

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Lidiane Gomes da Silva

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PARTÍCULAS DE VIDRO BORO-ALUMÍNIO-SILICATO  
OBTIDAS POR PIRÓLISE DO AEROSOL GERADO POR ULTRASSOM PARA  
EMPREGO EM RESINAS ODONTOLÓGICAS FOTOCURÁVEIS.

Itajubá

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Lidiane Gomes da Silva

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PARTÍCULAS DE VIDRO BORO-ALUMÍNIO-SILICATO  
OBTIDAS POR PIRÓLISE DO AEROSOL GERADO POR ULTRASSOM PARA  
EMPREGO EM RESINAS ODONTOLÓGICAS FOTOCURÁVEIS.

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Materiais para Engenharia como requisito à  
obtenção do título de *Doutor em Materiais para  
Engenharia*

Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes.

Coorientador: Prof. Dr. Hugo Perazzini

Itajubá

2017

**Dedicatória:**

Dedico esse trabalho aos meus pais, irmãos, marido e filha por todo o apoio emocional. Aos meus orientadores por toda dedicação. E principalmente a Deus por guiar meus caminhos.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais por me disponibilizar toda base e apoio para meu desenvolvimento pessoal e acadêmico, por me orientarem em todas as minhas decisões.

Ao professor Prof. Dr. Rossano Gimenes, pela atenção, apoio, paciência e orientação durante todo o trabalho.

Aos meus colegas Aline E. Aguiar, Melina Espanhol, ao Prof. Dr. Flávio Soares, Raphael Felca, Guilherme (em memória) e tantos outros por me ajudarem solucionando dúvidas e dando apoio.

Ao Professor Daniel Thomazini, Geovane Rodrigues e aos técnicos de laboratório Marcos Cirilo, Tarciso J. da Silva, Aline Tirelli e Thaianne e. Silva pelas caracterizações.

Ao meu marido Matheus que esteve presente em todo o processo do desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu presente de Deus Letícia.

Ao centro Universitário de Itajubá (FEPI) por disponibilizarem os equipamentos de seu laboratório de caracterização de materiais.

A Universidade Federal de Itajubá, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

A CAPES concessão da bolsa de doutorado.

A Fapemig, CNPQ, FAPEPE, FINEP, pelo apoio financeiro.

## Resumo

DA SILVA, Lidiane Gomes. Síntese e avaliação de partículas de vidro boro-alumínio-silicato obtidas por pirólise do aerossol gerado por ultrassom para emprego em resinas odontológicas fotocuráveis. 2017. 106f. Tese (Doutorado)- Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

Neste trabalho foi desenvolvida uma carga inorgânica para a formação de resinas compostas dentárias, com um sistema próprio de produção. A resina composta dentária é formada por duas partes, uma orgânica e uma inorgânica. A parte orgânica pode ser formada pela mistura dos reagentes Bis-GMA (Bisfenol-A Glicidil Metacrilato) e UDMA (Uretano Dimetacrilato). A carga inorgânica pode ser de quartzo ou silicatos, vidros em geral, agregando a resina composta propriedades mecânicas desejáveis, em que morfologia destas partículas influencia nestas propriedades. Relatos da literatura mostram que geometrias esféricas facilitam o processo de acomodação dos materiais diminuindo problemas com a resistência mecânica. Com esta finalidade desenvolveu-se um sistema de produção de partículas através da nebulização ultrassônica de uma solução precursora (produzida via método sol-gel). Esta névoa passa por um turbo de quartzo com duas zonas de aquecimento, com a coleta final do material feita pelo borbulhamento da névoa em água destilada. Os padrões experimentais: vazão do ar de arraste (L/min) e temperatura das zonas de aquecimento; variaram a fim de se obter partículas de tamanhos diferentes. A solução para a nebulização foi obtida da solubilização de um gel de partículas do sistema  $Al_2O_3.0,5B_2O_3.SiO_2$  em água destilada na concentração de 0,5g/mL. As zonas de aquecimento foram de 900°C e 600°C, com vazões de ar de 1,5L/min e 3,0L/min. As partículas produzidas tiveram morfologia esférica, maciças e de caráter vítreo comprovado. Estas partículas foram silanizadas com MPTS 10% em massa, em seguida foi obtido a resina composta experimental. Corpos de prova foram foto-polimerizados e submetidos a ensaio mecânico de compressão. A resistência a compressão das resinas compostas do grupo USP foi comparada com a amostras da marca comercial Filtek Supreme-Z250 (3M). Os resultados mostraram que durante o processo de fabricação da resina composta empregando o método de mistura com o planetário houve uma certa rigidez ao componente, e por exigir uma certa fluidez, isto pode ter influenciado nos resultados de resistência a compressão da resina experimental USP.

**Palavras chave:** Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP), sol-gel, resina composta.

DA SILVA, Lidiane Gomes. Síntese e avaliação de partículas de vidro boro-alumínio-silicato obtidas por pirólise do aerossol gerado por ultrassom para emprego em resinas odontológicas fotocuráveis. 2017. 106f. Tese (Doutorado)- Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

In this work an inorganic load was developed for the formation of dental composite resins, with its own production system. The dental composite resin is formed by two parts, one organic and one inorganic. The organic part can be formed by mixing Bis-GMA (Bisphenol-A Glycidyl Methacrylate) and UDMA (Urethane Dimethacrylate) reagents. The inorganic filler may be quartz or silicates, glass in general, the composite resin adding desirable mechanical properties, in which the morphology of these particles influences these properties. Literature reports show that spherical geometries facilitate the process of accommodating materials, reducing problems with mechanical resistance. To this end, a system of particle production was developed by ultrasonic nebulization of a precursor solution (produced by the sol-gel method). This mist passes through a quartz turbo with two heating zones, with the final collection of the material made by bubbling the mist in distilled water. The experimental patterns: drag air flow (L / min) and temperature of the heating zones; Varied in order to obtain particles of different sizes. The solution for the nebulization was obtained from the solubilization of a gel of particles of the system  $Al_2O_3.0,5B_2O_3.SiO_2$  in distilled water in the concentration of 0,5g / mL. The heating zones were 900°C and 600°C, with air flows of 1.5L / min and 3.0L / min. The particles produced had a spherical morphology, massive and of proven vitreous character. These particles were silanized with MPTS 10% by mass, then the experimental composite resin was obtained. The specimens were photopolymerized and subjected to a mechanical compression test. The compressive strength of the composite resins of the USP group was compared to samples of the Filtek Supreme-Z250 (3M) trademark. The results showed that during the manufacturing process of the composite resin using the blending method with the planetary there was a certain rigidity to the component, and because it requires a certain fluidity, this may have influenced the results of the compressive strength of the experimental resin USP.

**Key words:** Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP), sol-gel, composite resin.

## Índice de Figuras

Figura 1- Reação de polimerização polimetacrilato de metila. Fonte SBQ 2014	16
Figura 2- Estrutura química do monômero Bis-GMA. Fonte: desenvolvido pelo autor.....	17
Figura 3- Cronologia do desenvolvimento das resinas compostas com relação às partículas de carga, sistemas de polimerização e tecnologia adesiva Fonte: Adaptado de Rodrigues e Pereira (2008). .....	20
Figura 4-Representação esquemática da reação de hidrólise de um alcóxido.Fonte: Próprio autor.....	23
Figura 5- Esquema de montagem do sistema Spray pirólise ultrassônica (USP). Adaptado de, acesso 23/10/2014) .....	24
Figura 6- Mecanismo de formação de partículas e reação de decomposição- Fonte: BOGOVIC, STOPIC e FRIEDRICH, 2011).....	25
Figura 7- Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química da superfície de sílica.Fonte: KJM, SW, 1993) .....	26
Figura 8- Reação de condensação entre o grupo Silanol e a hidroxila da sílica (A), Formação de uma dupla ligação adaptado de (Guimarães e Oliveira et al., 20013). .....	27
Figura 9- Esquema de funcionamento do processo de compressão (adaptado de: Apostila SENAI aula 6) .....	28
Figura 10- Deformação elástica ocorrida em um corpo que foi submetido a ensaio de compressão .....	29
Figura 11- Deformação plástica ocorrida em um corpo que foi submetido a ensaio de compressão .....	29
Figura 12- Sistema de refrigeração do reator de nebulização USP com uma proteção de uma película de polietileno. Legenda: entrada de água (A), saída de água (B), pastilhas piezoelétricas (C). Fonte: Próprio autor. ....	32
Figura 13-Foto do sistema de fabricação por USP.Fonte: Próprio autor. Legenda: Sistema de nebulização (A), Controlador da vazão de ar (B), Copo e nebulização (C), sistema de refrigeração (D), primeira zona de aquecimento (D), controlador da primeira zona de aquecimento (F), segunda zona de aquecimento (G), controlador da segunda zona de aquecimento (H), sistema de captação das partículas (I).....	34
Figura 14- Fluxograma explicativo das etapas do processo de fabricação dos pós via método sol-gel USP.Fonte: Próprio autor.....	35

Figura 15- Imagem de molde preparado em Aço inoxidável 304L, utilizado para o preparado dos corpos de prova de ensaios de compressão e ensaio de flexão. Fonte: Próprio autor.....	41
Figura 16- Ensaio mecânico de resistência à compressão: (A) corpo-de-prova; (B) base para posicionamento do corpo-de-prova; (C) Dispositivo utilizado para comprimir o corpo-de-prova. Fonte: Autor .....	42
Figura 17- Foto das concentrações de MPTS utilizadas da silanização teste nas concentrações de 2%(A), 5%(B) e 10%(C). Fonte (Próprio Autor) .....	43
Figura 18- Difratoograma de Raio X das amostras teste a concentração de 1,0 e 0,5 g/mL.....	48
Figura 19-Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra a concentração de 1,0g/mL.....	49
Figura 20- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra obtida a com solução precursora obtida pela dispersão de 0,5g de gel de estoque por mL de água.....	50
Figura 21- Esquema de análise do tipo de vazão do equipamento USP. fonte: próprio autor.	51
Figura 22- Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para o sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> pó USP-1(A), USP -2 (B), USP -3(C) e USP-4 (D).....	53
Figura 23-Micrografia eletrônica de varredura MEV, das partículas de vidro Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> obtidas empregando o método USP utilizando as seguintes condições experimentais: grupo USP-1 a 600°/900° C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min. ....	55
Figura 24- Micrografia eletrônica de varredura MEV, do grupo USP-1 a 600°/900° C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min. ....	56
Figura 25- Micrografia eletrônica de varredura MEV, do grupo USP-1 a 600°/900° C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min. ....	56
Figura 26- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.....	57
Figura 27- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.....	57
Figura 28- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.....	58
Figura 29- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.....	59
Figura 30- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.....	59
Figura 31- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.....	60

Figura 32- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.....	61
Figura 33- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.....	61
Figura 34- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.....	62
Figura 35- Difratomogramas de Raios X do pó de vidro para o sistema $Al_2O_3 \cdot 0,5B_2O_3 \cdot SiO_2$ do grupo USP. ....	64
Figura 36- Análise TG do gel de estoque precursor das partículas USP, atmosfera $N_2$ , taxa de aquecimento $10^\circ/min$ .....	65
Figura 37- Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-1 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a $1100^\circ C$ , taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético. ....	68
Figura 38- Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-2 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a $1100 C$ , taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético. ....	68
Figura 39- Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-3 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a $1100 C$ , taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético. ....	69
Figura 40- Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-4 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a $1100 C$ , taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético. ....	70
Figura 41- Espectro FT-IR de óxido de Boro puro ( $B_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ). Retirado de (AGUIAR et al., 2017). ....	71
Figura 42- Infravermelho por transformada de Fourier das partículas $Al_2O_3 \cdot 0,5B_2O_3 \cdot SiO_2$ do grupo USP. ....	72
Figura 43- Espectro Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}Al$ das partículas $Al_2O_3 \cdot 0,5B_2O_3 \cdot SiO_2$ do grupo USP: USP-1(A); USP-2(B); USP-3(C); USP4(D).....	73
Figura 44- Espectro Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}Si$ das partículas $Al_2O_3 \cdot 0,5B_2O_3 \cdot SiO_2$ do grupo USP. ....	75
Figura 45- Nomenclatura $Q^n$ usada na designação de tipos diferentes de grupos em silicagel: (A) $Q^4$ , (B) $Q^3$ e (C) $Q^2$ . adaptado de (ALEXANDER CARREÑO G EDUARDO SCHOTT V et al., 2011).....	78

Figura 46-A) Representação do alumínio hexacoordenado ( $Al^{VI}$ ); B) Reação de condensação de silanol com ácido bórico; C) Condensação de grupos silanol com acetato de alumínio; D) Representação da rede de borossilicato; E) representação da rede de vidro aluminossilicato com alumínio tetraacoordenado. adaptado de (BORGES TANGERINO, 2010). .....	78
Figura 47- Espectro FT-IR partículas USP-1 não silanizada e USP-1S silanizada.....	79
Figura 48- Espectro FT-IR partículas USP-2 não silanizada e USP-2S silanizada.....	80
Figura 49- Espectro FT-IR partículas USP-3 não silanizada e USP-3S silanizada.....	80
Figura 50- Espectro FT-IR partículas USP-4 não silanizada e USP-4S silanizada.....	81
Figura 51- Foto da partícula USP não silanizada (A) e silanizada (B). (Fonte: Próprio Autor) .....	81
Figura 52- Mecanismo de formação de radicais livres e da rede polimérica.(MENEGAZZO, 2007).....	82
Figura 53-Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-1.	84
Figura 54- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-2. ....	85
Figura 55- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-3. ....	85
Figura 56- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-4. ....	86
Figura 57-- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta da resina comercial Filtek Z250 (3M). .....	87

## Índice de Tabelas

Tabela 1- Massas dos pós e volumes dos reagentes utilizados na silanização das partículas USP.....	43
Tabela 2- Reagentes utilizado na formulação das resinas dentárias compostas experimentais. .....	45
Tabela 3- Concentrações da solução precursora e observação visual da produção de névoa pelo piezoelétrico.....	47
Tabela 4- Grupos de tratamentos para as partículas USP produzidas. ....	52
Tabela 5- Área Superficial BET ( $S_{BET}$ ) dos pós USP.....	55
Tabela 6- Análise das micrografias da amostra USP-1 utilizando o programa Image Pro 6.1.63	
Tabela 7: Análise dos gráficos da Termogravimétrica dos pós dos grupos Ultrasonic Spray Pyrolisi.....	66
Tabela 8- Composição e tratamento químico das resinas dentárias. ....	83
Tabela 9- Conversão de Polimerização das resinas compostas.....	88
Tabela 10- Resistência a compressão das resinas compostas em estudo. ....	88
Tabela 11- Teste Tukey de comparação aos pares. ....	89

## **Siglas**

(PMMA) - Polimetilmetacrilato

ATD - Análise Térmica Diferencial

ATES- organosilanosallitrietoxisilano

BET - Brunauer, Emmett, Teller

BisGMA - 2,2-Bis[4-(2-hidróxi-3-metacrilóiloxi propoxi)fenil] propano

CQ- Caforoquinona

DRX - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FT-IR - Espectroscopia de infra vermelho com transformada de Fourier

GPS--glicidoxipropiltrimetoxisilano

MEV - Microscopia eletrônica de Varredura

MMA- Metacrilato de metila

MPS - Metacriloxipropiltrimetoxisilano

MPTS- Metacriloxipropiltrimetoxisilano

OTMS- n-octiltriemetoxisilano

PMMA- Poli(metracrilato de metila)

RC- Resistência a Compressão

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

TEOS - Tetraetilortosilicato

Tg - Temperatura de Transição Vítre

TGA - Análise Termogravimétrica

UDMA- Uretano Dimetacrilato

UDMS- (3-[1,3(2)-dimetacrilóiloxi-propil-2(3)-oxicarbonilamido]propiltrietoxisilano)

USP- Spray Pirólise Ultrassônica.

## Sumário

1. Introdução.....	13
2. Revisão da Bibliografia.....	15
2.1 Resinas Odontológicas uma breve história.....	15
2.2 Desenvolvimento de Resinas Odontológicas.....	19
2.3 Resinas Compostas .....	19
2.4 Partículas Vítreas (Carga Inorgânica).....	21
2.5 Temperatura de Calcinação.....	22
2.6 Síntese Sol-Gel. ....	23
2.7 Spray Pirólise Ultrassônica.....	24
2.8 Silanização de cargas Inorgânicas. ....	26
2.9 Ensaio Mecânicos de Resinas Dentárias. ....	28
3. Objetivos.....	29
3.1 Objetivos Gerais. ....	29
3.2 Objetivos Específicos. ....	29
4. Justificativa e Relevância do Projeto .....	30
5. Materiais e Métodos.....	31
5.1 Delineamento Experimental. ....	31
5.1.1 Descrição do processo de síntese da carga inorgânica.....	31
5.2 Métodos de Caracterização .....	35
5.2.1 Determinação da área superficial por sorção de gases usando o método de BET. 35	
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
5.2.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) .....	37
5.2.4 Difratomia de Raio-X.....	38

5.2.5	Análise Térmica.....	38
5.2.6	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	39
5.2.7	Ensaio Mecânico.....	40
5.3	Confecção Resina Composta .....	42
5.3.1	Silanização das Cargas Inorgânicas.....	42
5.3.2	Formação da Resina Compostas.....	44
5.3.3	Foto- Polimerização das Resinas Compostas .....	46
6	Resultados e Discussões.....	46
6.1	Influência dos parâmetros de funcionamento do reator USP nas propriedades morfológicas das partículas de vidro .....	46
6.2	Caracterização das partículas USP. ....	52
6.2.1	Determinação da área superficial por absorção e adsorção de gases usando a teoria de BET	52
6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55
6.2.3	Difratograma de Raios X (DRX).....	63
6.2.4	Análise Térmica.....	64
6.2.5	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
6.2.6	Ressonância Magnética Nuclear de Al e Si.....	73
6.3	Caracterização das Resinas produzidas .....	79
6.3.1	Silanização das Partículas USP .....	79
6.3.2	Estudo do Grau de conversão de Polimerização. ....	82
6.4	Ensaio Mecânico.....	88
7	Conclusões .....	90
8	Referências .....	91

# 1. Introdução

As restaurações dentárias movimentam muitas pesquisas no mundo, sendo que em sua grande maioria busca-se o desenvolvimento de novos materiais que possam suprir as exigências do mercado e dos pacientes que elas a recebem. Para tanto, o desenvolvimento de resinas compostas tem se mostrado promissor desde sua primeira utilização. Em que tal material apresentava uma boa estética (cor branca aproximada a do dente), e uma qualidade de manuseio e condicionamento mais avançada que as de epóxi e amalgama que foram e ainda são largamente utilizadas.

Antes do desenvolvimento de resinas compostas, o tratamento era feito pela mistura de duas pastas (uma base e outra catalisadora). No entanto, tais restaurações geravam grande margem de erros, entre eles a mistura inadequada ocasionando falhas nas restaurações. Com o surgimento das resinas foto curáveis, o problema da mistura inadequada diminuiu. Atualmente estas resinas vem prontas em uma bisnaga, o dentista precisa apenas implantar na cavidade já previamente tratada.

O primeiro a utilizar resinas compostas foto curáveis foi Marck (1970), ele restaurou aproximadamente 2.700 superfícies dentárias, encontrando falhas em somente seis superfícies. Apesar da grande melhoria nas características estruturais, alguns fatores indesejáveis continuam presentes, como a contração de polimerização (aproximação das moléculas para permitir a formação de cadeias poliméricas, que ocasiona, entre outros problemas, a infiltração marginal) e a alteração volumétrica provocada pelas variações térmicas, podendo levar a desajuste na interface dente-restauração, com consequente infiltração marginal.

De acordo com MARQUEZ et. al (1990), o maior problema encontrado na resina composta era a contração de polimerização e a excessiva deterioração do material, Em que recomendou-se então que tal restauração fosse substituída a cada três anos. Outra técnica para a restauração de cavidades classe II (cavidades que envolvam as faces proximais dos pré-molares e molares) em dentes posteriores utilizando resina composta foi descrita por BERTOLOTTI (1991), em que o autor combinava a resina composta auto-polimerizável com a foto-polimerizável, com o intuito de reduzir a contração de polimerização obtendo uma melhor qualidade e adaptação marginal da restauração. O autor destaca ainda que tal

processo apresentou melhor a adaptação marginal desejada, menor sensibilidade pós-operatória, redução do tempo de trabalho em decorrência de maior facilidade de colocação da matriz e melhor obtenção dos contatos proximais.

Outro autor (SPERB, 1993) relata que a utilização de cimento de ionômero de vidro, como material forrador, diminui significativamente a micro- infiltração marginal em restaurações classe II, em resina composta em dentes decíduos (dentes temporários). As resinas compostas eram usadas somente para restauração de dentes anteriores, com o surgimento de resinas foto-polimerizáveis nano particuladas, as resinas passaram a ser usadas tanto em restaurações de dentes posteriores como anteriores (ANDRADE, OLIVEIRA, *et al.*, 2009).

Na tentativa de melhorar as propriedades das resinas compostas e proporcionar uma melhor aplicação clínica destas, existem inúmeros materiais no comércio com tipo, distribuição e tamanho de cargas diferentes. Com o objetivo de amenizar dificuldades inerentes ao material como a contração de polimerização, desgaste, durabilidade, entre outros. Um dos métodos de síntese de partículas nanométricas alternativa que vem sendo usada é a de spray pirólise ultrassônica (USP), a qual foi descrita no livro publicado em 1998 por Toivo T. Kodas intitulado “Aerossol Processing of Materials” com patente em 2007 (KODAS, 2007).

O desenvolvimento de resinas compostas tem sido observado, quase que em sua totalidade, por empresas. Apenas alguns autores trabalham na área acadêmica com tais pesquisas como Cristina Kurachi (TRIBIOLI e KURACHI, 2011), que emprega esmalte bovino como carga.

No Brasil desde 2003 (MITRA e HOLMES, 2003) as pesquisas na área de nanopartículas inorgânicas com aplicação em resinas compostas vem sendo desenvolvidas na ordem de 20 a 75 nanômetros (BISPO, 2010). A utilização de nanopartículas melhora propriedade mecânicas tais como: resistência à compressão, resistência à flexão e ao módulo de elasticidade, dureza superficial, acabamento e polimento (YAP e WEE, 2002; YAP, SHAH e CHEW, 2003; YAP, YAP, *et al.*, 2004), assim como a lisura superficial pelas características estruturais da carga inorgânica. As desvantagens para a produção de nanopartículas são: alto custo de produção e pouca produtividade, o que ocasiona em altos valores de revenda no mercado.

Neste trabalho desenvolveu-se partículas inorgânicas vítreas do sistema Boro-Alumínio-Silicato através da técnica de spray pirólise ultrassônica (USP), em que uma solução precursora (gel) é nebulizada e então seca em uma câmara de aquecimento com duas zonas de aquecimento. Após a fabricação do forno e produção do pó, o material foi caracterizado a fim de se comprovar o caráter vítreo das partículas e morfologia esférica.

## **2. Revisão da Bibliografia**

### **2.1 Resinas Odontológicas uma breve história**

Os históricos de materiais odontológicos datam de povos antigos, tais como fenícios (2.500 a.C.) e etruscos (800 a.C.) que utilizaram fragmentos e fios de ouro para confecção de dentaduras parciais. Existem registros do uso de implantes confeccionados pelos Maias utilizando conchas marinhas datando de cerca de 600 d.C. Outros relatos históricos ainda mostram que os Maias e Astecas também tinham por hábito decorar os dentes utilizando ouro martelado e pedras, e que os Incas dominavam a arte de manipular ouro para construir próteses dentárias (GIMENES, 2013).

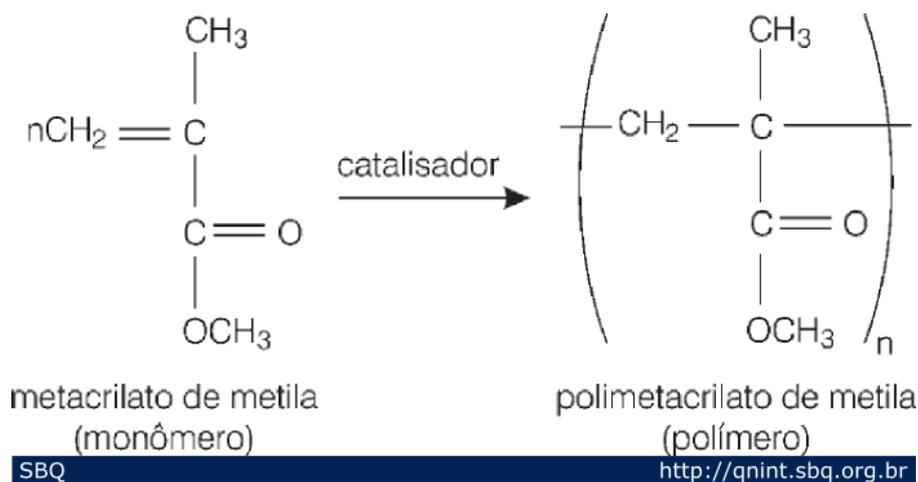
Pouco se evoluiu desde os Astecas, Maias e Incas até as próteses de Chamant, patenteadas em 1792, as quais utilizavam peças cerâmicas de porcelana para confeccionar dentes. Mas o grande salto da odontologia teve início no século XIX quando a amálgama dental foi introduzida, uma liga metálica (a base de mercúrio) que apresenta grande adesão à polpa e cumpre os principais requisitos de esforços mecânicos do processo de mastigação. Nessa época, em 1895, G. V. Black iniciava seus trabalhos que iriam dar início à odontologia restauradora e a avanços tecnológicos fantásticos que culminariam em centenas de produtos odontológicos.

No Brasil os primeiros registros de restaurações odontológicas datam da descoberta, a carta de Pero Vaz de Caminha relatava que nossos índios tinham além de boa aparência dentes saudáveis. Alguns registros de crânios encontrados em Lagoa Santa (MG), em regiões litorâneas de São Paulo e do Paraná e observações dos primeiros colonizadores indicam que os índios tinham dentes bem implantados e com pouquíssimas cáries, mas acentuada abrasão, causada pela mastigação de alimentos duros. A tribo Kuikuro, do norte do Mato Grosso, preenchia cavidades dentárias com resina de jatobá aquecida, que cauterizava a polpa e funcionava como uma obturação, depois de endurecida.

As restaurações de dentes realizadas atualmente usam basicamente dois tipos de materiais: os amálgamas e as resinas poliméricas. Amálgama é toda combinação do mercúrio metálico com metais e/ou com ligas metálicas. Os amálgamas possuem excelentes propriedades físicas e químicas (resistência ao atrito, pouca expansibilidade, reatividade lenta com ácidos); quanto à cor, eles deixam muito a desejar, por essa ser muito diferente da cor natural dos dentes.

Para as restaurações utilizando-se resinas poliméricas o primeiro monômero produzido industrialmente foi o poli(metacrilato de metila) (PMMA), por Otto Röhm, na Alemanha, que trabalhava com ácido acrílico e seus derivados desde 1901, e iniciou uma produção em pequena escala na Röhm & Haas Co. Nesta época, o metacrilato de metila era polimerizado entre duas placas de vidro, originando uma placa de PMMA transparente e muito resistente. O metacrilato de metila é polimerizado por meio de reação de adição das suas duplas ligações de carbono para a formação do poli (metacrilato de metila) Figura 1.

Figura 1- Reação de polimerização polimetacrilato de metila. Fonte SBQ 2014

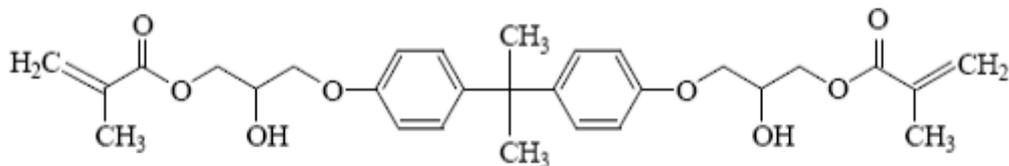


Uma das aplicações do PMMA em odontologia restauradora foi como base para produção de dentaduras e restaurações indiretas por volta de 1930. Anos depois, com o desenvolvimento do sistema peróxido de benzoíla-amina terciária, utilizado como iniciador do MMA em temperatura ambiente, essa mesma resina acrílica começou a ser utilizada como material de restauração direta em dentes anteriores, tendo uma imediata aceitação devido à facilidade de manipulação, à lisura superficial e às excelentes características de reprodução de cor. O material restaurador de maior utilização até então – o cimento de silicato (constituído por partículas de vidro de sílica envolvidas por uma matriz complexa de um gel orgânico) - começou a perder o seu valor pela introdução dos materiais restauradores a base de acrilatos (LARA, *et al.*, 1996;

RING, 1998). Um dos principais problemas que os cimentos de silicatos possuíam e que o faziam de certa forma indesejável era o problema com a solubilidade no meio bucal. Embora as resinas preparadas a base de PMMA superassem o cimento de silicato, o estudo de suas propriedades revelou um grande problema em relação à elevada contração de polimerização, alto coeficiente de expansão térmica linear e elevada descoloração.

O primeiro monômero de Bisfenol foi desenvolvido pelo Dr. Rafael Bowen 1956 (Figura 2), e a partir dessa descoberta surgiram às resinas compostas misturas de materiais orgânicos com inorgânicos (quartzo).

Figura 2- Estrutura química do monômero Bis-GMA. Fonte: desenvolvido pelo autor.



Até então as resinas epóxi eram altamente utilizadas com o intuito de unir as características desejáveis da resina acrílica e da resina epóxica. Observou-se que o Bis-GMA contém a “espinha dorsal” das resinas epóxicas, porém suas terminações foram substituídas por grupamentos metacrilatos. Assim, essa nova molécula híbrida apresentava alta massa molar, menor contração de polimerização e rápida reação de polimerização através da polimerização dos grupos metacrilatos (SANDNER, 1996), além de maior rigidez.

Após muitas tentativas pelas empresas de buscar melhorias nas características ópticas em 1964, foi disponibilizada a primeira resina composta com o nome de Advent (3M) no formato pó/líquido. Em seguida 1969 a Johnson & Johnson lançou uma versão pasta/pasta chamada Adaptic que se tornou bastante popular e até hoje é usada em alguns procedimentos. As pesquisas no desenvolvimento dessas resinas compostas somente intensificaram-se com melhoria de tecnologias, sendo que a principal crítica por parte dos profissionais (dentistas) eram as propriedades mecânicas, estéticas e de manipulação.

Para melhor compreender o desenvolvimento dos materiais utilizados em restaurações é necessário saber quais as etapas de tal procedimento, sendo assim temos quatro etapas:

retirada da cárie, limpeza da cavidade com uma solução ácida, aplicação de um adesivo e logo em seguida uma resina. A aplicação de um ácido no esmalte e as resinas compostas representam os maiores progressos na Dentística Restauradora, mais especificamente na ciência e a arte de se restaurar cosmeticamente os dentes anteriores (ANDRADE, *et al.*, 2009). Com o aparecimento dos cimentos ionoméricos e de resinas que apresentam uma forte união tanto com o esmalte como a dentina (adesivos para esmalte/dentina) as técnicas restauradoras foram aperfeiçoadas e as restaurações obtidas de uma forma ainda mais biológica e conservadora.

