

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Fundamentação teórica

O advento das resinas compostas caracterizou um dos mais elucidativos progressos para a odontologia contemporânea. Sua utilização vem se tornando cada vez mais corriqueira e habitual, galgando significativa aceitabilidade no ambiente odontológico, sobretudo, quando associado a um viés de caráter estético, substituindo e se tornando mais populares que os conhecidos amálgamas (CONCEIÇÃO, 2005; GOLDBERG, 2008; KARABELA e SIDERIDOU, 2011).

As resinas compostas ou foto-polimerizáveis surgiram em meados dos anos 60, fruto dos trabalhos de Bowen (1962) (BOWEN, 1962; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Basicamente, correspondem à monômeros, que contemplam a matriz polimérica e, fotoiniciadores, responsáveis pela reação de polimerização. Há também os denominados elementos ativadores, compostos por aminas terciárias, pigmentos e estabilizadores. Outro elemento, também de fundamental importância presente na constituição dessas resinas são as cargas inorgânicas (RODRIGUES e PEREIRA, 2008), visto que são os elementos responsáveis pelo desenvolvimento progressivo desses componentes odontológicos. Face ao acima exposto, não obstante, caracterizam-se ainda por ser o elemento de maior concentração na constituição das resinas fotopolimerizáveis. Além do mais, otimizam muitas propriedades das resinas, principalmente no tocante às suas propriedades mecânicas, tais como a dureza, a abrasão, a força de flexão, a compressão e o módulo de elasticidade (AGUIAR, 2012; BOWEN, 1962; MIRSASAANI, 2011). Somado a isso, exatamente por promoverem a otimização dessas propriedades ora citadas, alguns autores reportam que as propriedades óticas das resinas, tais como a retenção do brilho e a radiopacidade, por exemplo, também apresentam melhorias de desempenho, quando da adição de partículas de cargas nas resinas compostas (AGUIAR, 2012; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Muitas resinas compostas comercializadas apresentam elementos vítreos em sua composição. Dentre estes, podemos citar os vidros de sílica, presentes na resina tipo Durafill (Heraeus Kulzer), os vidros de bário, constantes nas resinas tipo Fill Magic (Vigodent) e Heliobond (Vigodent), os vidros de zircônia, que integram as resinas tipo Z-250 e Z-100, ambas fabricadas pela 3M (REGES, 2002) e os vidros de bário fluorsilicato, constituintes da resina Artglass (Heraeus Kulzer) (KIMPARA, 2008).

As cargas inorgânicas, geralmente são silanizadas com um agente de acoplamento chamando agente silano, responsável por possibilitar uma ligação forte, covalente, entre as cargas inorgânicas para com a matriz orgânica (DEBNATH, 2003; GELEST, 2006; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Assim sendo, para que hajao endurecimento da resina propriamente dita, o profissional dentista deve promover a polimerização do material. Tal reação ocorre quando a resina, ao ser submetida à ação de um aparelho foto-polimerizador, que apresenta um comprimento de onda considerado adequado, ativa os foto-iniciadores. A título de esclarecimento, um dos fotoiniciadores mais utilizados é a canforoquinona, que apresenta um pico máximo de absorção em 468 nm (MIRSASAANI, 2011; QUEIROZ, 2009; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; SOARES, 2005). Logo, quando o material a ser fotopolimerizado é irradiado por luz, verifica-se que há a quebra das duplas ligações dos carbonos dos grupos metacrilatos dos monômeros, resultando no endurecimento da resina (BOING, 2011; RASTELLI, 2012; SOARES, 2005). Com isso, com relação à polimerização da resina, a adição de cargas inorgânicas auxilia na diminuição da contração de polimerização, fenômeno esse que ocorre justamente quando a resina é fotopolimerizada (XIONG, 2013). Contudo, tal contração é um fenômeno indesejável, podendo ocasionar várias avarias na resina tais como trincas, infiltrações, além de cáries no paciente (CONCEIÇÃO, 2005; QUEIROZ, 2009; SANO, 1999).

Essas partículas inorgânicas constituem, geralmente, materiais vítreos (GOLDBERG, 2008). Os vidros, que são materiais amorfos, podem ser produzidos pelo processo convencional de fusão, que demanda alto gasto de energia, com temperaturas em torno de 1500°C Atualmente, métodos alternativos de síntese vítrea têm sido adotados, tal como o método sol-gel (ALVES, 2001; ATHINS e JONES, 2006; BERTOLINI, 2005). Esse método de síntese apresenta várias vantagens por ser um método versátil, que permite o controle da homogeneidade do material, além de ser de fácil execução, possibilitando a produção de substâncias puras. Ao contrário do método convencional, pode ser realizado sob temperaturas mais amenas, promovendo a síntese de sistemas multicomponentes. Com isso, tais parâmetros como a estequiometria, o tamanho dos poros, a microestrutura e a homogeneidade podem ser controlados (BERTOLINI, 2005; HENCH e WEST, 1990; KANG, 2001; KARLSSON, 2010; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012). Por conseguinte, as cargas inorgânicas vítreas vêm sendo produzidas sob esse processo (NEDELEC, 2007).

O método sol-gel corresponde a um processo que pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais, onde em um determinado momento ocorre

uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm), estabilizadas em um fluido, enquanto que o termo *gel* pode ser definido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALFAYA e KUBOTA, 2002; HENCH e WEST, 1990). A Figura 1.1 representa um esquema de transição sol-gel.

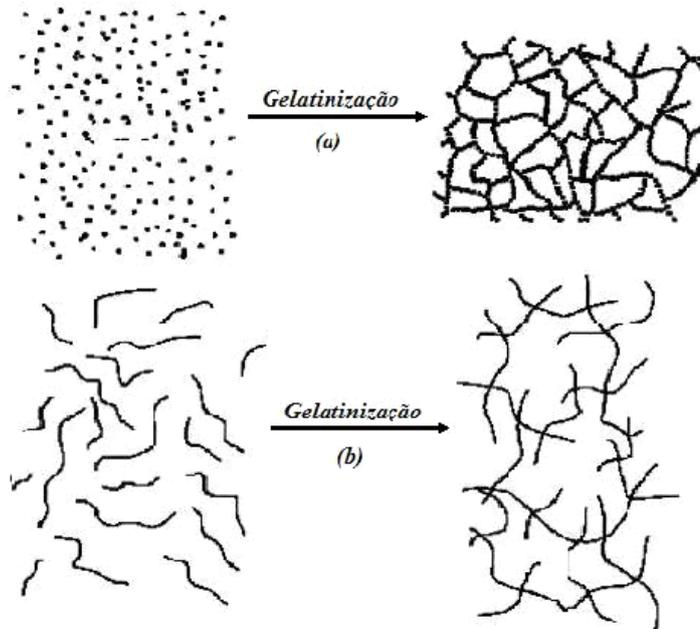


Figura 1.1: Esquema da transição sol-gel: a) formação de gel particulado e b) formação do gel polimérico
Fonte: Pereira (2006)

Com o intuito de otimizar algumas propriedades das resinas fotopolimerizáveis e, visando reduzir custos de produção, neste trabalho foram realizadas sínteses do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, promovendo o seu emprego como cargas inorgânicas nas resinas compostas. Os vidros sintetizados, após caracterizados por diversas técnicas e silanizados, foram introduzidos na síntese da resina, juntamente com outros materiais, tais como monômeros, diluentes, fotoiniciadores e aminas terciárias.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O trabalho teve como objetivo, a síntese de partículas vítreas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, pelo método sol-gel, para emprego em resina odontológica experimental.

