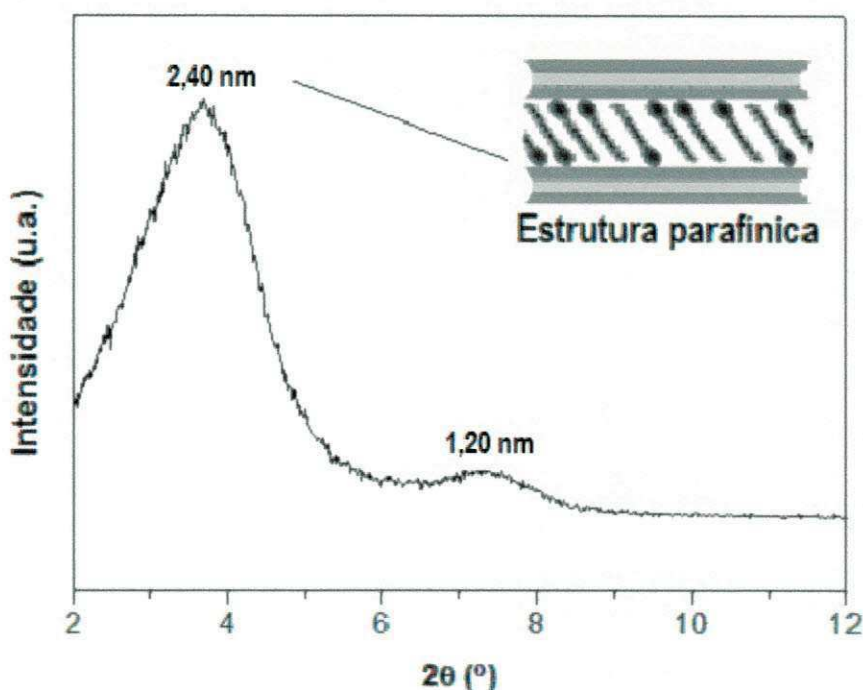


Figura 5.2. Difratograma da argila comercial Cloisite C20A (C20A).

A perda de massa da argila C20A, determinada por termogravimetria, está mostrada na Figura 5.3. Esta curva pode ser separada em três regiões: (I) eliminação de água livre em 37 °C; (II) eliminação de substância orgânica (surfactante) em 311 °C e (III) desidroxilação da montmorilonita em 652 °C. De acordo com Madejová (2003), existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contêm menos água livre do que os minerais inorgânicos puros – o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água

poderia ocupar em um sistema inorgânico e a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos. Como resultado, a quantidade de água nas argilas organofílicas, quando comparada a das argilas naturais, é consideravelmente inferior. Observa-se também que as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores a 70 °C. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas argilas organofílicas estão contidas nos espaços ('poros') entre os íons quaternários de amônio interlamelar (Lagaly et al., 2006), ao invés de estar diretamente associada com o surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas do que se verifica para as argilas naturais. Uma importante consequência da substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos é que a superfície da argila passa a ter caráter hidrofóbico, tornando-a compatível com as matrizes poliméricas utilizadas nesse estudo.

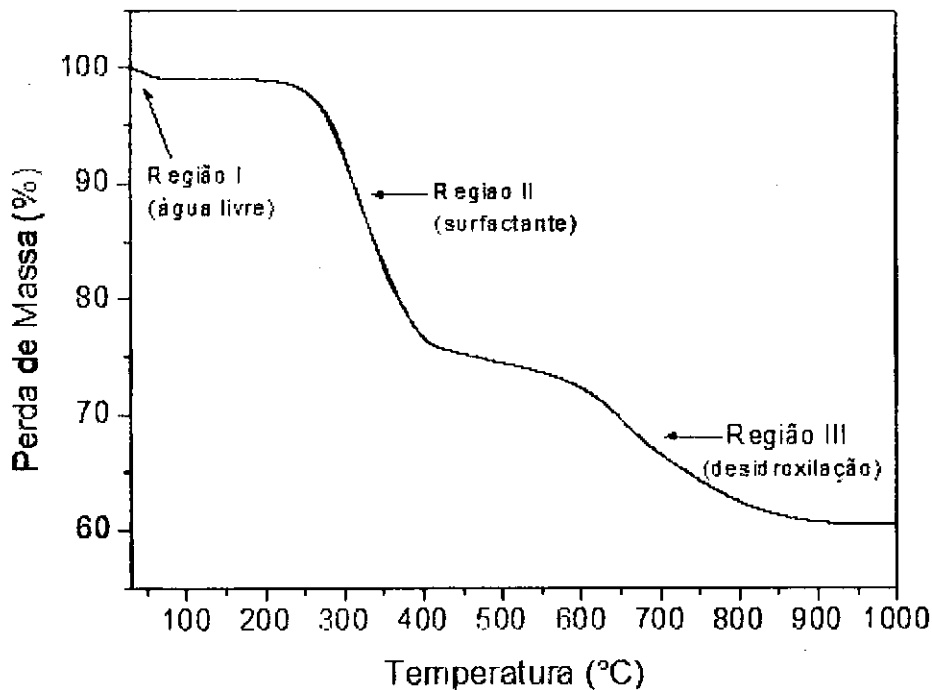


Figura 5.3. Curvas de perda de massa da C20A.

5.2. Caracterização dos Compósitos Dentais

5.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X (DRX) dos compósitos dentais comerciais Z100 (compósito microhíbrido) e Filtek Supreme (compósito nanoparticulado) estão apresentados na Figura 5.4. Na resina Filtek Supreme foi registrado um pico, de baixa intensidade, em torno de 2,27 nm enquanto que na resina Z100 não foi registrado nenhum pico.

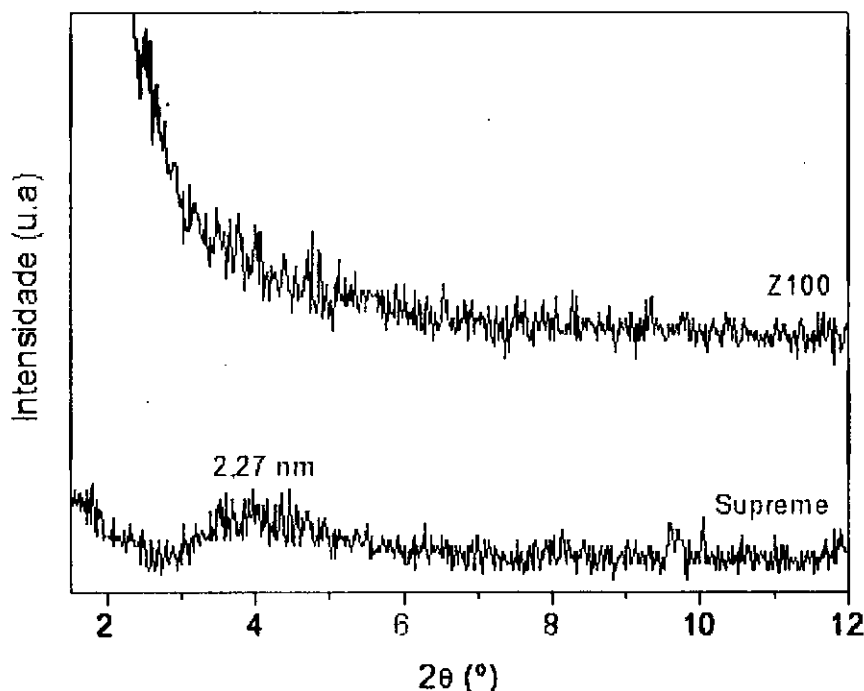


Figura 5.4. Difratogramas dos compósitos dentais Z100 (compósito microhíbrido) e Filtek Supreme (compósito nanoparticulado).