As resinas compostas, em associação com a técnica do condicionamento ácido do esmalte e cimentos ionoméricos, têm sido largamente aplicadas em praticamente todos os tipos e tamanhos de cavidades. As principais vantagens desse tipo de restauração são o tempo de aplicação (apenas uma seção) e custo baixo em comparação a outras esteticamente falando.

Outro tipo de resina que surgiu são as nano-particuladas, em que surge a promessa de uma nova resina em que se poderia adaptar a uma finalidade específica dependendo do tamanho e distribuição das partículas. O processo de engenharia molecular empregado em tal resina é capaz de gerar partículas de tamanhos significativamente menores que podem ser dissolvidas em altas concentrações e polimerizadas dentro do sistema resinoso, tornando as moléculas compatíveis quando ligadas a um polímero otimizando a adesão dos biomateriais aos tecidos duro do dente.

O maior problema ainda encontrado pelos pesquisadores da área e os dentistas é a contração de polimerização que ocorre quando os monômeros da resina, durante a polimerização, se aproximam estabelecendo ligações covalentes, fazendo com que haja uma redução no volume, fazendo surgir assim micro infiltrações e trincas (KAMISHIMA, IKEDA e SANO, 2005). Uma das tentativas de se diminuir a contração é a incorporação cada vez maior de partículas inorgânicas aumentando sua porcentagem em peso nas resinas compostas. Portanto, tem-se dado preferência às resinas de partículas menores, pois permitem uma melhor distribuição da carga, aumentando assim a porcentagem dessas na matriz orgânica (SILVA, *et al.*, 2008).

Atualmente as empresas do mercado buscam atender as exigências e necessidades mencionadas anteriormente, buscando desde melhorias nas propriedades físicas, químicas, estéticas e de manipulação pelos profissionais. Gerando assim um grande campo para os pesquisadores da área.

## 2.2 Desenvolvimento de Resinas Odontológicas

As empresas de materiais odontológicos atualmente têm investido em alta tecnologia no que diz respeito a novas resinas dentárias. As resinas compostas vêm sendo desenvolvidas desde a década de 50 por apresentarem melhor aspecto estético, houve uma necessidade de se aprimorar suas propriedades mecânicas.

O desenvolvimento das resinas compostas, como dito anteriormente, trabalhou com a variação de componentes e tamanhos de partículas das cargas. Temos as resinas de cargas macro, micro e nano particuladas e ainda as híbridas em que se têm a mistura de cargas macro e micro particuladas. Esta última é a mais utilizada por ser mais versátil, segundo as empresas, podendo ser utilizadas em associação para obterem-se melhores resultados.

Dentre as principais empresas que desenvolvem tais materiais temos a Dental Gutierre, Surya Dental, DMG, Dentsply, Nova DFL, 3M, Heraeus Kulzer, Angelus e Johnson & Johnson. A 3M lançou recentemente uma resina composta nanoparticulada (filtek Z350 XT). A mesma empresa (Filtek Supreme- 3MESP) também desenvolveu um sistema de partículas combinadas chamadas nanômetros e nanoclusters. Outros fabricantes como a Grandio, (Voco); a Premisse (Kerr); a SMILE (Jeneric Prontion); Aelite Estheric Enamel (Bisco) combinam partículas de vidro, sílica coloidal e uma pequena quantidade de nanopartículas ficando assim denominadas nano-híbridas<sup>1</sup>. Contendo partículas de vidro de tamanho médio menor que as microhíbridas, além de sílica.

## 2.3 Resinas Compostas

Resina composta é um material largamente utilizado em odontologia para restaurar os dentes. Podendo ser usado em obturações, implantes e preenchimentos dentários, devido à grande semelhança estética com o dente natural como: cor, textura, brilho, fluorescência e translucidez. São formadas por: Matriz Orgânica, Matriz Inorgânica, Ativadores e Iniciadores de polimerização, Inibidor de polimerização, pigmentos e radiopacificadores.

---

<sup>1</sup> Resina nano-híbrida, são resultado da mistura de micropartículas e nanopartículas.

A Matriz orgânica é formada por monômeros os mais utilizados são: Bis-GMA (Bisfenol-A Glicidil Metacrilato) e UDMA (Uretano Dimetacrilato). Sendo considerada o corpo de resina.

Matriz Inorgânica promove estabilidade dimensional a matriz resinosa, melhorando as propriedades tais como, menor absorção de água, aumenta a resistência a tração, compressão e abrasão. Podendo ser de: Sílica coloidal, Óxido de Bário, Óxido de Estrôncio ou Quartzo.

Agentes Ativadores e Iniciadores são agentes químicos que dão início ao processo de polimerização quando excitados. Podem ser sistemas fotopolimerizadores em que o ativador é a luz halógena.

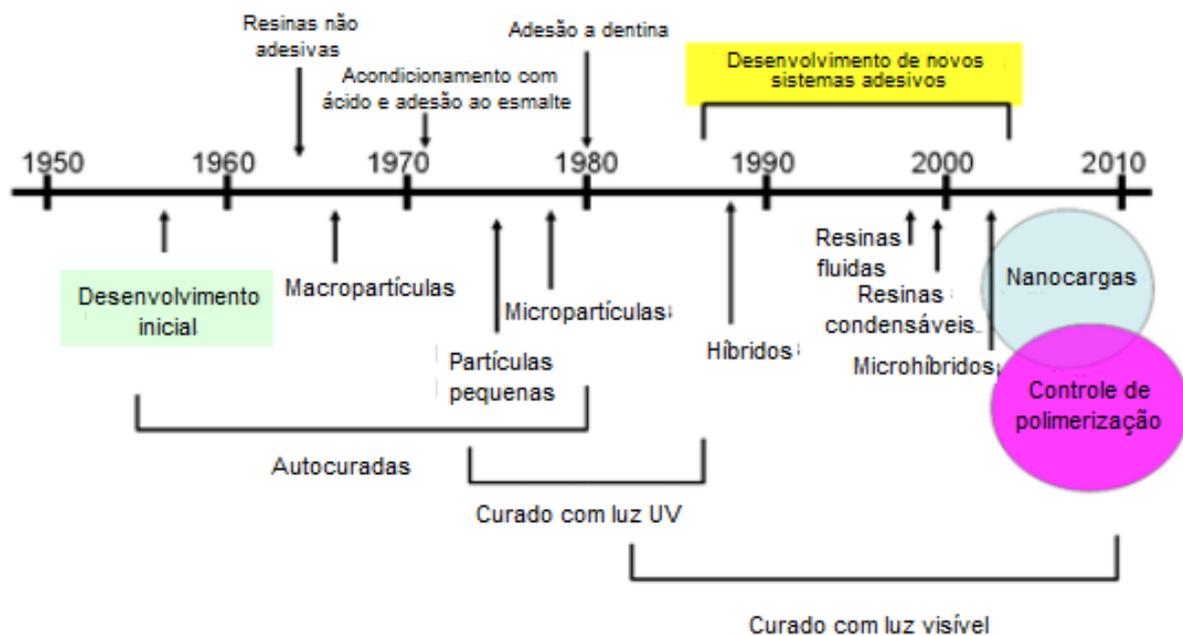
Inibidor de polimerização são químicos que são adicionados para retardar o processo de foto-polimerização, como por exemplo a hidroquinona.

Pigmentos e radiopacificadores são essenciais para a coloração dos dentes podendo os deixar mais parecidos com o natural possível.

As resinas compostas podem ser classificadas também pelo sistema de ativação. Podendo ser Quimicamente ativadas ou Foto-ativadas. Sendo ainda também classificadas pelo tamanho de partículas podendo ser macro ou micro partículas, híbridas, Micro- híbridas, Nanoparticuladas ou Nano- híbridas (vide apêndice A).

O cronograma da Figura 3 apresenta a cronologia do desenvolvimento das resinas odontológicas compostas.

Figura 3- Cronologia do desenvolvimento das resinas compostas com relação às partículas de carga, sistemas de polimerização e tecnologia adesiva. Fonte: Adaptado de Rodrigues e Pereira (2008).



As desvantagens das resinas compostas são: Baixa resistência ao Desgaste, Lisura Superficial, Contração de Polimerização, Infiltração Marginal, Expansão Higroscópica, Estabilidade de Cor e Radiopacidade.

## 2.4 Partículas Vítreas (Carga Inorgânica)

As resinas compostas começaram a ser utilizadas em restaurações dentárias por apresentarem melhor aspecto estético e menor desgaste em relação aos silicatos e resinas acrílicas. Como dito anteriormente Bowen (1962) iniciou os estudos com resinas compostas, sendo que estas apresentavam melhor propriedades mecânicas com uma boa estética e elevado brilho, baixa contração de polimerização e pequenas variações térmicas no meio bucal (BACCHI, 2012). Variações nas propriedades de resinas compostas estão sendo estudadas afim de agregar melhorias as essas resinas, como associações de elementos inorgânicos (óxido de Silício, óxido de Boro, óxido de Alumínio) e tamanhos diferentes (macrométricas, micrométricas, híbridos, micro híbrido e nano métricas) (YU, LIM e LEE, 2010).

As classificações quanto ao formato das cargas são: esféricas, irregulares ou fibrosas. Cada uma destas classificações atribui ao produto final (resina) propriedades diferentes. Para o caso de partículas no formato esférica e irregulares elas se encontram dispersas de forma aleatória, enquanto as fibrosas geralmente se encontram de maneira unidimensional de forma rearranjada na resina composta tendo assim, um maior aproveitamento do efeito de fortalecimento (DEBNATH, *et al.*, 2003).

Além do formato outro fator importante é o tamanho das partículas na resina composta. Segundo Karabela (2011), para melhorar as propriedades óticas e mecânicas a mistura de partículas de tamanhos diferentes (nano e micro métricas) influencia em tal propriedade de forma positiva. Outro fator que influencia nas propriedades da resina composta é a porcentagem em massa de cada partícula. Segundo Mota et al. (2011), as propriedades mecânicas de resinas compostas com carga híbrida são influenciadas quanto a sua porcentagem em massa. A junção de partículas de tamanhos diferentes tem sido desenvolvida por apresentar um produto final de melhor qualidade, devido ao empacotamento das partículas, aumentando o máximo conteúdo de carga na resina e conseqüentemente produzindo efeitos positivos nas propriedades mecânicas (AGUIAR, *et al.*, 2012).

## 2.5 Temperatura de Calcinação

Outro fator de grande importância para as resinas é a temperatura de calcinação a que o material inorgânico é submetido. Para a fabricação das cargas vítreas é necessário que se faça um aquecimento do material em altas temperaturas (calcinação). Dados da literatura afirmam que para a fabricação de materiais vítreos é necessária uma grande quantidade de calor para que haja fusão dos materiais envolvidos (FILIP, PRZEMYSŁAW, *et al.*, 2014). O ponto de fusão da sílica, por exemplo, um dos principais componentes de materiais vítreos é de 1600°C. Sendo assim tal método requer muita energia térmica para ser realizado. Outro fator que influencia muito na formação de cargas vítreas é o tempo de calcinação e temperatura. Influenciando nas propriedades estruturais como: porosidade, hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, cristalinidade e características de dispersão (IBRAHIM e SELIM, 2012; REN, QIU e CHEN, 2013; FILIP, *et al.*, 2014). A temperatura de calcinação deve ser menor que a temperatura de fusão do material calcinado (FILIP, *et al.*, 2014).

Em busca de novas rotas de síntese de cargas vítreas em que fossem demandadas uma menor quantidade de energia (green route) alguns autores vem utilizando o método sol-gel para tal finalidade (GRADER, *et al.*, 2001; ALFAYA e KUBOTA, 2002; MACIEL, LEITE, *et al.*, 2005; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012; ZULKIFLI, *et al.*, 2013). Tal processo é chamado de rota verde de síntese por ter menor quantidade de energia em seu processo. Além disso, outras propriedades podem ser controladas nos produtos finais (cargas vítreas) com o controle de reagentes, tempo de reação, pH e quantidade de água (GRADER, SHTER, *et al.*, 2001; MACIEL, LEITE, *et al.*, 2005; ZULKIFLI, *et al.*, 2013)

Outros métodos de fabricação, ainda em estudo, de partículas vítreas são spray pirolise, dry pirolise e aerossol pirolise (KULWICKI, LYNCH e LUKASIEWICZ, 1994; KODAS, *et al.*, 2005; HAMPDEN-SMITH, *et al.*, 2006; KODAS, 2007; DIDENKO e NI, 2010; KIM, *et al.*, 2011; CHANG, *et al.*, 2012; CHANG e JANG, 2014). Em que as partículas resultantes possuem tamanhos em dimensões de nanômetros e formatos esféricos (GURAV, KODAS e XIONG, 2007; BANG, *et al.*, 2012). Para esses novos métodos de calcinação a influência da temperatura se dá de forma semelhante as calcinações convencionais. Sendo que para o método que está sendo utilizado nesta tese, o processo de calcinação se dá de forma mais rápida, ocasionando uma secagem inicialmente superficial e em seguida mais profunda do material. Este ponto será melhor discutido nos capítulos seguintes.

## 2.6 Síntese Sol-Gel.

A síntese sol-gel consiste na formação pela dispersão de partículas. Ocorrendo a hidrólise do precursor permitindo a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel).

O início da transição sol-gel se dá com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. Formando inicialmente um hidróxido metálico a partir de um alcóxido, via ataque nucleofílico da molécula de água ao átomo metálico e eliminação de um álcool, como ilustra a Figura 4. Na segunda etapa do processo sol-gel ocorre a quelatação das espécies M-OH, levando à formação de ligações –M-O-M- e a formação do sol, um sistema coloidal

O sol é um tipo de sistema em que as partículas de dimensões nanométricas (1nm- 1µm) estão dispersas no líquido (HIATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

Figura 4-Representação esquemática da reação de hidrólise de um alcóxido.Fonte: Próprio autor.



O processo sol-gel também conhecido por facilitar a fabricação de partículas nanométricas, além de se enquadrar na parte de síntese de materiais a temperatura ambiente chamada química doce “Chimie Douce”. Dentre os compostos de constituição simples que tal processo é capaz de sintetizar estão os alcóxidos sendo os mais conhecidos silício, alumínio, zircônio e titânio. Particularmente os alcóxidos de silício são os mais utilizados, por sua complexa policondensação hidrolítica, que leva a uma série de reações que ocorrem simultaneamente (AIROLDI e FARIAS, 2004).

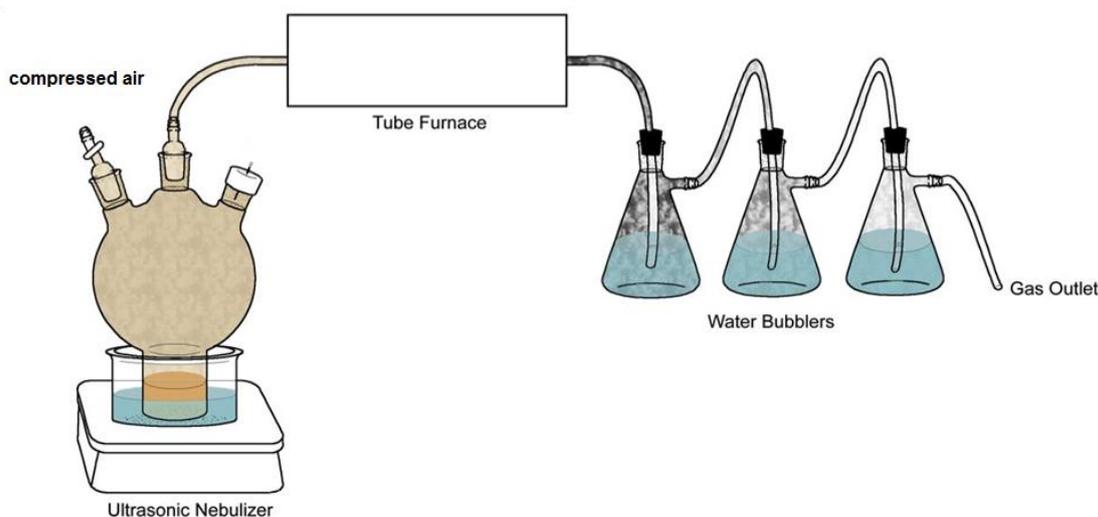
A Schott Glass foi a primeira empresa a utilizar o processo sol-gel em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, na mesma época a Kistler provou que a estrutura do gel formado não é destruído quando a secagem é feita em situações supercríticas podendo assim mostrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior de géis e preparar corpos com porosidade superior a 95% o que foi de grande interesse para isolamento térmico e acústico (AGUIAR, *et al.*, 2012). Thomas (1986) descreveu o processo sol-gel na *Dominion*

*Astrophysical Observatory (DAO) no Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)*, para cobertura de grandes janelas de sílica, usadas em pesquisas de fusão.

## 2.7 Spray Pirólise Ultrassônica.

O sistema ultrassônico de pulverização é comumente utilizado para a nebulização de água em umidificadores de ambiente, em sistemas agrícolas e umidificação em geral. Tal processo utiliza a vibração e uma pastilha cerâmica de 1,7MHz em média, que proporciona a formação de gotículas de H<sub>2</sub>O (nebulização). Ultimamente tal sistema vem sendo empregado na fabricação de partículas de vidro (CHO e KANG, 2009; HONG, *et al.*, 2008), em que uma solução com o precursor é nebulizada pelo sistema piezelétrico e então passa por uma câmara de alta taxa de aquecimento em que as partículas são secas e então recolhidas no final do tubo em kitassatos com água destilada como mostra a Figura 5.

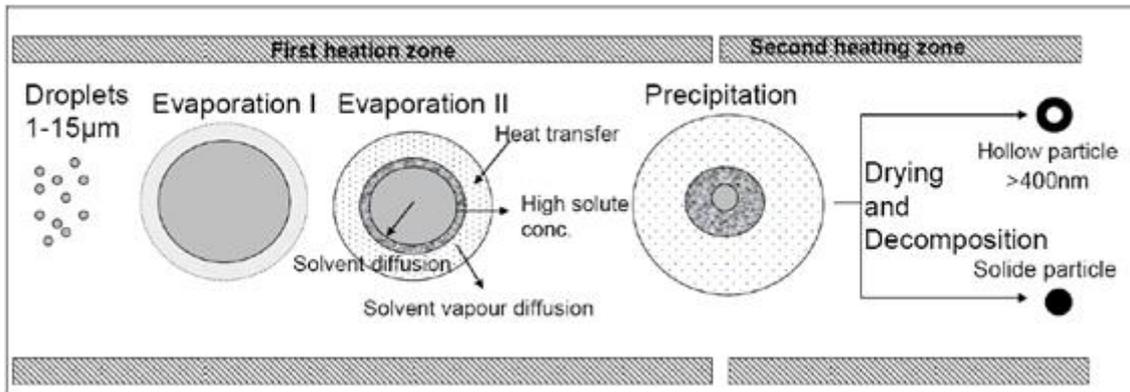
Figura 5- Esquema de montagem do sistema Spray pirólise ultrassônica (USP). Adaptado de<sup>2</sup>, acesso 23/10/2014)



O processo de pirólise spray ultrassônica gera partículas de formato esférico e nanométrico (CHO e KANG, 2009) (PINGALI, ROCKSTRAW e DENG, 2005) como ilustra a Figura 6.

<sup>2</sup> <http://aqes.cee.illinois.edu/research%20areas/Carbon%20catalyst/Carbon%20Catalysts.htm>

Figura 6- Mecanismo de formação de partículas e reação de decomposição- Fonte: BOGOVIC, STOPIC e FRIEDRICH, 2011)



Durante o processo de secagem da solução vaporizada, a mesma passa por duas zonas de aquecimento de temperaturas diferentes. Segundo BOGOVIC, STOPIC e FRIEDRICH (2011), na primeira zona ocorrem duas evaporações: a primeira seca a gota superficialmente, na segunda evaporação ocorre difusão do solvente no núcleo da partícula para a superfície e em seguida a difusão do vapor do solvente do núcleo para a superfície. No centro da gota está a alta concentração de soluto. Na segunda zona de aquecimento ocorre a precipitação em que a partícula propriamente dita podendo ter dois tipos de partículas: ocas ou maciças.

Segundo BISPO(2010) em seu artigo “Resina Nanoparticulada: Há superioridade em seu emprego?” alguns autores relatam que partículas de morfologia esférica e nanométrica favorecem a acomodação e manipulação durante a aplicação clínica, além de fornecer um polimento e brilho similares com as microparticuladas. Afirma também que Mitra & Holmes, 2003 afirmam que as propriedades físicas dessas resinas permanecem as mesmas das microhíbridas: contração de polimerização, sorção de água e solubilidade em meio aquoso, radiopacidade e combinação de cor. Sendo que a lisura superficial foi melhorada pelas próprias características estruturais das nanopartículas inorgânicas. Conclui que novos materiais dentários não têm saído de laboratórios acadêmicos, mas sim de laboratórios das próprias empresas. Segundo Bispo (2010) nenhum material atingiu todos os requisitos, até o momento, para serem inseridos no mercado a fim de oferecer concorrência a produtos estrangeiros.

As pesquisas envolvendo a fabricação de nanopartículas e micropartículas para cargas inorgânicas em resinas dentárias envolvem, principalmente, a fabricação por micro- emulsões. São poucos os relatos do uso de spray pirólise ultrassônica no meio acadêmico. A maioria dos pesquisadores que fazem uso dessa técnica trabalham com o depósito de nanopartículas em

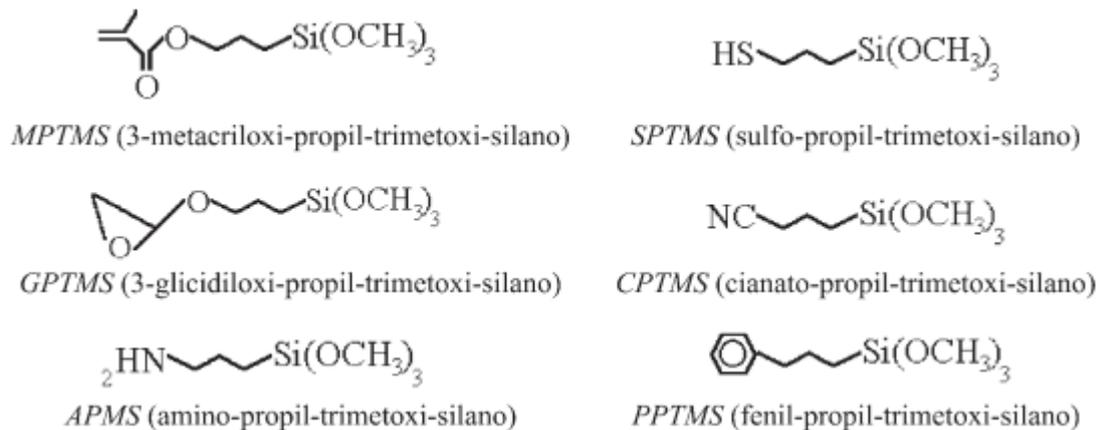
filmes finos, principalmente para a fabricação de sensores (FUJITA, FURUKAWA e KAITO, 1985; POWELL, *et al.*, 1992). Tem-se uma vasta área de pesquisa sendo desenvolvida principalmente pelas empresas como a 3M com a Filtek Supreme, 3M-ESPE (St. Paul, MN, USA), Grandio Voco (Cuxhaven, Germany), Grandio Flow Voco (Cuxhaven, Germany) e Point-4 Kerr (Orange, CA, USA). Em que os métodos de fabricação não são revelados.

## 2.8 Silanização de cargas Inorgânicas.

Devido à baixa afinidade química entre moléculas orgânicas e inorgânicas, os agentes silanos realizam a compatibilização química entre as duas moléculas por meio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica. A

Figura 7 apresenta alguns exemplos de alcoxi-silanos usados na modificação de superfícies de sílicas.

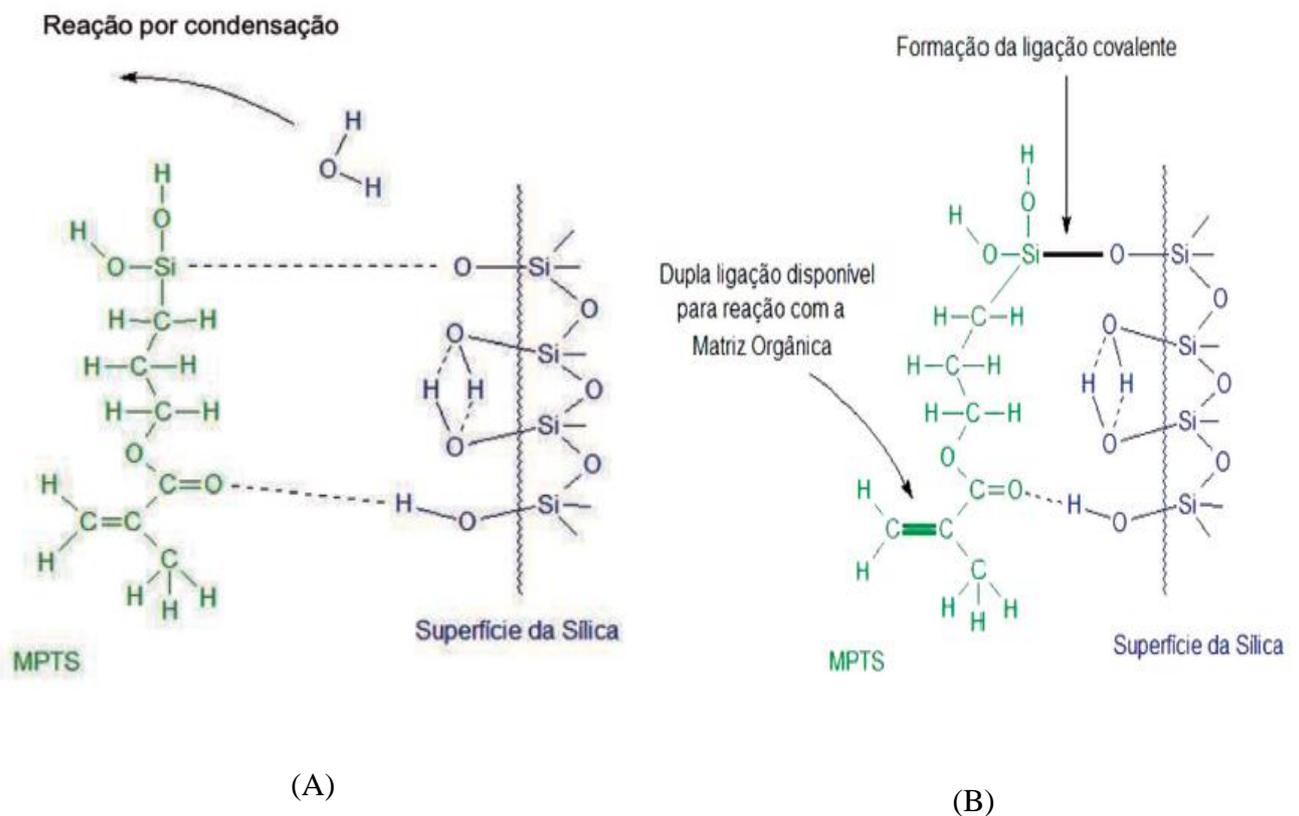
Figura 7: Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química da superfície de sílica. Fonte: KJM, SW, 1993)



Durante a reação de silanização o grupo silanol do silano interage com a hidroxila da sílica em uma reação de condensação, uma ligação covalente então é formada entre a molécula de silano e a superfície da sílica, Si-O-Si Figura 8 (A). As moléculas de silano recobrem então

as partículas das cargas inorgânicas, tornando a interface complexa (KJM, SW, 1993). Para finalizar o processo de união o grupo metacrilato (C=C) forma uma ligação covalente com a matriz orgânica Figura 8 (B) (SY, WS e JR, 2004; NIHEI, TERANAKA e KURATA et al.,2008).

Figura 8: Reação de condensação entre o grupo Silanol e a hidroxila da sílica (A), Formação de uma dupla ligação adaptado de (Guimarães e Oliveira et al., 20013).



Dentre os tipos de silano disponíveis no mercado: MPTS (*γ*-metacrilioxipropiltrimetoxissilano), o OTMS (*n*-octiltrimetoxissilano), o UDMS (3-[(1,3(2)-dimetacrililoiloxipropil -2(3)-oxicarbonilamido]propiltriethoxissilano), o GPS (*γ*-glicidoxipropil trimetoxissilano) e o ATEs (*organossilanos allitriethoxissilano*); Para as partículas de cargas inorgânicas em resinas dentárias o MPTS é o mais frequentemente utilizado. O MPTS evita a agregação das partículas de carga, promovendo a união entre as partículas de carga orgânica e inorgânica, por meio de copolimerização, mediante ligações covalentes e pontes de hidrogênio (WILSON, ZHANG e ANTONUCCI, 2005; MATINLINNA, LASSILA e VALLITTU, 2007).

Fator importante durante a silanização é a quantidade do agente silano utilizado para cada massa de partículas inorgânica que se deseja silanizar. A grande maioria dos pesquisadores

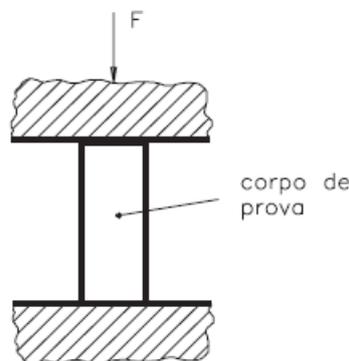
na área utilizam a proporção de 10% m/m para o agente silano (DEBNATH et al., 2003; KARABELA, 2011; HUYANG et al., 2016).

## 2.9 Ensaios Mecânicos de Resinas Dentárias.

As resinas dentárias antes de serem utilizadas em pacientes passam por vários testes de resistência mecânica como compressão axial e diametral, flexão, cisalhamento, tração e micro-tração, micro-cisalhamento, nanoindentação, tenacidade de fratura, fractografia, entre outros. Todos tentam simular o ambiente de mastigação (GARCIA F C P, D'ALPINO P H P, TERADA R S S, 2002).

O ensaio de compressão gera um esforço axial, que provoca uma deformação no corpo de prova ou até o rompimento. Esta força axial é exercida uniformemente em toda sua seção transversal como mostra a Figura 9.

Figura 9- Esquema de funcionamento do processo de compressão (adaptado de: Apostila SENAI aula 6)



O teste de compressão é realizado para verificar se a resina a ser utilizada será suficientemente resistente a este tipo de carga axial, como no processo de mastigação humana (DALCIN, 2007). Quando um corpo é submetido a este tipo de força axial, sofre dois tipos de deformação, elástica e plástica. A deformação elástica pode ser mensurada através do grau de elasticidade, neste tipo de deformação o corpo consegue voltar ao seu estado normal (Figura 10), já na deformação plástica, o corpo não volta e gera uma ruptura do corpo. A deformação plástica é a mais comum entre as rupturas causadas durante o processo de mastigação, isto ocorre porque é gerada uma fadiga nos dentes, principalmente por pacientes que possuem uma

disfunção nomeada de ATM, Disfunção da Articulação Temporomandibular ilustrado na Figura 10.