1.2.2 Objetivos específicos

- Síntese das cargas inorgânicas do sistema alumínio borossilicato, através do processo sol-gel, em três proporções diferentes;
- Silanização das cargas inorgânicas com 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS);
- Síntese da resina composta empregando os monômeros BisGMA, BISEMA, UDMA e o diluente TEGDMA, o fotoiniciador canforoquinona, o ativador DMAEMA e as cargas silanizadas;
- Obter propriedades mecânicas em ensaios mecânicos com a resina composta experimental com performance igual ou superior a materiais comerciais.

1.3 Justificativa e relevância do projeto

Cada vez mais materiais dentais tradicionais vêm sendo substituídos por resinas compostas, devido principalmente a fatores estéticos (YOO, 2011). 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 (EDUARDO, 2012; SANTANA, 2011a).

Este trabalho teve como relevância e originalidade a síntese de cargas inorgânicas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ a partir do método sol-gel ou também conhecido por método da química doce, que é uma rota alternativa de síntese dessas cargas, constituindo num método mais versátil, que permite melhor controle da estequiometria e reduz a temperatura de síntese. É um método mais barato que o método convencional de produção de vidro, o processo de fusão, que demanda alto gasto de energia (ALVES, 2001, BERTOLINI, 2005; CORRIU e LECLERCQ, 1996; KURIHARA, 2004; NEDELEC, 2007). O método sol-gel pode iniciar-se com soluções de sais orgânicos e inorgânicos (AZA, 2007). Geralmente inicia-se com precursores moleculares a temperatura ambiente formando uma estrutura em forma de rede dos óxidos do(s) metal(is) precursor(es), hidrólise e condensação (KICKEDLBICK, 2003).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, como o melhoramento das propriedades das resinas compostas, principalmente as propriedades mecânicas (YOO, 2011). Para isso as cargas inorgânicas são utilizadas como o componente que tem a função de reforço mecânico das resinas, tem sido desenvolvidas no sentido de aumentar a reatividade destas

partículas frente às resinas poliméricas, bem como produzir vidros com distribuição de partículas controlada afim de melhorar o empacotamento deste compósito (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012; RASTELLI, 2012; REGES, 2002; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; XIONG, 2013).

Pretende-se com a utilização do método alternativo de síntese de vidros, produzir cargas inorgânicas com menor custo, com características amorfas, baixa porosidade e boa reatividade superficial frente aos agentes de silanização.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

De acordo com pesquisas antropológicas e arqueológicas, as comunidades primitivas preocupavam-se com a substituição de elementos dentários perdidos. Há dados de que uma mandíbula de origem Maia, datada dos anos 600 d.C., continha fragmentos de coral, substituindo os dentes inferiores. Esses foram considerados os implantes aloplásticos mais antigos colocados em uma pessoa viva e com sucesso (SANO, 1999). Ao longo dos anos materiais metálicos e também outros materiais, como o plástico, por exemplo, que vinham sendo usados para substituir partes perdidas do corpo humano estavam apresentando algum problema e com o propósito de substituir esses materiais surgiram os biomateriais (AZEVEDO, 2007). Na Guerra do Vietnã, em 1969, por exemplo, muitos soldados estavam tendo seus membros amputados. Isso se devia à implantes defeituosos, constituídos de metais e plástico. Esses problemas levaram um cientista americano, chamado Hench, da Universidade da Flórida, apoiado pelo exército americano, à iniciar estudos para solucionar esses problemas. O pesquisador descobriu um vidro, que, soldado aos ossos de ratos, aderiam-se muito bem, vindo a atrair células ósseas. Os vidros descobertos por Hench ficaram conhecidos como biomateriais ou biocerâmicas, que são cerâmicas implantadas no corpo humano (AZEVEDO, 2007). Essa invenção foi também chamada de biovidro, sendo o primeiro material bioativo já desenvolvido. Para ser um vidro bioativo, o mesmo não pode conter nenhum elemento estranho ou perigoso para o corpo vivo (AZA, 2007).

Um biomaterial, ou seja, um material ideal para substituir uma parte perdida do organismo, deve ser farmacologicamente inerte (BUGARIN JÚNIOR, 2007; GIACOMELLI, 2011), ser biocompatível, não antigênico, não carcinogênico, apresentar baixo custo, ter resistência mecânica, ter durabilidade, ser não tóxico, esterilizável, ser capaz de interagir com um organismo vivo, não induzindo reações adversas (BRADY, 2004; MARTINS, 2010). A biocompatibilidade, portanto, implica no material ser inerte, quando em contato com o corpo e não ativo ao sistema imune, não levando-o à coagulação sanguínea (BRADY, 2004).

As biocerâmicas podem ser divididas em: inertes, biodegradáveis e bioativas. As inertes causam pouca ou nenhuma resposta do tecido. As ativas estimulam a ligação do vizinho, como por exemplo, um novo crescimento ósseo. Já as degradáveis são reabsorvíveis ou dissolvidas após algum tempo pelo organismo (AZEVEDO, 2007).

Dentro dos materiais bioativos incluem-se as cerâmicas, os vidros e os vidros cerâmicos (AZA, 2007). Os materiais que podem ser classificados como biocerâmicos são a alumina, a zircônia, o fosfato de cálcio, os vidros cerâmicos a base de sílica e carbonos pirolíticos (AZEVEDO, 2007).

2.2 Materiais híbridos e materiais compósitos

Os primeiros registros que se têm acerca dos materiais híbridos remontam à Grécia mitológica, personificada na figura de um ser denominado Grifo, responsável pela guarda do templo dos Deuses. Grifo, cujo corpo se assemelhava ao de um Leão e a cabeça à de uma águia, possuía força e rusticidade incomuns, além de dominar a arte do vôo (ESTEVEES, 2004 e HASIF, 2011).

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, como o próprio nome sugere, são formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos em níveis moleculares (JOSÉ e PRADO, 2005). Esses componentes representam a interface entre os dois mundos da química (orgânicos e inorgânicos), cada um com contribuições significativas no campo da ciência dos materiais, na proporção que cada membro/parcela contribuiu sobremaneira com características e propriedades, resultando em um produto com vantagens peculiares e limitações (GOMEZ-ROMERO, 2001). Esses materiais surgiram com o propósito de produzir materiais que interligassem características específicas, nas quais seus elementos constituintes, de maneira isolada, não apresentavam. Com isso, criou-se um material aprimorado, com características complementares a dos seus constituintes (ESTEVEES, 2004; JOSÉ e PRADO, 2005). Os componentes híbridos, portanto, consistem em combinações que mantêm e otimizam as mais significativas propriedades de cada componente, eliminando, em contrapartida, suas limitações pontuais (GOMEZ-ROMERO, 2001).

Esses materiais são de grande importância, face as suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, entre outras. A união do material orgânico com o componente inorgânico combinou a estabilidade termoquímica dos materiais cerâmicos com a flexibilidade e processibilidade dos polímeros orgânicos (JOSÉ e PRADO, 2005). Em um mesmo material, pôde-se combinar uma elevada estabilidade termodinâmica, característica de sua fase inorgânica com a estabilidade proveniente da fase orgânica, frente aos solventes e aos ácidos (FONSECA e AIROLDI, 2003). Pôde-se ajustar a funcionalidade e o tamanho do material

híbrido, combinando-o com suas propriedades térmicas, mecânicas, eletrônicas, óptica e optoeletrônicas (KANG, 2001).

Os materiais híbridos podem ser classificados em três classes, de acordo com o tipo de ligação que há entre a interface orgânica e inorgânica. Eles podem ser de Classe I, quando apresentam componentes orgânicos e inorgânicos ligados por ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Eles podem ser de classe II, quando apresentam ligações fortes, por exemplo, uma ligação covalente. E também podem ser classificados como classe III, quando combinadas as classes I e II (ESTEVEVES, 2004; JOSÉ e PRADO, 2005).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são materiais promissores (KICKEDLBICK, 2003), sendo várias as suas aplicações práticas podem ser aplicados como camada passiva ou camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tendo função de revestimento, alto índice de refração, uso em lentes de contato, filme transistor, diodos de emissão de luz (YU e CHEN, 2003). Os híbridos, ao longo dos anos, vêm adquirindo considerável espaço, devido a sua possibilidade de promover um aumento nas propriedades ópticas, elétricas, luminescência e condutividade iônica. Além do mais, sua seletividade pode ser aplicada nas atividades bioquímicas (GOMEZ-ROMERO, 2001).