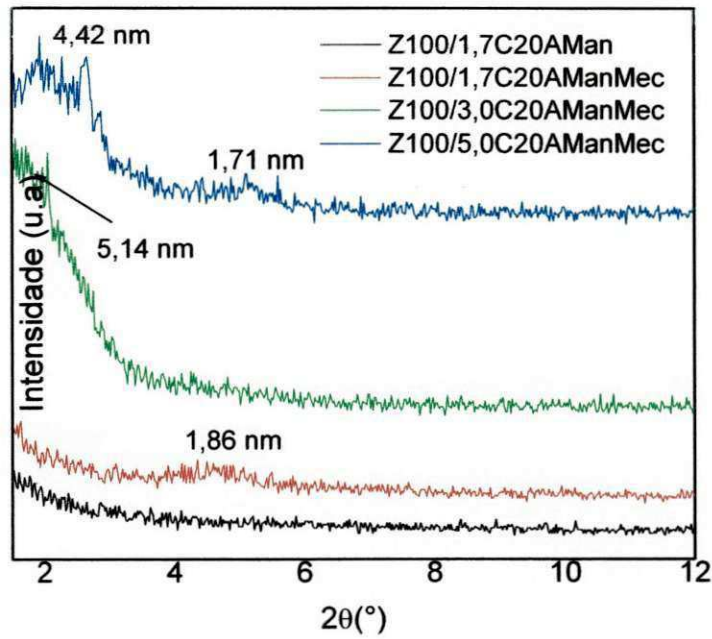
Quando 1,70 % em massa da argila organofílica C20A foi incorporada à resina Z100 por meio de uma mistura manual (Z100/1,7C20AMan) não se observa a presença do pico característico da argila (Figura 5.5 a). Por outro lado, quando a mistura resina/argila foi feita empregando o método manual seguido do mecânico (método manual/mecânico) (Z100/1,7C20AManMec), um pico em torno de 1,86 nm foi registrado no difratograma (Figura 5.5 a). Isto indica a presença da argila organofílica na resina Z100. Entretanto, a distância interplanar basal da

argila no híbrido foi inferior a da argila pura. Nesta condição (DRX a altos ângulos, 2 θ iniciando em 1,5) não é possível afirmar que não houve a formação de nanocompósito polimérico, pois picos característicos de nanocompósitos intercalados podem ser visualizados a baixos ângulos.

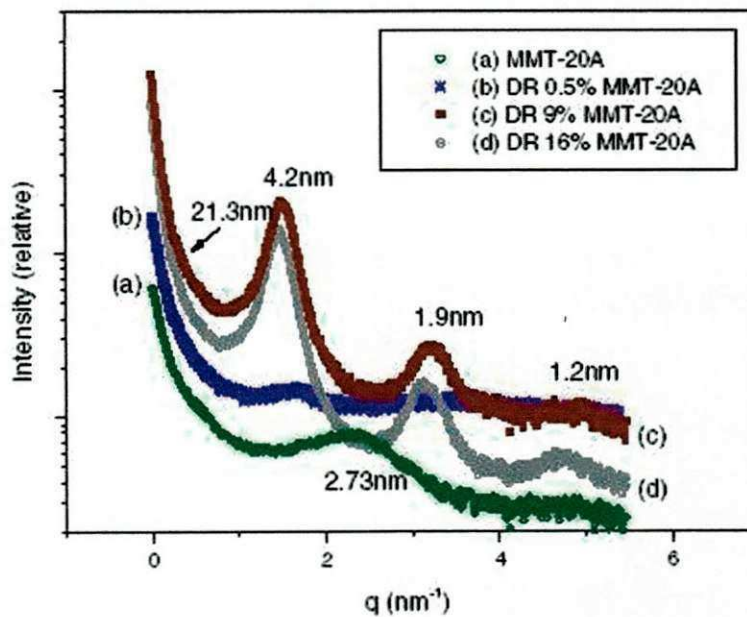
A incorporação de 3,0 % em massa de C20A a resina Z100 utilizando o método manual/mecânico (Z100/3,0C20AManMec) resultou no surgimento de um pico em aproximadamente 4,42 nm sugerindo assim a formação de um nanocompósito do tipo intercalado (Figura 5.5 a). O difratograma do híbrido contendo 5,0% de C20A (Z100/5,0C20AManMec) mostra um pico discreto em torno de 5,14 nm indicando também a formação de nanocompósito intercalado. Entretanto, para confirmar a formação destes nanocompósitos, ensaios de DRX a baixos ângulos e de microscopia eletrônica de transmissão devem ser realizados.

Visando comparar os dados obtidos neste estudo com os reportados na literatura (Discacciati & Oréfice, 2007), apresentamos os difratogramas de nanocompósitos odontológicos preparados com 75 % em massa de Bis-GMA e 25 % em massa de TEGDMA contendo 0,5; 9,0 e 16,0 % em massa de Cloisite C20A (Figura 5.5 b). Embora no nosso estudo, os nanocompósitos tenham sido preparados misturando-se a resina Z100 a carga C20A, comportamento semelhante foi observado quando a preparação dos nanocompósitos se deu a partir da mistura monômero/C20A (Discacciati & Oréfice, 2007).

Os métodos de preparação dos nanocompósitos e o teor de carga afetaram as propriedades da resina odontológica comercial microhíbrida Z100. Nanocompósitos Z100/C20A contendo 3 % em massa de argila e preparados pelo método manual seguido do mecânico (Z100/3,0C20AManMec) parecem ser a combinação mais eficiente na obtenção de nanocompósitos odontológicos. O tamanho reduzido das partículas e a ampla distribuição de tamanho podem levar a diminuição na contração de polimerização e ao melhoramento nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, resistência à compressão, resistência à fratura, resistência ao desgaste, dureza e módulo de elasticidade das resinas odontológicas (Zhang & Singh (2003); Beun et al. (2007); Bausch et al., Ray & Okamoto, 2003).



(a)



(b)

Figura 5.5. Difractogramas do composto dental (a) Z100 contendo argila organofílica C20A preparado por mistura manual e manual/mecânica com teores variados de carga e (b) do nanocomposto contendo C20A sintetizado por (Discacciati & Oréfica, 2007).

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das resinas odontológicas comerciais Filtek Supreme e Z100, bem como dos nanohíbridos sintetizados neste estudo pelo método manual/mecânico (Z100/1,7C20A), (Z100/3,0C20A) estão apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7. Conforme esperado, a resina Z100 apresenta um maior número de aglomerados do que a Filtek Supreme por se tratar de uma resina microhíbrida cujas partículas têm tamanho aproximado de 0,5 a 1,0 μm .

A incorporação de 1,7 e 3,0 % de argila organofílica C20A à resina Z100 causou uma redução no tamanho da fase dispersa da resina (Figuras 5.6 e 5.7). Isto sugere que a argila organofílica impede a coalescência e aglomeração das partículas de carga dispersas na resina odontológica microhíbrida Z100. Acredita-se que a argila organofílica atuou como um compatibilizante para esta resina. É provável que a maior quantidade de argila organofílica se localize na região interfacial, modificando a morfologia da mistura Z100/carga inorgânica. Isto resulta na diminuição da tensão interfacial e, assim, em uma fase dispersa com um menor tamanho de partículas. As possíveis razões para a redução no tamanho de partícula da fase dispersa, com a adição da argila organofílica à resina odontológica microhíbrida Z100 podem ser: (1) o aumento na viscosidade da resina com a adição da argila organofílica e assim, maiores tensões são impostas para dispersar as partículas e, (2) a diminuição da tensão interfacial polímero-carga inorgânica devido à atividade interfacial da argila organofílica localizada na interface de modo semelhante aos compatibilizantes clássicos usados nas resinas odontológicas híbridas (silanos). Para desempenhar este papel, a argila organofílica deve ser pelo menos parcialmente esfoliada e ter alguma interação com ambas as fases (Ray, et al., 2003). De acordo com os dados de DRX apresentados no item 5.2.1 (Figuras 5.5 a) a argila C20A está intercalada de forma desordenada nos nanohíbridos preparados corroborando os dados de MEV.