Figura 10- Deformação elástica ocorrida em um corpo que foi submetido a ensaio de compressão  
Fonte: Dalcin (2007)

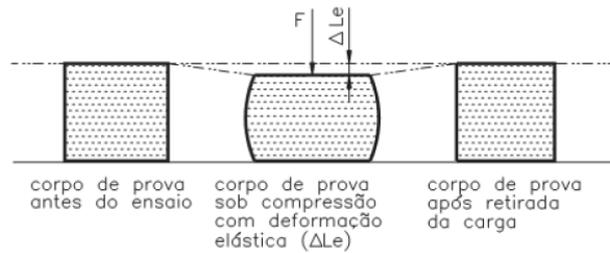
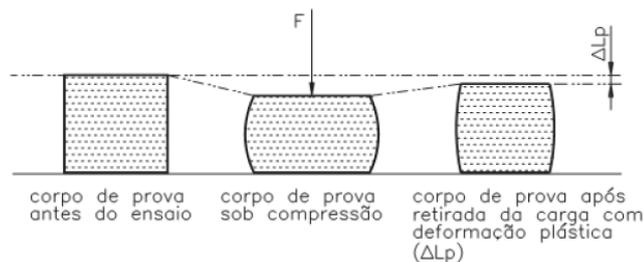


Figura 11- Deformação plástica ocorrida em um corpo que foi submetido a ensaio de compressão  
Fonte: Dalcin (2007)



### 3. Objetivos.

#### 3.1 Objetivos Gerais.

O trabalho teve como objetivo geral a síntese de partículas do sistema  $A_{12}O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$  pelo método Ultrassônico Spray Pirolise (USP) para emprego em resina odontológica experimental. Gerando partículas esféricas de baixa porosidade, micrométricas, com boa reatividade superficial frente aos agentes de silanização.

#### 3.2 Objetivos Específicos.

- Estudar a influência das variáveis pH, relação etanol-água empregada na pré-hidrolise do TEOS e temperatura no tempo de formação do gel precursor do vidro.

- Avaliar influência do armazenamento do gel precursor na formação de partículas vítrea por pirólise de spray.
- Otimizar as condições de obtenção do sol a partir do gel estoque.
- Otimizar parâmetros do reator por pirólise de spray, tais como padrões de fluxo de ar, temperaturas das zonas de aquecimento, fluxo de gás de arraste, em função de mudanças estruturais produzidas nas partículas de vidro sintetizado.
- Caracterização morfológica dos pós obtidos.
- Otimizar as condições do processo de Silanização dos pós obtidos.
- Obtenção das resinas utilizando uma carga orgânica experimental e comerciais.
- Ensaio Mecânicos dos corpos de prova comparando os resultados com resinas comerciais de mesma granulometria.

#### **4. Justificativa e Relevância do Projeto**

Cada vez mais materiais dentários tradicionais vêm sendo substituídos por resinas compostas, devido principalmente a fatores estéticos. A preparação de resinas odontológicas com melhores propriedades físicas que estejam firmemente aderidas ao dente e que não sofram facilmente ataques químicos é algo de grande importância nos estudos atualmente.

A área dos materiais odontológicos representa uma grande demanda tecnológica a medida que os materiais dentários propiciam melhoria da qualidade de vida da população. A pesquisa em materiais odontológicos no Brasil está restrita ao estudo e caracterização de materiais dentários desenvolvidos por empresas estrangeiras. Desta maneira, o desenvolvimento de uma resina fotocurável, que apresenta grande emprego na área da restauração e cimentação é bastante relevante, principalmente pela metodologia proposta que emprega os preceitos de síntese da química verde, em que empregará baixas temperaturas de síntese. Além disso será utilizado um processo em que o material será sintetizado, calcinado e micronizado numa única etapa, através do emprego da pirólise de spray, que é inédita para síntese deste tipo de material. As cargas inorgânicas produzidas, deverão apresentar características amorfas, baixa porosidade e boa reatividade superficial frente aos agentes de silanização.

## 5. Materiais e Métodos.

### 5.1 Delineamento Experimental.

#### 5.1.1 Descrição do processo de síntese da carga inorgânica

Trabalhou-se com a síntese de cargas inorgânicas (vidros) de estrutura amorfa para posterior fabricação de resinas compostas fotocuráveis do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Para tanto utilizou-se da técnica de Spray Pirólise Ultrassônica (USP) com duas zonas de aquecimento e vazão de fluxo de ar variável.

A síntese das partículas de vidro do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  foi realizada empregando o método sol-gel usando os precursores Nitrato de alumínio (Vetec, 196,69g/mol), Ácido Bórico (Vetec, 61,83g/mol) e tetraetilortosilicato TEOS (Hergrand, 208,33g/mol). Inicialmente os precursores Nitrato de alumínio e ácido bórico foram dissolvidos em água destilada a temperatura constante de 50°C em banho de óleo por 2 horas. Em seguida o TEOS foi dispersado em álcool etílico (Synth, 46,07g/mol), na proporção molar de 1:2 a temperatura ambiente por 20 minutos, após o término da dissolução a solução foi adicionada a solução aquosa de nitrato de alumínio e ácido bórico por 8 horas a temperatura ambiente obtendo-se o precursor para a USP. O pH da solução foi ajustado em 1,5 com auxílio de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Impex). A quantidade de água empregada na dissolução do nitrato de alumínio e ácido bórico foi otimizada para favorecer a pré-hidrólise do TEOS, favorecendo a obtenção do gel.

A solução precursora foi mantida em repouso por aproximadamente 48 horas, até a formação de um gel estável, sem a presença de precipitados, denominado gel de estoque. Para o processo de atomização e formação do aerossol, o gel de estoque foi disperso em água destilada até obtenção de uma solução (sol) homogênea sob agitação e aquecimento a 45°C durante 10 minutos. Empregando 0,50g de gel: 1,00mL de água permitiu a obtenção de um sol estável, e formação de aerossol adequada, que após pirolise forneceu uma relação de 0,22g de partículas de vidro: 1,00g de gel.

Logo após a dispersão do gel em água destilada a solução é colocada no reator para a nebulização ultrassônica. No reator duas pastilhas piezelétricas vibrando a uma frequência de

1,70MHz, alimentadas por um circuito ressonante de 60W de potência produz um aerossol com gotículas homogêneas. Detalhes do reator USP são ilustrados na Figura 12(C).

Figura 12- Sistema de refrigeração do reator de nebulização USP com uma proteção de uma película de polietileno. Legenda: entrada de água (A), saída de água (B), pastilhas piezoelétricas (C). Fonte: Próprio autor.



O equipamento de nebulização e pirólise ultrassônica desenvolvido pela equipe de pesquisa do projeto. A ideia principal teve início com a necessidade de fabricar partículas de morfologia controlada e de dimensão nanométrica. Toivo T. Kodas et al. (1993) desenvolveram um método de fabricação de partículas patenteado utilizando o método USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis) (KODAS, 2007; GURAV, KODAS e XIONG, 2007). Esse método utiliza a nebulização da solução precursora (solução do processo sol-gel). No presente projeto iremos utilizar o conceito de nebulização fazendo o escoamento por duas zonas com aquecimento controlado (

Figura 13), utilizando para a captação desse pó final garrafas com água destilada.

O reator USP foi confeccionado em vidro boro-silicato e o suporte das pastilhas piezoelétricas foi construída em Nylon, conforme ilustrado na figura 7. Este reator foi desenhado pelo autor deste trabalho, e confeccionado no centro de usinagem da UNIFEI.

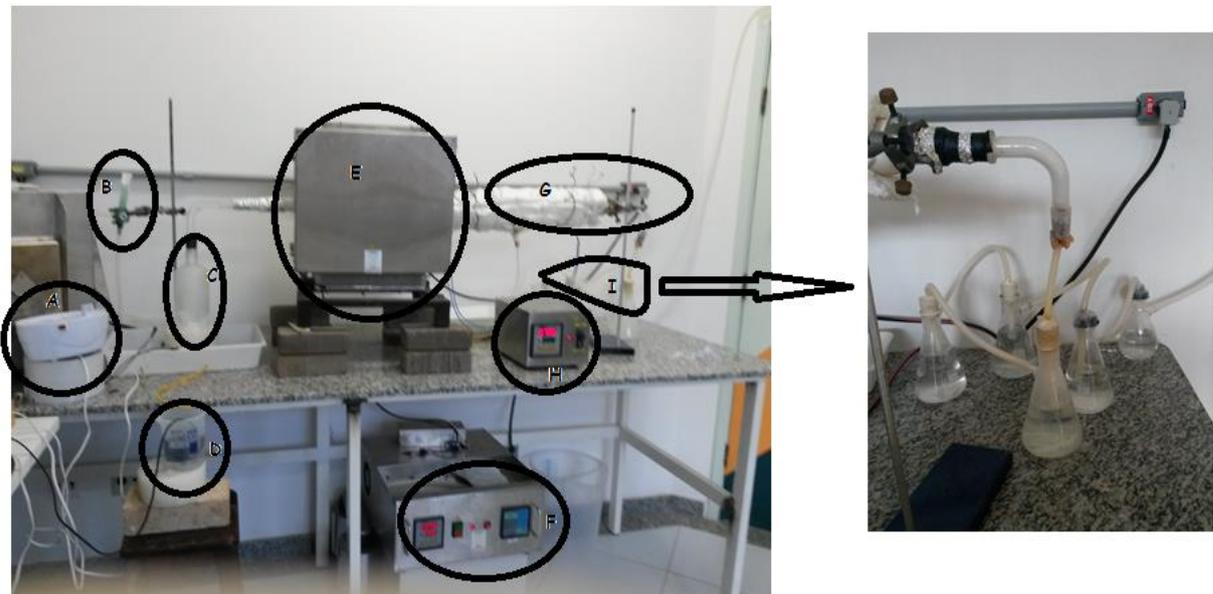
Devido a ação corrosiva provocada pela solução precursora (sol), já que a mesma é ácida (pH = 1,5), houve ataque químico da solução precursora ao piezoelétrico conduzindo a falha do componente após algumas horas de funcionamento do sistema. Dado a baixa produtividade do sistema experimental, faz-se necessário a operação do sistema de nebulização durante períodos de tempo prolongado (8 a 12h). Desta forma, foi necessário elaborar um sistema de proteção do piezoelétrico, o qual evitasse o contato direto com a solução precursora, mas que permitisse a condução do ultrassom necessário para vibrar o meio e produzir assim gotículas do sol selecionou-se os seguintes materiais para proteção: látex, silicone e polietileno a fim de permitir a dissipação do calor, evitar o ataque ácido, bem como possuir capacidade de transmitir as vibrações mecânicas a alta frequência.

Após a realização de diversos ensaios, o emprego de uma película de polietileno foi a que apresentou melhores resultados. No entanto, devido a proteção da superfície, ocorreu superaquecimento dos mesmos, a dissipação do calor do equipamento na solução precursora foi ineficiente dado a aplicação do polietileno. Desta forma houve a necessidade de desenvolver um sistema de refrigeração equipamento, o qual permitisse a transmissão da vibração piezoelétrica, e não contaminasse a solução precursora.

O sistema de refrigeração desenvolvido consiste em empregar uma lâmina de água de 30 mm de espessura entre o piezoelétrico e o filme protetor, conforme ilustrado na figura 7. O bombeamento da água é necessário para ocorrer a dissipação do calor, o qual foi realizado com auxílio de uma bomba de diafragma (potência de 2 W).

O método USP permite controle de morfologia e tamanho de partícula pelo ajuste dos parâmetros do reator: temperatura da solução precursora, fluxo do gás de arraste, frequência e potência dos elementos piezoelétricos procurando manter a estabilidade e homogeneidade do tamanho de gotículas produzidas. A necessidade de se elaborar um processo de fabricação de partículas esféricas surgiu com a ideia principal do projeto, já que se acredita que com o aumento da esfericidade possa ocorrer melhor acomodação das partículas vítreas no compósito dentário, favorecendo a homogeneização de grandes frações volumétricas destas cargas na matriz polimérica. Esta hipótese se comprovada poderá melhorar algumas propriedades mecânicas e estéticas de uma resina dentária composta.

Figura 13-Foto do sistema de fabricação por USP. Fonte: Próprio autor. Legenda: Sistema de nebulização (A), Controlador da vazão de ar (B), Copo e nebulização (C), sistema de refrigeração (D), primeira zona de aquecimento (E), controlador da primeira zona de aquecimento (F), segunda zona de aquecimento (G), controlador da segunda zona de aquecimento (H), sistema de captação das partículas (I).

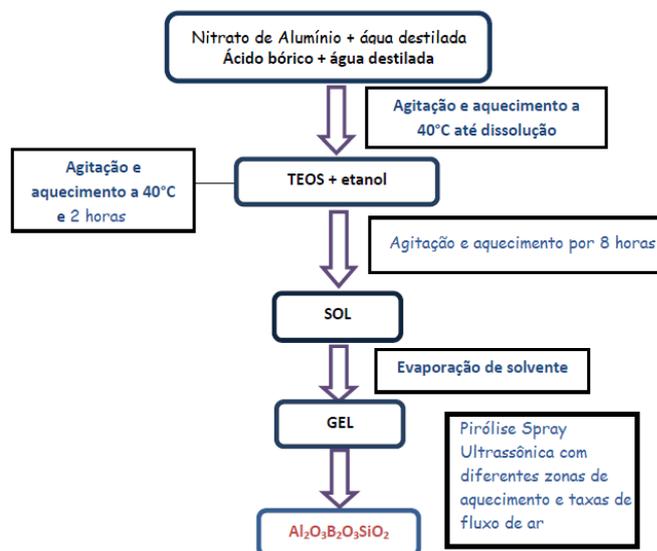


O gás de arraste (ar) transporta as gotículas de sol para a primeira zona de aquecimento, na qual o solvente é evaporado, na segunda zona de aquecimento produção das partículas de vidro. A primeira zona de aquecimento é realizada por um forno tubular de marca FORTLAB modelo FT 1200/H 1z, com núcleo de quartzo de 1500 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro. A segunda zona de aquecimento utiliza um forno de fabricação própria. Utilizando fio de kanthal 0,5mm de diâmetro na forma de espiral enrolada em um tubo de alumina e ainda envolto por uma manta de fibra cerâmica para evitar perda de calor, figura 8 apresenta detalhes do equipamento. Ao final das zonas de aquecimento, é acoplado um sistema de coleta do pó, no qual o gás de arraste contendo as partículas de pó de vidro é borbulhada em água destilada. O sistema de aquecimento e coleta das partículas Figura 8 (I).

Após um período de 48 horas de decantação a água dos kitassatos são centrifugadas por 10min a uma rotação de 3000rpm. O sobrenadante recolhido e centrifugado novamente até que a solução fique transparente. A secagem dos pós foi realizada em uma estufa com circulação natural de ar a uma temperatura de 100°C. O pó foi recolhido, pesado e armazenado. Todo o processo de fabricação foi elaborado pelos pesquisadores do projeto.

Na Figura 14 é ilustrado o fluxograma explicativo das etapas do processo de fabricação das partículas.

Figura 14- Fluxograma explicativo das etapas do processo de fabricação dos pós via método sol-gel USP. Fonte: Próprio autor.



## 5.2 Métodos de Caracterização

### 5.2.1 Determinação da área superficial por sorção de gases usando o método de BET.

O Método de B.E.T. ou ainda Teoria de Adsorção Multimolecular é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material. O método de BET foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET). O método de BET é considerado uma extensão à teoria de Langmuir, desenvolvida por Irving Langmuir (1916).

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio ( $N_2$ ) permite a determinação da área específica, volume de poros, área superficial e distribuição de tamanho de poros. Esta técnica permite a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e a análise de poros extremamente pequenos.

O fenômeno de adsorção resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido (adsorvente). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume ( $V$ ) adsorvido a temperatura constante ( $T$ ), depende somente da pressão de equilíbrio ( $p$ ). Experimentalmente a isoterma é determinada, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão, até atingir a saturação. Fazendo-se o caminho inverso obtém-se a isoterma de dessorção. Dependendo da porosidade e superfície do sólido essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese, cuja forma é determinada pela geometria dos poros. A superfície específica ( $S_{BET}$ ) é definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás adsorvido, multiplicada pelo número de moléculas contidas no volume molar ( $V_m$ ), numa dada isoterma.

Neste trabalho, as curvas de sorção de gás dos pós sintetizados foram obtidas pelo pó produzido por USP. Para degaseificação e secagem das amostras, as mesmas foram secas 200 °C por 30 minutos no vácuo. Em seguida, as isotermas foram obtidas a 77 K em um equipamento da Quantachrome, modelo Nova1000e, no laboratório de Centro de Investigação e Inovação de Materiais Funcionais Avançados, UNIFEI Itajubá- MG. A área superficial foi obtida empregando a equação de BET, empregando os dados de adsorção de nitrogênio para o intervalo de pressões relativas entre 0,05 a 0,3. As isotermas também foram comparadas com os padrões definidos pela IUPAC a fim de se obter informações adicionais sobre a textura das partículas.

### **5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra, bem como o tamanho das partículas do pó sintetizado.

Neste sentido, preparou-se as amostras para MEV desaglomerando o pó de vidro em acetona empregando um sonicador da marca Sonics, modelo Vibra Cell (USA, 750W). A

suspensão foi aplicada sobre placas de mica, e a acetona foi evaporada em estufa. Para facilitar a visualização das mesmas por MEV, as amostras foram metalizadas com ouro por *sputtering*. As análises foram realizadas em microscópio da marca Shimadzu, modelo SS500, localizado no laboratório de Centro de Investigação e Inovação de Materiais Funcionais Avançados, UNIFEI Itajubá- MG. Foram obtidas imagens geradas por elétrons secundários, sob as seguintes condições: tensão no filamento: 15kV, tamanho do spot: 4mm, geometria eucêntrica, e distancia de trabalho: 16 a 17 mm. O MEV foi empregado para verificar a morfologia das partículas assim como o tamanho das partículas sintetizadas.

### 5.2.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para auxiliar a identificação de um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional.

Utilizou-se a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, com a finalidade de se verificar as bandas específicas de ligações Metal-oxigênio presentes nas partículas de vidro sintetizadas, bem como, avaliar a presença de solventes, ou materiais carbonáceos resultantes da queima parcial dos precursores orgânicos durante a síntese USP. A espectroscopia FT-IR foi também empregada para verificar se houve acoplamento entre o agente silanizante empregado (MPTS) e a partícula de vidro, analisando a presença de vibrações das ligações C-H e C=C do metacrilato, bem como bandas referentes a ligação entre grupos carbonílicos do metacrilato e hidroxila da superfície das partículas de vidro. O método em discussão também foi utilizado para analisar o grau de conversão de polimerização: após a polimerização das resinas estudou-se a conversão de polimerização das mesmas observando a intensidade dos picos das ligações C=C e C=O. Para as amostras em pó (vidros), foram analisados em um Espectrofotômetro de Infravermelho de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, no Centro de Investigação e Inovação de Materiais Funcionais Avançados da Universidade Federal de Itajubá, expondo diretamente uma fina

camada da amostra sobre um dispositivo de refletância atenuada, o qual permite obter espectros diretamente da amostra, sem a necessidade de diluições e preparo das amostras para as análises. Para a análise do grau de conversão de polimerização utilizou-se uma fina camada de resina foto-polimerizada, estas foram analisadas na Central Analítica da Universidade Federal de Itajubá em um Espectrofotômetro de Infravermelho de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, no intervalo de número de ondas entre 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com número de varreduras fixado em 64.

#### **5.2.4 Difratometria de Raio-X.**

No difratômetro de Raios-X, um feixe de radiação incide sobre a amostra. Quando o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ) tem valores que satisfaçam a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ ), tem-se o registro de um pico no difratograma de raios-X (DRX). A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra e das condições experimentais empregadas na análise. A resolução pode ser melhorada aumentando o tempo de coleta por ponto e/ou diminuindo o passo. Porém este processo acarreta em considerável aumento do tempo de análise.

Neste trabalho, realizou-se difração de raios-X dos pós de vidro sintetizados, afim de verificar indícios da formação de material vítreo, ou seja, ausência de picos cristalinos no difratograma de raios-X (CHOI, LEE.H.-H. e H.-W, 2008.). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), Unifei- MG em um equipamento Panalytical, modelo X'Pert PRO. Empregou-se as seguintes condições experimentais: radiação Cu  $K\alpha$ ,  $20^\circ < \theta < 80^\circ$ , tempo de contagem por ponto de 0,1s, tensão do filamento 42kV, passo de 0,02°. A análise qualitativa dos difratogramas foi realizada por comparação aos padrões do JCPDS (*International Center for Diffraction Data*).

#### **5.2.5 Análise Térmica**

Ao analisar termicamente um material se obtém dados sobre o comportamento térmico da amostra a respeito de suas propriedades físicas e químicas sob uma programação controlada e atmosfera específica (SANTANA, PACHECO, *et al.*, 2011). As propriedades físicas dos materiais monitoradas durante uma análise térmica incluem temperatura, massa, entalpia, dimensão e características dinâmicas (BROWN, 2004).

### *Análise Termogravimétrica*

Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA - do inglês *Thermogravimetric analysis*) é uma técnica destrutiva de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento consiste em analisar a perda ou o ganho de massa à amostra em temperaturas variadas (PERKINELMER, 2010).

A análise térmica de TGA foi realizada em um forno da marca Shimadzu, modelo D56-60. Os estudos foram realizados no laboratório de *Centro de Investigação e Inovação de Materiais Funcionais Avançados* da Universidade Federal de Itajubá e utilizaram-se os seguintes parâmetros instrumentais: atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50mL/min, intervalo de temperatura de 25 até 600 °C, e razão de aquecimento de 10°C/min em cadinho de alumina.

### *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A análise térmica diferencial (DTA - do inglês "*Differential thermal analysis*") é uma análise térmica largamente empregada em conjunto com TG. Seu princípio básico é obter fluxos de calor entre a amostra analisada e um material de referência (geralmente  $\alpha$ -Alumina) através da mudança de temperatura capaz de identificar transições. Como material de referência, geralmente é empregado um material que não sofre transição de fases no intervalo de temperatura utilizado. Desta forma o fluxo de calor entre amostra e referência é devido a alguma transição de fase na amostra.

A principal função do acoplamento TG-DTA é prover maior resolução em temperaturas específicas nas quais a variação de massa é pequena e sucessiva a outras perdas de massa deixando a visualização apenas pelo gráfico de massa por temperatura, típico de TGA, muito difícil de ser interpretado.

Neste trabalho a análise TG/DTA foi realizada no instrumento NETZSCH STA 409C/CD, no laboratório de caracterização Estrutural da UNIFEI- MG Itajubá. Empregaram as seguintes condições: atmosfera de ar, no intervalo de 25°C à 1100°C, razão de aquecimento de 10°C/min com massa das amostras entre 29,0 a 49,0mg. As amostras para estas análises apresentavam-se secas e na forma de pó, as quais foram acondicionadas em cadinhos de

alumina, devidamente limpos em solução de ácido nítrico, enxaguadas em água destilada e calcinadas em chama, para garantir que os mesmos não contivessem impurezas.

### 5.2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), é uma técnica que através da interação da radiação eletromagnética com o material, mais precisamente com centro núcleos atômicos. Baseia-se no fenômeno da ressonância magnética nuclear provendo informações detalhadas sobre a estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico das moléculas.

Neste trabalho o espectro RMN foi utilizado para verificar a estrutura da molécula  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , a fim de se confirmar a síntese das partículas pelo método sol-gel.

Os espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  do vidro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  foram adquiridos usando o equipamento Varian spectrometer (modelo Inova 300) no instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) campus Araraquara utilizando. O espectro  $^{27}\text{Al}$  RMN foi coletado a uma frequência de 78.15 MHz com um pulso de duração  $2\mu\text{s}$ , usando uma solução aquosa de nitrato de alumínio 1M como referência externa. O espectro  $^{29}\text{Si}$  NMR foi coletado a 59.5 MHz com um pulso de duração de  $4,5\mu\text{s}$ , usando tetrametilsilano (TMS) como referência externa.

### 5.2.7 Ensaio Mecânico

#### *Confecção Corpos de Prova*

Os corpos de prova para os ensaios de compressão foram confeccionados segundo a norma ANSI/ADA especificação 27 (ASSOCIATION, 2008; KARABELA, 2011; BACCHI, 2012) ensaio de compressão ISO 9917-1 (ASSOCIATION, 2008).

O processo de fabricação dos corpos de prova seguiu a seguinte ordem de execução: os compósitos foram acondicionadas nos moldes utilizando espátula metálica indicada para procedimentos de cimentação, tomando cuidado para que a espessura da camada de compósito espalhada na superfície do molde não ultrapassasse 2mm; afim de evitar a adesão da resina dentária ao molde um filme de poliéster foi colocado na base do molde Figura 15; os corpos de prova foram fotopolimerizados com um fotopolimerizador Lec Plus LED com ponteira de fibra

ótica MMOptics, com comprimento de onda de 455 nm +/- 20 nm, durante tempo de 40 segundos. Os corpos de prova tiveram dimensão de 6mm de altura por 4mm de diâmetro.

A resina foi adicionada em incrementos a fim de obter o maior grau possível de conversão dos monômeros. Foram confeccionados 5 corpos de prova para cada resina composta e para cada ensaio.

Figura 15: Imagem de molde preparado em Aço inoxidável 304L, utilizado para o preparado dos corpos de prova de ensaios de compressão e ensaio de flexão. Fonte: Próprio autor



#### *Ensaio de Compressão*

Neste trabalho foram realizados estudos de compressão em corpos de prova de resina composta experimental (USP), bem como a resina composta comercial (Filtek-Z250XT da 3M). Os ensaios foram realizados segundo a norma proposta ANSI/ADA especificação número 27 e também segundo a ISO 4049. Os ensaios de compressão para os corpos de prova foram realizados em uma máquina de testes Universal da marca AME 5kN (Oswaldo Filizola®) instalada no Centro Universitário de Itajubá FEPI Figura 16. Para os ensaios, a curva de tensão-deformação foi registrada automaticamente em software (DynaView Standard/Pro M). Na compressão os corpos de, foram comprimidos a uma taxa de 0,5mm/min até a ruptura dos mesmos.

Os resultados foram obtidos em newtons (N) em função da deformação. Em seguida calculou-se a resistência a compressão exercidas em megapascal (MPa) de acordo com a equação 1 descrita por Krishnan e Yamuna (1998):

$$RC = \frac{F}{\pi.r^2} \quad (1)$$

Em que:

RC - Resistência à compressão (MPa),

F - Força máxima obtida (N);

r - raio da amostra (mm).

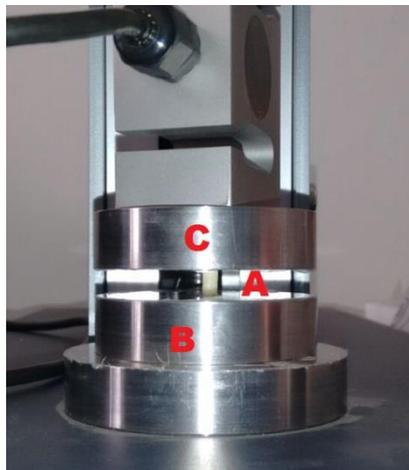


Figura 16- Ensaio mecânico de resistência à compressão: (A) corpo-de-prova; (B) base para posicionamento do corpo-de-prova; (C) Dispositivo utilizado para comprimir o corpo-de-prova. Fonte: Autor

Os resultados da resistência à compressão foram analisados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA, Pacote OFFICE 2007) para a homogeneidade dos grupos de dados, e do teste Tukey (HARPER, 2001) para a identificação das diferenças entre os grupos de medidas.

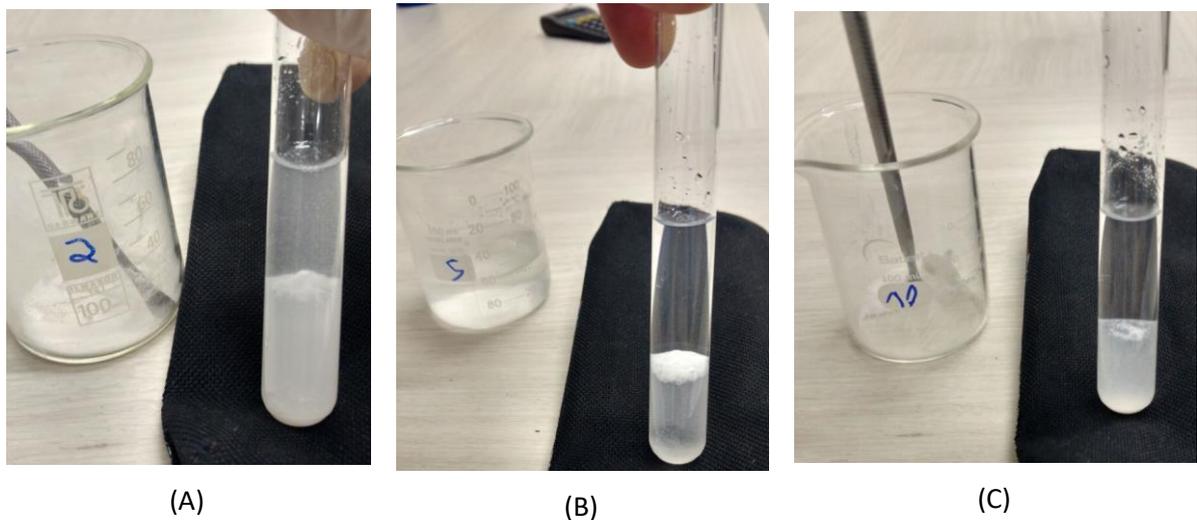
## 5.3 Confecção Resina Composta

### 5.3.1 Silanização das Cargas Inorgânicas

As resinas dentárias compostas são formadas pela união de cargas inorgânicas a cargas orgânicas. Para que esta união seja efetiva é necessário criar uma “ponte” entre esses dois compostos de pouca afinidade química. O processo de silanização de cargas inorgânicas funciona como essa “ponte” favorecendo a ligação entre as partículas.

Neste trabalho as partículas vítreas do sistema USP foram silinizadas seguindo o método de HUYANG e colaboradores (2016). Uma massa de XX g de partículas vítreas foram adicionadas a uma solução de 20mL de hexano, 200µl de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) e 20µl de ácido fórmico. A concentração de MPTS utilizada na reação de silanização foi determinada utilizando o método de avaliação de hidrofóbico. Foram elaboradas concentrações de 10% ,5% e 2% de MPTS em massa Figura 17.

Figura 17- Foto das concentrações de MPTS utilizadas da silanização teste nas concentrações de 2%(A), 5%(B) e 10%(C). Fonte (Próprio Autor)



Os tubos de ensaio contendo uma mistura heterogênea de água e clorofórmio, em que a água fica na parte superior do tubo podem observados na Figura 17. Conclui-se que as partículas silinizadas com MPTS 10% em massa tiveram maior caráter hidrofóbico, sendo esta concentração a escolhida para a silanização. As partículas foram silinizadas no laboratório do Biomateriais na Universidade Federal de Itajubá. Os volumes e as massas encontram-se discriminados na Tabela 1.