A título de esclarecimento, um exemplo de materiais híbridos são os nanocompósitos de sílica e os polímeros. As nanopartículas empregadas nos polímeros proporcionam o aparecimento de várias propriedades, das quais: excelente força mecânica, estabilidade ao calor, redução de contração, aprimoramento das propriedades ópticas e elétricas, expansão térmica e stress residual, aumento de resistência à abrasão (ESTEVEVES, 2004).

Por vezes, os materiais híbridos são confundidos com os materiais compósitos, sendo empregados como análogos, embora não o são. Esses materiais diferenciam-se em relação a dimensão e a dispersão de seus componentes e, somado a isso, os materiais compósitos não são formados apenas pela união de elementos orgânicos-inorgânicos (ESTEVEVES, 2004; JOSÉ e PRADO, 2005). Os materiais compósitos podem ser formados pela combinação de inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico e orgânico/orgânico (JOSÉ e PRADO, 2005). Com relação as suas dimensões, os compósitos são resultados de combinações de dois ou mais componentes em escala macroscópica, ao passo que os componentes híbridos nada mais são que combinações de seus elementos, a nível molecular (ESTEVEVES, 2004).

Nos compósitos tradicionais e nanocompósitos, um dos componentes faz o papel de matriz, por sua maior quantidade, e o outro componente apresenta suas partículas dispersas na matriz (JOSÉ e PRADO, 2005). As partículas adicionadas à matriz podem ser denominadas de cargas ativas ou cargas de reforço, quando possuem a finalidade de melhorar

as propriedades termodinâmicas do compósito. Podem também receber a denominação de cargas inertes, quando empregadas para reduzir custos e facilitar a moldagem (ESTEVEES, 2004).

Segundo Anusavice (1998), Rodrigues e Pereira (2008), os materiais compósitos são combinações tridimensionais, de pelo menos dois materiais, quimicamente diferentes. Apresentam uma interface distinta, unindo-se para formar um material com propriedades superiores a de seus constituintes (ANUSAVICE, 1998; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Contemplam, assim como os componentes híbridos, uma evolução na ciência dos materiais. Como exemplo típico de materiais compósitos, temos as fibras de vidro. Essas são formadas por vidros e polímeros, agrupando em um só componente, a combinação da alta resistência vítrea aliada à capacidade de flexibilidade do polímero (CALLISTER, 2002).

Os materiais orgânicos, geralmente não são utilizados isoladamente para aplicações de alta performance, devido as limitações de suas propriedades. Frequentemente, como alternativa prática, são também produzidos compostos orgânicos/inorgânicos, com a finalidade de superar tais limitações. Os compósitos do sistema epóxi/sílica ilustram claramente um exemplo clássico de compósito amplamente utilizado. Suas partículas inorgânicas de sílica são aplicadas à matriz epóxi, com a finalidade de aprimorar as propriedades da resina, como reforço à matriz, diminuindo a contração de cura e o coeficiente de expansão térmica, aumentando suas propriedades termodinâmicas. A matriz epóxi isolada apresenta baixas propriedades mecânicas e alto coeficiente de expansão térmica (KANG, 2001). Nos compósitos a base de resina/cargas inorgânicas, o conteúdo e o tamanho das cargas afetam diretamente as propriedades do compósito. Para o aumento dessas propriedades, são requeridos tamanhos reduzidos e que apresentem grande quantidade de cargas. Aumentando-se a área superficial específica e o conteúdo das cargas, verifica-se o aumento das propriedades mecânicas e das propriedades impactantes do compósito. Logo, os compósitos orgânicos-inorgânicos constituem uma realidade de materiais que vem despertando grande interesse devido as suas propriedades (KICKEDLBICK, 2003).

Pode-se obter materiais híbridos e compósitos orgânicos-inorgânicos a partir do método sol-gel (ESTEVEES, 2004; JOSÉ e PRADO, 2005; KICKEDLBICK, 2003). Através da utilização desse método, verifica-se a formação de uma rede inorgânica de partículas densas, em forma de clusters, podendo o híbrido resultante ser formado mediante a utilização dos poros, ou seja, por interpenetração/preenchimento de um dos materiais (orgânicos ou inorgânicos) nos espaços inicialmente vazios do outro (KICKEDLBICK, 2003).

O método sol-gel é considerado um ótimo método para a produção de componentes híbridos, pois possibilita a realização sob temperaturas mais amenas, não comprometendo os materiais orgânicos, geralmente degradáveis sob temperaturas altas, ou ainda, temperaturas em que os compostos inorgânicos não se deterioram (ESTEVEVES, 2004; KICKEDLBICK, 2003). Com isso, pode-se controlar seu tamanho, sua homogeneidade e a morfologia de suas partículas mediante o controle do pH e de seus reagentes (ESTEVEVES, 2004). Os materiais inorgânicos podem ser incorporados à matriz orgânica através de determinadas ligações fortes, tais como: ligações covalentes, iônicas e coordenadas. Podem também ser incorporados por ligações secundárias mais fracas, tais como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, balanços hidrofílicos-hidrofóbicos e ainda, podem ser incorporados sem interações químicas, podendo formar componentes híbridos orgânicos-inorgânicos pela simples interpenetração de redes inorgânicas em redes orgânicas, que, microscopicamente, aparecem em fases distintas, mas que, macroscopicamente, se apresentam homogeneizadas (KICKEDLBICK, 2003). A mistura física desses componentes pode resultar em materiais com diferentes propriedades mecânicas, ópticas e elétricas, devido a inexistência de ligação entre eles.

Geralmente, são empregados alguns reagentes tais como silanos para proceder a ligação entre os compostos (JOSÉ e PRADO, 2005 e KICKEDLBICK, 2003). Quando as partículas inorgânicas não são modificadas superficialmente, apresentam tendências a se aglomerarem. O agente de acoplamento, então, se liga à superfície das partículas, através de polimerização, formando uma camada hidrofóbica, que posteriormente, adsorve na superfície monomérica, ocorrendo sua polimerização propriamente dita na camada adsorvente (KICKEDLBICK, 2003).

Neste trabalho, o material sintetizado fora formado por cargas inorgânicas e uma matriz orgânica polimérica. As cargas inorgânicas incorporadas a matriz, tiveram como finalidade produzir um material com características de maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, melhores propriedades ópticas, dentre outras (JOSÉ e PRADO, 2005).

2.3 Vidros

2.3.1 Histórico

Os vidros surgiram à muitos anos (ARAÚJO, 1997). Foram inventados por fenícios e egípcios. Há estudos que os vidros surgiram a 4000 a.C, descobertos em túmulos naquela

época. Até 1500 a.C. eram usados como ornamentos, depois dessa época no Egito foram inventados vidros para recipientes. A técnica de vidro por sopro, surgiu em 300 a.C, técnica que existe até os dias de hoje. Esta consiste em colocar uma das extremidades de um tubo, em contato com uma porção de material em fusão e a outra extremidade é soprada, formando uma bolha no interior da massa. Esta técnica facilitou a produção de recipientes (AKERMAN, 2000; ZANOTTO, 1989). Em 1200 d.C. na Itália, foram criados os “cristais”, vidros muito finos e transparentes. A partir dessa invenção puderam ser criadas as lentes, binóculos (1590) e telescópios (1611). A produção mecânica de garrafa, iniciou-se em 1880. Em 1900 iniciou-se a produção de vidros planos. Em 1952, surgiu um processo muito importante, o chamado processo float, este baseia-se em escorrer o vidro fundido sobre um banho de estanho líquido, sobre esse o vidro se solidifica (AKERMAN, 2000).