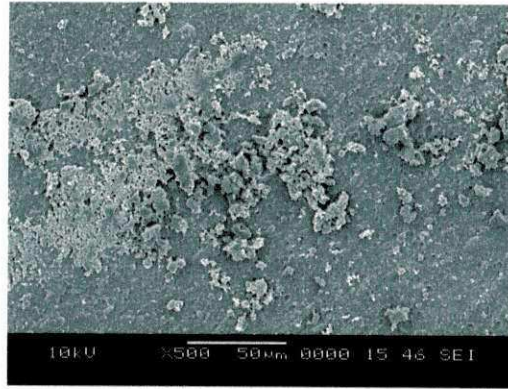
Observa-se também nas imagens de MEV (Figuras 5.6) a presença de vazios nos nanohíbridos preparados, principalmente naquele contendo o menor

teor de argila organofílica (Z100/1,7C20A). Isto pode ser atribuído à ineficiência no processo de mistura Z100/argila organofílica.

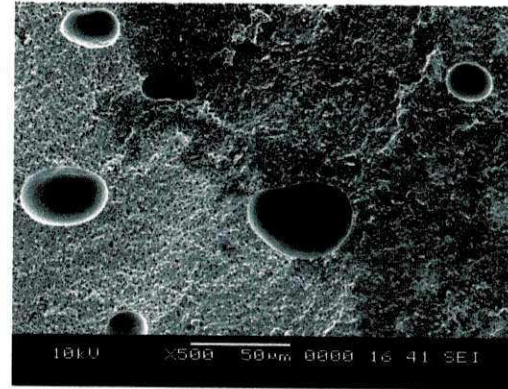
Com base nestes resultados pode-se concluir que a incorporação de baixos teores (1,7 e 3 %) de argila organofílica C20A à resina odontológica microhíbrida comercial (Z100) pode resultar na obtenção de um nanocompósito odontológico com características e propriedades semelhantes a da resina odontológica nanohíbrida comercial (Filtek Supreme) e mais competitiva no mercado desde que o procedimento de mistura seja otimizado.



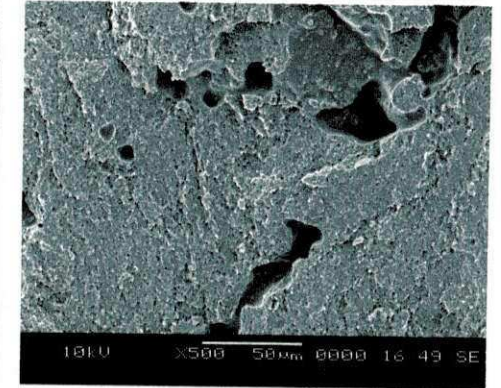
Filtek Supreme



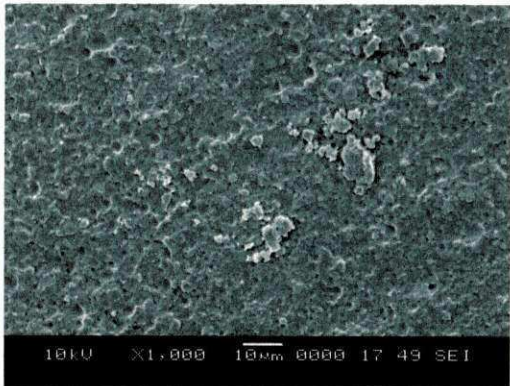
Z100



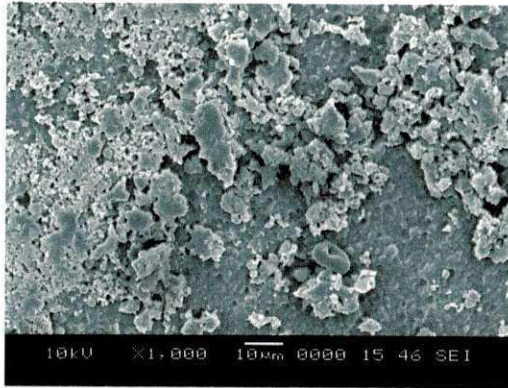
Z100/1,7C20A



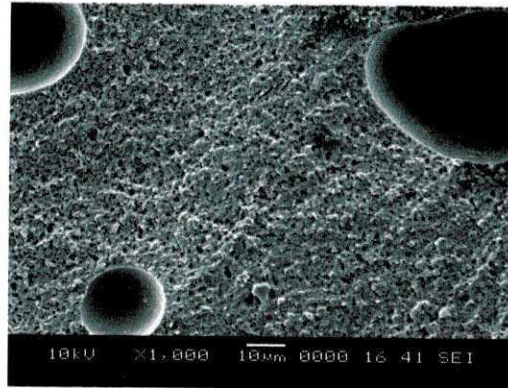
Z100/3,0C20A



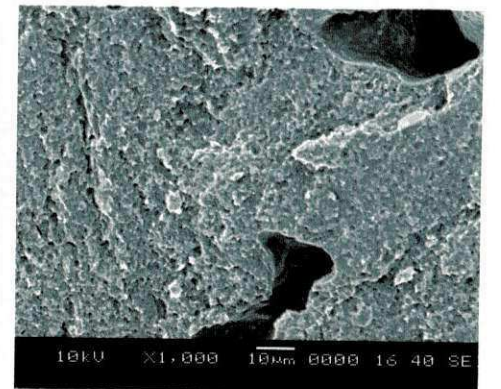
Filtek Supreme



Z100



Z100/1,7C20A



Z100/3,0C20A

Figura 5.6. Micrografias (MEV) das resinas odontológicas comerciais (Filtek Supreme e Z100) e dos nanohíbridos preparados por mistura manual/mecânica (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A).