Tabela 1- Massas dos pós e volumes dos reagentes utilizados na silanização das partículas USP.

	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
MASSA DO PÓ (g)	6,66	5,5	2,44	8,44

VOLUME DE MPTS (mL)	0,63	0,52	0,23	0,80
VOLUME HEXANO (mL)	63	52	23	80
VOLUME ÁCIDO FÓRMICO ( $\mu$ L)	63	52	23	80

Seguindo o procedimento descrito por Huyang e colaboradores (2016), as partículas USP foram adicionadas em uma solução de hexano, MPTS e ácido fórmico e misturadas em temperatura ambiente em um agitador magnético por 5min. As partículas então formam filtradas e lavadas com hexano 3 vezes para remoção de MPTS adsorvido na superfície das partículas.

### 5.3.2 Formação da Resina Compostas

A formação da resina composta é efetiva quando a união entre as cargas orgânicas e inorgânicas é formada. Para tanto as partículas vítreas passam por um processo de silanização das mesmas e em seguida são misturadas as cargas orgânicas. Esta etapa no processo de formação de uma resina dentária é pouco descrita pela literatura, os autores apenas relatam que as partículas silanizadas foram adicionadas as cargas orgânicas e as proporções das mesmas.

Neste trabalho as partículas USP foram inicialmente silanizadas e após este processo foram adicionadas as cargas inorgânicas em um misturador Flacktek SpeedMixer modelo DAC 150.1 FV empregando acessório de vácuo para permitir a remoção de microbolhas geradas durante a mistura do material. Em que as cargas inorgânicas e orgânicas foram adicionadas a fim de formar a resina composta não polimerizada. As porcentagens de massas de cargas inorgânicas utilizadas estão listadas da Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes utilizado na formulação das resinas dentárias compostas experimentais.

REAGENTES <sup>3</sup>	NÚMERO CAS	FUNÇÃO NA RESINA COMPOSTA	MASSA MOLAR (g)	FABRICANTE	MASSA (%)
<b>BISGMA</b>	1565-94-2	Monômero	512,59	Sigma	22,3
<b>TEGDMA</b>	109-16-0	Diluyente/monômero	286,32	Sigma	7,6
<b>UDMA</b>	72869-86-4	Monômero	470,56	Esstech	7,1
<b>CQ</b>	10373-78-1	Foto-iniciador	166,22	Sigma	0,11
<b>DMAEMA</b>	2867-47-2	Propagador da reação radicalar	157,21	Merck	0,15
<b>USP</b>					62,1-67,5

O processamento das resinas dentárias compostas exigiu diversos estudos da ordem de adição de cada componente, bem como das condições de operação do misturador planetário. Dado a alta viscosidade (1,161g/mL) do componente BisGMA fez-se necessário misturar previamente o mesmo com TEGDMA que menos viscoso que o BisGMA. Inicialmente a mistura foi feita manualmente com espátula para permitir agregar o TEGDMA no BisGMA resultando numa mistura de monômeros fluida. A mistura manual foi necessária a fim de reduzir o tempo de emprego no misturador planetário.

O uso de misturador planetário é altamente indicado para misturar materiais de diferentes viscosidades. No entanto, dado a ação dos vórtices produzidos pelo movimento

<sup>3</sup> BisGMA(2,2-Bis[4-(2-hidróxi-3-metacrilóiloxi propoxi)fenil] propano), TEGDMA (trietileno-glicol-dimetacrilato), UDMA (uretano dimetacrilato), DMAEMA (dimetilamino-etil-metacrilato), CQ( Caforoquinona)

planetário é gerado calor em função do atrito das moléculas dos monômeros, e entre as partículas de carga. Desta forma a temperatura da mistura foi monitorada durante o processo, de forma a não obter temperaturas superiores a 50°C.

Foi adicionado os monômeros UDMA e DMAEMA a mistura de BisGMA/TEGDMA empregando misturador planetário durante 2,0min a uma velocidade rotacional de 3500rpm. Em seguida, foi adicionado canforoquinona (CQ) e misturado novamente durante 1,5min a 3500rpm, e a 3,0min a 2850rpm cilindros de zircônia para auxiliar o processo de mistura. Por esta etapa ser crítica, já que a luz pode iniciar o processo de polimerização dos monômeros, a manipulação do material após a adição de CQ foi realizada ao abrigo de luz.

Após a mistura dos monômeros foi adicionado a carga inorgânica conforme proporções definidas pela Tabela 2. Para a adição da carga inorgânica, para cada pó silanizado foi utilizado a massa total disponível. Com base nesta massa, foi calculado a massa necessária da mistura de monômeros. Esta massa foi pesada em balança analítica, e em seguida misturada a carga inorgânica utilizando misturador planetário durante 1,5min a 3500rpm, utilizando recipiente fechado e com vácuo para remoção de microbolhas. Esta etapa também foi realizada sob abrigo de luz.

Na indústria a porcentagem de carga inorgânica utilizada é a máxima porcentagem possível de ser incorporada na resina. Na formulação da resina experimental neste trabalho não foi possível determinar a máxima porcentagem de carga inorgânica, em função da disponibilizada reduzida do pó USP. Devido a fluidez da resina experimental ser um pouco maior do que a resina comercial empregada como grupo de controle, pode-se afirmar que seria possível incorporar uma quantidade ainda maior de carga inorgânica.

### **5.3.3 Foto- Polimerização das Resinas Compostas**

O processo de foto-polimerização da resina composta dentária nada mais é que “endurecer” o material para que ele possa exercer sua real função em restaurações e obturações dentárias. O processo de fotopolimerização se inicia com a emissão de luz numa faixa específica de comprimento de onda diretamente na resina dentária. Este processo ativa a canforoquinona, que reage com uma amina alifática para produzir os radicais livres iniciando a polimerização dos grupos metacrilatos.

Neste trabalho as resinas compostas do grupo USP e comercial foram fotopolimerizadas utilizando um fotopolimerizador Lec Plus LED com ponteira de fibra ótica MMOptics, com comprimento de onda de 455 nm +/- 20 nm, durante tempo de 40 segundos.

## 6 Resultados e Discussões

### 6.1 Influência dos parâmetros de funcionamento do reator USP nas propriedades morfológicas das partículas de vidro

O processo e fabricação das partículas vítreas utilizando o sistema USP, possui uma vasta quantidade de variáveis que influenciam na morfologia do produto final. A fim de controlar esta propriedade trabalhou-se com as seguintes variáveis: frequência de ressonância do elemento piezoelétrico, concentração e viscosidade da solução precursora, fluxo do gás de arraste (ar comprimido filtrado), temperatura das zonas aquecimento.

Primeiramente ajustou-se a viscosidade da solução precursora, um dos parâmetros de controle, pela diluição do gel de estoque em água destilada e deionizada. Buscou-se trabalhar com soluções precursoras que apresentassem viscosidade próxima de uma solução salina e água. O manual do inalador (NS- INSDÚSTRIA DE APARELHOS MÉDICOS LTDA, [s.d.]) afirma que para que haja efetiva névoa o volume da solução deve ser de no máximo 10mL em seu recipiente. O copo usado para a nebulização apresenta as dimensões de 31,6mm de diâmetro e 40mm de altura, sendo a altura máxima da coluna de água sobre um piezoelétrico deverá ser de 40mm. Sendo assim estabeleceu-se que o volume de solução para cada processo de nebulização do equipamento seria 4,8mL. Para a avaliação da concentração da solução precursora a ser nebulizada, tomou-se como base a concentração para inalação em pacientes com crises asmáticas 0,92g/mL. Com base neste dado avalizou-se as concentrações da solução precursora listadas na Tabela 3. Para as concentrações de 3,0 e 2,0 não se observou formação de névoa. Para as concentrações de 1,0 e 0,5g/mL ocorreu produção efetiva de névoa, sendo que a concentração de 0,5g/mL a névoa foi produzida em maior quantidade, para a mesma taxa de fluxo do gás de arraste.

Tabela 3- Concentrações da solução precursora e observação visual da produção de névoa pelo piezoelétrico.

CONCENTRAÇÃO SOLUÇÃO (g/mL)	PRODUÇÃO DE NÉVOA OBSERVADA <sup>4</sup>
0,5	Muita

<sup>4</sup> Quantidade mensurada através da visualização através do tubo de quartzo em que: Muita (opaco), Pouca (translúcida), Insuficiente (em menor quantidade que a considerada pouca), Não ocorreu formação de névoa.

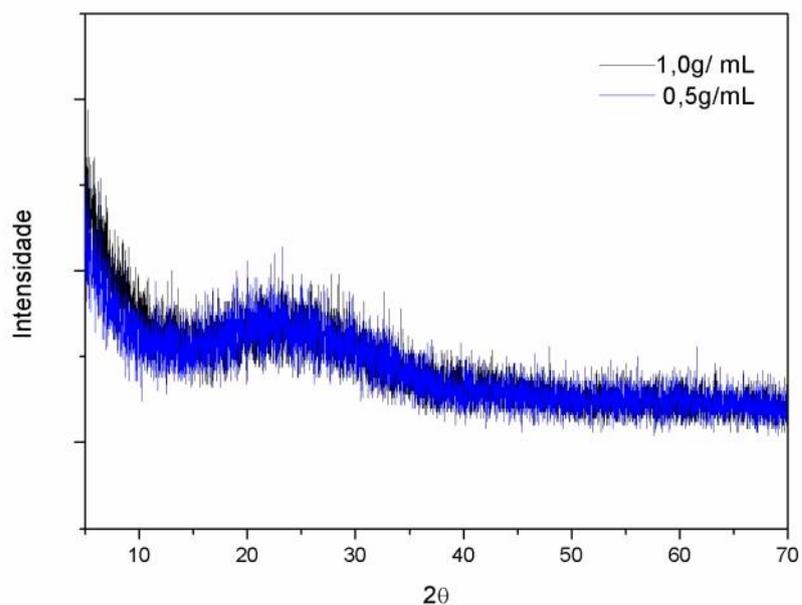
1,0	Pouca
2,0	Insuficiente
3,0	Não ocorreu.

O ajuste da taxa de fluxo de ar foi realizado com amostras de concentração de gel igual a 1,0 e outra com 0,5 g/mL com um fluxo de ar de 1,5, 2,0 e 3,0L/min a uma pressão de 0,98 bar.

A fim de comprovar a formação das partículas vítreas foram realizadas difratogramas de Raios-X das amostras, podendo estas ser observadas na

Figura 18.

Figura 18- Difratograma de Raio X das amostras teste a concentração de 1,0 e 0,5 g/mL.



Analisando o perfil de difração ilustrado na

Figura 18, nota-se um comportamento típico de um material amorfo, com halo entre  $15 < 2\theta < 30^\circ$  característico de um material vítreo. Os difratogramas das amostras teste de 1,0 e 0,5g/mL foram muito parecidos, diferindo apenas na intensidade dos halos, característica de materiais amorfos.

Em relação a morfologia das partículas produzidas empregando diferentes concentrações de gel de estoque, conclui-se da análise das micrografias de MEV, observadas na .

Figura 19 e

Figura 20, que a amostra com concentração de 0,5g/mL apresentou uma morfologia esférica maior em relação a amostra de 1,0g/mL. A amostra de 1,0g/ml teve um diâmetro médio de 10 $\mu$ m, enquanto que a amostra de 0,5g/mL 1 $\mu$ m para todas as vazões de ar.

A concentração do gel estoque influenciou diretamente no processo de secagem das partículas, sendo que para a amostra de 0,5g/mL com uma densidade menor que a da solução base (0,92g/ml a 25°C), as gotículas geradas pelo nebulizador continham uma menor quantidade de partículas vítreas gerando partículas menores e esféricas.

Sendo assim, estabeleceu-se que a solução precursora deveria ser obtida pela diluição de 0,5 g/mL do gel de estoque em água destilada e deionizada.

Figura 19-Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra a concentração de 1,0g/mL

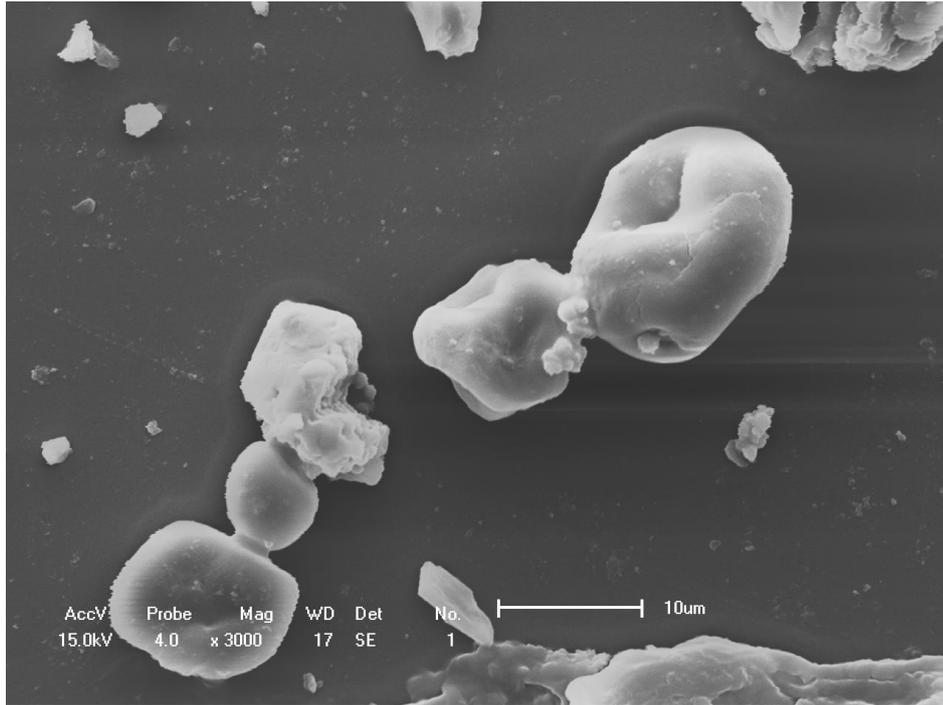
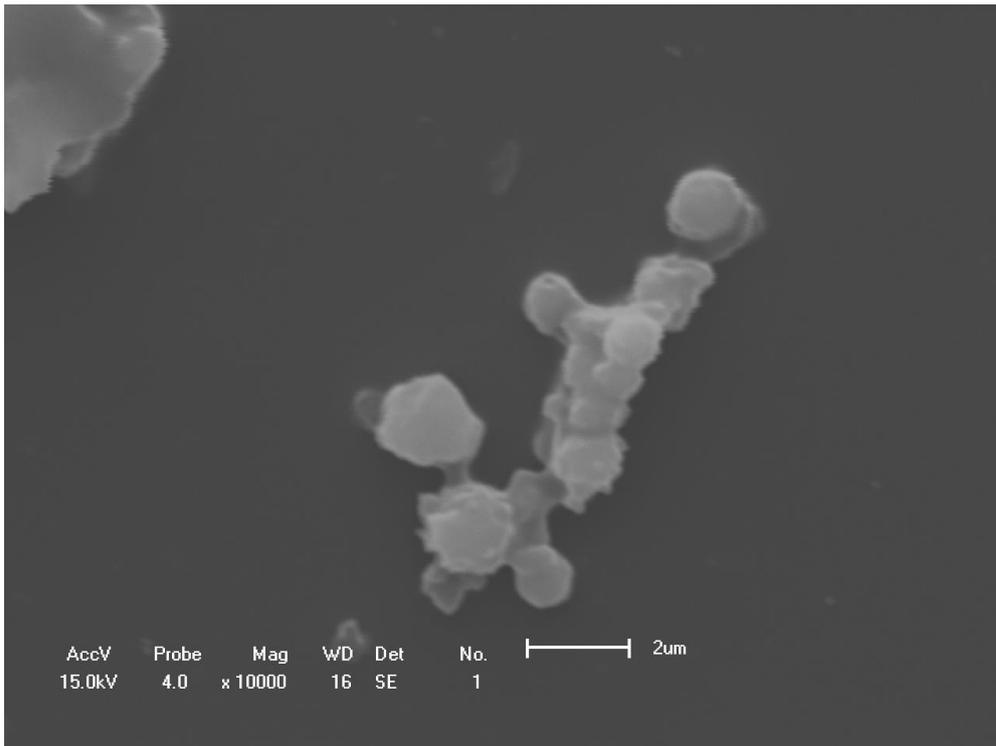


Figura 20- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra obtida a com solução precursora obtida pela dispersão de 0,5g de gel de estoque por mL de água.



Estabelecido a concentração da solução precursora, visou-se estabelecer os parâmetros vazão do gás de arraste e temperatura das zonas de aquecimento.

A morfologia das partículas pode variar em função das variáveis envolvidas no processo de secagem das mesmas (GURAV, KODAS e XIONG, 2007); (DIDENKO e NI, 2010). As zonas de aquecimento podem agir na textura das partículas, produzindo esferas de superfície porosa ou lisa. Uma zona de aquecimento inicial que tenha maior temperatura que as zonas subsequentes, permite que o filme líquido na superfície da partícula seja removido por evaporação e transferido para a corrente gasosa, favorecendo assim a formação de uma superfície de menor porosidade. Para uma zona de aquecimento inicial de menor temperatura, observa-se que as partículas secam de dentro para fora, ocorrendo a formação de poros (BOGOVIC, STOPIC e FRIEDRICH, 2011). A temperatura empregada em cada zona de aquecimento do forno tubular deve permitir a secagem completa das gotículas, já que a secagem incompleta pode produzir partículas muito porosas, ocas e frágeis.

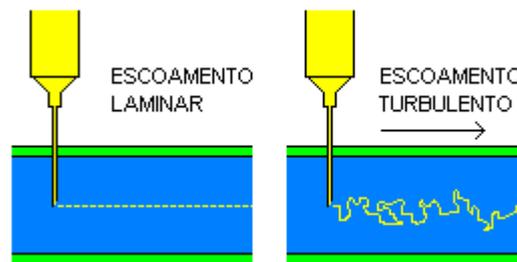
Outro parâmetro que influencia a morfologia, tamanho e textura das partículas é a vazão do gás de arraste. Este gás carrega a névoa do precursor formada na câmara do reator, conduzindo-a para o forno tubular. A vazão de fluxo de ar de arraste é parâmetro fundamental que controla o tempo de residência da névoa na zona aquecida. Desta forma, modulando tempo

de residência pode-se controlar o processo de secagem do solvente conduzindo a formação do vidro, bem como a morfologia, tamanho de partícula e até mesmo a textura da mesma. O fluxo de ar foi inicialmente ajustado para permitir a secagem completa do solvente, e garantir a formação de partículas vítreas, sem presença de fases cristalinas, que poderiam ser estabilizadas durante a passagem das partículas pela zona aquecida.

Realizou-se análise do escoamento do equipamento de USP de forma qualitativa, devido as dificuldades encontradas para o dimensionamento quantitativo do tipo de escoamento: determinação da densidade do fluido nebulizado influenciando diretamente na viscosidade cinemática do fluido.

Definiu-se as velocidades de vazão utilizando a nebulização de água destilada com corante orgânico Figura 21 mostra o esquema de montagem do experimento.

Figura 21: Esquema de análise do tipo de vazão do equipamento USP. fonte: próprio autor.



Apenas com a observação visual pode-se concluir que para as vazões de 1,5 L/min e 3,0 L/min o escoamento se deu de forma laminar o que não ocorreu para a vazão de 2,00L/min. Observou-se também que o tempo que a névoa permanecia em cada zona de aquecimento em função da vazão do gás de arraste. Considerou-se como tempo efetivo aquele que permitiu a secagem completa do solvente (avaliado por FT-IR). Para as vazões escolhidas (1,50L/min e 3,00L/min) tais tempos foram de 2 minutos e 1,5 minutos respectivamente.

A quantidade de pó produzido pelo reator em função da vazão de ar de arraste foi outro parâmetro avaliado para estabelecer a vazão ideal de ar. Neste experimento empregou-se a nebulização completa de 100mL de solução de precursor. Para a vazão de 1,5L/min de obteve-se uma produção de 1g de pó, já para a vazão de 3,0L/min, 3g de pó foi obtido. Para a vazão de 2,0L/min a produção de pó foi de 1,5g.

Na tabela 4 foram organizadas as variáveis temperatura das zonas de aquecimento e vazão do gás de arraste estudadas neste trabalho.

Tabela 4- Grupos de tratamentos para as partículas USP produzidas.

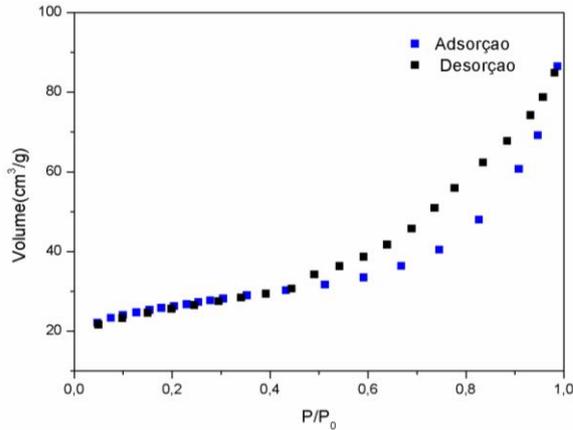
	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
VAZÃO DO AEROSSOL L/min	1,50	1,50	3,00	3,00
TEMPERATURAS DAS ZONAS DE AQUECIMENTO (ZONA 1; ZONA 2)(°C)	600; 900	900; 600	600; 900	900; 600

## 6.2 Caracterização das partículas USP.

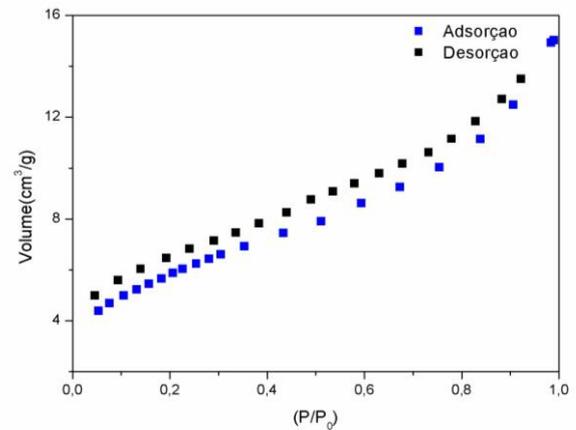
### 6.2.1 Determinação da área superficial por absorção e adsorção de gases usando a teoria de BET

A teoria de Brunauer- Emmett- Teller (BET) é utilizada para a interpretar as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, determinando a área superficial, raio e tipo de poro. A Figura 22 apresenta as curvas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em função da pressão parcial em cada grupo.

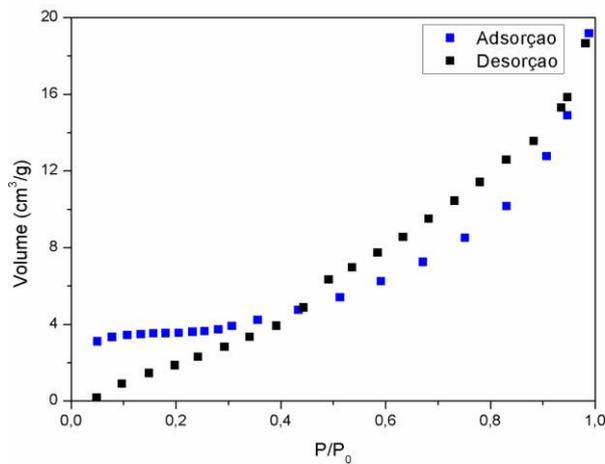
Figura 22- Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  para o sistema  $Al_2O_3B_2O_3SiO_2$  pó USP-1(A), USP -2 (B), USP -3(C) e USP-4 (D).



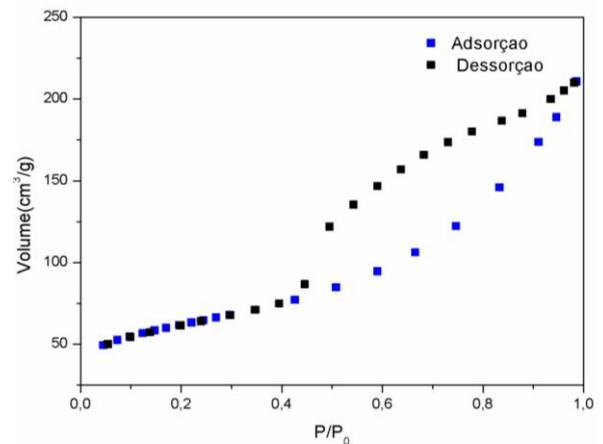
(A)



(B)



(C)



(D)

Analisando os gráficos da Figura 22, observou-se que as isotermas são do tipo II. Esse tipo de isoterma, em que se observa um pequeno patamar em seu início e um ponto de subida ( $P/P_0$  entre 0,45 a 0,50 característico de  $N_2$ ), pode ser definida como característica do preenchimento da camada monomolecular e o começo do preenchimento da camada multimolecular (J. Rouquerol, et al., 2013; SING et al., 1985), ou seja, um sugerindo alguma porosidade superficial. As isotermas da Figura 22 A,C e D, referentes a amostra USP-1, USP-3 e USP-4 são classificadas como um tipo específico devido ao tipo de histerese (H3) segundo a IUPAC, como sendo tipo IIb (SANTILLI e PULCINELLI, 1993; J. Rouquerol et al., 20013). A

Figura 22 B, referente a amostra USP-2 não apresentou histerese representando uma superfície não porosa, sem a presença de aglomerados ou superfícies lamelares (J. Rouquerol et al., 2013).

A Tabela 5 apresenta as áreas superficiais BET para os grupos USP 1,2, 3 e 4. O grupo USP-1 e USP-2 tratado com uma vazão de 1,5L/min apresentou uma diferença entre as áreas superficiais de 64,8m<sup>2</sup>/g, sendo os valores nominais de área superficial de 85,30m<sup>2</sup>/g para USP-1 e 20,50m<sup>2</sup>/g para USP-2. Tal diferença fica evidente devido aos tratamentos térmicos nos dois grupos. Sendo que USP-1 a primeira zona de aquecimento de 600°C e USP-2 primeira zona de 900°C. Sugerindo que o tratamento influenciou no processo de secagem das partículas, fazendo com que o grupo USP-1 obtivesse uma secagem inicial mais lenta, sendo esta responsável pela evaporação inicial dos solventes envolvidos, obtendo área superficial maior que a do grupo USP-2 (BOGOVIC, STOPIC e FRIEDRICH,2011). A secagem rápida das partículas, pode tornar a camada mais externa da partícula muito rígida e portanto inacessível aos gases, diminuindo a área superficial obtida por BET.

BUIEL e colaboradores (1999), SCHERDEL e colaboradores (2010) relatam que quanto maior a temperatura de pirólise os micro-poros ficam cada vez mais inacessíveis a análises utilizando gases. BUEIL e colaboradores (1999) propõem o modelo “failling card model”, modelo que relaciona o decaimento do tamanho de poro com o tempo e temperatura de pirolise da amostra. Com o aumento da temperatura de pirólise a área superficial BET diminui. Este pode ser observado para os grupos USP-1 e USP-2 com vazão de ar 1,5L/min, em que a área superficial diminuiu com o aumento de temperatura da primeira zona de aquecimento (BUIEL; GEORGE; DAHN, 1999; SCHERDEL; REICHENAUER; WIENER, 2010). Este comportamento não foi observado nas partículas do grupo USP-3 e USP-4, empregando a vazão de ar de 3,00L/min. Podendo então a secagem superficial das partículas ter ocorrido de forma menos efetiva que nos grupos USP-1 e USP-2. Na amostra USP-4, o fluxo alto do gás de arraste, e a secagem incompleta da partícula devido a zona mais aquecida, deve ter favorecido ao aumento de porosidade da partícula, e portanto, observa-se que um misto de histerese tipo H3 e H4, podendo desta forma haver a presença de mesoporos na amostra. A secagem mais rápida das gotículas de solução leva a formação de partículas menores (maior área superficial), devido a dispersão inicial (no início do tubo) ser elevada. Ou seja, no início da tubulação o fluxo se dá de forma laminar.

Tabela 5- Área Superficial BET ( $S_{BET}$ ) dos pós USP.

GRUPO	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
(°C)	(600;900)	(900;600)	(600;900)	(900;600)
ÁREA SUPERFICIAL ( $S_{BET}$ ) [ $m^2/g$ ]	85,30	20,50	11,40	209,74

### 6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 23,

Figura 24 e

Figura 25 apresentam as micrografias dos pós do grupo USP-1.

Figura 23-Micrografia eletrônica de varredura MEV, das partículas de vidro  $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$  obtidas empregando o método USP utilizando as seguintes condições experimentais: grupo USP-1 a  $600^\circ/900^\circ$  C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min.

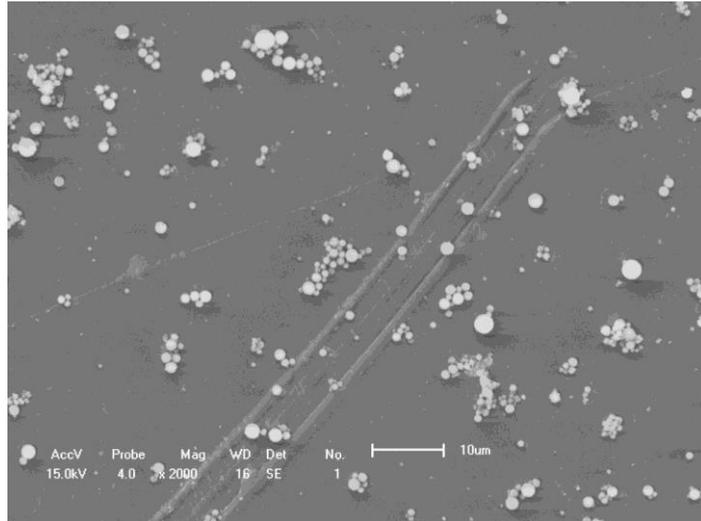


Figura 24- Micrografia eletrônica de varredura MEV, do grupo USP-1 a 600°/900° C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min.