2.3.2 Definições

Os vidros possuem várias definições, segundo Athins e Jones (2006), são sólidos iônicos, que apresentam estrutura amorfa, que lembra a estrutura de um líquido. Estas estruturas são baseadas em óxidos de ametal, geralmente sílica fundida mais óxidos de metais, têm a função de alterar o arranjo das ligações do sólido (ATHINS e JONES, 2006).

De acordo com Brady (2004), vidro é um sólido amorfo, obtido pelo processo de fusão de sílica, que é o óxido principal. Apresenta à temperaturas normais, características de transparência, dureza e rigidez (BRADY, 2004).

Conforme a ASTM (Sociedade Americana de Padronização): “Vidro é um produto inorgânico de fusão que foi esfriado até uma condição rígida sem cristalização”. Essa definição não pode ser adotada para todos os tipos de vidros, já que, existem vidros que são sintetizados por outros processos, diferentes do de fusão (AKERMAN, 2000).

Uma boa definição para vidros é a seguinte: vidros são materiais sólidos amorfos, não cristalinos e que não apresentam picos definidos por raios-X e exibem temperatura de transição vítrea (T_g) (AKERMAN, 2000; CALLISTER, 2002; FURNISS e SEDDON, 2008).

A temperatura de transição vítrea, é aquela em que um material está no estado líquido, mas com o abaixamento da temperatura, apresenta aumento de sua viscosidade, a ponto de não permitir a mobilidade dos átomos ou moléculas no material. Esses então, se apresentam de forma amontoadas e sem arranjo definido, passando a se comportarem como sólido.

Abaixo da T_g , o material possui comportamento de um sólido amorfo, ou seja, é o vidro que se conhece (AKERMAN, 2000; CALLISTER, 2002; ATHINS e JONES, 2006).

2.3.3 Formação e características

Os vidros são formados, quando ocorre um resfriamento rápido no sistema (retira energia calorífica), suficientes para não ocorrer o processo de cristalização (ARAÚJO, 1997 e 1998; AKERMAN, 2000; FURNISS e SEDDON, 2008) Este abaixamento de temperatura, não permite que os átomos ou íons do material resfriado, tenham tempo suficiente, para se rearranjarem, difundirem e formar uma estrutura ordenada, como acontece nos cristais. Um líquido super-resfriado, congelado, forma um vidro, que é um sólido desordenado e que exibe a estrutura de um líquido super-resfriado, não apresenta periodicidade dos átomos (FURNISS e SEDDON, 2008). A Figura 2.1, apresenta um gráfico de temperatura versus volume, de um cristal e um vidro, mostrando as diferenças entre eles.

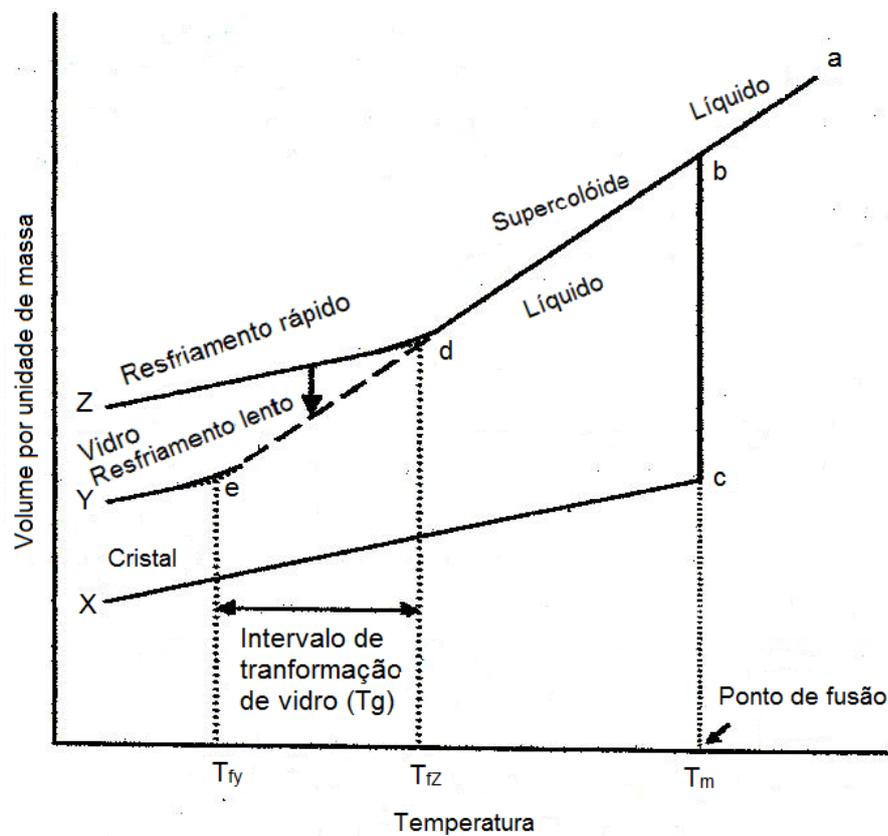


Figura 2.1: Gráfico de temperatura versus volume por unidade de massa a pressão constante, mostrando o comportamento de cristal e vidro à temperatura de resfriamento rápido (T_{fy}) e resfriamento baixo (T_{fz}), ponto de fusão (T_m).

Fonte: Adaptado de Furniss e Seddon (2008)

O vidro, que é resfriado rapidamente (Figura 2.1, curva Z), apresenta sua massa maior que de um vidro resfriado lentamente (Figura 2.1, curva Y). Este comportamento é ocasionado, pelo menor tempo para os átomos do primeiro se rearranjarem, e então apresentam uma densidade menor e volume maior (Figura 2.2) (AKERMAN, 2000; FURNISS e SEDDON, 2008).

O vidro, devido à forma desordenada de seus átomos, apresenta um volume maior, que um sólido cristalino, que apresenta a mesma composição deste vidro, mas que exibe organização dos átomos (Figura 2.2) (FURNISS e SEDDON, 2008).

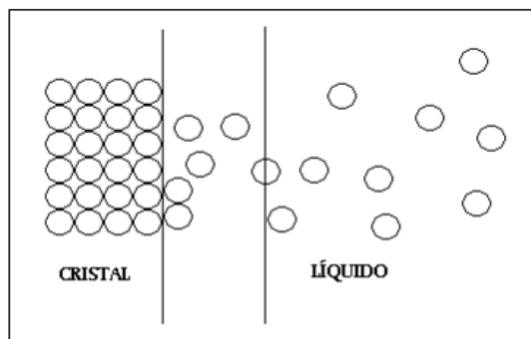


Figura 2.2: Imagem ilustrativa da passagem do sistema sólido organizado, para o sistema líquido e mais desorganizado e ocupando maior volume

Fonte: Akerman (2000)

Os vidros são considerados materiais metaestáveis, apresentam alta viscosidade e átomos desordenados. Ao fornecer uma energia suficiente, os vidros, podem adquirir um comportamento estável, como cristais (FURNISS e SEDDON, 2008). São materiais frágeis, mas não são fracos, apresentam resistência a ruptura, são duros, rígidos, não tenazes, condutores de calor, são resistentes à ácidos, com exceção do ácido fluorídrico e podem ser atacados por soluções básicas Muitos os consideram como materiais inertes, pois exibem notável durabilidade química. (AKERMAN, 2000; ATHINS e JONES, 2006).