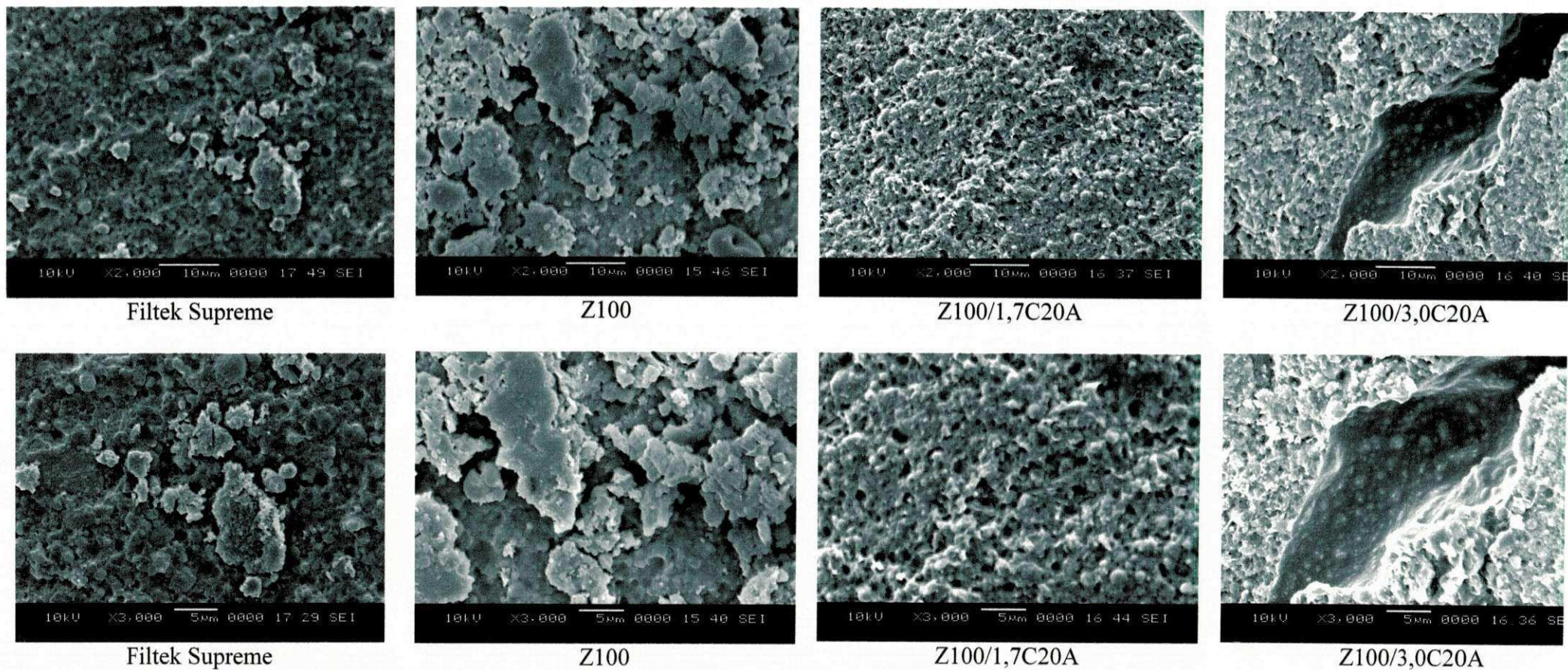


Figura 5.7. Micrografias (MEV) das resinas odontológicas comerciais (Filtek Supreme e Z100) e dos nanohíbridos preparados por mistura manual/mecânica (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A).

5.2.3. Resistência à Flexão

A resistência à flexão de um material está diretamente ligada à tensão máxima que esse material pode suportar antes da ruptura, por esse motivo pode ser também denominada de módulo de ruptura (Anusavice, 2004). Os dados de resistência à flexão e módulo de elasticidade das resinas odontológicas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos sintetizados nesse estudo (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A) empregando o método manual/mecânico estão reportados na Tabela 5.1. As curvas de carga máxima suportada (Kgf) em função da extensão (mm) destas amostras encontram-se na Figura 5.8 abaixo.

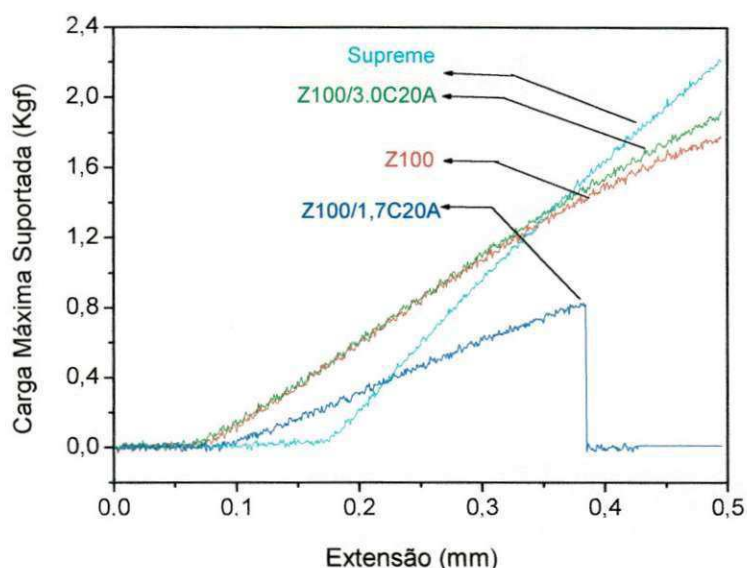


Figura 5.8. Dados de carga máxima suportada pelas resinas comerciais Z100 e Filtek Supreme, e dos nanocompósitos Z100/1.7C20A, Z100/3.0C20A sintetizados nesse estudo.

A incorporação de 1,7 % de C20A à resina Z100 não resultou no aumento da resistência à flexão da resina odontológica. A razão para tal resultado se deve à presença de vazios no híbrido Z100/1,7C20A, como visto nas imagens de MEV (Figuras 5.6 e 5.7) mostradas no item 5.2.1, que atuam como pontos concentradores de tensões. Com relação ao módulo de elasticidade do híbrido Z100/1,7C20A, este foi superior ao da resina Z100 pura devido à presença de uma maior quantidade de carga rígida na resina. Todavia, a incorporação de 3,0% de C20A à resina Z100 resultou em aumentos na resistência à flexão e no

módulo de elasticidade da resina, Isto é, melhorou as propriedades mecânicas da resina pura Z100. Estes resultados ficaram muito próximos aos da resina nanoparticulada comercial Filtek Supreme XT. De acordo com as imagens de MEV (Figura 5.6 e 5.7) a quantidade de vazios presentes no híbrido Z100/3,0C20A é menor do que a do nanohíbrido Z100/1,7C20A. Além disso, as partículas de carga estão uniformemente dispersas na matriz polimérica, cuja morfologia é semelhante à apresentada pela resina nanohíbrida comercial (Filtek Supreme), justificando assim, os valores de resistência à flexão.

Com base nestes resultados fica evidenciado que é possível preparar resinas odontológicas nanoparticuladas a partir de uma resina microhíbrida comercial (Z100) com propriedades mecânicas semelhantes às da resina nanoparticulada comercial (Filtek Supreme XT) empregando um método simples de preparação que é viável tanto clinicamente como economicamente.

Ming et al. (2007) prepararam nanocompósitos à base de Bis-GMA, TEGDMA/atapulgita, empregando frações mássicas de 1,0; 2,5 e 7,5% em massa de atapulgita. Embora tenham usado como carga um nanosilicato fibrilar e tenham preparado a resina odontológica a partir dos monômeros, resultados semelhantes foram observados com a nanocarga montmorilonita (Tabelas 5.1 e 5.2).

Tabela 5.1. Resistência à flexão (σ) e módulo de elasticidade das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados neste estudo (Z100/1.7C20A e Z100/3.0C20A).

Amostra	σ (MPa)	E (GPa)
Z100	82,61 \pm 12,64	5,16 \pm 1,17
Supreme	99,13 \pm 23,97	5,66 \pm 1,36
Z100/1,7C20A	61,10 \pm 4,51	7,37 \pm 0,54
Z100/3,0C20A	94,58 \pm 14,16	12,46 \pm 1,99

Tabela 5.2. Resistência à flexão (σ) e módulo de elasticidade (E) de nanocompósitos Bis-GMA TEGDMA/atapulgita (Ming et al. 2007).

Amostra	σ (MPa)	E (GPa)
Resina	90 \pm 10	1,8 \pm 0,20
Resina /1% atapulgita	110 \pm 10	4,5 \pm 1,50
Resina /2,5% atapulgita	120 \pm 10	4,8 \pm 0,5
Resina /7,5% atapulgita	90 \pm 10	3,8 \pm 0,50

5.2.4. Microdureza Vickers

Os dados de microdureza das resinas odontológicas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos sintetizados nesse estudo (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A) empregando o método manual/mecânico estão apresentados na Tabela 5.3. A incorporação de argila organofílica C20A à resina odontológica Z100 resultou na diminuição da dureza da mesma. A explicação para tal observação pode ser a presença de vazios nas amostras dos nanohíbridos preparados conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 5.6). Esta propriedade poderá ser melhorada quando otimizado o processo de mistura.

Tabela 5.3. Valores de microdureza Vickers das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados (Z100/1.7C20A e Z100/3.0C20A).