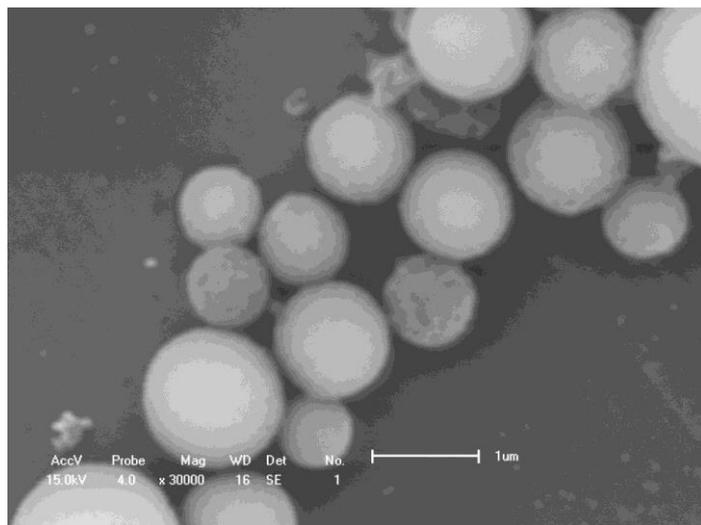
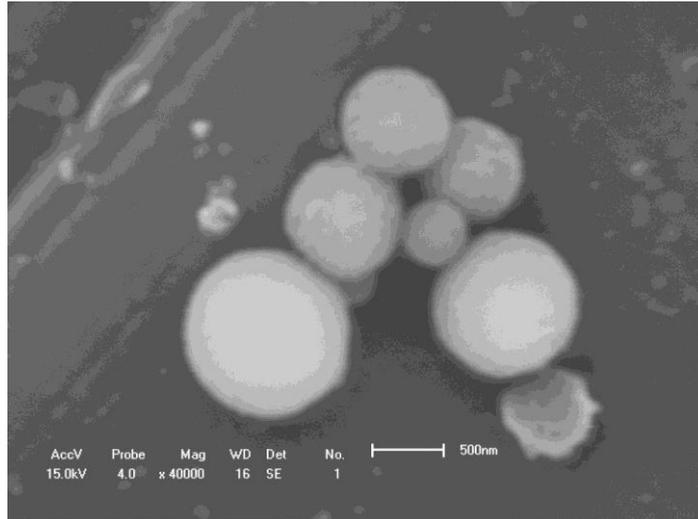


Figura 25- Micrografia eletrônica de varredura MEV, do grupo USP-1 a 600°/900° C com uma taxa de vazão de ar 1,5 L/min.



Analisando a Figura 23 observa-se que as partículas do sistema USP-1 apresentam forma esférica em aglomerados. A

Figura 24 mostra que as partículas esféricas formam aglomerados dispersos, com partículas variando em 2 tamanhos médios de 1,36 e 0,77 $\mu$ m não achatadas. Na

Figura 25 nota-se que as partículas apresentam uma certa rugosidade em sua superfície o que pode ter sido ocasionado devido ao processo de secagem, pois que o processo de secagem destas deve ter ocorrido de dentro para fora formando pequenas bolhas em sua superfície.

As Figura 26, Figura 27 ale

Figura 28 apresentam as micrografias MEV do grupo USP-2.

Figura 26- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min

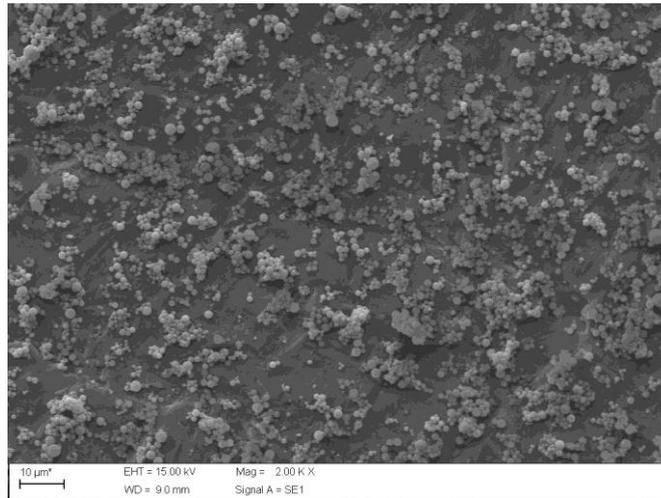


Figura 27- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.

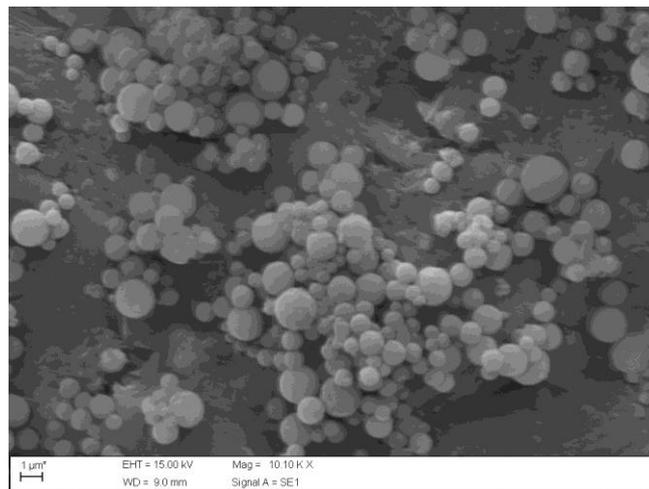
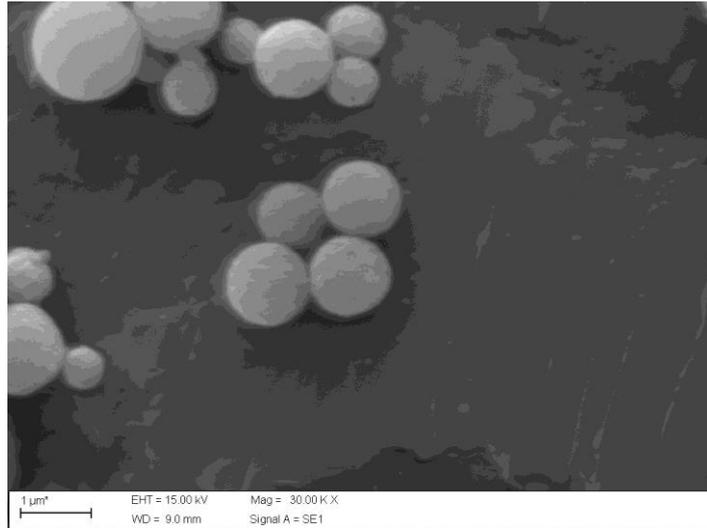


Figura 28- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-2 900°/600° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.



Observou-se da Figura 26 que as partículas do sistema USP-2 são esféricas e estão em aglomerados pouco dispersos. A Figura 27 mostra que os diâmetros das partículas variam de 1,53 a 0,63 $\mu\text{m}$ . A

Figura 28, uma visão geral da amostra, mostra que as partículas se encontram aglomeradas em formato esférico.

Comparando as amostras dos grupos USP-1 e USP-2, as quais tiveram o mesmo tempo de residência na zona aquecida do reator, nota-se que não houve diferença significativa do diâmetro médio das partículas. Observando a e

Figura 28 observa-se a formação de aglomerados. Desta forma, considerando que em ambos grupos o tempo de residência na zona aquecida é o mesmo, a zona final de aquecimento a 600°C ( para o grupo USP-2) não favoreceu o sinterização de partículas, podendo inferir que a formação destes aglomerados ocorrem durante a etapa de coleta das partículas pelo borbulhamento do fluido em água, enquanto que para o grupo USP-1 a alta temperatura da zona final de aquecimento (900°C) favorece a sinterização das partículas dos aglomerados formados ainda na zona aquecida do reator.

As Figura 29, Figura 30 e

Figura 31 apresentam as micrografias MEV do grupo USP-3. A morfologia observada para as partículas obtidas para o grupo USP-3 é esférica com superfície ligeiramente rugosa. Observou-se um aumento do diâmetro das partículas mantendo a esfericidade das mesmas comparáveis ao grupo USP-1 e USP-2. O incremento no diâmetro médio das partículas, está relacionado ao aumento da vazão de ar, mesmo com a diminuição do tempo de residência. O aumento da vazão de ar gera um arraste maior com maior quantidade de gotículas da solução precursora, favorecendo a formação de aglomerados durante a etapa de secagem na primeira zona de aquecimento. Esta hipótese é reforçada pela observação de partículas de diferentes tamanhos no pó, já que a coalescência de gotículas é um processo termodinamicamente instável e depende da energia disponível (entalpia), que por sua vez depende da localização radial da gotícula no tubo aquecido. Gotículas próximas a parede aquecida do tubo são submetidas a variações de calor diferentes daquelas que percorrem região central do tubo, considerando fluxo laminar.

Assim como no pó do grupo USP-1 observou-se que a temperatura de 900°C na segunda zona de aquecimento favoreceu a sinterização das partículas, evidenciado pelo achatamento das partículas na região de contato entre elas Figura 30 e

Figura 31.

Figura 29- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 1,5 l/min.

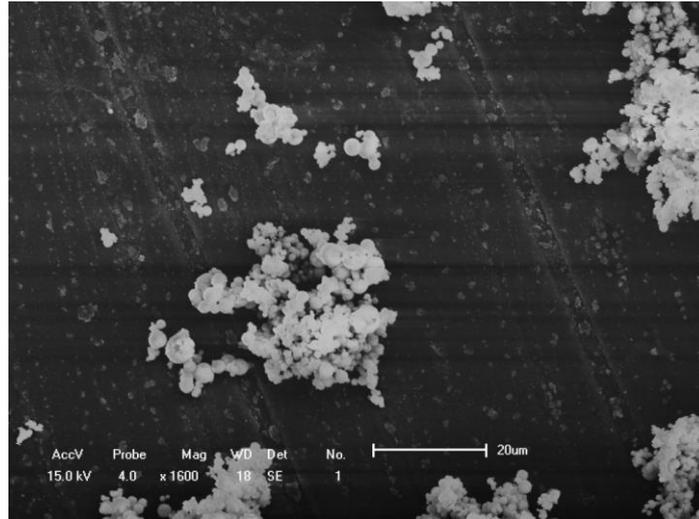


Figura 30- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.

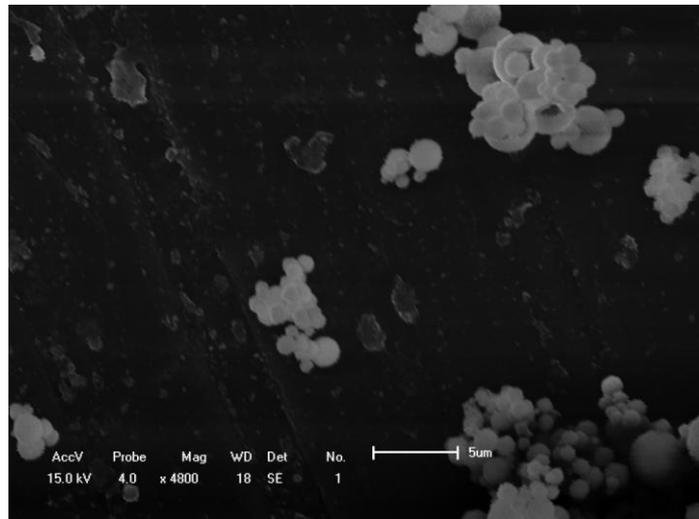
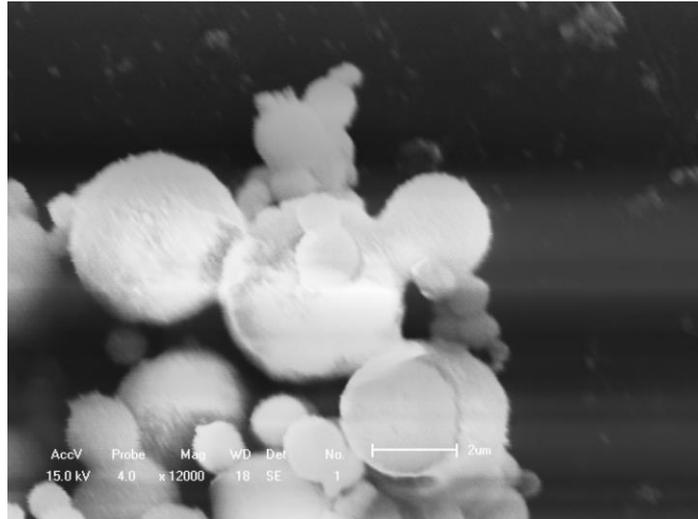


Figura 31- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-3 600°/900° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.



As Figura 32,  
Figura 33 e

Figura 34 apresentam as micrografias MEV do grupo USP-4. Observou-se que as partículas são esféricas, com diâmetro variando de  $0,50\mu\text{m}$  a  $1,90\mu\text{m}$ . No entanto, apesar das partículas serem esféricas, as mesmas se aglomeraram e formam estruturas na forma de placas. Nota-se que estas placas são aglomerados de partículas, e se assemelham a uma esponja devido aos poros provocados pela saída destas. A morfologia dos aglomerados de partículas do grupo USP-4 é coerente com as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , nas quais, para este grupo apresentou isoterma com histerese do tipo H3 característica de superfície com poros. A vazão de ar elevada e a temperatura menor da primeira zona de aquecimento podem ter influenciado a formação de placas de partículas. Com a alta vazão de ar a formação de gotículas no início do tubo pode não ter se estabilizado, formando aglomerados de gotículas que por passarem por um processo de secagem mais lenta na primeira zona de aquecimento ficaram pouco dispersas. Sendo estas em

seguida submetidas a um aquecimento maior (900°C) favorecendo a formação de placas com gotículas aderidas, que fica evidente na

Figura 33.

Figura 32- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.

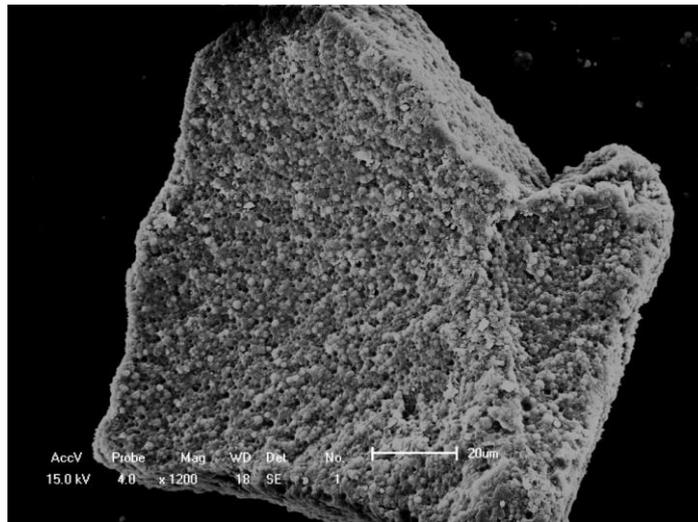


Figura 33- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.

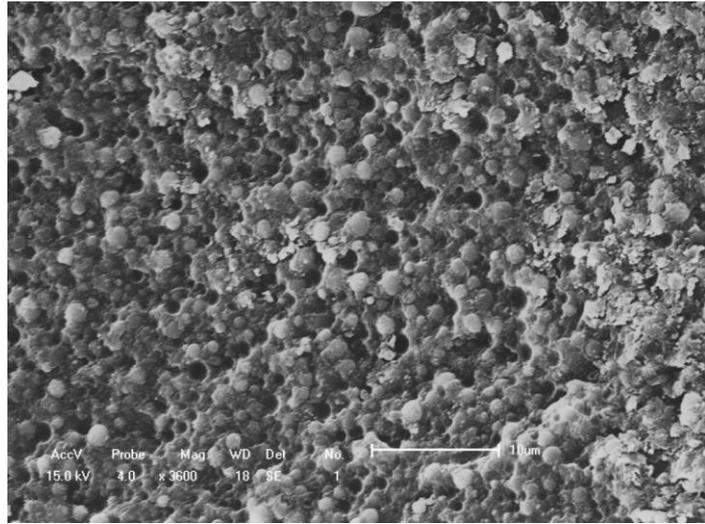
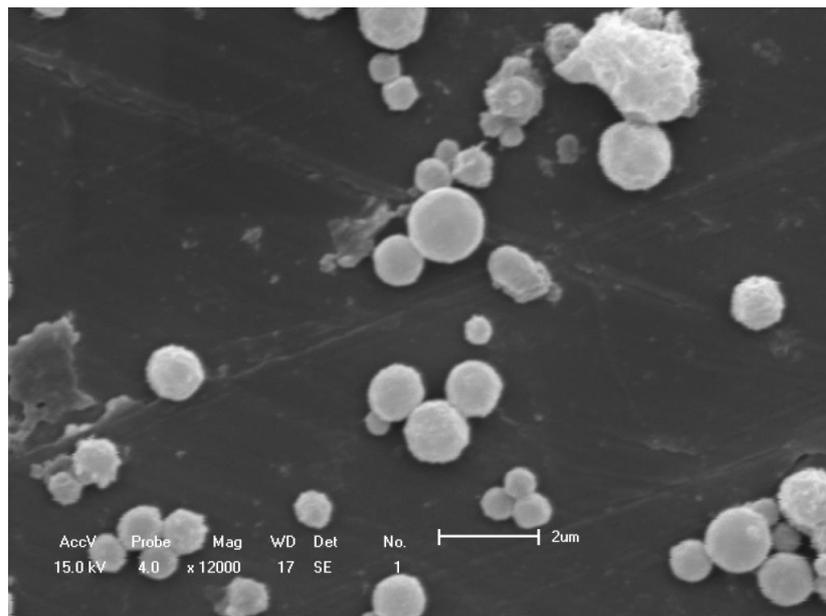


Figura 34- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, do grupo USP-4 900°/600° C taxa de vazão de ar 3,0 l/min.



Analisando todas as imagens de MEV apresentadas pode-se observar que as partículas produzidas apresentaram variações de tamanho e morfologia (para USP-4) em função da vazão do gás de arraste e temperatura das zonas de aquecimento. A vazão de gás de arraste influenciou na formação de aglomerados e as zonas de aquecimento no diâmetro médio das partículas, bem como na formação de partículas sinterizadas. Observou-se que as partículas do sistema USP-3 e USP-4 formaram aglomerados maiores que as do grupo USP-1 e USP-2. Mesmo com essas diferenças as partículas não deixaram de ter formato esférico, porém as partículas do grupo USP-4 estão aderidas formando placas, as quais apresentam morfologia inadequada a hipótese desta tese, ou seja, obter partículas esféricas para favorecer a acomodação das mesmas em compósitos dentários. Segundo a literatura, o emprego de cargas de morfologia esférica contribui para a acomodação das mesmas na matriz polimérica, e a redução de regiões com menor fração volumétrica de carga, ou seja, regiões frágeis do compósito (S et al., 1995; VENHOVEN et al., 1996; KIM, ONG, OKUNO, 2002; TURSSI; FERRACANE; VOGEL, 2005; BEUN et al., 2007). Como as partículas de vidro são empregadas como reforço na estrutura, a boa distribuição destas na matriz favorece para a redução da fadiga do material (KIM, ONG, OKUNO, 2002). Observou-se que as partículas não são ocas, o que auxilia nas propriedades finais da resina composta formada. A presença de partículas maciças é necessária, já que presença de partículas esféricas tipo casca são elementos frágeis da estrutura, podendo causar a formação de trincas nos compósitos dentários (LU, H. et al., 2006). Para os grupos USP-3 e USP-4 observou-se a formação de aglomerados maiores com partículas de superfície irregular, tal formação explica-se pelo fato do aumento na vazão de ar. Diminuindo o tempo de residência da névoa nas zonas de aquecimento dificultando a formação das mesmas. A Tabela 6 apresenta os valores de diâmetro médio e área dos grupos USP, observa-se que em média as partículas tratadas com o mesmo fluxo de ar tiveram esses valores próximos.

Tabela 6- Análise das micrografias do grupos USP utilizando o programa Image Pro 6.1.

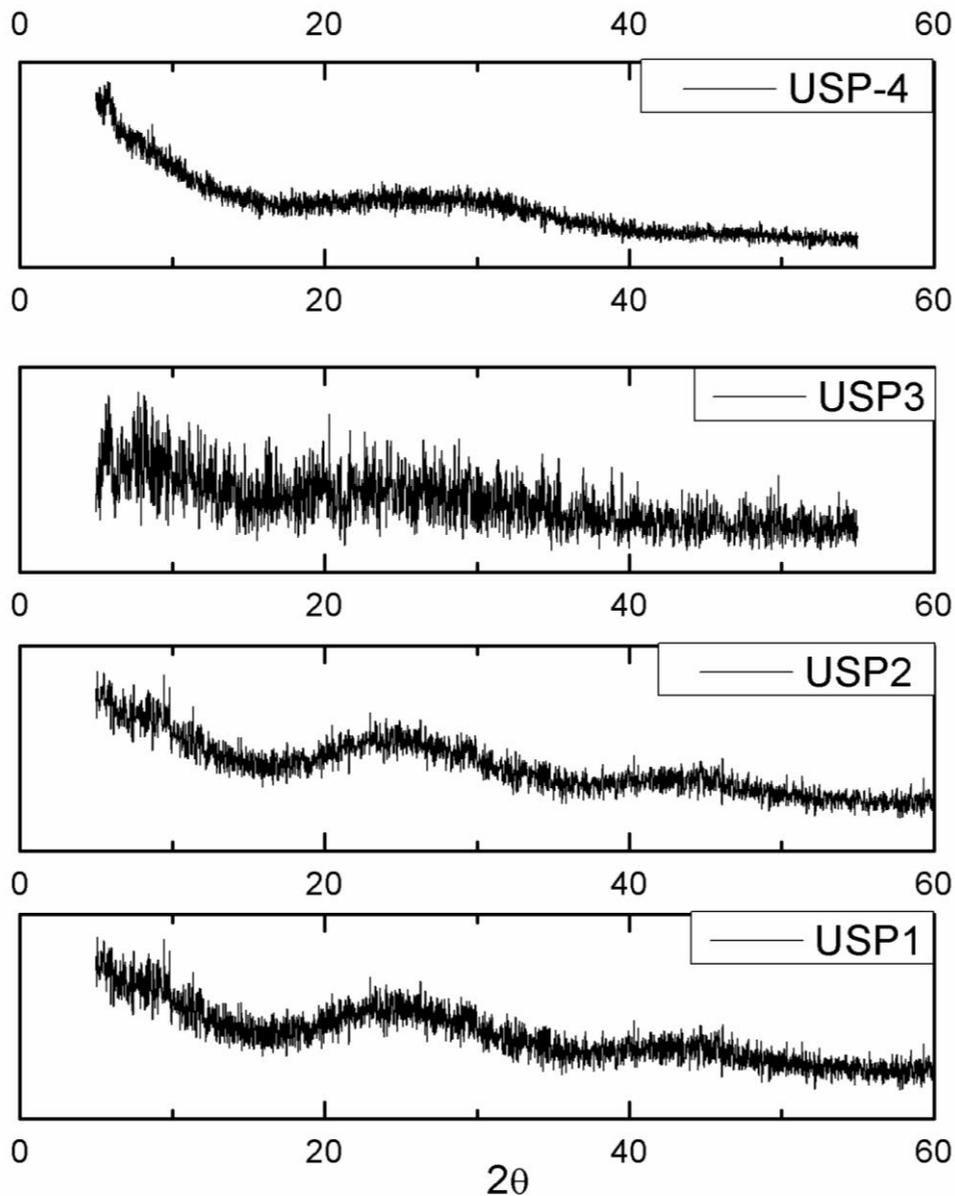
GRUPO	ÁREA ( $\mu\text{m}^2$ )	DIÂMETRO MÉDIO ( $\mu\text{m}$ )
USP -1	1,01±0,05	1,16±0,02
USP-2	0,93±0,03	1,07±0,02
USP-3	1,96±0,19	1,46±0,05
USP-4	1,90±0,06	1,36±0,07

### 6.2.3 Difratoograma de Raios X (DRX).

A Figura 35, apresenta o Difratoograma de raios X dos pós dos grupos USP. Observa-se halos, nas regiões de ângulos baixos ( $2\theta \approx 9^\circ - 50^\circ$ ), não ocorrendo picos. Este perfil de difração correspondente é típico de materiais amorfos, em que não se observa (HOLLER, SKOOG, *et al.*, 2009), devido ao ordenamento atômico a curta distância. A não formação de picos definidos no espectro DRX, confirma que o método de síntese pela pirólise do aerossol da solução precursora obtida por sol-gel é eficiente para produção de materiais vítreos. Sendo o processo sol-gel favoreceu a formação de vidros, como esperado, afirmando que  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  e  $B^{3+}$  na solução precursora são bons formadores de rede.

Observou-se que o processo de formação do pó USP, não influenciou a formação de partículas cristalinas, sendo que a maior temperatura usada ( $900^\circ C$ ) é menor que a temperatura de cristalização indicada pela análise DTA (acima de  $1000^\circ C$ ).

Figura 35- Difratoogramas de Raios X do pó de vidro para o sistema  $Al_2O_3 \cdot 0,5B_2O_3 \cdot SiO_2$  do grupo USP.



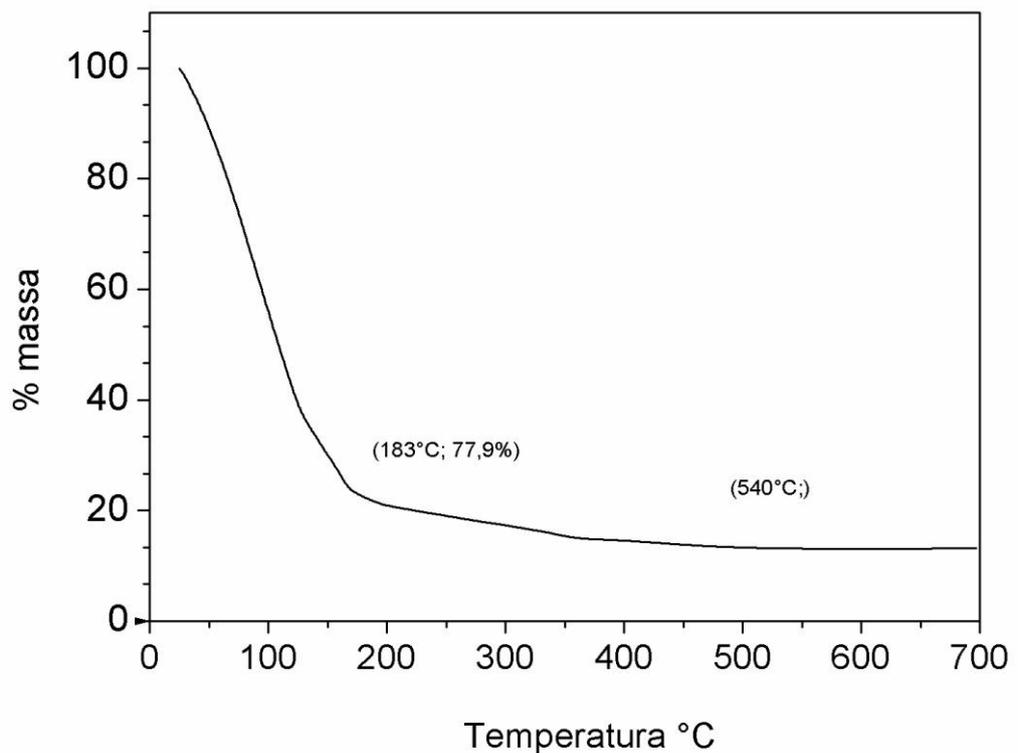
#### 6.2.4 Análise Térmica.

Para avaliar os eventos térmicos que ocorrem com gel até a formação de vidro, o gel de estoque foi seco previamente em estufa a 200°C, obtendo-se desta forma um gel de estoque. Esta etapa foi necessária considerando que o gel de estoque (gel úmido) conte cerca 90% em água. Desta forma, a análise do gel de estoque permite avaliar com maior precisão os eventos térmicos, já que boa parte da água presente na estrutura do precursor foi removida em estufa.

A Figura 36 apresenta a análise TG do gel de estoque do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  obtido da secagem do gel úmido em estufa a 200°C. Observou-se que no intervalo de temperatura

ambiente até 183°C a amostra perde 77,9% de massa, decorrente a saída de água ocluída na estrutura porosa do gel de estoque. Entre 183°C a 540°C a amostra perde massa devido a queima de materiais carbonáceos remanescentes. A partir desta temperatura não é observado perda de massa no material. Este dado foi empregado na definição das temperaturas utilizadas na secagem do solvente durante a etapa de pirólise. Com base nestes dados, definiu-se que a temperatura mínima da primeira zona de aquecimento deve ser de 600°C para garantir a completa remoção dos solventes (água e etanol), bem como queima de materiais carbonáceos que estão presentes no precursor, pois foram empregados acetados, além de ácido acético para controle de pH.

Figura 36- Análise TG do gel de estoque precursor das partículas USP, atmosfera N<sub>2</sub>, taxa de aquecimento 10°/min.



A Figura 37, Figura 38, Figura 39 e apresentam os gráficos a análise termogravimétrica (TG) e a análise diferencial termogravimétrica (DTA) dos grupos USP-1, USP-2, USP-3 e USP-4 respectivamente.

Tabela 7: Perda de massa, e temperatura do primeiro e segundo estágios de cristalização dos pós obtidos por pirólise de spray gerado por vibração ultrassônica (USP).

GRUPO	PERDA DE MASSA (%)	TEMPERATURA FINAL DA PERDA DE MASSA (°C)	T <sub>X1</sub> (°C)	T <sub>X2</sub> (°C)
USP-1	30	594	857	909
USP-2	20	610	781	849
USP-3	23	700	850	910
USP-4	24	700	865	918

Nota-se perdas de massa nos quatro grupos foram próximas indicando que independente do tempo de residência na zona aquecida do reator, a massa residual manteve-se constante. Desta forma, pode-se considerar que o tempo de residência não foi determinante na decomposição de materiais carbonáceos, e sim a temperatura da zona aquecida, já que para todos os grupos a temperatura máxima atingida foi de 900°C.

Observa-se pico endotérmico nas curvas de DTA na faixa de temperatura entre 120 a 125°C evidenciando que a perda de massa. Nesta faixa de temperatura está relacionada ao processo de evaporação de água adsorvida durante a separação do pó na etapa final do reator, já que as partículas são coletadas borbulhando em água o gás de arraste contendo as partículas de vidro. Nota-se que a perda de massa referente a água adsorvida nas partículas variou entre 2,5 a 4%.

A saída de material carbonáceo, é evidenciada pelo pico exotérmico na curva de DTA com máximo entre 500 a 550°C. Nas curvas de análise termogravimétrica obtida para o gel de estoque, a queima de todo material carbonáceo em temperaturas até 540°C. No entanto, vale ressaltar, que embora tenhamos empregado temperatura de 900°C na zona mais aquecida do reator, as condições do reator são diferentes daquela produzida no forno do equipamento de análise térmica. No forno de análise térmica o termopar está próximo da amostra, enquanto que no reator, o termopar está em contato com vidro de quartzo. Como não houve decomposição completa de toda a matéria orgânica presente nas partículas de vidro, já que houve perda de massa nas curvas de TGA dos pós obtidos por USP, pode-se afirmar que a temperatura efetiva que atuou as partículas de vidro durante a síntese foi inferior a 540°C, embora fosse empregado 900°C na zona mais aquecida do reator. Este fato pode ser explicado em função da transferência térmica do tubo de quartzo para o fluido contendo as partículas.

Considerando estes achados, pode-se afirmar que seria necessário elevar a temperatura da zona mais aquecida para além de 900°C, porém isto não foi feito considerando que o fabricante do tubo de quartzo não indica a utilização do mesmo para temperaturas superiores a 1000°C.

Analisando a Tabela 7, a temperatura em que a massa estabilizou apresentou dois padrões de comportamento: para USP-1 e USP-2, nos quais a vazão de gás de arraste é de 1,5 L/min foi de 594°C e 610°C respectivamente, enquanto que para USP-3 e USP-4, nos quais foi empregado vazão do gás de arraste de 3,0L/min, a temperatura de estabilização de massa é maior (700°C).