Vidros são utilizados em vários ramos das atividades humanas, sendo vistos por toda parte, em casas, na ciência, na indústria, na arte, podendo ser ajustados as suas determinadas finalidades (AKERMAN, 2000; ZANOTTO, 1989). São utilizados como recipientes, janelas, fibras de vidro, lentes, entre muitas outras aplicações (CALLISTER, 2002).

2.3.4 Constituintes do vidro e suas funções

O principal material utilizado para produzir vidro, é a sílica. A sílica, SiO_2 , exibe notável importância na indústria de compósitos de engenharia. Pode ser extraída de fontes

naturais, apresentando impurezas e por esse motivo vem sendo obtida por síntese em laboratório, onde pode-se produzir sílica amorfa, que ao contrário da natural, não apresenta estruturas cristalinas (Figura 2.3) (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

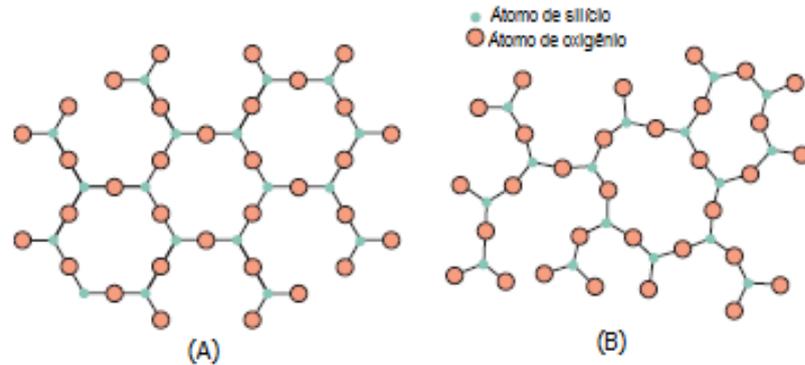


Figura 2.3: Representações do arranjo dos átomos de silício e oxigênio na sílica (A) cristalina e (B) amorfa
Fonte: Adaptado de Callister, (2009)

Os vidros, podem apresentar vários constituintes e cada um destes, apresenta determinada função na formação do vidro. Estes podem ser classificados em cinco categorias: formador, agente de refino, agente modificador e agente de cor.

Formadores: formam a rede em três dimensões. São exemplos SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 (ALVES, 2001; ARAÚJO, 1997).

Fundentes: são adicionados a mistura de óxidos, para diminuir a temperatura de síntese, que geralmente é elevada (1600°C a 2000°C). São exemplos óxidos da primeira família da tabela periódica (lítio, sódio e potássio) e PbO .

Modificadores: são os responsáveis por aumentar a estabilidade do vidro, frente a ácidos, bases e água. Exemplos são óxidos de terras raras, metais de transição e alumina (Al_2O_3).

Agentes de refino: são aqueles constituintes, utilizados para remoção das bolhas no material fundido. Podem ser óxidos de antimônio, arsênio, sulfato, NaCl , KNO_3 .

Agentes de cor: são responsáveis por dar a cor aos vidros. Exemplos desses constituintes, são metais de transição 3d ou terras raras 4f, cobre, cromo, manganês, sendo que a cor depende do estado de oxidação final do metal no produto obtido (ALVES, 2001).

Um componente, pode apresentar mais de uma função no vidro, um exemplo é a alumina, ela pode ser classificada como formador em vidro aluminato e ter função de modificador em vidro silicato (ALVES, 2001).

Os constituintes do vidro podem também desempenharem outras funções no vidro, como aumento de sua viscosidade, durabilidade, que é o que pode ser analisado na Figura 2.4, que apresenta alguns óxidos e algumas propriedades que esses fornecem aos vidros.

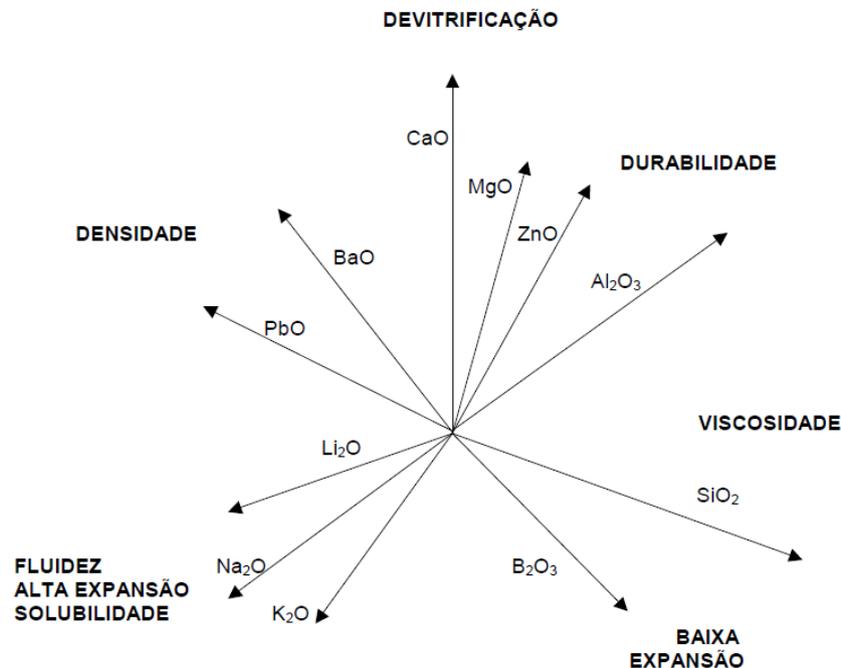


Figura 2.4: Funções de óxidos nos vidros
Fonte: Akerman (2000)

2.3.5 Tipos de vidros

Estes materiais amorfos podem ser classificados em famílias: sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidro sodo-cálcicos, vidros de chumbo, vidros borossilicatos, vidros alumínio borossilicatos (AKERMAN, 2000).

Neste trabalho, foram realizadas sínteses de vidros constituído dos óxidos: óxido de alumínio ou alumina (Al₂O₃), óxido de boro (B₂O₃), óxido de silício ou sílica (SiO₂), por esse motivo, nessa discussão será dado ênfase aos vidros borossilicatos e aluminoborossilicatos.

Nos vidros aluminoborossilicatos, adiciona-se alumina (óxido de alumínio) em formulações de vidro silicato alcalino. Neste caso a alumina pode funcionar como formadora de rede (AKERMAN, 2000; PIRES, 2009) ou pode ter papel de modificador. Estes vidros apresentam estabilidade a altas temperaturas (PIRES, 2009).

Vidros aluminoborossilicatos, são utilizados em compósitos afim de aumentar as propriedades mecânicas desses. Esses vidros apresentam baixo coeficiente de expansão térmica e constante dielétrica, juntamente com excelente propriedade de resistência química

(OTIENO, 2010). A alumina presente nos vidros aumenta sua durabilidade e viscosidade (AKERMAN, 2000). Vidros aluminoborosilicatos podem ser utilizados como material de reforço em resinas odontológicas, o elemento alumínio presente nestes vidros, apresenta uma densidade óptica similar à estrutura do dente (AGUIAR, 2012).

Os vidros alumínio-borato, por exemplo, apresentam várias propriedades físicas, como baixa densidade, alta dureza, alto módulo de Young, alta resistividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica, que proporcionam seu uso em cerâmicas. Pode-se formar um compósito provido de boas propriedades físicas, de dureza e fratura (SOOKSAEN, 2012).

Os óxidos B_2O_3 e Al_2O_3 , têm sido usados em vidros bioativos, para alterar o processo de produção de vidros ou a taxa de dissolução de superfície. Nestes controlam-se a quantidade de alumina, para evitar a inibição de bioatividade dos vidros. A quantidade raramente excede 1 ou 1,5% m/m de alumina (AZA, 2007).