Amostra	Dureza Vickers (v)
Z100 pura	111,28 \pm 11,3 HV
Filtek Supreme	121 \pm 14HV
Z100/1,7C20A	57,2 \pm 6,5 HV
Z100/3,0C20A	60 \pm 6HV

5.2.5. Infravermelho (IV)

De acordo com a literatura (Stansbury 2000 & Ming et al. 2008) é possível avaliar o grau de polimerização de uma resina odontológica (BISGMA/TEGDMA), isto é, o grau de conversão de monômeros em polímeros pela fotoativação do material através da análise espectrofotométrica da resina não-polimerizada e fotopolimerizada, observando as intensidades de picos dos monômeros. A técnica é baseada na mensuração da intensidade do pico em aproximadamente 1638cm^{-1} , correspondente à banda de estiramento do grupo C=C do monômero metacrilato, o qual faz parte da composição da matriz resinosa do compósito odontológico. Neste estudo tal pico esteve presente em todas as amostras (Figuras 5.9 a 5.12), embora nas resinas não-fotopolimerizadas com maiores valores de intensidade (Tabela 5.4). Tal fato é justificado pelo maior número de ligações duplas C=C devido à presença de monômero metacrilato não reagido na resina não-fotopolimerizada.

Uma análise qualitativa dos resultados obtidos sugere que a incorporação de carga C20A à resina Z100 teve pouca influência no seu grau de conversão. Provavelmente, a carga C20A por estar dispersa na resina em escala nanométrica não interferiu na passagem da luz fotopolimerizadora. Os valores das intensidades dos picos em aproximadamente 1630cm^{-1} dos nanohíbridos sintetizados foram semelhantes aos da resina odontológica nanoparticulada comercial, especialmente o que foi preparado com fração mássica de 1,7% de C20A.

Tabela 5.4: Valores de Intensidade de pico (cm^{-1}) resinas comerciais Z100 e Filtek Supreme, e dos nanocompósitos Z100/1.7C20A, Z100/3.0C20A não-fotopolimerizadas e fotopolimerizadas sintetizados nesse estudo.

Amostra	Intensidade a	Intensidade a
	$\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ Não Pol.	$\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ Pol.
Z100	$1,80 \times 10^8$	$1,06 \times 10^8$
Supreme	$1,37 \times 10^8$	$1,16 \times 10^8$
Z100/1,7C20A	$1,41 \times 10^8$	$1,04 \times 10^8$
Z100/3,0C20A	$2,36 \times 10^8$	$1,38 \times 10^8$

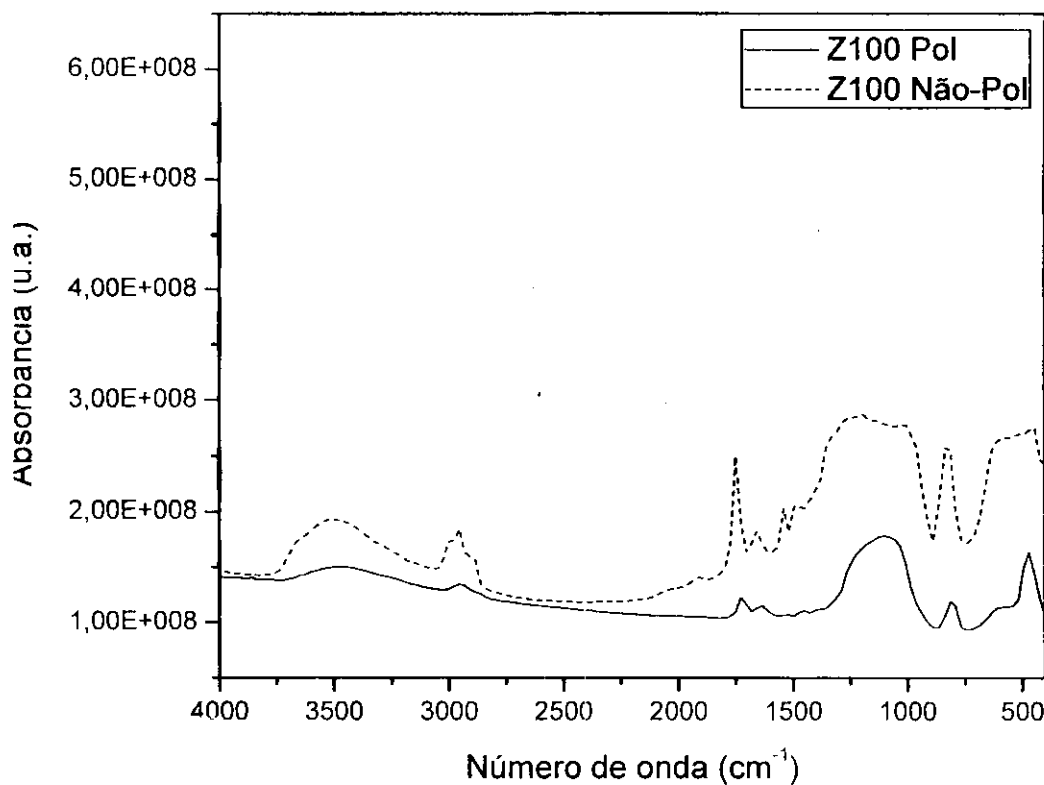


Figura 5.9. Espectrofotômetros (IV) da resina Z100 comercial pura fotopolimerizada (Z100 Pol.) e não-fotopolimerizada (Z100 Não-Pol.).

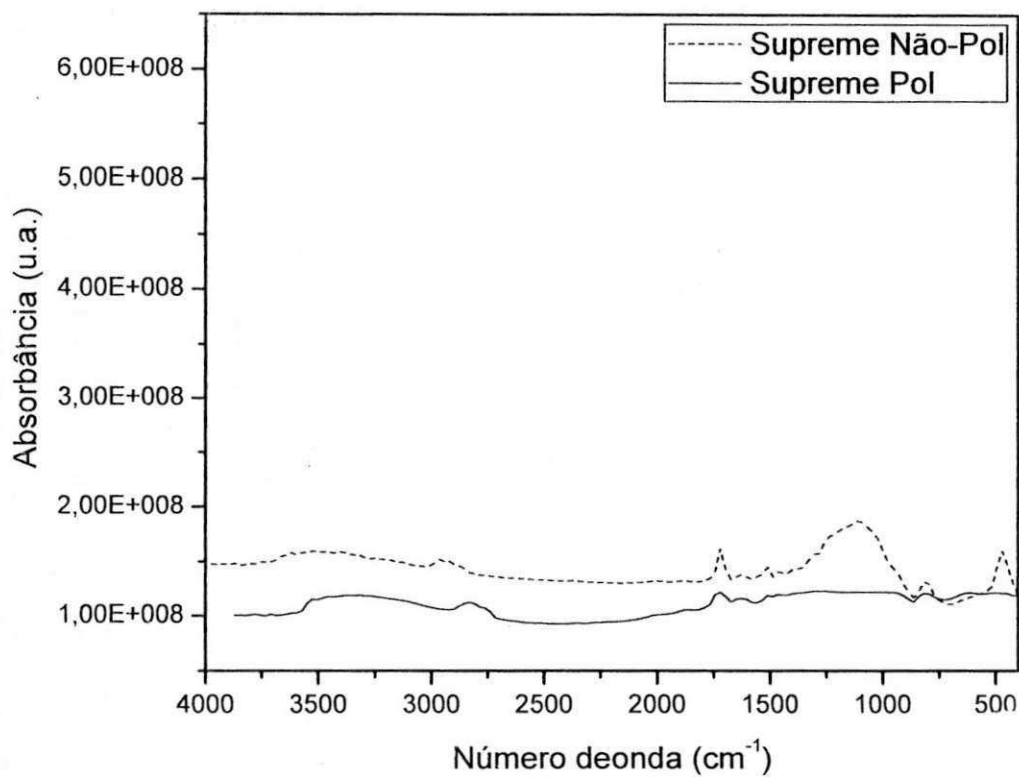


Figura 5.10. Espectrofotômetros (IV) da resina Filtek Supreme comercial pura fotopolimerizada (Supreme Pol.) e não-fotopolimerizada (Supreme Não-Pol.).