Analisando as curvas de DTA dos pós do grupo USP, nota-se um comportamento muito semelhante em relação as temperaturas do primeiro e segundo estágio de cristalização ( $T_{x1}$  e  $T_{x2}$  respectivamente) e do pico exotérmico referente a cristalização do material.

Não é observado a mudança de linha base característica transição do estado vítreo para o estado cristalino. Observa-se apenas um comportamento côncavo para os intervalos de temperatura 150°C até  $T_{x1}$  indicando mudança contínua da capacidade calorífica do material, devido a saída de material carbonáceo, que se decompõe em temperaturas até 594°C (USP-1), 610°C (USP-2) e 700°C (USP-3 e USP-4), conforme tabela 7. Esta concavidade indica que um evento exotérmico está ocorrendo, compatível com a queima de material carbonáceo. O máximo deste evento ocorre para as temperaturas de 586°C (USP-1), 533°C (USP-2), 550°C (USP-3) e 553°C (USP-4). Estes dados corroboram com o comportamento observado nas curvas de análise termogravimétrica dos pós obtidos por USP evidenciando que existe a presença de material carbonáceo nas partículas sintetizadas.

Embora não tenhamos obtido a temperatura de transição vítrea, pode-se afirmar que o obtido pelo método USP trata-se de um material vítreo, já que a temperatura efetiva sobre as partículas no reator USP atingiu no máximo 540°C, conforme discutido anteriormente, não havendo desta forma a cristalização do material, que ocorre em temperaturas superiores a XX (tabela 7). Com efeito, nos difratogramas de raios X (figura 35) é observado perfil de difração característico de um material vítreo.

Figura 37: Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-1 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a 1100°C, taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético.

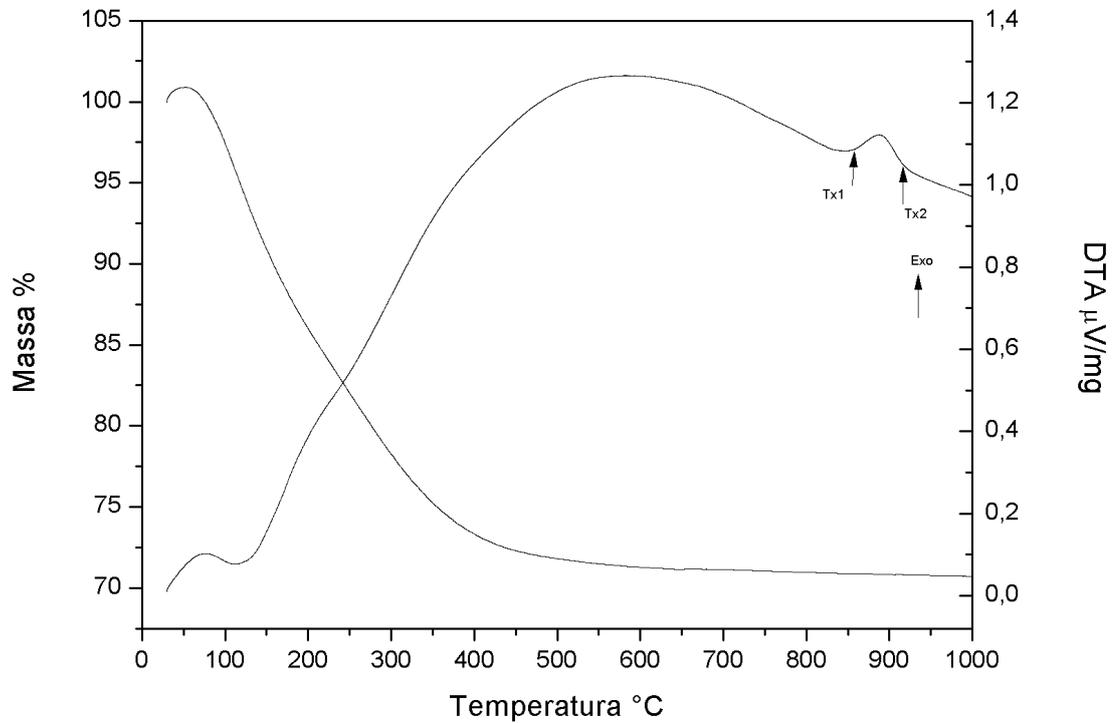


Figura 38: Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-2 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a 1100 C, taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético.

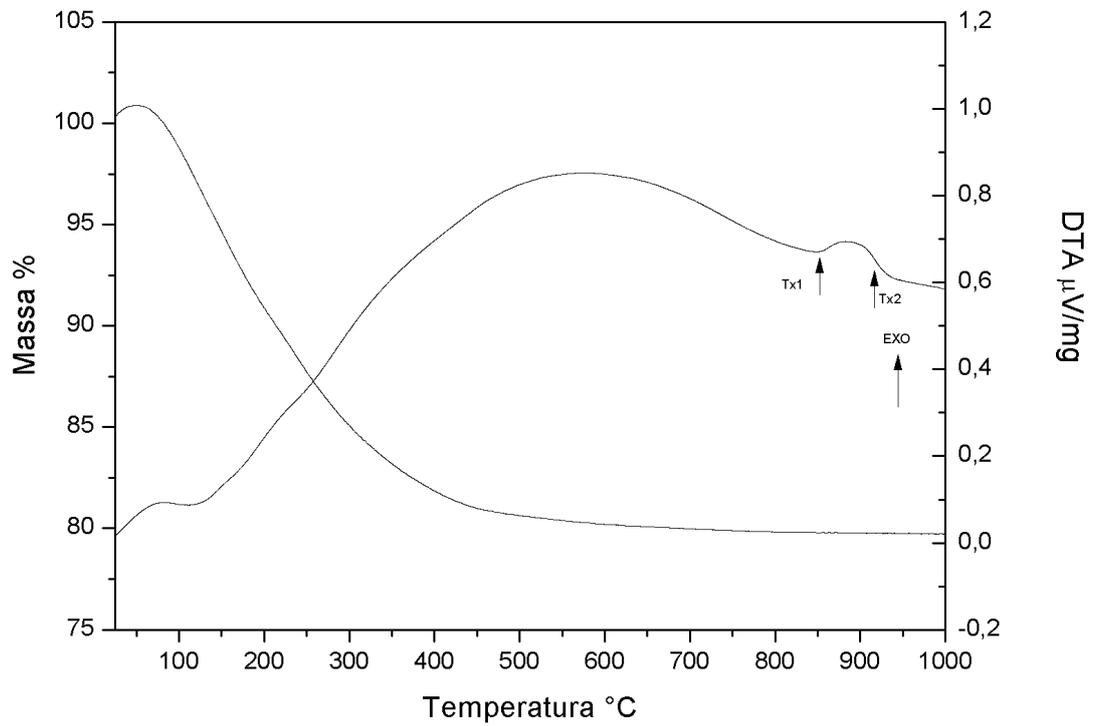


Figura 39: Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-3 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a 1100 C, taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético.

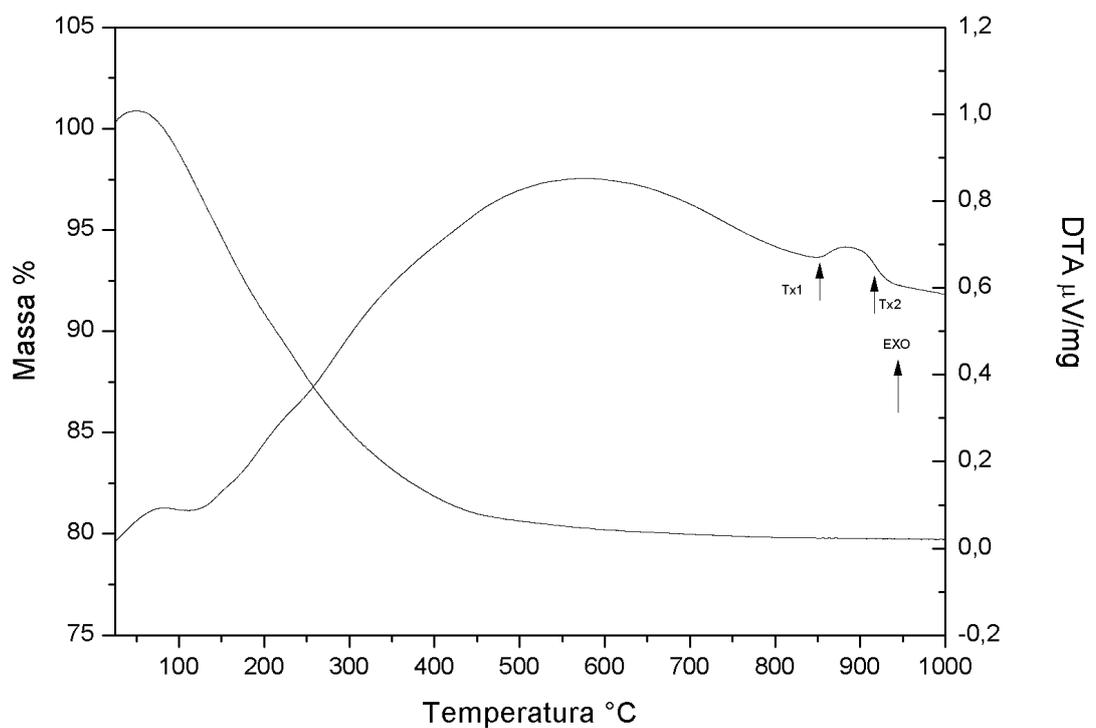
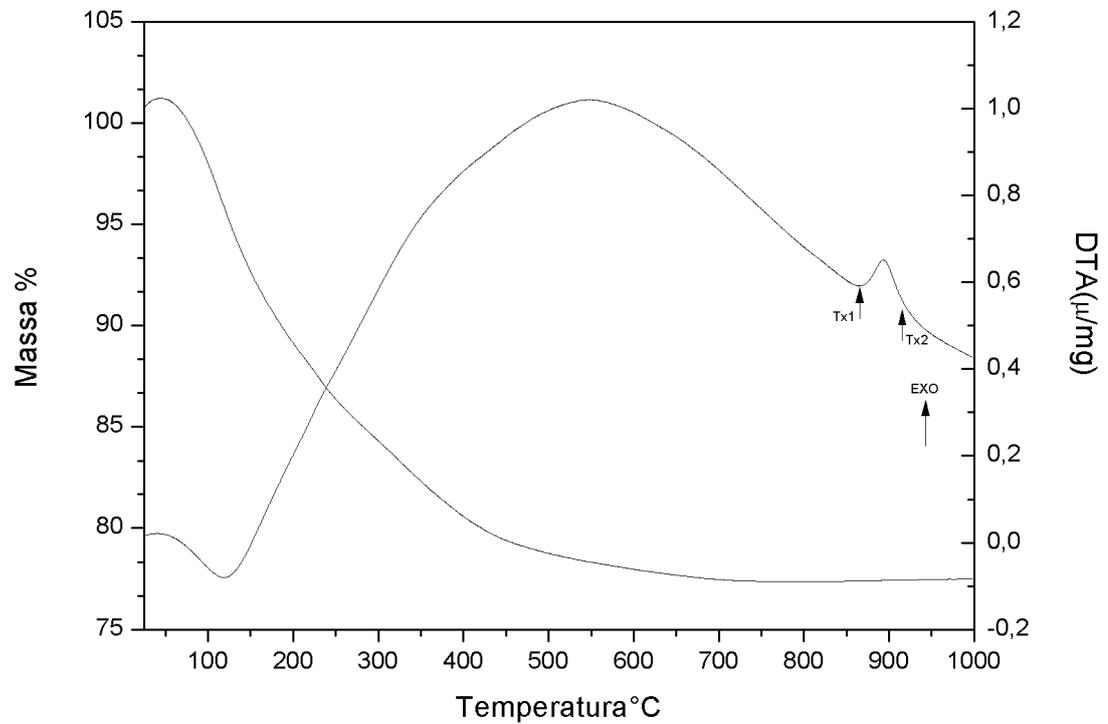


Figura 40: Análise Termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial DTA do pó USP-4 obtida no intervalo de temperatura entre 25 a 1100 C, taxa de aquecimento de 5 C/min, e atmosfera de ar sintético.

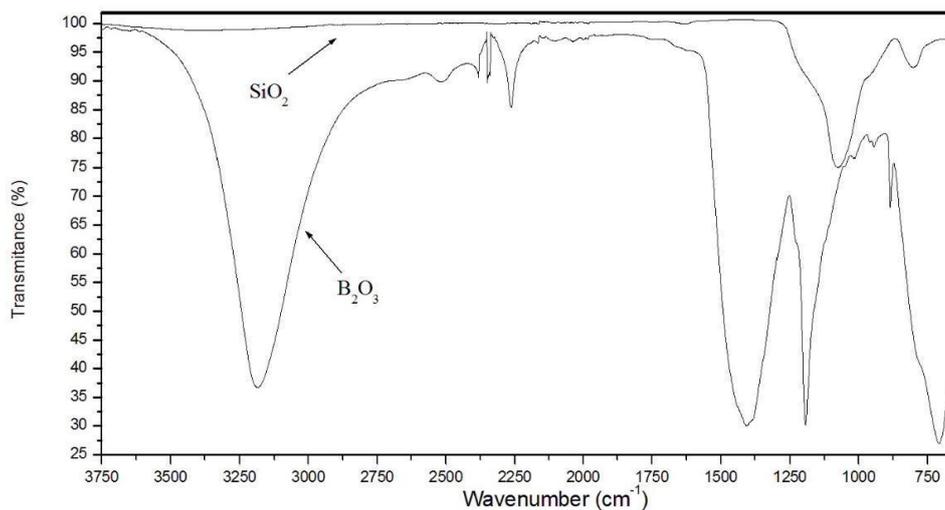


### 6.2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

O espectro de FTIR dos vidros dependem das interações entre átomos e *clusters* que definem a rede vítrea. Existe uma certa correspondência entre os espectros de FTIR dos vidros sintetizados e dos óxidos precursores

Figura 41.

Figura 41- Espectro FT-IR de óxido de Boro puro ( $B_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ). Retirado de (AGUIAR et al., 2017).



A Figura 42 apresenta o gráfico do infravermelho por transformada de Fourier dos pós USP. Observa-se a presença de bandas na região de 4000 a 3500  $cm^{-1}$  referente ao modo vibracional do grupo hidroxila (OH) presente no grupo silanol -SiOH de alongamento de superfície (BERTOLINI e ZAGHETE, 2009; TOUATI, F. e N., 2009).

As bandas observadas 890-920, 1070 e 1650  $cm^{-1}$  são relacionadas as vibrações da rede de silicato. Nota-se a presença de bandas a 1640  $cm^{-1}$  referente a deformação angular dos grupos hidroxila (-O-H) estão presentes em todas as amostras, exceto para amostra USP-1. O ombro observado em  $\sim 910 cm^{-1}$ , referente ao estiramento Si-O do grupo silanol (-Si-O-H), é observado em todas as amostras (exceto na amostra USP-1) revelando a presença de grupos

silanol na superfície das partículas sintetizadas. Embora resultados obtidos por nosso grupo de pesquisa AGUIAR et al.(2017) indica que vidros  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  calcinados em temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$  não apresentam grupo silanol, e a temperatura empregada na zona mais aquecida do reator tenha sido  $900^\circ\text{C}$ , esta temperatura não removeu silanol superficial ou interno (*bulk*) das partículas, indicando que a temperatura efetiva nas partículas foi menor que a temperatura nominal aplicada ao tubo. A presença de grupo silanol na superfície das partículas é necessária para promover a ligação química entre grupos silanol e siloxanos das moléculas de silano, durante a silanização do vidro.

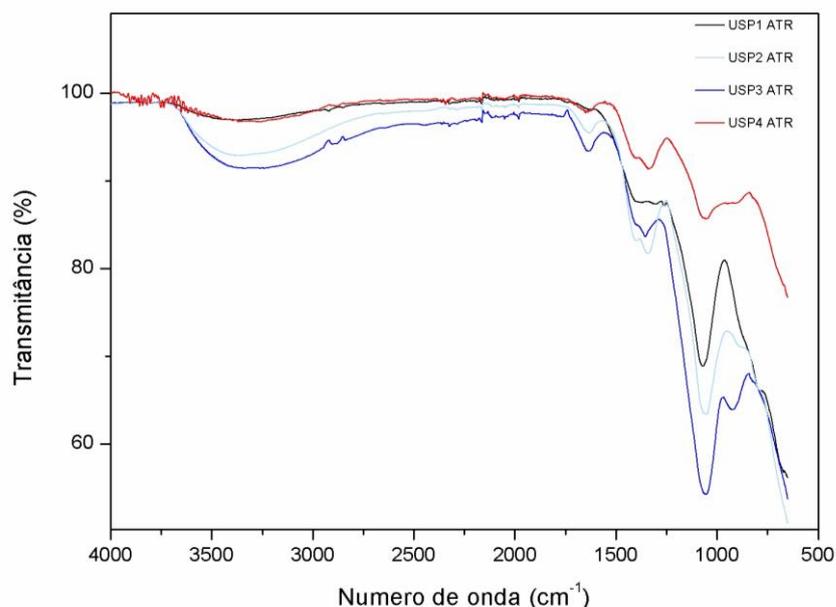
Para as regiões de  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  observou-se uma de baixa intensidade referente ao modo vibracional de B-O- (SOOKSAEN, 2012; TOUATI, F. e N., 2009). Devido a menor relação estequiométrica de elemento Boro na estrutura do vidro  $\text{Al}_2\text{O}_3.0,5\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  as bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação B-O-B apresenta menor intensidade quando comparado a espectro do óxido de boro

Figura 41. Nota-se na região referente ao estiramento assimétrico do grupo -B-O-B um desdobramento em 2 bandas discretas, em  $1336\text{-}1354$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$ , que podem estar relacionadas formação de rede vítrea do grupo -B-O-B coordenado a *clusters* de  $-\text{SiO}_4$  e  $-\text{AlO}_3$  por ligações B-O-Si e B-O-Al. Esta hipótese é reforçada analisando espectro do óxido de boro

Figura 41 onde é observado apenas uma banda centrada a  $1394\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico B-O-B. Apesar do espectro de FTIR sugerir este desdobramento, a formação destes *clusters* e da rede vítrea será investigada por ressonância magnética nuclear (RMN).

As vibrações das ligações Si-O-Si- da rede vítrea, podem ser observadas na banda de  $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Nota-se uma banda discreta de ligação Si-O-B em  $900\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a hipótese da formação de redes vítreas entre óxidos de boro e silício. Em  $650\text{ cm}^{-1}$ , observa-se diminuição da transmitância, indicando haver banda em regiões de maior energia. Não foram observadas bandas referentes aos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e deformação da ligação Al-O-Si, (BERTOLINI, 2005) devido a limitação do aparelho utilizado, já que estas bandas são observadas de  $700\text{ a }490\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, fora da região espectral do aparelho utilizado, compreendida entre  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 42: Infravermelho por transformada de Fourier das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  do grupo USP.



### 6.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de Al e Si.

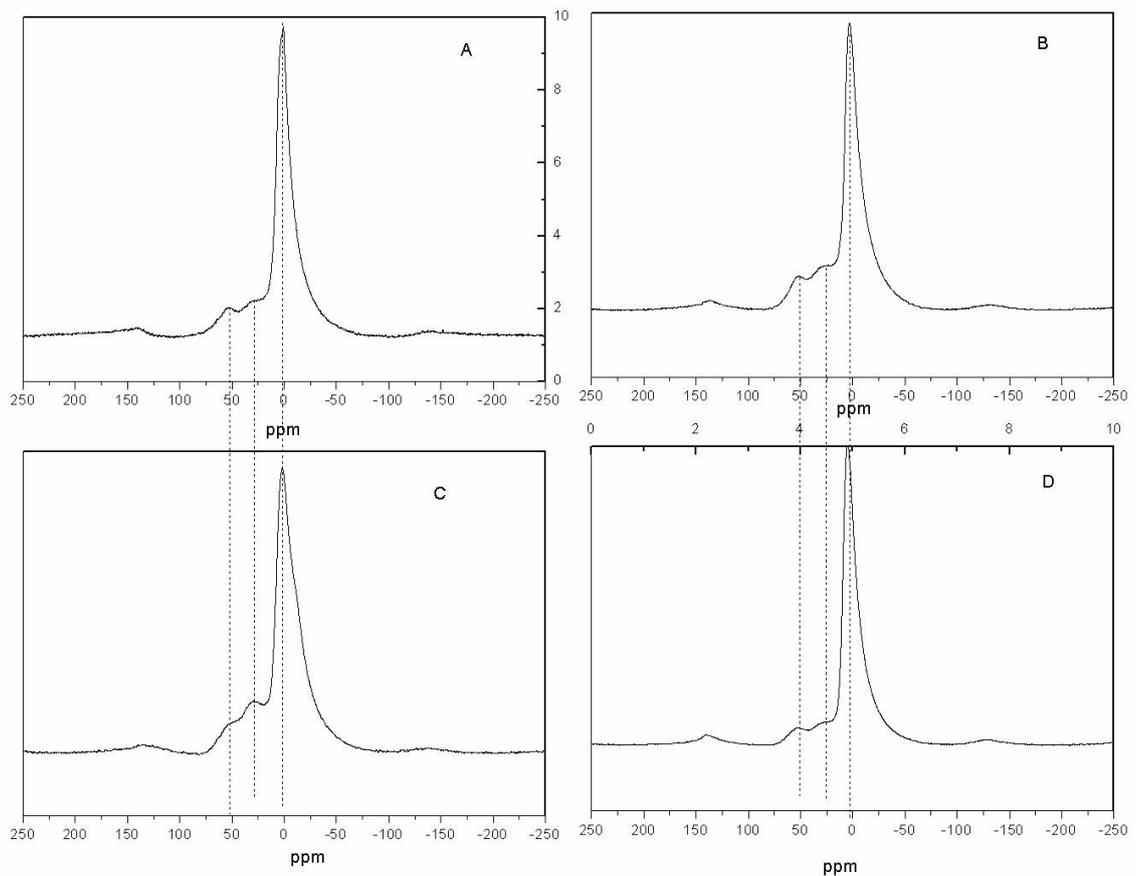
Neste trabalho a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi empregada para verificar a estrutura dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  sintetizados.

A

Figura 43 apresenta o espectro RMN de  $^{27}\text{Al}$  das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  por USP.

A elucidação do ambiente químico de Si e Al é de suma importância para inferir na estrutura do vidro formado, além disso, dado ao fato que não foi possível observar a ligação Si-O-Al por FTIR (ou espectroscopia Raman), a análise de RMN é de suma importância na investigação da reticulação das redes de silicato com polímeros de  $-(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})-$ .

Figura 43- Espectro Ressonância Magnética Nuclear de  $^{27}\text{Al}$  das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  do grupo USP: USP-1(A); USP-2(B); USP-3(C); USP4(D).



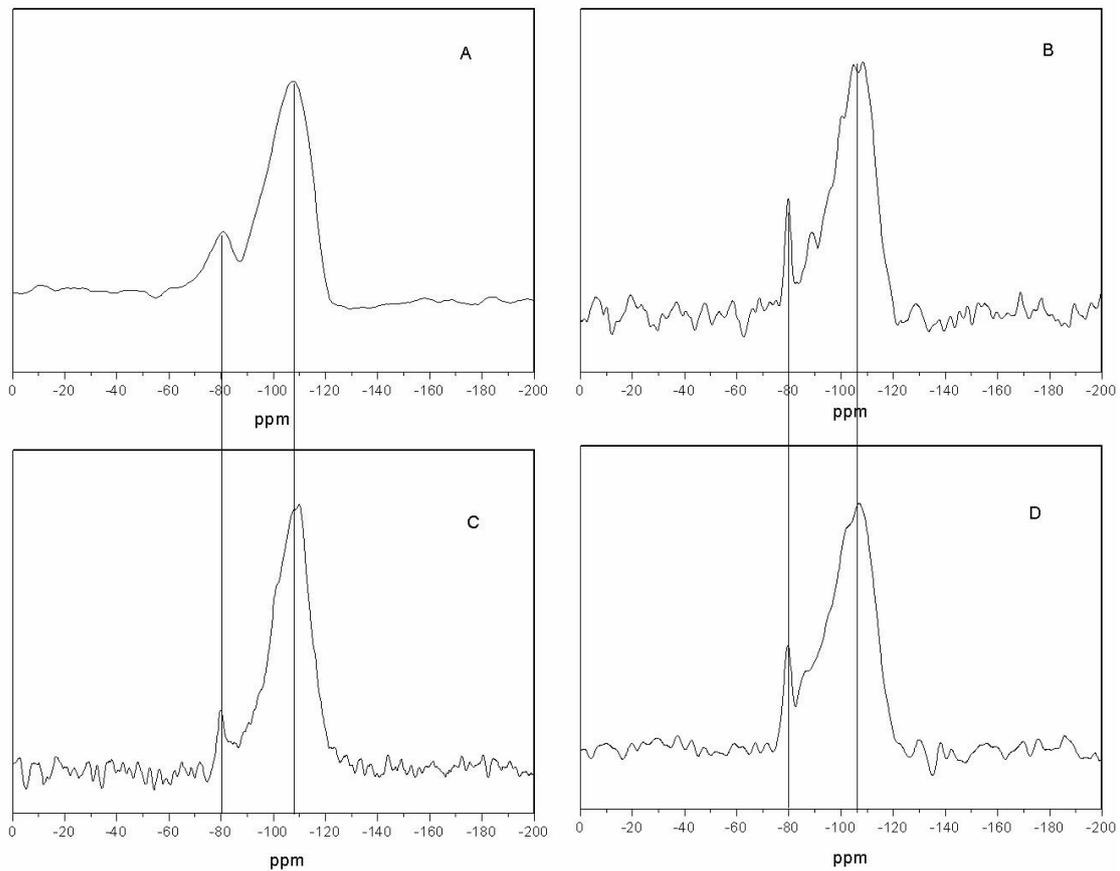
Verificou-se que os quatro espectros RMN de Al apresentaram semelhança com picos de deslocamento químico em 0ppm, 30ppm e 54ppm correspondendo aos ambientes químicos hexacoordenado ( $Al^{VI}$ ), penta coordenado ( $Al^V$ ) e tetraordenado ( $Al^{IV}$ ) respectivamente. Embora seja relatado, na literatura, que o deslocamento químico no intervalo 25 a 40ppm seja devido a presença de  $Al^V$ , HERNANDEZ e PIERRE (2001) afirmam que sinais nesta região seja devido não a presença de  $Al^V$  em ambiente distorcido, o que causaria um grande deslocamento devido a interação quadrupolar. A distorção na estrutura está relacionada com a definição dos picos de RMN. Em ambientes altamente distorcidos os picos de  $Al^{IV}$  e  $Al^{VI}$  são muito assimétricos com a presença de vários máximos. Como este efeito não é observado na Figura 43, pode-se afirmar que o pico a 30ppm é referente ao sítio  $Al^V$ .

A composição do vidro influencia fortemente na distorção do ambiente químico. Vidros aluminosilicatos com alto teor de Al favorecem a distorção do ambiente, devido ao stress causado pela nucleação dos clusters  $(Al-O)_y$ , podendo conduzir a formação de fases cristalinas, tais como alumina e bohemita (HERNANDEZ e PIERRE, 2001). A proporção de  $Al^{IV}$  e  $Al^{VI}$  também é fortemente influenciada pela composição. Vidros aluminosilicato com altos teores de Si (10 a 20% o teor de Al) apresentam predominância de  $Al^{IV}$  devido a uma rede aluminosilicato na qual polímeros lineares de  $(Si-O)_x$  estão reticulados a pequenos clusters  $(Al-O)_x$  (HERNANDEZ E PIERRE, 2001). A predominância, porém, de  $Al^{IV}$  não é observada para composições com maior teor em alumínio. Nestas existe predominância de  $Al^{VI}$  (HERNANDEZ E PIERRE 2001, AGUIAR *ET AL*, 2017) e  $Al^V$  (REN, ZHANG, ECKERT 2014).

Para aluminosilicatos com alto teor de alumínio, tal como o vidro sintetizado neste trabalho ( $Al_2O_3.0,5B_2O_3.SiO_2$ ) ocorre uma transformação progressiva, conduzindo a formação de uma quantia relativamente menor de polímeros lineares  $(Si-O)_x$ , o que explica a baixa intensidade do sinal referente ao sítio  $Q^2$  do silício, com a nucleação dos pequenos clusters  $(Al-O)_y$  formando clusters maiores, e portanto justificando o forte sinal obtido para  $Al^{VI}$  devido a formação da rede Al-O-Al (BABONNEAU; COURRY; LIVAGE, 1990; FUKUOKA et al., 1993; BERTOLINI, et al., 2005).

Assim, a rede vítrea obtida pode ser entendida como redes tridimensionais de silício, com polímeros lineares deste unindo estas redes a clusters de  $(Al-O)_y$  e redes tridimensionais de Al-O-Al e possivelmente clusters  $(B-O)_z$ , embora não possamos afirmar como está estruturado o boro na estrutura, já que não foi possível obter espectros de RMN de  $^{11}B$ , devido a problemas instrumentais, comprovou-se por FTIR as ligações Si-O-Al.

Figura 44- Espectro Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  do grupo USP.



A

Figura 44 apresenta o espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$  das partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  do grupo USP. Observa-se a presença de pico assimétrico entre -89 a -117 ppm. Este pico é resultante da superposição dos picos centrados em -108 ppm, -102 e -92,5 ppm referentes aos sítios  $Q^4$ ,  $Q^3$  e  $Q^2$  respectivamente. Analisando o perfil deste pico, pode-se afirmar que existem mais sítios  $Q^4$  e  $Q^3$  se comparados ao sítio  $Q^2$ . Sítios  $Q^4$  podem ser representados da forma  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  no qual cada átomo de silício na rede está ligado pelos vértices ao grupo  $-\text{O}-\text{Si}$ , formando assim uma estrutura tridimensional. Os sítios  $Q^3$  podem ser representados por  $(\text{RO})\text{Si}(\text{OSi})_3$  sendo  $\text{R}=\text{Al}$ ,  $\text{B}$ , ou ainda  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ . A predominância dos sinais de RMN de sítios  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  e  $(\text{RO})\text{Si}(\text{OSi})_3$  indicam alto grau de condensação da estrutura, conduzindo a formação de uma rede de sílica, com a presença de cadeias intercaladas de  $(\text{Al}-\text{O})_y$  ou  $(\text{B}-\text{O})_z$ . Na rede vítrea, os

átomos de Si são tetracoordenados a quatro átomos de oxigênio. Em cada vértice do tetraedro, ligações  $\text{-O-Si-}$  conectam os tetraedros, formando a rede de Si, ou clusters de Si. Um átomo de silício ligado a quatro oxigênio é designado por  $Q^n$ , onde a notação  $n$  indica o número de átomos de Si coordenados entre si pela ligação com o oxigênio ( $\text{-O-Si-}$ ). Os sítios  $Q^n$  respondem ao RMN em deslocamentos químicos definidos Figura 45.