Vidros que apresentam óxido de boro, por exemplo, os vidros borossilicatos, apresentam sua resistência aumentada com a adição do óxido na mistura (ALVES, 2001). Vidros borossilicatos são resistentes tanto ao resfriamento quanto ao aquecimento, apresentando pouca expansão quando são aquecidos (ATHINS e JONES, 2006).

2.3.6 Método de fusão versus método sol gel, na produção de vidros

O método tradicional, de obtenção dos vidros é o método de fusão (ALVES, 2001; ATHINS e JONES, 2006; BERTOLINI, 2005). Esse método demanda alto gasto de energia. O método convencional, quando utilizado na fabricação de vidro, que se utiliza sílica na forma de areia, pode atingir temperaturas de aproximadamente $1600^{\circ}C$ (ATHINS e JONES, 2006). Esse método além da alta temperatura de síntese que necessita, é de difícil controle da composição e da homogeneidade química (BERTOLINI, 2005). Devido a esses problemas, métodos alternativos de fabricação do vidro surgiram atualmente, como um exemplo o método sol-gel. Esse método alternativo pode ser realizado em temperaturas mais amenas (ATHINS e JONES, 2006), permite controlar a composição e homogeneidade química, controlar a morfologia (BERTOLINI, 2005).

Neste trabalho, foram sintetizadas cargas vítreas pelo método sol-gel. Essas cargas, foram sintetizadas a fim de serem aplicadas como material de reforço, em resinas compostas e melhorar as suas propriedades. Pois como descrito anteriormente, vidros são materiais resistentes e são incorporados a outros materiais promovendo a melhora desse.

2.4 Método sol-gel

2.4.1 Assuntos gerais

O primeiro componente obtido através da utilização do método sol-gel fora desenvolvido por Ebelman, em 1845, em uma fábrica de cerâmica na França (ATTIA, 2002). Segundo Ebelman, verificou-se a formação de um material transparente, material este resultante da hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) em soluções ácidas. Este material descoberto consistia em nada mais nada menos do que sílica vítrea (DIMITRIEV, 2008; HENCH e WEST, 1990).

Este método fora desenvolvido como uma alternativa na preparação de vidros e cerâmicas, basicamente realizado sob baixas temperaturas (algo em torno de 60°C) para a obtenção de produtos puros e homogêneos (ATTIA, 2002; DIMITRIEV, 2008; KANG, 2001; NEDELEC, 2007; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012). Nos últimos 30 anos, este método tem sido amplamente empregado para a síntese das substâncias ora mencionadas (NEDELEC, 2007).

O método sol-gel, além das vantagens supracitadas, apresenta ainda inúmeras outras caracterizadas pela: simplicidade, baixo custo, capacidade de revestimento de significativas áreas superficiais, combinadas com a possibilidade de fácil aplicação em uma variedade de substratos, utilizando-se das mais diversificadas técnicas. Além do mais, proporciona alta qualidade óptica e homogeneização de filmes (KARLSSON, 2010). Sua versatilidade permite o estudo de várias composições e concentrações diferentes de substâncias (NEDELEC, 2007). Somado a isso, possibilita o controle do mecanismo simultaneamente à cinética do processo das reações químicas (NEDELEC, 2007).

Para uma melhor compreensão acerca do objeto em estudo, far-se-à necessário a descrição detalhada de alguns conceitos fundamentais relacionados ao método sol gel, em virtude que tais compreensões permitirão um entendimento macro do processo.

Um *coloide* é uma suspensão, em que a fase de dispersão é tão pequena, que a força gravitacional é negligenciável, sendo as interações dela resultantes dominadas por forças de curto alcance, por exemplo, forças de Van Der Waals (ATTIA, 2002). O diâmetro das partículas sólidas varia de 1-100 nm (HENCH e WEST, 1990).

Um *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (ATTIA, 2002; HENCH e WEST, 1990).

Hidrólise é a reação em que metal alcóxido (M-OR) reage com água, para formar metal hidróxido (M-OH) (ATTIA, 2002).

Condensação é uma reação que ocorre quando dois metais hidróxidos (M-OH + HO-M) se combinam para formar uma espécie de óxido metálico (M-O-M). A reação forma uma molécula de água (ATTIA, 2002).

Gel consiste de uma rede em três dimensões, com poros geralmente preenchidos com solvente. O nome do gel depende da substância que está presente no poro. Quando os géis apresentam solventes, podem ser chamados de aquagel, hidrogel ou alcogel, neste caso, os solventes presentes nos poros são água e álcool. Quando o poro, ao invés de líquido, é preenchido com ar, o mesmo é denominado de aerogel (ATTIA, 2002; HENCH e WEST, 1990).

O *ponto gel* é o momento em que a rede do óxido ligado atravessa o local em que contêm o sol (ATTIA, 2002).

O processo sol-gel geralmente inicia-se com precursores moleculares, como alcóxidos ou acetatos (NEDELEC, 2007). Possibilita descrever, principalmente, a formação de materiais não metálicos em solução (ATTIA, 2002). Além disso, Inclui reações químicas entre partículas coloidais, seja num sol, seja entre espécies poliméricas de uma solução. Tudo isso visando o propósito de conceber uma rede gelatinosa, seca e sinterizada para produzir um sólido denso e amorfo (KARLSSON, 2010). Compreende ainda o preparo de uma solução homogênea, que permita uma fácil purificação de seus precursores, geralmente, solventes orgânicos miscíveis em água. Promove a conversão da solução em sol, formado a partir de um reagente apropriado e um catalisador, a indução do sol para formar o gel, mediante policondensação, e, por fim, a formação do gel, (sol viscoso) para, finalmente, gerar a forma desejada, entre as quais: filme, fibra, esfera, grãos e sinterização do gel formado (ATTIA, 2002). O método sol-gel ilustra dois processos: um inicial, de um sol coloidal inorgânico e, outro fazendo-se o uso de precursores orgânicos de alcóxido de metal, oriundos de uma solução alcoólica ou aquosa. (KARLSSON, 2010).

O processo sol-gel, para alcóxidos de silício $\text{Si}(\text{OR})_4$, sendo R a cadeia alil, engloba a hidrólise e a policondensação do alcóxido de silício ou de sal inorgânico, otimizadas pela aplicação de catalisadores ácidos ou básicos (NEDELEC, 2007). A catálise ácida produz um material com estrutura menos ramificada, enquanto a catalisada por base produz estruturas mais ramificadas (HENCH e WEST, 1990). Quando em condições ácidas, envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água. A carga positiva sobre o grupo alcóxido torna o grupo de saída mais fácil de ser abandonado (PEREIRA,

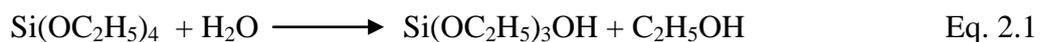
2006). Quando em condições ácidas ocorre o aumento da reação de hidrólise enquanto para reações básicas ocorre o aumento da reação de condensação (HENCH e WEST, 1990). Os metais alcóxidos, reagem rapidamente com a água, sem necessitar de catalisadores. Isso ocorre, devido a alta eletronegatividade do grupo OR, que estabiliza o átomo central, com alto estado de oxidação. No método sol-gel, em alguns casos, tanto para o silício como para os metais alcóxidos, a policondensação induz a formação de uma rede tridimensional (3D). O ponto no qual essa rede se estende, através de um reator é denominado de *ponto gel*. O gel molhado, pode ser seco mediante vários fatores condicionantes, levando-o principalmente a se tornar um xerogel poroso. O xerogel formado, pode ser seco sob condições controladas, objetivando a obtenção do produto final, no caso, vidro, cerâmicas (NEDELEC, 2007).

Existem três passos importantes que constituem parte integrante do processo: 1) gelatinização de uma solução coloidal de pó, 2) hidrólise e policondensação de alcóxido ou precursor, seguido por secagem do gel, 3) hidrólise e policondensação do precursor alcóxido, seguido por envelhecimento, secagem a temperatura e atmosfera ambiente (HENCH e WEST, 1990).