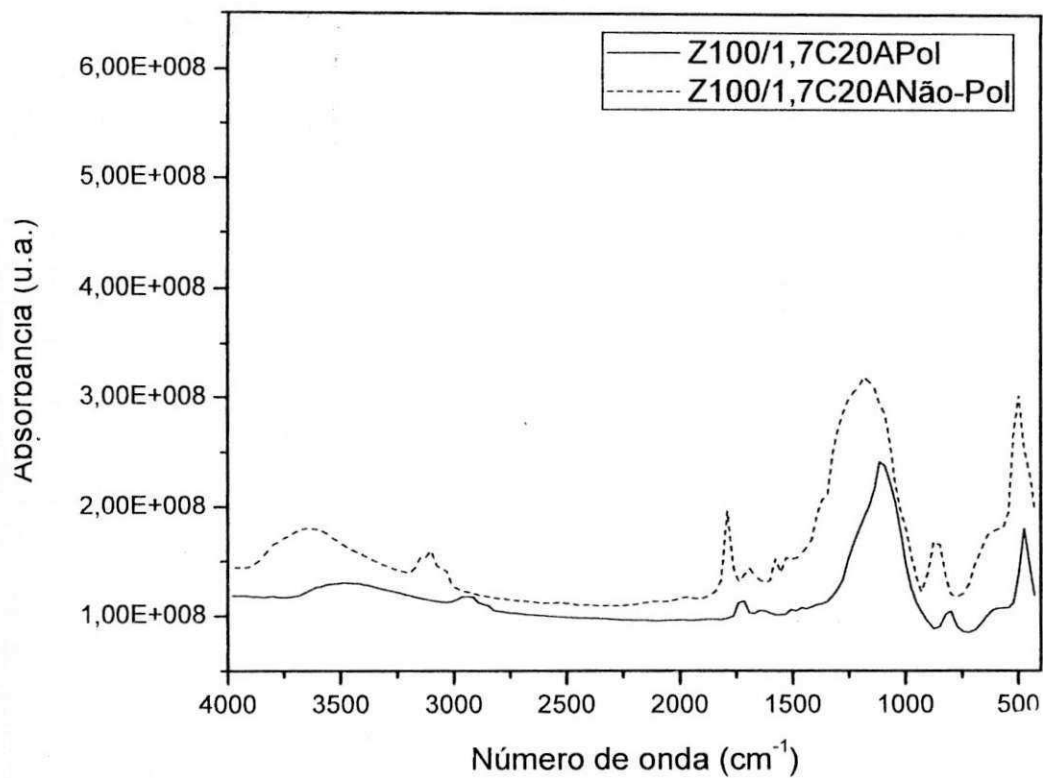


Figura 5.11. Espectrofotômetros (IV) dos nanocompósitos Z100/1,7C20A fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Pol.) e não-fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Não-Pol) sintetizados na pesquisa.

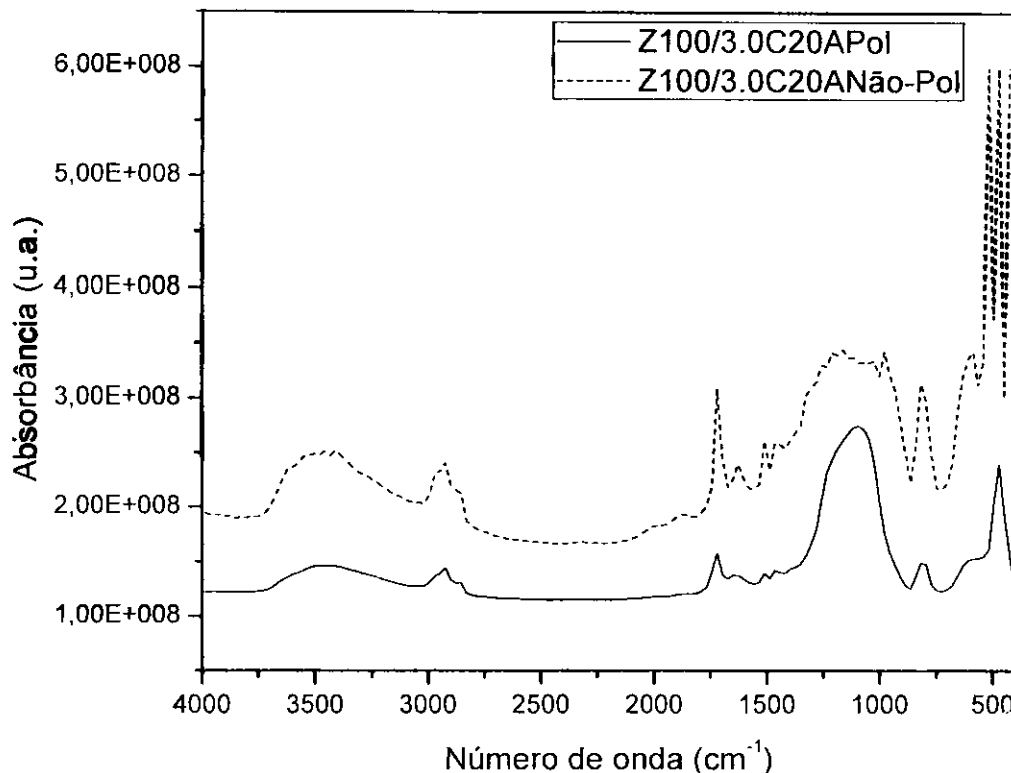


Figura 5.12. Espectrofotômetros (IV) dos nanocompósitos Z100/3,0 C20A fotopolimerizado (Z100/3,0 C20A Pol.) e não-fotopolimerizado (Z100/1,7C20A Não-Pol.) sintetizados na pesquisa.

5.2.6 Termogravimetria (TG)

Os dados de perda de massa das resinas odontológicas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos sintetizados nesse estudo (Z100/1,7C20A e Z100/3,0C20A), obtidos a partir das curvas de perda de massa destas amostras (Figura 5.13), estão reportados na Tabela 5.5. Duas etapas de decomposição foram observadas em todos os híbridos. As resinas comerciais Z100 e Filtek Supreme apresentaram temperaturas de início da decomposição (T_{ID}) e máximas de decomposição (T_{maxD1} e T_{maxD2}) semelhantes. Da mesma forma que as perdas de massa. A incorporação de 1,7 e 3,0% de argila organofílica C20A à resina odontológica Z100 teve pouca influência nas temperaturas T_{ID} , T_{maxD1} e T_{maxD2} . A diminuição da perda de massa, embora mínima, dos nanohíbridos preparados

especialmente os que têm maior teor de carga (3,0% em massa) pode ser atribuída à melhor dispersão da carga na matriz polimérica quando da adição desta carga resultando em uma maior interação entre as fases dificultando assim a perda de massa. Esses resultados estão coerentes com os da literatura (www.3mespe.com.br).

Tabela 5.5: Dados de perda de massa das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme) e dos nanocompósitos preparados (Z100/1.7C20A, Z100/3.0C20A).