A secagem do aerossol nas zonas aquecidas do reator, permitiram a nucleação de uma rede tridimensional de sílica gel, o que explica a presença do forte sinal em  $-107\text{ppm}$  referente a sítios  $Q^4$ , e o halo difuso observado nos DRX, bem como a presença de pontes aluminosiloxano ou borosiloxano, intercalando clusters de  $(\text{Al-O})_y$  a rede tridimensional de sílica, fato explicado pela presença de forte sinal a  $-102\text{ ppm}$ , referente ao sítio  $Q^3$ . A presença do sítio  $Q^3$  confirma a vibração Si-O-B observada por FTIR. O sinal fraco de RMN em  $-92,5\text{ppm}$ , referente ao sítio  $Q^2$  está relacionada a formação de rede linear de sílica  $(\text{Si-O})_x$  intercalando clusters de  $(\text{Al-O})_y$  ou  $(\text{B-O})_z$ , conforme relatado por HERNANDEZ e PIERRE (2000), porém este arranjo ocorre com menor intensidade, quando comparado aos sítios  $Q^3$  e  $Q^4$ .

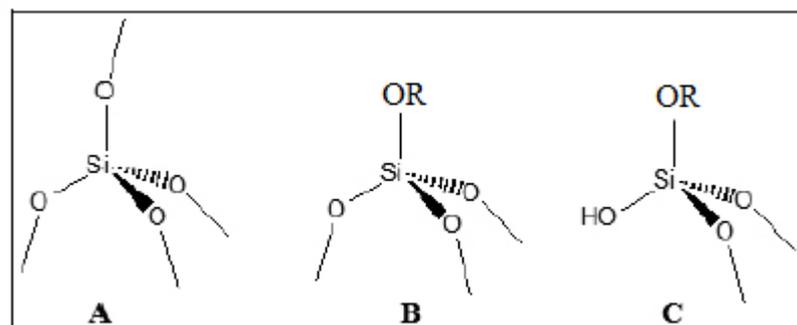
Comparando os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  apresentados com os obtidos por Ren, Zhang e Eckert (2014) pode-se concluir que os espectros obtidos neste trabalho assemelham aqueles obtidos pelo tratamento do gel de estoque a temperaturas até  $300^\circ\text{C}$ . Ren e colaboradores (2014) concluíram que o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  apresenta rede vítrea altamente condensada com uma pequena porção de alumina integrada a rede vítrea por ligações Si-O-Al. Considerando estes achados, pode-se afirmar que a temperatura efetiva sobre as partículas durante a secagem não atingiu  $400^\circ\text{C}$ , já que era esperado prevalência dos sítios  $Q^3$  e  $Q^2$  indicando uma maior coordenação entre átomos de silício e alumínio. O gel de estoque do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  tratado em temperaturas superiores a  $400^\circ$  exibiu apenas um pico simétrico referente ao sítio  $Q^3$  (AGUIAR et al., 2017). Outro fator que comprova a não ultrapassagem da temperatura de secagem efetiva no reator é a presença de silanois evidenciada por FTIR, considerando que as reações de condensação e consequentemente a coordenação dos átomos de Si, dependem da temperatura de secagem do aerossol. No entanto, a temperatura empregada, e o tempo de residência no reator, foi efetivo para formação de rede vítrea de sílica, intercaladas a clusters de alumina e borato.

A presença de pico a  $\sim -90\text{ ppm}$  revelando a presença de sítios  $Q^1$  está relacionada a presença de silicatos intermediários tipo  $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{OSi})$  ( $\text{R}=\text{H, Et}$ ) (TOUATI, et al. 2009). Estes

silicatos intermediários, presentes em pequenas quantidades, dado a baixa intensidade dos picos a -90 ppm, estão relacionados a presença de partículas ao processo de secagem da mesma. Como a distribuição de calor não é uniforme devido ao padrão de fluxo laminar no interior do tubo do reator e a dependência da posição radial, uma fração pequena de partículas apresentaram silicatos intermediários. A presença do sítio  $Q^1$  é mais evidente nas amostras USP- 2 e USP-4, as quais foram sintetizados empregando 900°C na primeira zona de aquecimento. Isto pode ter favorecido a rápida secagem da superfície externa das partículas formando uma camada externa de vidro e internamente gel de estoque. O gel de estoque foi gradualmente transformado em vidro a medida que as partículas eram carregadas pelo tubo aquecido. No entanto, dependendo da posição radial da partícula, principalmente aquelas próximas ao centro do tubo, podem ter ficado sujeitas a uma temperatura inferior a necessária para eliminar o etanol e estabelecer novas ligações  $-O-Si\equiv -O-B=$  ou  $-O-Al\equiv$  alterando desta forma o ambiente químico do Si para  $Q^3$  ou  $Q^4$ . No entanto, embora tenha sido registrado a presença de silicatos intermediários, dado a baixa intensidade do pico referente a  $Q^1$  pode-se afirmar que o processo de secagem foi adequado e permitiu a formação de vidro.

Os átomos de Si tetra coordenados são ligados a quatro átomos de oxigênio de forma tetraédrica, enquanto que seus vizinhos são ligados a outros tetraedros formando redes de Si (Figura 45(A)). O átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio são chamados de redes  $Q^n$  (Figura 45), em que n representa o número de átomos de Si ligados por  $-O-Si$  nas redes Q (AGUIAR et al., 2017).

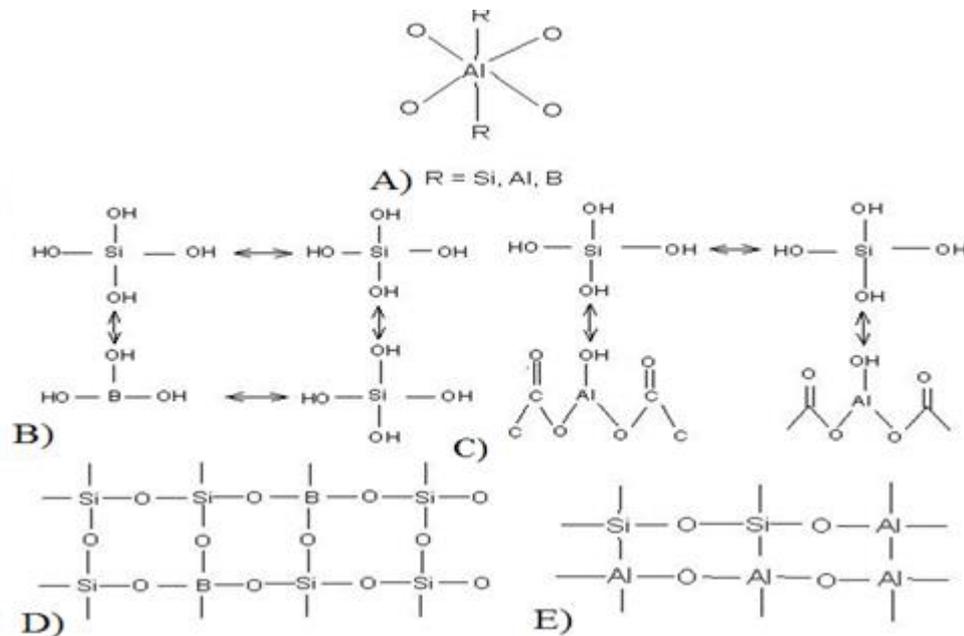
Figura 45- Nomenclatura  $Q^n$  usada na designação de tipos diferentes de grupos em silicagel: (A)  $Q^4$ , (B)  $Q^3$  e (C)  $Q^2$ . adaptado de (ALEXANDER CARREÑO G EDUARDO SCHOTT V et al., 2011)



A

Figura 46 apresenta o esquema das reações esperadas durante a síntese sol-gel da solução precursora e sua rede vítrea final. Em que a reação de condensação do silanol com ácido bórico (Figura 46 (B)) seguida de uma reação de condensação do grupo silanol com nitrato de alumínio (Figura 46 (C)). Resultando na formação de uma rede vítrea alumínio-boro-silicato (Figura 46 (D) e (E)).

Figura 46-A) Representação do alumínio hexacoordenado ( $Al^{VI}$ ); B) Reação de condensação de silanol com ácido bórico; C) Condensação de grupos silanol com acetato de alumínio; D) Representação da rede de borosilicato; E) representação da rede de vidro aluminosilicato com alumínio tetracoordenado. adaptado de (BORGES TANGERINO, 2010).



## 6.3 Caracterização das Resinas produzidas

### 6.3.1 Silanização das Partículas USP

A silanização das cargas inorgânicas visa estabelecer ligações covalentes formando grupos siloxanos permitindo ancoragem do silano a partículas de vidro. Esta reação é realizada com os chamados agentes silanos bifuncionais. A dupla reatividade dos grupos silanos faz com que uma parte se polimerize com as matrizes orgânicas e a outra (formada por grupos alcalinos)

reaja com as matrizes inorgânicas formando ligações covalentes entre as matrizes (GRULLÓN, 2005).

Para a avaliação da silanização das cargas inorgânicas USP avaliou-se os espectros FT-IR da

Figura 47, Figura 48,

Figura 49 e Figura 50. Observa-se que a intensidade, para todos os espectros, da banda em  $1636\text{cm}^{-1}$  aumentou indicando a presença das ligações C=C do grupo silanol. Observa-se também que a intensidade da banda das ligações Si-O-Si também aumentou, comprovando que a quantidade de grupo siloxanos aumentou devido à adesão do silano a partícula de vidro.

Figura 47- Espectro FT-IR partículas USP-1 não silanizada e USP-1S silanizada.

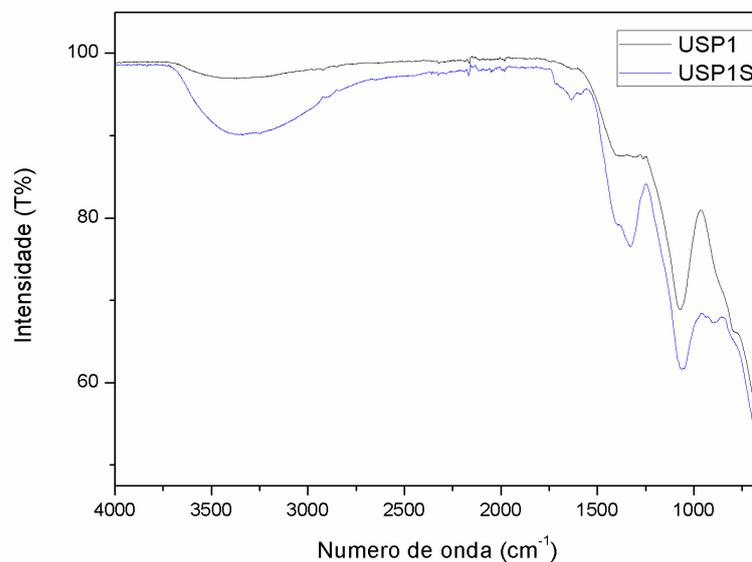


Figura 48- Espectro FT-IR partículas USP-2 não silanizada e USP-2S silanizada.

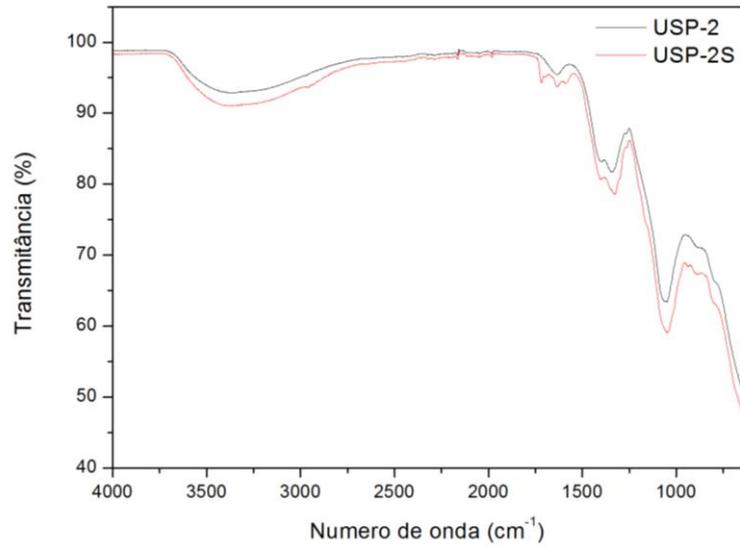


Figura 49- Espectro FT-IR partículas USP-3 não silanizada e USP-3S silanizada.

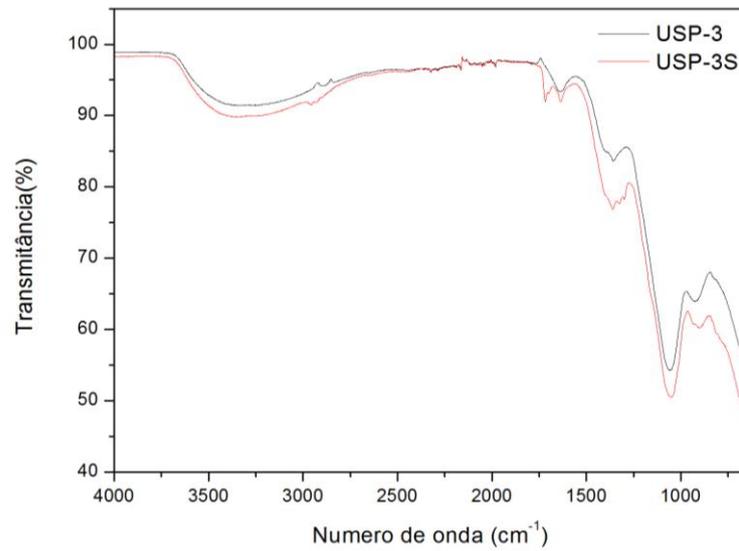
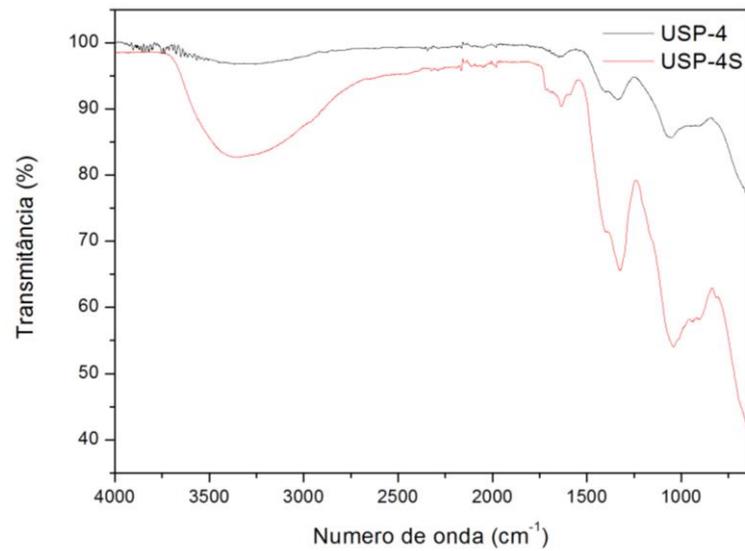


Figura 50- Espectro FT-IR partículas USP-4 não silanizada e USP-4S silanizada.



A análise do caráter hidrofóbico das partículas silanizadas e não silanizadas (Figura 51(A)) foi analisado observando o comportamento das cargas inorgânicas em uma solução de clorofórmio. Após a silanização os pós apresentaram caráter altamente hidrofóbico Figura 51(B), não dispersando em água. Este comportamento comprova a adesão química do MPTS na superfície das partículas. Já que estas foram lavadas com solvente após o processo de silanização, eliminando as moléculas de MPTS não aderidas as partículas.

Figura 51- Foto da partícula USP não silanizada (A) e silanizada (B). (Fonte: Próprio Autor)



(A)

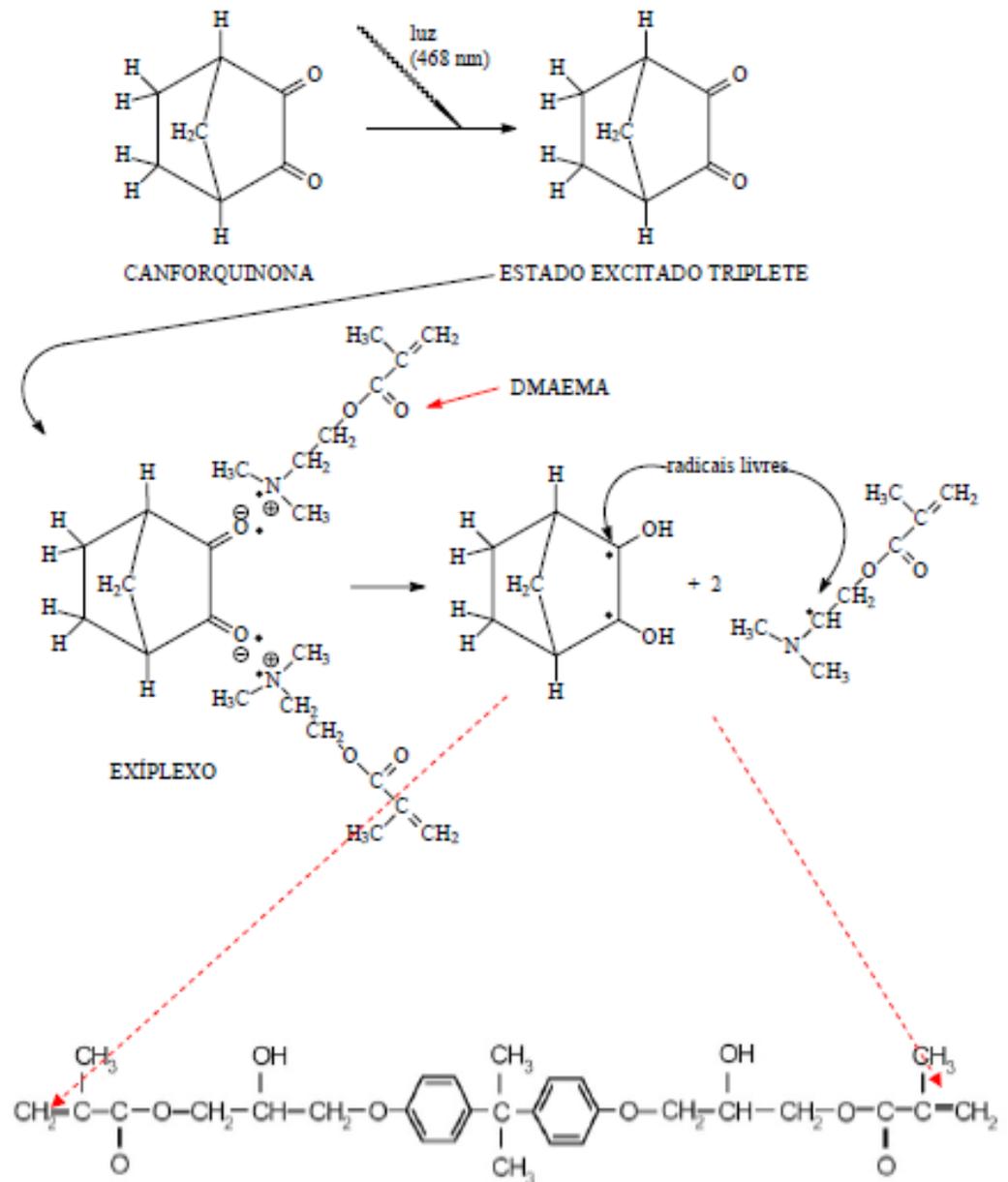


(B)

### 6.3.2 Estudo do Grau de conversão de Polimerização.

A polimerização é feita para que a resina composta passe de seu estado líquido para o estado sólido. A foto-polimerização é realizada para que haja excitação das moléculas fotoiniciadoras (CQ), passando estas moléculas para um estado excitado tripleto, reagindo com as aminas terciárias surgindo os radicais livres. Estes quebram as duplas ligações alifáticas presentes nos monômeros dando início ao processo de polimerização (MENEGAZZO, 2007). Esta reação está representada na Figura 52.

Figura 52- Mecanismo de formação de radicais livres e da rede polimérica.(MENEGAZZO, 2007)



A Tabela 8 apresenta as composições das resinas formuladas.

Tabela 8- Composição e tratamento químico das resinas dentárias.

RESINA COMPOSTA	MATRIZ ORGÂNICA	CARGA INORGÂNICA	ZONA DE AQUECIMENTO(°C)	VAZÃO DE AR(L/min)
USP 1	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 67,54% em massa (0,4 a 1,0µm)	600;900	1,5
USP 2	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 64,42% em massa (0,4 a 1,0µm)	900;600	1,5
USP 3	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 63,97% em massa (0,4 a 1,0µm)	600;90	3,0
USP 4	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 63,47% em massa (0,4 a 1,0µm)	900;60	3,0
FILTEK Z250XT (3M-ESPE)	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA	Zircônia/Sílica 60% em massa (0.01 a 3.5 µm).	N/A	N/A

Após a elaboração e armazenamento das resinas compostas em bisnagas protegidas da luz, uma pequena amostra de cada grupo foi analisada utilizando o aparelho de FT-IR. Os testes foram realizados nas resinas foto polimerizadas (após a aplicação de luz) logo após a foto polimerização (0 minutos) e em intervalos de tempos de 10 minutos. As

Figura 53, Figura 54, Figura 55,  
e mostram as curvas FT-IR.

Figura 53-Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-1.

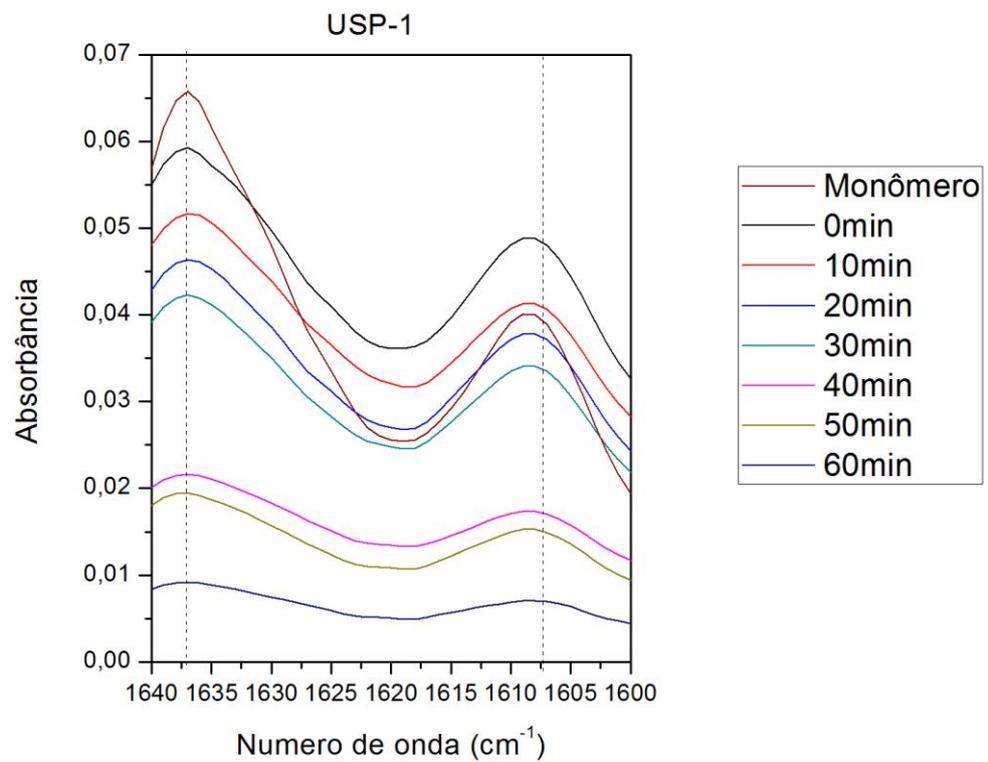


Figura 54- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-2.

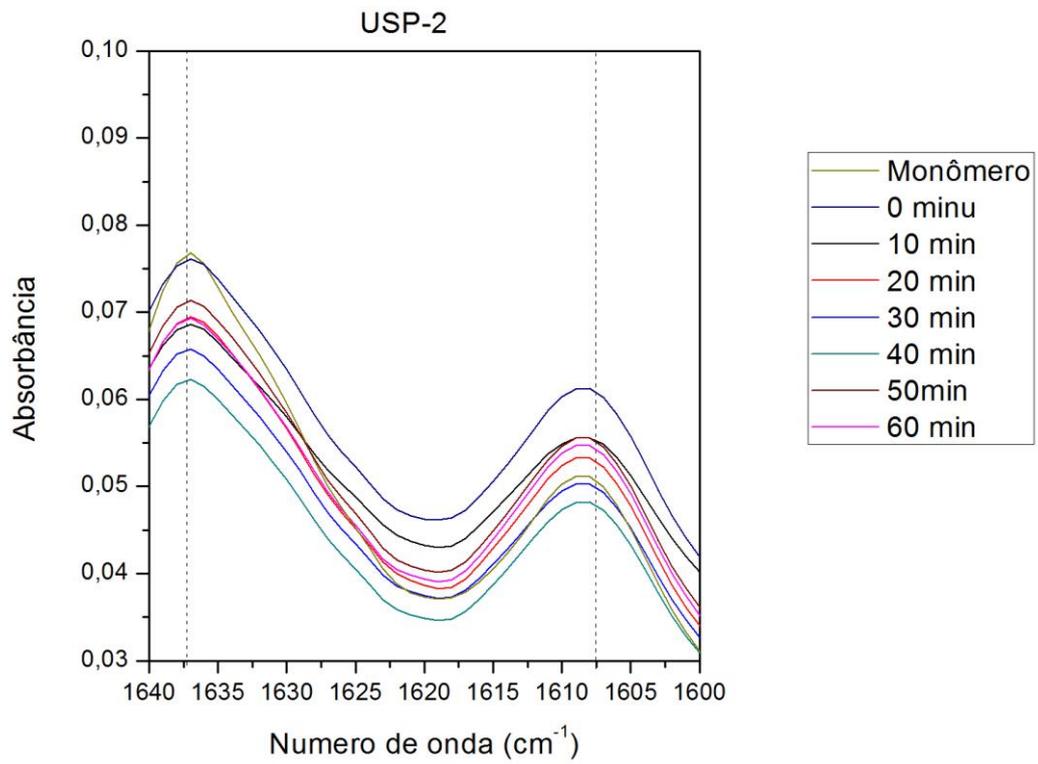


Figura 55- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-3.

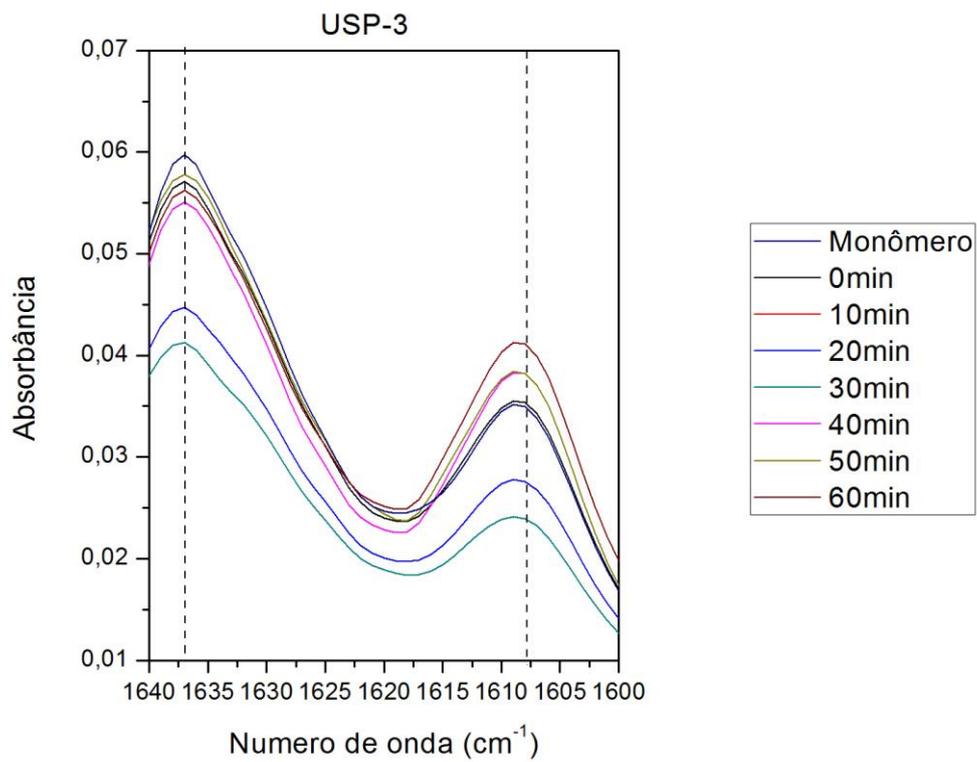


Figura 56- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta do grupo USP-4.