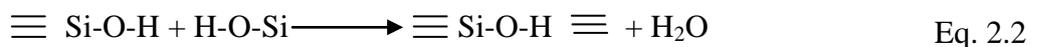
Geralmente, alcóxidos são usados como componentes iniciais, componentes esses organometálicos constituídos por $M(OR)_n$, M = metal, de valência n, R grupo alil (C_xH_{2x+1}) (ATTIA, 2002).

Abaixo, são apresentadas as etapas simplificadas de síntese sol-gel, para produção de partículas de sílica, utilizando TEOS (tetraetilortosilicato) como alcóxido.

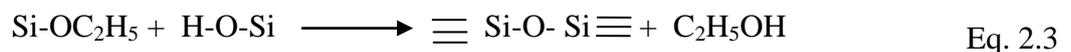
1) Hidrólise:



2) Condensação:



3) Condensação do álcool:



Na hidrólise do TEOS, ocorre a formação de grupos silanóis. A estrutura de sílica se forma por condensação/ polimerização entre grupos silanóis ou entre silanóis e grupos etóxi, que criam ligações siloxanos (Si-O-Si).

A seguir, é apresentada a Figura 2.5, com um fluxograma simplificando as etapas que ocorrem até a produção de sílica em pó.

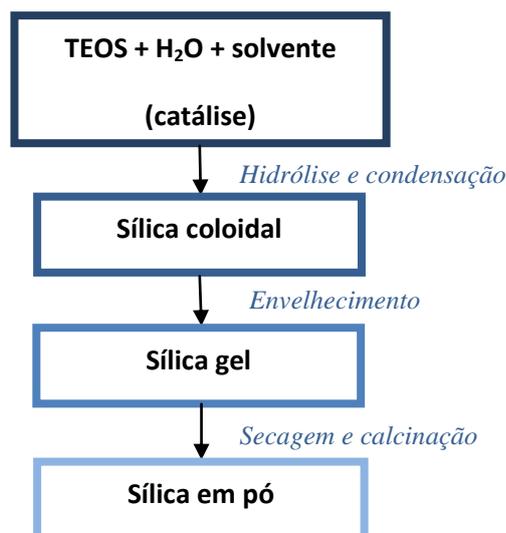


Figura 2.5: Fluxograma típico de processo sol-gel
Fonte: Adaptado de Rahman e Padavettan (2012)

Este método proporciona a produção não só de sílica pura, como também de outros materiais, cujo controle do tamanho das partículas, da distribuição do tamanho e de sua morfologia, dar-se-ão a partir do domínio dos parâmetros de reação. Esses parâmetros compreendem: à concentração dos reagentes, à temperatura, à secagem e a frequência do ultrassom. Já para a produção de pequenas partículas de sílica, através da manipulação dos parâmetros da reação, pode-se controlar a razão de policondensação, reduzindo-se a frequência de ultrassom, obtendo-se, com isso, um material com tamanho reduzido, homogêneo e altamente disperso (RAHMAN e PDAVETTAN, 2012). Já para aumentar o tamanho das partículas de sílica, quando da sua sintetização em meio básico, pode-se aumentar a concentração de amônia (NEDELEC, 2007).

No processo sol-gel, vários fatores podem interferir no produto final, dentre os quais: a concentração e composição de reagentes alcóxido, a quantidade de água, os catalisadores utilizados e sua concentração, os tipos de catalisadores, a temperatura da reação, a sequência em que os componentes são adicionados, o tempo de mistura como parâmetro para o envelhecimento, as condições diferentes de mistura (mistura ultrassônica, por exemplo) e a atmosfera em que é realizado (ATTIA, 2002; KANG, 2001). Os fatores mais importantes para o crescimento e o tamanho da sílica são os tipos de catalisadores utilizados (se são ácidos ou básicos), as concentrações iniciais dos solventes e dos catalisadores, o tipo de alcóxido de silício utilizado e a temperatura (HENCH e WEST, 1990; KANG, 2001).

Os produtos de catálise básica, geralmente apresentam diferentes estruturas para a rede do gel, enquanto que, a catálise ácida proporciona uma hidrólise mais rápida (NEDELEC, 2007)

2.4.2 Etapas do processo

Para a obtenção do produto final através do método sol-gel, vários passos são realizados e esses serão descritos a seguir:

- a) O primeiro passo consiste da mistura, em que uma suspensão coloidal dos pós ou sol corresponde a uma mistura mecânica das partículas coloidais em água, em um pH que evita a precipitação.
- b) O segundo passo consiste em colocar o material em um molde apropriado.
- c) *Gelatinização*: com o decorrer do tempo, as partículas coloidais e as espécies condensadas de sílica, formam, quando unidas, uma rede tridimensional.
- d) *Envelhecimento*: é o passo no qual o objeto é mantido em seu molde correspondente, por um determinado período de tempo, completamente imerso em um líquido. Durante o envelhecimento, verifica-se a continuidade da policondensação, aumentando-se sua dureza e diminuindo sua porosidade, conseqüentemente, aumentando a força do material.
- e) *Secagem*: durante a secagem, o líquido é removido da rede. Pode ocorrer nessa fase a quebra, podendo ser evitada, mediante a utilização de surfactantes ou promovendo a eliminação de pequenos poros.
- f) *Desidratação*: consiste na remoção das ligações da superfície silanol, proporcionando estabilidade química ao sólido ultraporoso.
- g) *Densificação*: consiste no aquecimento do gel poroso à altas temperaturas, eliminando-se os poros (HENCH e WEST, 1990).

Por sol-gel, pode-se sintetizar vidros porosos, que por sua vez também podem ser utilizados como espécie hospedeira ativa, formando materiais híbridos orgânico-inorgânicos (NEDELEC, 2007). Podem ser utilizados ainda para revestimento de substratos, produção de filmes, esferas, pós, aerogel, xerogel e vidros. (ATTIA, 2002) Para isso, diversificadas técnicas podem também serem utilizadas, como por exemplo, a produção de filmes por sol-gel, a realização de revestimentos por imersão, revestimentos por giro, revestimentos por spray e as chamadas técnicas de capilaridade (ATTIA, 2002).

O uso de precursores moleculares no método sol-gel garante alta homogeneidade química, fato esse geralmente observado no produto final (NEDELEC, 2007). Para a formação de uma rede inorgânica, são requeridos dois passos: crescimento das moléculas e agregação das partículas coloidais (ATTIA, 2002).

Em suma, a grande importância do processo sol-gel consiste principalmente no potencial de alta pureza e homogeneidade de seu produto acabado sob uma menor temperatura de processamento, se comparado com o método tradicional de produção de vidros, método esse realizado por fusão, comumente denominado de “a cerâmica dos pós”. Logo, há a formação do vidro denso propriamente dito, quando todos os poros do gel são eliminados (HENCH e WEST, 1990).

2.5 Resinas compostas

2.5.1 Histórico

Os primeiros materiais utilizados em restaurações estéticas, foram os silicatos. Contudo, esses materiais, apresentavam a desvantagem de se desgastarem com pouco tempo de uso. Para reduzir esse inconveniente, no final dos anos 40, surgiram as resinas acrílicas, de polimetilmetacrilato (PMMA). As resinas acrílicas, possuem a vantagem de serem insolúveis nos fluidos orais, serem de fácil manipulação, baixo custo, mas também apresentam alguns inconvenientes tais como: baixa resistência ao desgaste, alta contração de polimerização e alta filtração marginal (RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Quando utilizadas por um período prolongado de tempo, apresentam incidências de fraturas e constantes reparos fazem-se necessários (BACCHI, 2012).