Amostra	T _{ID} (°C)	T _{maxD1} (°C)	T _{maxD2} (°C)	Massa Residual (mg)	Massa Residual (%)
Z100	287	395	475	4,03	71
Supreme	300	410	460	3,90	72
Z100/1,7C20A	283	385	460	3,91	74
Z100/3,0C20A	280	385	470	3,57	77

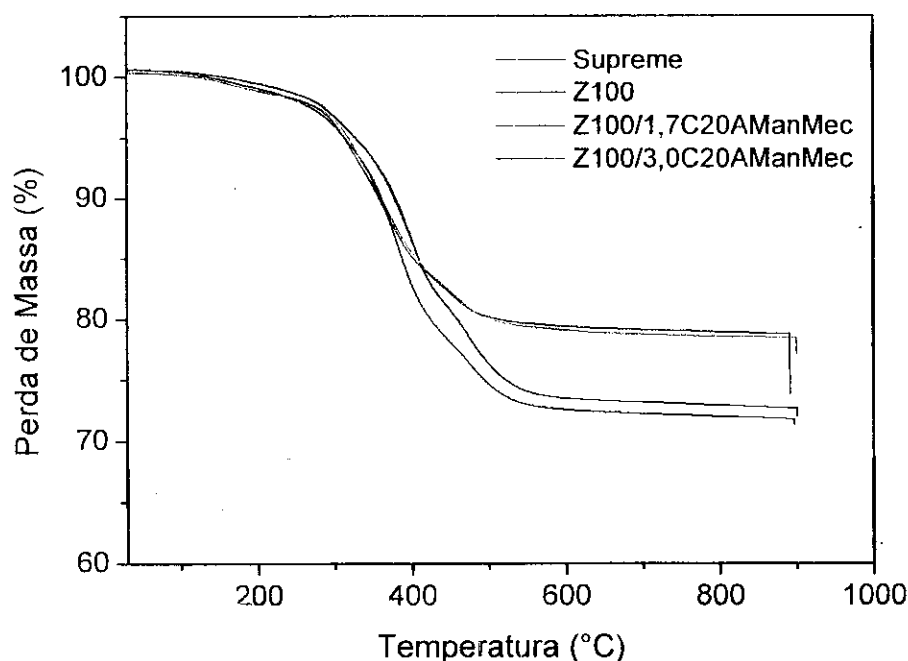


Figura 5.13. (a) Curvas de perdas de massa das resinas comerciais (Z100 e Supreme) e dos híbridos sintetizadas neste estudo (Z100/1,7C2AManMec e Z100/3,0C2AManMec).

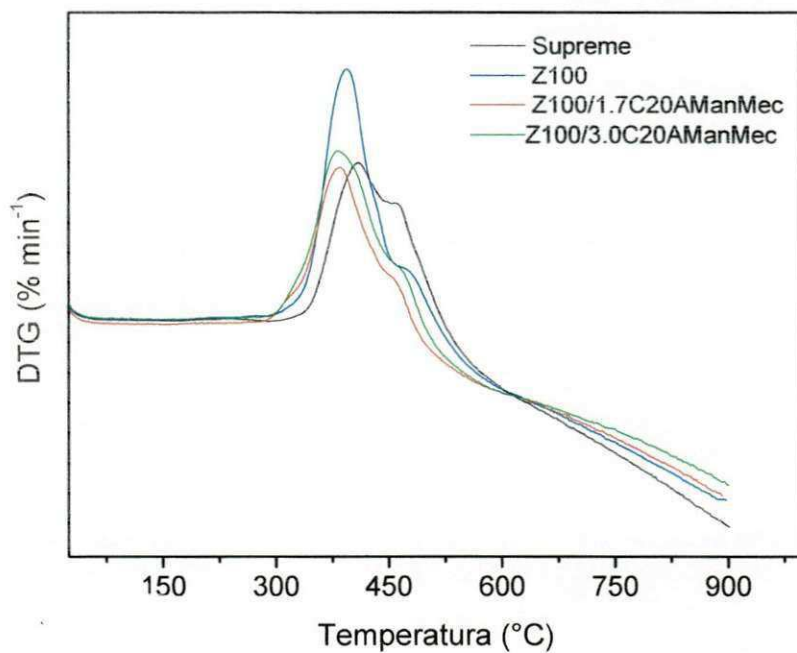


Figura 5.13.(b) Curvas da derivada de perda de massa (DTG) das resinas comerciais (Z100 e Supreme) e dos híbridos sintetizadas neste estudo (Z100/1,7C20AmanMec e Z100/3,0C20AmanMec).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste estudo pode-se concluir que:

- Os métodos de preparação dos nanocompósitos e o teor de carga afetaram as propriedades da resina odontológica comercial microhíbrida Z100. Nanocompósitos com morfologia intercalada desordenada foram obtidos quando frações mássicas de 1,7% e 3,0% de C20A foram incorporadas à resina Z100 pelo método manual/mecânico. O método puramente manual não foi eficiente na preparação dos nanohíbridos.
- A incorporação de baixos teores (1,7 e 3 %) de argila organofílica C20A à resina odontológica microhíbrida comercial (Z100) resultou na obtenção de um nanocompósito odontológico com características e propriedades semelhantes a da resina odontológica nanohíbrida comercial (Filtek Supreme).
- A incorporação de pequena quantidade (1,7 e 3,0% em massa) de argila organofílica C20A a resina odontológica comercial (microhíbrido Z100), através de um método de mistura manual e mecânico, modificou a morfologia do compósito, diminuindo a presença de aglomerados e melhorando a distribuição de tamanho de partículas.
- Micrografias de MEV mostraram que a incorporação de C20A em 5% formou aglomerados e durante preparação dessas amostras para o ensaio de flexão de três pontos, a fragilidade do material ficou evidenciada, pois durante o transporte para o laboratório, as mesmas se romperam sem sofrer nenhuma carga;
- Ensaio mecânicos de flexão de três pontos revelaram que a incorporação de C20A numa concentração de 3% em microhíbridos odontológicos foi capaz de melhorar a capacidade de suportar carga, a resistência flexural e módulo de elasticidades desses materiais, ou seja, melhorar suas propriedades mecânicas.
- Os resultados sugerem que a incorporação de C20A em microhíbridos odontológicos poderá levar a diminuição na contração de polimerização, devido ao tamanho reduzido das partículas e a ampla distribuição de tamanho das mesmas.

- Os resultados de microdureza sugerem que a presença dos vazios devido à homogeneização insuficiente da carga na matriz polimérica da resina odontológica foi responsável pela diminuição nos valores de microdurezas dos nanohíbridos preparados.
- A Termogravimetria confirmou as porcentagens de carga reportadas pelas fichas técnicas dos compósitos comerciais, bem como evidenciou as porcentagens de carga dos nanohíbridos preparados.
- Fica evidenciado que é possível preparar resinas odontológicas nanoparticuladas a partir de uma resina microhíbrida comercial (Z100) com propriedade mecânica de resistência à flexão semelhante à da resina nanoparticulada comercial (Filtek Supreme XT) empregando um método simples de preparação que é viável tanto clinicamente como economicamente.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar outros tipos e teores de argila organofílica;
- Avaliar outras resinas odontológicas microhíbridas comerciais para serem utilizadas como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila;
- Comparar as propriedades dos nanohíbridos sintetizados a partir de monômeros com àqueles sintetizados nessa pesquisa;
- Otimizar as condições de mistura durante a preparação de nanocompósitos polímero/argila;
- Realizar a análise de difração de raios X em baixos ângulos;
- Realizar análise por infravermelho tipo NIR (Raman);
- Realizar teste de rugosidade superficial;
- Realizar teste de abrasão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R Reports**, v.28,n.1/2,p.1-63, 2000.

American Society for Testing and Materials, **ASTM D790 – 03** :Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. United States, 2003.

American National Standard/ American Dental Association. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment: Obstacles to the development of a standard for posterior composite resins. **J Am Dent Assoc**, v. 118, n. 5, p. 649-651, 1989.