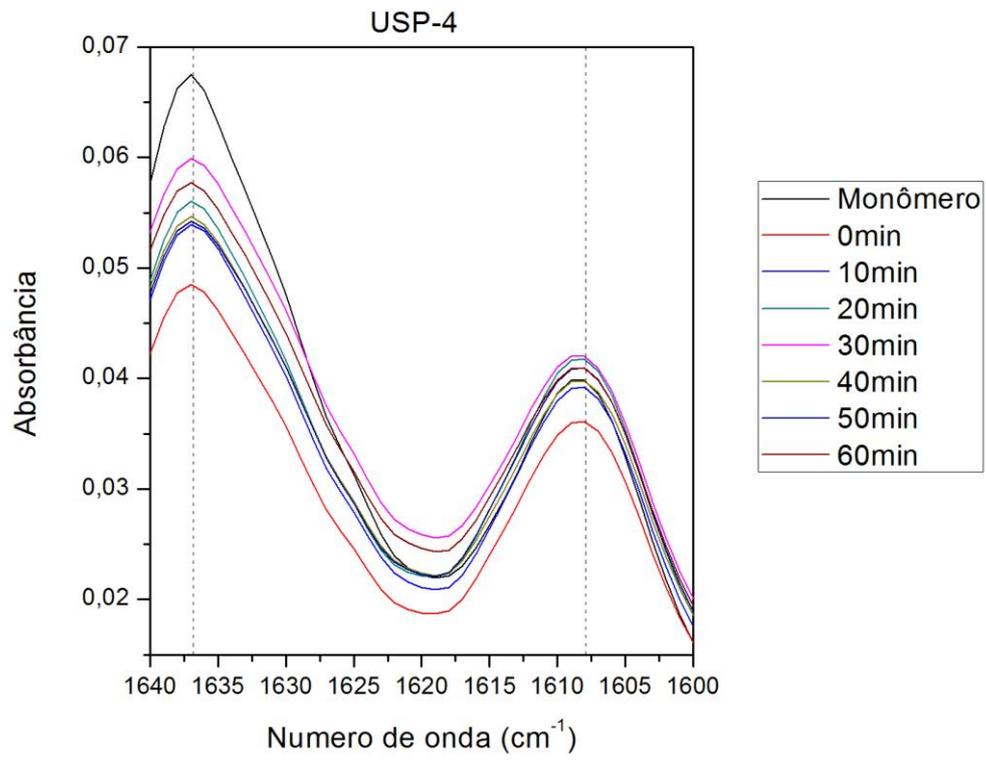
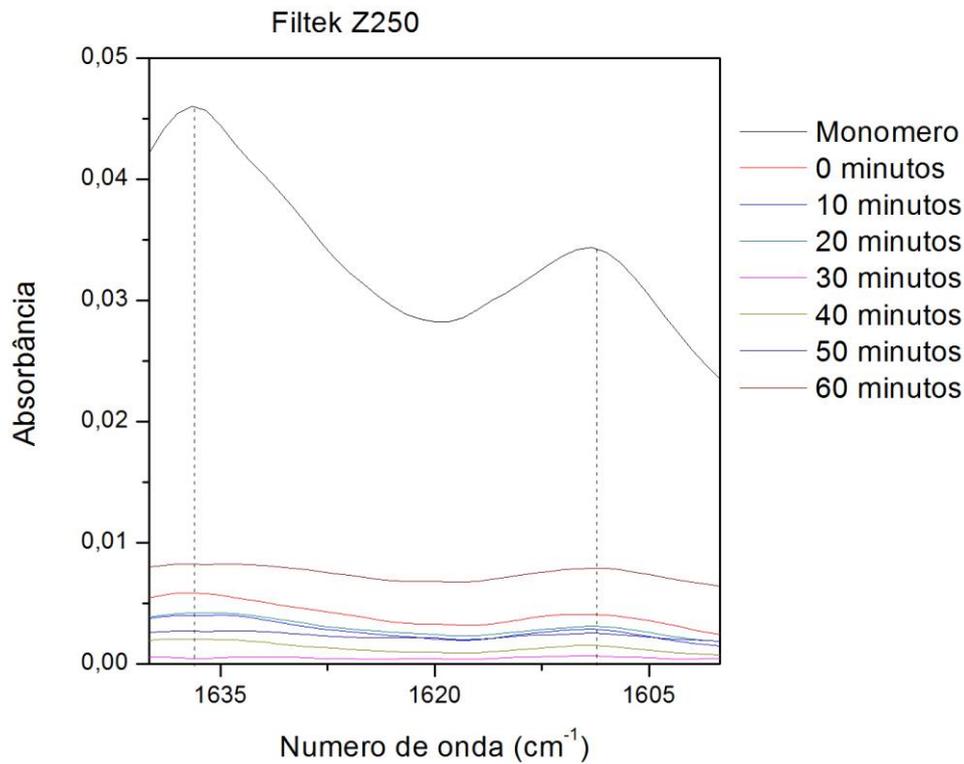


Figura 57-- Infravermelho por Transformada de Fourier da resina composta da resina comercial Filtek Z250 (3M).



Determinou-se o grau de conversão de polimerização a fim de analisar a conversão dos monômeros em polímero durante o processo de foto polimerização radicalar utilizando o iniciador CQ e uma amina terciária (DMAEMA) propagadora da reação.

Neste procedimento, observa-se por FT-IR a conversão das duplas ligações de carbono aromática que se transformam em simples ligações (alifáticas) após a reação de foto polimerização. Utilizou-se a Equação 2 para calcular a conversão de polimerização.

$$\%(\mathcal{C} =) = \left( 1 - \frac{[\text{alifática}]_{\text{aromática}} \text{polimerizada}}{[\text{alifática}]_{\text{aromática}} \text{não polimerizada}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Na qual: absorbância da ligação alifática em  $1637\text{cm}^{-1}$  e a absorbância da ligação aromática em  $1608\text{cm}^{-1}$  (MENEGAZZO, 2007; PARK et al., 2014; VILJANEN et al., 2005).

A Tabela 9 apresenta as porcentagens calculadas utilizando a equação 2 de conversão de polimerização em intervalos de tempo de 10 minutos.

Tabela 9: Conversão de Polimerização das resinas compostas

<b>TEMPO (min)</b>	<b>FILTEK</b>	<b>USP-2</b>	<b>USP-3</b>	<b>USP-4</b>
<b>0</b>	38,72%	18,41%	5,43%	16,53%
<b>10</b>	13,99%	15,26%	5,46%	16,87%
<b>20</b>	13,99%	14,94%	5,46%	16,76%
<b>30</b>	6,83%	14,34%	5,51%	14,04%
<b>40</b>	8,26%	16,03%	15,42%	17,09%
<b>50</b>	35,92%	15,84%	11,50%	19,90%
<b>60</b>	39,64%	17,94%	17,87%	14,94%
<b>MÉDIA</b>	22,48%	16,11%	9,52%	16,59%

Analisando os dados observa-se que a porcentagem de conversão das ligações C=C aromáticas convertidas em alifáticas dos grupos experimentais USP após 60 min (1 hora) de polimerização foi de 22,48% para a resina comercial Filtek considerado aceitável segundo BALKENHOL et al.(2007). O que pode ser observado na

Figura 53 e Figura 57, em que os valores de absorvância diminuem com o passar do tempo.

Já para as resinas experimentais USP-2, USP-3 e USP-4 obteve-se os valores variando de 9% a 16%, indicando que ainda existe uma quantidade razoável de ligações aromáticas a serem quebradas. Observando-se os espectros da Figura 54, Figura 55 e

as intensidades da absorvância nas regiões observadas diminuem, mas de forma lenta, indicando que polimerização destas resinas estão acontecendo. A baixa porcentagem de conversão de polimerização destas resinas é confirmada observando-se que as intensidades das absorvâncias quase não se deslocam com o passar do tempo.

## **6.4 Ensaio Mecânico.**

### *Ensaio de Compressão*

Após a silanização dos corpos de prova foram armazenados em água destilada e deionizada em recipientes cerâmicos em uma estufa a 37°C por 24 horas. Logo após foram submetidos ao ensaio mecânico de compressão. Obteve-se os dados de Força máxima para ruptura do material e calculou-se a resistência a compressão utilizando a Equação 2. Os dados obtidos estão listados na Tabela 10.

Tabela 10- Resistência a compressão das resinas compostas em estudo.

GRUPO	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (MPa)
FILTEK	75,27±15,55
USP-1	9,55±3,80
USP-2	10,67±3,08
USP-3	7,43±2,89
USP-4	13,27±3,39

Observou-se que a resistência a compressão para a resina dentária Filtek obteve uma média maior em relação as resinas compostas experimentais USP.

O teste estatístico de comparação de variância (ANOVA) é realizado com a finalidade de verificar se há uma diferença significativa entre as médias dos grupos em análise (TRIOLLA, 2008).

Observou-se que o valor de  $p < 0,05$ , provando então que há uma diferença entre as médias dos grupos. Realizou-se o teste TUKEY, para verificar qual grupo se diferencia do restante. Este teste foi realizado utilizando o programa PAST os resultados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11- Teste Tukey de comparação aos pares.

	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4	Filtek
USP-1		0,9993	0,9914	0,9342	0,0001319
USP-2	0,3325		0,9589	0,9817	0,0001319
USP-3	0,6271	0,9596		0,7396	0,0001319
USP-4	1,1	0,7674	1,727		0,0001319
Filtek	19,44	19,11	20,07	18,34	

O teste Tukey apresenta, após a aplicação do teste ANOVA, qual o grupo difere. Neste caso fazendo uma comparação aos pares observa-se que acima da diagonal em preto o grupo Filtek difere de todos os outros, sendo que os grupos experimentais USP não diferem entre si.

Observando os dados obtidos evidencia-se que o grupo experimental apresentou uma baixa resistência a compressão. Sendo a resistência a compressão do esmalte dentário de 384MPa e da dentina de 297MPa, as resinas compostas experimentais do grupo USP não apresentaram valores satisfatórios( MACIEL et al., 2007; SOUZA et al., 2007; BOING et al., 2011; C.B., 2013; PARK et al., 2014). No entanto, a resina comercial também não apresentou dados compatíveis com os valores da dentina esmalte dentário, apresentando valores de resistência a compressão inferiores. Outros trabalhos empregando esta mesma resina obtiveram resistência a compressão de 302,7MPa (SOUZA et al., 2007).

Os fatores que podem ter influenciado na baixa resistência a compressão das resinas compostas do sistema USP são: processo de mistura das cargas orgânicas e inorgânicas e fluidez da resina composta experimental; processo de foto-polimerização dos corpos de prova.

O processo de mistura das cargas utilizado (misturador planetário), requer que a o material tenha uma certa fluidez para que a mistura seja efetiva. Com isto, a resina composta experimental (grupos USP) tiveram seu aspecto final mais fluido que a resina composta comercial testada (dado obtido visualmente). Esta propriedade dificultou não só o armazenamento da resina como também a manipulação da mesma. Para que as resinas experimentais finais fossem menos fluidas existia a necessidade de adicionar maior quantidade de carga inorgânica, processo que não pode ser realizado devido a fluidez requerida para promover a mistura no misturador planetário.

O processo de foto-polimerização realizado em moldes de aço-inox pode ter influenciado na polimerização das camadas dos corpos de prova, devido a sua opacidade impedindo a passagem de luz por toda a extensão do corpo de prova.

## **7 Conclusões**

Neste trabalho buscou-se a produção de partículas inorgânicas do sistema  $B_2O_3$ -0,5. $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , utilizando a técnica de pirólise do aerossol geral por ultrassom (USP). Os padrões foram estabelecidos e utilizados como diferenciação de tratamento entre os grupos experimentais. Realizou-se testes morfológicos e físico-químicos, verificando-se que os grupos USP

apresentaram em sua maioria morfologia esférica com granulometria média encaixando-se no grupo de partículas microhíbridas.

A segunda etapa, montagem da resina composta, elaborou-se corpos de prova e estes foram foto polimerizados, e então ensaiados mecanicamente. Os testes mostraram que a resina experimental utilizando apenas as partículas USP possuem uma baixa resistência a compressão mecânica apesar de terem uma taxa de conversão de polimerização aceitável.

Diante dos dados apresentados pode-se concluir que a resina experimental USP elaborada ainda precisa de alguns ajustes em sua quantidade de carga inorgânica assim como parâmetros de fabricação.

## 8 Referências

AGUIAR, A. E. et al. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> fillers by sol-gel method for dental resin composites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 458, p. 86–96, 2017.

ALEXANDER CARREÑO G EDUARDO SCHOTT V et al. Adsorption Essays of Palladium in Modified Silica Gel with Thiuronium Groups: Experimental and Theoretical Studies. **Journal of Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 692–696, 2011.

BABONNEAU, F.; COURRY, L.; LIVAGE, J. Aluminum sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: An attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 153–157, 1990.

A., T. D. Restoring the Incisal Edge. **New York Society Dentistry Journal**, 71, 2005. 30-35.

AGUIAR, T. et al. Inorganic Composition and Filler Particles Morphology of Conventional and Self Adhesive Resin Cements by SEM/EDX. **Microscopy Research and Technique**, 75, 2012. 1348-1352.

ASSOCIATION, A. D. **ADA professional product review**. Laboratory Testing methods : core materials. v.3, n. 4, p. 1-18, 2008. Disponível em:

"[http://www.ada.org/sections/scienceAndResearch/pdfs/0810\\_corematerials\\_testmethods.pdf](http://www.ada.org/sections/scienceAndResearch/pdfs/0810_corematerials_testmethods.pdf)"  
 .Acesso em: 29 setembro 2016.

AGUIAR, ALINE EVANGELISTA . **Síntese do vidro Boro-Alumínio-Silicato e processamento do compósito dentário fotocurável baseado no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>/ BisGMA/TegDMA/DMAEMA/Canforoquinona**. Dissertação de Mestrado, Itajubá, UNIFEI-Instituto de Física e Química, 2014. Fonte digital disponível em: <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0044771.pdf>. Acessado em 15 de junho 2015.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. D. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, 27, n. 1, 2004. 84-88.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS OBTIDOS PELO PROCESSO DE SOL-GEL NA CONSTRUÇÃO DE BIOSSENSORES. **Química Nova**, 25, 2002. 835-841.

ANDRADE, M. V. et al. Tendências das Resinas Compostas Nanoparticuladas. **International Journal Dentistry**, 8, 2009. 153-157.

BACCHI, A. et al. Resistência à flexão de resinas de metarilato de metila e bisacrilato de metila submetidas à termociclagem. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 41, n. 5, p. 330-334, 2012.

BALKENHOL, M. et al. Provisional crown and fixed partial denture materials: Mechanical properties and degree of conversion. **Dental Materials**, v. 23, n. 12, p. 1574–1583, 2007.

BANG, J. H. et al. Nanostructured Materials Through ULtrasonic Spray Pyrolysis. **Material Matters**, 7, 2012. 15-20. Disponível em:

<[www.sigmaaldrich.com/technicaldocuments/articles/materialmatters/ultrasonicspraypyrolysis.printerview.html](http://www.sigmaaldrich.com/technicaldocuments/articles/materialmatters/ultrasonicspraypyrolysis.printerview.html)>.

BABONNEAU, F.; COURRY, L.; LIVAGE, J. Aluminum sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: An attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 153–157, 1990.

BARATIERI, L. N. E. A. **Soluções clínicas: fundamentos e técnicas**. Florianópolis: Editora Ponto, 2008.

BARATIERI, L. N.; MONTEIRO JR., S.; MELO, T. S. **Odontologia restauradora: fundamentos e técnicas**. Santos: [s.n.], 2010. 761 p.

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

BERTOLINI, M. J.; DIBB, R.G.P.; ZAGHETE, M.A.; GIMENES, R. Evaluation of glass ionmer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepares by chemical process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351,2005-b.466-471.

BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A. . G. R. Uso das Técnicas de infravermelho e de Ressonância Nuclear na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental. **Química Nova**, 32, 2009. 1231-1234.

BERTOLOTTI, R. L. Posterior composite technique utilizing directed polymerization shrinkage and a novel matrix. **Practical Periodontics Aesthet Dentistry**, 3, 1991. 53-58.

BISPO, L. B. Resina Composta nanoparticulada, há superioridade em seu emprego? **Revista Dentística on line**, 9, 2010. 21-24. Disponível em: <[www.ufsm.br/dentisticaonline](http://www.ufsm.br/dentisticaonline)>.

BISPO, L. B. Resina Composta Nanoparticulada: há superioridade em seu emprego. **Revista Dentística on line**, v. 9, 2010. ISSN 1518-4889. Disponível em:

<[www.ufsm.br/dentisticaonline](http://www.ufsm.br/dentisticaonline)>.

BOGOVIC, J.; STOPIC, S.; FRIEDRICH, B. Nanosized metallic oxide produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Pprocessing of EMC**, 2011.

BOING, T. F. et al. Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos desuerfície previamente à fotopolimerização. **Revista Dentística on line**, v. 22, n. 10, p. 9–14, 2011.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and Applications**. 2<sup>a</sup>. ed. New York : Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2004.

BUSATO, A. L. S. **Dentística: colagem dentária**. Rio de Janeiro: Artes Médicas, 2006. 310 p.

BORGES TANGERINO, C. M. **Síntese e aplicação de partículas de vidro de alumínio-boro-silicato em resinas fotocuráveis**. [s.l: s.n.].

BUIEL, E. R.; GEORGE, A. E.; DAHN, J. R. Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose. **Carbon**, v. 37, n. 9, p. 1399–1407, 1999.

CHANG, H. K. et al. **Method for producing cerum dioxide nanopowder by flame spray pyrolysis and cerium dioxide nanopowder produced by the method**. US 8,187,562 B2, 29 maio 2012.

CHANG, H. K.; JANG, H. D. **Method of preparing mesoporous silica particles using spray pyrolysis**. US 2014/0017154 A1, 16 janeiro 2014.

CHO, J. S.; KANG, Y. C. Synthesis of spherical shape borate-based bioactive glass powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **Ceramics International**, 35, 2009. 2103-3109.

CHOI, J.-Y.; LEE, H.-H.; H.-W, K. Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, 19, 2008. 3287-3294.

DEBNATH, S. et al. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. **Dental Materials**, 19, 2003. 441-448.

DIDENKO, Y. T.; NI, Y. **Controlled Synthesis of nanoparticles using continuous liquid-flow aerosol method**. US 7,811,543 B2, 12 outubro 2010.

ERP, T. S. V.; MARTENS, J. A. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms. **Microporous and Mesoporous Materials**, 145, 2011. 188–193.

FILIP, C. et al. INFLUENCE OF CALCINATION PARAMETERS ON PHYSICOCHEMICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CO-PRECIPIATED MAGNESIUM SILICATE. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 1, n. 50, 2014. 119-129.

FLAGAN, R. C.; ATWATER, H. A.; VAHALA, K. J. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 22, 1991.

FUJITA, K.; FURUKAWA, Y.; KAITO, C. 1985. [S.l.]: [s.n.], 1985. p. 71-821.

FUKUOKA, M. et al. The role of precursors in the structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sols and gels by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 1, n. 47, p. 47–56, 1993.

GARCIA F C P, D'ALPINO P H P, TERADA R S S, C. R. M. DE. Testes mecânicos para a avaliação laboratorial da união resina/dentina. **Rev Fac Odontol Bauru**, v. 10, n. 3, p. 118–127, 2002.

GIMENES, ROSSANO. Materiais Odontológicos: Possibilidades e Benefícios para a Odontologia. **Naturale**, p. 18-20, 2013.

GRADER, G. S. et al. Modification of Non-Hydrolytic Sol-Gel Derived Alumina by Solvent Treatments. **Journal of sol-gel science and Technology**, 21, 2001. 157-165.

GURAV, A.; KODAS, T. T.; XIONG, T. P. Y. Aerosol Processing of Materials. **Aerosol Science and Technology**, 12 junho 2007. 411-452.

GUIMARÃES, LUCIELLE FERRAZ; OLIVEIRA, MARANDA DE; ANDRADE; NATHÁLISE RIBEIRO; SCHNEIDER, LUIS FELIPE JOCHIMS; CAVALCANTE, LARISSA MARIA. **Silanização de partículas de cargas de compósitos de compósitos odontológicos- revisão da literatura**. Revista da Faculdade de Odontologia, v.18,n.2, p.254-260,2013.

GRULLÓN, P. G. **Análise “in vitro” do efeito do agente silano em uma resina laboratorial de segunda geração na resistência adesiva ao substrato dentário utilizando dois sistemas de cimentos resinosos, por meio do teste de micro-tração**. [s.l.] Universidade estadual de Ponta Grossa, 2005.

HAMPDEN-SMITH, M. J. et al. **Aerosol method and apparatus, particulate products, and electronic devices made therefrom**. US 7,087,198 B2, 8 agosto 2006.

HIATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, 18, 1995. 171-180.

HERNANDEZ e PIERRE. Influence of the Sol-Gel Acidic Synthesis Conditions on the Pours Texteru and Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with a low Al Proportion. **Langmuir**, v.16, , n.2, 2000, p. 530-560.

HOLLER, F. J. et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman , 2009.

HONG, S. K. et al. Effect of alkali metal on the properties of Bi-based glass powders prepared by spray pyrolysis. **Journal of Applied Physics**, A90, 2008. 733-737.

HUYANG, G.; DEBERTIN, A. E.; SUN, J. Design and development of self-healing dental composites. **Materials and Design**, v. 94, p. 295–302, 2016.

IBRAHIM, S. S.; SELIM, A. Q. Heat treatment of natural diatomite. **Physicochemical Problems in Mineral Process**, 48, 2012. 413-424.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

JUNIOR, E. S. Tendências em odontologia estética. **blogspot**, fevereiro 2012. Disponível em: <<http://eduardosouzajunior.blogspot.com.br/2012/02/tendencia-em-odontologia-estetica-n1.html>>. Acesso em: 24 fevereiro 2014.

KAMISHIMA, N.; IKEDA, T.; SANO, H. Color and translucency of resin composites for layering techniques. **Dentistry Mater Journal**, 24, 2005. 428-432.

KARABELA, M. M.; SIDERIDOU. I. D. Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. **Dental Materials**, v. 27, n. 8, p. 825-835, 2011.

KIM, S. H. et al. **Manufacturing Methods of mesoporous carbon structure with spray drying or spray pyrolysis and composition thereof**. US 8,057,774 B2, 15 novembro 2011.

KODAS, T. T. **Controlled synthesis of nanoparticles using continuous liquid-flow aerosol method**. US7811543 B2, 11 Abril 2007.

KODAS, T. T. et al. **Glass Powders, Methods for producing Glass Powdes and devices**

**Fabricated from same.** US 6,866,929 B2, 15 março 2005.

KUWICKI, B. M.; LYNCH, D. F.; LUKASIEWCZ, S. J. **Method for producing titanate power and product made thereby**, 1994.

KRISHNAN, V.K.; YAMUNA, V. **Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite.** *Journal Oral Rehabilty*, Oxford, v. 25, n. 10, p. 747-751, Oct. 1998.

LANG, R. Ultrasonic Atomization of Liquids. **The Journal acoustical society of america**, 34, 1962. 7-10.

LARA, E. H. G. et al. Avaliação laboratorial dos dentifrícios comerciais. **Revista da Associação Brasileira de Odontologia**, v. 4, p. 176-183, 1996.

LU, H. et al. Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler. **Operative dentistry**, v. 31, p. 734–740, 2006.

MACIEL, A. P. et al. Método sol-gel modifi cado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**, 51, 2005. 52-57.

MACIEL, D. et al. INFLUÊNCIA DO PRAZO DE VALIDADE DE RESINAS COMPOSTAS NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO. **Arquivos em Odontologia**, v. 43, p. 235–241, 2007.

MENEGAZZO, L. M. **Estudo do Grau de Conversão e Dureza em Compósitos Odontológicos Fotopolimerizáveis.** [s.l: s.n.].

MACK, E. A restorative pedodontic practice without amalgam. **Journal Dentist Child**, 37, 1970. 428-434.

MARQUEZ, M. I. G.; RODRIGUEZ, E. G.; NUNEZ, M. M. Problemas clínicos de microinfiltración de materiales restaurativos en morates temporales. **Revista Actual Odontoestomatol Espanhola**, 57, 1990. 31-34.

MATINLINNA JP, LASSILA LVJ, VALLITTU PK. **The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium**. Dental Materials, v.2, n.3, p.1173-80,2007.

MITRA, S. B.; HOLMES, J. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **Journal of the American Dental Association**, 10, 2003. 1382-1390.

MOTA, E. G. et al. Relationship between filler content and selected mechanical properties of six microhibrid composities. **Revista Odontológica Científica**, v. 26, n. 2, p. 151-155, 2011.

NIHEI T; DABANOGLU A; TERANAKA T; KURATA S; OHASHI K; KONDO Y; et al.. **Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents**. Dental Materials, v.24, n.6, p. 760-4, 2008.

NS- INSDÚSTRIA DE APARELHOS MÉDICOS LTDA. **Manual de Instruções Respira MAx**. Disponível em:

<<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwivppX0457SAhXHIZAKHZR1CooQFggeMAA&url=http://www.farmadelivery.com.br/media/upload/pdf/Manuais/inalador-nebulizador-ultrassonico-respiramax.pdf&usg=AFQjCNH3P664D>>. Acesso em: 8 fev. 2013

O' BRIAN, S. C. et al. **Journal Chemistry Physics**, v. 84, p. 4074, 1986.

PARK, J. K. et al. Polymerization shrinkage, flexural and compression properties of low-

shrinkage dental resin composites. **Dental Materials Journal**, v. 33, n. 1, p. 104–110, 2014.

S, S. et al. Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. **American Journal Dentistry**, v. 8, p. 173–178, 1995.

PERKINELMER. Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide. **perkinelmer**.

Disponível em: <[http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE\\_TGABeginnersGuide.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf)>. Acesso em: 14 junho 2015,2010.

PINGALI, K. C.; ROCKSTRAW, D. A.; DENG, S. Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate. **Aerossol Science and Technology**, 2005. 1010-1014.

POWELL, Q. et al. **Journal Aerosol Science**, 23, 1992. 249.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. **Journal of Nanomaterials**, 2012. 15.

REN, C.; QIU, W.; CHEN, Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method. **Separation and Purification Technology**, 107, 2013. 264-272.

Ren, J.; Zhang, L.; Eckert, H. **Sol-gel preparation of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: structural evolution monitored by solid state NMR**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 70, Issue 3, pp 482-490, 2014. DOI: 10.1007/s10971-014-3309-5

RING, M. E. **História ilustrada da odontologia**. Tradução de F.G. do Nascimento. São Paulo: Manole, 1998.

RODRIGUES, G. D. R.; PEREIRA, S. N. A. **Evolución y tendencias actuales en resinas compuestas**. *Acta Odontológica Venezolana*, v. 46, n. 3, p. 1-19, 2008.

SANDNER, B. E. K. S. Crosslinking copolymerization of epoxy methacrylates as studied by Fourier transform Raman spectroscopy. **Polymer**, 37, 1996. 4705-4712.

SANTANA, I. L. et al. Caracterização térmica de compósitos dentais e sua importância nas propriedades mecânicas, v. 3, p. 28-31, 2011. ISSN 2236-6288.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise de textura de materiais a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmicas**, 39, 1993. 11-16.

SCHERDEL, C.; REICHENAUER, M. W. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N<sub>2</sub>-sorption data by DR-, BET- and t-plot. **Microporous and Mesoporous Materials**, 132, 2010. 572–575.

SILVA, J. M. F. D. et al. Resinas compostas: estágio atual e perspectivas. **Revista de odontologia**, São Bernardo do Campo, p. 98-104, 2008.

SPERB, J. P. B. E. A. O efeito do condicionamento ácido da base de cimento de ionômero de vidro na microinfiltração de restaurações de classe II com resina composta em dentes decíduos. **Revista Odontopediatria Atual Clínica**, v. 1, p. 17-23, 1993.

THOMAS, M. **High lase damage threshold porous silica antireflective coating**. [S.l.]: [s.n.], v. 25, 1986. 1481 p.

SCHERDEL, C.; REICHENAUER, G.; WIENER, M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N<sub>2</sub>-sorption data by DR-, BET- and t-plot. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 572–575, 2010.

SOUZA, A. L. T. DE et al. Avaliação da resistência à compressão de resinas compostas

fotopolimerizáveis. v. 43, p. 30–35, 2007.

S, S. et al. Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. **American Journal Dentistry**, v. 8, p. 173–178, 1995.

SOOKSAEN, P. Structure and Crystallization of Bora-based Glasses for Machinable Material Applications. **International Journal of Physics and Mathematics**, 2, 2012. 89-92.

SODERHOLM KJM; SHANG SW. **Molecular-orientation of silane at the surface of colloidal silica**. Journal Dentist Research, v.72, n. 6, p.1050-4, 1993.

SHEN CY, OH WS, WILLIAMS JR. **Effect of post-silanization drying on the bond strength of composite to ceramic**. Journal Prosthetic Dentistry, v.91, n.5, p.453-8, 2004.

TOUATI, F.; F., S.; N., G. Preparation and characterization of mesoporous lithium borosilicate material via the sol- gel process. **Materials Science and Engineering: C**, 29, 2009. 1239-1244.

TRIBIOLI, JEISON TALLIS; KURACHI, CRISTINA. **Desenvolvimento e avaliação de resina composta odontológica com esmalte bovino como partícula de carga**. Dissertação de Mestrado, São Carlos, USP- Instituto de Física, 2011. Fonte digital disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-19042011-093122/pt-br.php>. acessado em 15 de junho 2015.

TRIOLA, Mario F.; **Introdução à Estatística**; 10ª Ed., editora LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

TURSSI, C. P.; FERRACANE, J. L.; VOGEL, K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, v. 26, p. 4932–4937, 2005.

VENHOVEN, B. A. M. et al. Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites. **Biomaterials**, v. 17, n. 7, p. 735–740, 1996.

WADELL, H. Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles. **Journal of Geology**, 1935. 250-280.

VILJANEN, E. K. et al. Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: Design of experiments and statistical screening. **Dental Materials**, v. 21, n. 2, p. 172–177, 2005.

WILSON KS, ZHANG K, ANTONUCCI JM. **Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites**. *Biomaterials*, v. 26, n. 25, p. 5095-103, 2005.

C. Hernandez, A.C. Pierre. **Evolution of the Texture and Structure of SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gel de estoques and Aerogels as a Function of the Si to Al Molar Ratio** C., *Journal Sol-Gel Science Technology*, v. 20, p. 227–243, 2001. doi:10.1016/j.mseb.2010.05.001.

YAP, A. U. J. et al. Comparison of surface finish of new aesthetic restorative materials. **Operate Dentistry**, 29, 2004. 100-104.

YAP, A. U. J.; SHAH, K. C.; CHEW, C. L. Marginal gap formation of composites in dentine: effect of water storage. **Journal Oral Rehabilitation**, 2003. 236-242.

YAP, A. U. J.; WEE, K. E. C. Effects of cyclic temperature changes on water sorption and solubility of composite restoratives. **Operative Dentistry**, 27, 2002. 147-153.

YU, B.; LIM, H.-N.; LEE, Y.-K. Influence of nano- and micro-filler proportions on the optical property stability of experimental dental resin composites. **Materials and Design**, 31, 2010. 4713-4734.

YUN-MO SUNG; JONG-SUB LEE; KEE-CHUN SHIN. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses. **Journal of Materials Science Letters**, 19,2000. 675– 677

ZULKIFLI, N. S. C. et al. A greensol–gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. **Ceramics International**, 39, 2013. 4559-4567.

## Apêndice A

### Macro partículas:

- Partículas de 15 a 100 micrômetros.
- Contém geralmente entre 70 a 80% em peso de carga inorgânica (50 a 60% de volume).
- Alta resistência mecânica.
- Alta rugosidade superficial.
- Péssimo polimento.
- Alto grau de manchamento.
- Radiopacidade menor que a da dentina.

### Micro partículas:

- Partículas de 0,01 a 0,06 micrômetros.
  - Média de 0,04  $\mu\text{m}$
- Alto grau de polimento e a manutenção do mesmo.

- Baixa resistência mecânica.
- Grande quantidade de matriz orgânica.
- Alto grau de sorção de pigmentos.
- Grandes porções de manchamento principalmente em margens delgadas.
- Durafill VS (Kulzer) e Renamel Microfill (Cosmedent).

#### Híbridas:

- Partículas entre 0,6 a 3,0 micrômetros.
- Maior resistência mecânica.
- Relativo polimento superficial.
- Dificuldade de oferecer e de manter polimento.
- Charisma (Kulzer); Filtek Z100 e Filtek Z250 (3M ESPE); Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent); Herculite XRV (SDS Kerr).

#### Micro- híbridas:

- Partículas de 0,4 a 1,0 micrômetros.
  - Média de 0,6  $\mu\text{m}$
- Maior capacidade de manutenção de polimento que as híbridas.
- 4 Seasons (Ivoclar vivadent), Esthet X (Dentply), Point 4 (SDS Kerr), Vit-L-Escense (Ultradent), Amelogen Plus (Ultradent), Opallis (FGM).

#### Nano-particuladas:

- Partículas de aproximadamente 5 a 70 nanômetros.

- Excelente polimento, lisura superficial e manutenção do brilho.
- Filtek Supreme e Z350 (3M ESPE).

Nano- híbridas:

- Partículas entre 0,04 e 3,0  $\mu\text{m}$ .
- Resultado da inclusão de nanopartículas em resina microhíbrida.
- Características muito próximas às resinas microhíbridas.
- Grandio (VOCO) e Promise (SDS Kerr).