ANUSAVICE, K, J. P. **Materiais Dentários**. 10ª ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. 1998.

ANUSAVICE, K.J.P. **Materiais Dentários**. 11ª ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro .2005.

BALBINOT, E. A. **Avaliação de Propriedades Mecânicas de Resinas Compostas Nanoparticuladas**. Dissertação. Porto Alegre. 2006

BARATIERI, L.N. MONTEIRO, S.J., ANDRADA, M.A.C., VIEIRA, L.C., RITTER, A.V., CARDOSO, A.C. **Odontologia Restauradora-Fundamentos e Possibilidades**, 2004.

BAUSCH,J.R.; DELANGE,K.;DAVIDSON,C.L. Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins. **J Prost Dent**, v.48, n.1, p.59-67, 1982.

BENETTI, E. M.; CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA G.; CONSALVI, M.; FANTINEL, F. Assessing Organo –clay dispersion in polymer layered silicate nanocomposites: SAXS approach. **Polymer**, v. 46, p. 82-75, 2005.

BEUN, S., GLORIEUX, T., DEVAUX, J., VREVEN, J., LELOUP, G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composite. **Dental Materials**, v. 23, p. 51-59, 2007.

BUSHAN B.; GUPTA, B.R. Handbook of Tribology – Materials, coating and surface treatment. **Krieger Publishing Company Malabar, FLA**, 1997.

CALLISTER J.R. **Material Science Engineering, An Introduction**. 3ª ed, New York, John Wiley& Sons, 2002.

CAMARGO, O. A.; MARIZ, A. C.; JORGE, J. A., Métodos de análises química, mineralógica e física de solos. **Journal M.A.S.** p.44 – 47, 1996.

CHAIN, T. J; SANTOS, P.S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; KOH, S. & DIXON, J. B., **Applied Clay Science**, v.18, p.111-122, 1974.

CONCEIÇÃO E. N. et al. **Dentística: Saúde e Estética**, 2ª ed., Porto Alegre, Editora Artmed, 2002.

CRAIG, R.G.; POWERS, J.M. **Materiais Dentários Restauradores**. São Paulo, 2004.

CURTIS, A.R.; PALIN, W.M.; FLEMING, G.J.P. The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler particles and agglomerates using a micromanipulation technique. **Dental Materials**, v.10, p.10-16, 2008.

DEPAN, D; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P.S. Cell Proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, **Act Biomater**, v.10, p. 10-16, 2008.

DISCACCIATI, J.A.C.; OREFICE,R.L. Structural analysis on photopolymerized dental resins containing nanocomponents, *J. Master Sci*,v.42, p. 3883-3893, (2007).

FAN, L. P. et al. Visible light – cured composites and activating units. **JADA**, v. 110, p.100-103, 1985.

GENESTRA, M. et al. Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. Ver. **Cons. Reg. Odontol. Pernambuco**, v. 3, n. 2, p. 71-79, 2000.

HRACHOVÁ, J.; KOMADEL, P. FAJNOR, V.S. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite. **Materials Letters**, v.61, p. 3361-3365, 2007.

HEINTZE, S. D., CAVALLERI, A., ROUSSON V. Wear of ten dental restorative materials in five wear simulator-Results of a round robin test. **Dental Materials**, v.21, p.304-317, 2005.

LAGALY, G.; GONZALEZ, M.F.; WEISS, A. **American Mineralogist**, n.91 v.4, p. 685 - 701, 2006.

LEINFELDER, K. F.; SLUDER, T. B.; SANTOS, J. F. F.; WALL, J. T. Five-year clinical evaluation of anterior and posterior restorations of composite resin. **Oper Dent**; v.12, p.52-78, 1980.

LIM, B. S, FERRACANE JL, SAKAGUCHI RL, CONDON Jr. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two steps light – activation. **Dental Mater**, n.18, v.6, p.436-44, 2002.

MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.

MANHART, J.; KUNZELMANN, K. H.; CHEN, H.Y. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resin. **Dental Materials**, v.16, p.33-40, 2000.

MARRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A. ; ZUBURTIKUDIS, I. ; PANAYIOTOU, C. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315,p. 520-527, 2007.

MAYWORM, C.D.; BASTIAN,F.L. Reduction of polymerization shrinkage in dental composites reinforced by nanoclay. In CBECIMat, 2009.

MIYASHITA, E. FONSECA, A.S. **Odontologia Estética: o estado da arte**. São Paulo, 2004.

MITRA, S.B.; WU, D.; HOLMES, B.N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **J. Am Dent Assoc** v. 90, p.1374-1382, 2003.

NAM, P.H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A., **Polymer**, v. 42, p. 96-33, 2001.

NEVES, A.D.; DISCACCIATI, J.A. C.; OREFICE, R.L.; YOSHIDA, M.I. I of power density on the kinetics of photopolimerization and properties of dental composites. **J Bio Mat research part b –applied biomaterials**, v.72, n. 2, p.393-400, 2005.

OKAMOTO, M.; NAM, P. H.; MAITI, P.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. **Nano Lett**, v. 1, p. 295, 2001.

ORÉFICE, R.L.; DISCACCIATI, J.A.C.; NEVES, A.D. MANSUR, H.S.; JANSEN, W.C. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of mechanical properties of dental composites. **Polymer Testing**, v.22, p.77-81, 2006.

PEUTZFELDT, A. Resins Composites in Dentistry: the monomer systems. **Eur. J.Oral Sci**, v. 105, p. 97-116, 1997.

PHILLIPS, R. W. **Elements of dental materials for dental hygienists and dental assistants**.5ed. Philadelphia.1994

RAMOS FILHO, F.G.; MELO J.A.; RABELLO, M.S. SILVA, S.M.L. **Polym Degrad**, p. 89-383, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to process. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539-1641, 2003.

SABBAGH, J.; VREVEN, J.; LELOUP, G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. **Dental Materials**, v.18, p.6471, 2002.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Struture development and crystallization behavior of PP/ nanoparticulate composite. **Polymer**, v.42, p. 6723-6731, 2001.

SINVAL.A.R.J; SCHERRER, S.S.; FERRACANE, J.L; BONA, A.D. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. **Dental Materials**, v.24, p.1281-1288, 2008.

STRANSBURY, J.W.; DICKENS, S.H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, v.17, p.71-79, 2001.

SUEVOS, L.F.; DICKENS, S.H. Degree of cure and fracture properties of experimental acid-resin modified composites under wet and dry conditions. **Dental Materials**, v. 24, p.778-785, 2008.

TIAN, M et al. Fabrication and evaluation Bis-GMA/TEGDMA dental resin/composites containing nano fibrillar silicate. **Dental Materials** v.24, p.235-243, 2008.

TIAN, M et al. Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals. **Polymer** v.48, p. 2720-2728, 2007.

TIDJANI, A.; WILKIE C. A. Efeito de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compositos PET/bentonita. **Polymer Degradation and Stability**, v.74, p. 33-37, 2001.

UTRACKI, L.A. **Clay –containing Polymeric Nanocomposites**, Rapra **Technology Limited**, vol.1. United Kingdom, 2004.

WETZEL, B.; HAUPERT, F.; ZHANG, M. Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. **Composites Science and Technology**, v. 63, p.2055-67, 2003.

YAP, A. U.; TEOH, S. H.; CHEW, C. L. Effects of cyclic loading on occlusal contact area wear of composite restoratives. **Dental Materials**, v.18, p.149-158, 2002.

ZHANG, M.; SINGH, R.P. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL₂O₃ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 58, p.408-12, 2004.

3M Dental Filtek Supreme - Restaurador Universal para Dentes Anteriores e Posteriores. Perfil técnico do produto. Disponível em: catálogos, www.3mespe.com.br acessado em julho de 2008.

www.scprod.com: acessado em junho de 2009.