Em 1962, iniciou-se a era das resinas modernas, com Bowen (1962) o qual desenvolveu as resinas compostas (BOWEN, 1962; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). A inovação dessa nova resina consistia na utilização de uma matriz de resina de Bisfenol-A Glicidil Metacrilato (Bis-GMA) e uso de um agente de acoplamento, responsável por unir a matriz resinosa às cargas inorgânicas que seriam adicionadas a mesma (BOWEN, 1962; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Essas novas resinas à base de bisacrilato de metila, estão ampliando sua participação no mercado. Proporcionam a confecção de restaurações provisórias, apresentam boa estética e elevado brilho, baixa contração de polimerização e pequenas variações térmicas no meio bucal (BACCHI, 2012). As resinas de bisacrilato de metila são mais resistentes que as de metacrilato de metila, que apresentam menor peso molecular, além de serem lineares, menos rígidas e menos resistente. As resinas de bisacrilato apresentam em sua constituição os monômeros BisGMA e TEGDMA, que aumentam a resistência da mesma, devido as ligações cruzadas que podem formar com outros monômeros,

ao passo que a maior resistência dessas resinas deve-se também a presença de cargas em sua composição (BACCHI, 2012).

Estes elementos estão cada vez mais sendo apresentados aos profissionais como opção de material restaurador (REGES, 2002). Nas últimas décadas, o entusiasmo da substituição do amálgama de prata por resinas modificadas vem se acentuando, a medida que esses materiais estão se tornando cada vez mais populares, que o próprio amálgama (Figura 2.6) (CRAMER, 2010; GOLDBERG, 2008; KARABELA e SIDERIDOU, 2011). A grande aceitação se deve a coloração similar ao do dente, seu fácil manuseio, além de apresentar excelentes propriedades de adesão à dentina. Sua aplicação, não exige um tempo limite, em virtude da reação de polimerização foto-ativada só ocorrer após a inserção do compósito na cavidade dental (SANO, 1999; YOO, 2011). As resinas fotopolimerizáveis são também denominadas pelos profissionais como resinas compostas (SANO, 1999).

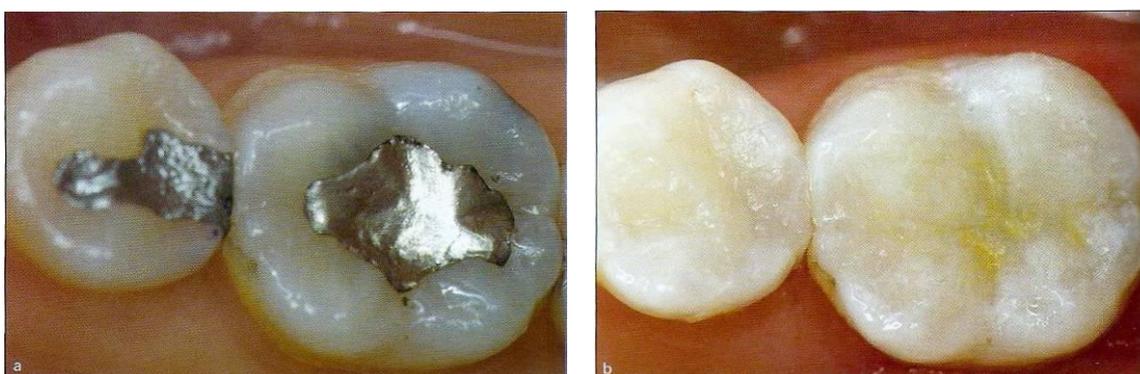


Figura 2.6: Imagens dente de paciente : a) restauração com amálgama, depois b) restauração com resina composta

Fonte: Adaptado de Conceição, (2005)

Antigamente, as resinas compostas eram indicadas apenas para restaurações anteriores, porém, estudos realizados ao longo dos anos, que levaram ao seu aperfeiçoamento, vieram a melhorar determinadas propriedades desses materiais, tais como: resistência ao desgaste, à manipulação e à estética. Tudo isso proporcionou seu uso, também no setor posterior (KARABELA e SIDERIDOU, 2011; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Atualmente, atendem tanto aos requisitos de propriedades mecânicas para a aplicação no setor posterior, quanto também às exigências estéticas para seu emprego no setor anterior (RASTELLI, 2012; RODRIGUES, 2008).

2.5.2 Definição

Segundo Goldberg (2008), Rodrigues e Pereira (2008), as resinas compostas, consistem em uma mistura de matriz orgânica polimerizável, reforçadas com partículas de cargas cerâmicas, juntamente com moléculas para promover modificação da reação de polimerização e agentes silano, responsáveis pela conexão das cargas à matriz orgânica (GOLDBERG, 2008; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Outros aditivos podem ser utilizados na resina para facilitar sua polimerização, sua viscosidade e sua opacidade (KARABELA e SIDERIDOU, 2011; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Em geral, sua composição é formada por polímeros metacrilatos como BisGMA(2,2-Bis[4-(2-hidróxi-3-metacrilóiloxi propoxi)fenil] propano), TEGDMA (trietileno-glicol-dimetacrilato), podendo existir também outros monômeros como: o UDMA (uretano dimetacrilato), (RASTELLI, 2012) e BisEMA (bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato). Existem as cargas inorgânicas, geralmente materiais vítreos, correspondendo na maioria das vezes, aos componentes predominantes. Há também, na composição, pequenas quantidades de moléculas foto-sensíveis, denominadas fotoiniciadores, como a canforoquinona, os agentes ativadores que são as aminas terciárias e podem apresentar também pigmentos e estabilizadores (MIRSASAANI, 2011; QUEIROZ, 2009; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; SANO, 1999).

2.5.3 Componentes e funções que desempenham

O monômero BisGMA (Figura 2.7), apresenta algumas desvantagens, como a alta viscosidade e a presença de grupos hidroxílicos que promovem a sorção de água e que pode levar a degradação hidrolítica (RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Mesmo apresentando essas desvantagens, é o monômero mais utilizado na matriz orgânica das resinas comerciais (MATINLINNA, 2005; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; YOO, 2011). Seu uso está relacionado com a força mecânica superior, menor contração de polimerização, que está associada a sua rigidez. Devido a menor volatilidade e menor difusividade dentro dos tecidos, este monômero reduz a toxicidade (MATINLINNA, 2005; MIRSASAANI, 2011; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Pode ser polimerizada rapidamente, via radicais livres (MATINLINNA, 2005).

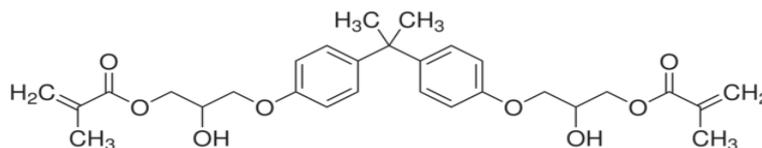


Figura 2.7: 2,2- bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil) fenil]
 Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH ®

A alta viscosidade do BisGMA está relacionada as ligações de hidrogênio entre grupos hidroxil, na cadeia alil. Essa alta viscosidade, dificulta o manuseio da resina pelo profissional dentista. É por esse fator, que há a necessidade de utilização de outros monômeros diluentes, como o TEGDMA (Figura 2.8) (MATINLINNA, 2005; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; YOO, 2011).

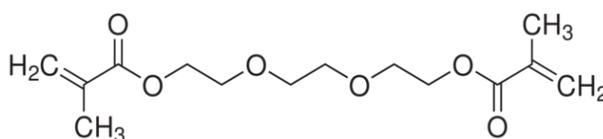


Figura 2.8: Trietileno glicol metacrilato (TEGDMA)
 Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH ®

O TEGDMA ao contrário do BisGMA, apresenta menor massa molecular e consequentemente menor viscosidade, sua função é de diluente do BisGMA. Uma desvantagem deste monômero diluente, é causar aumento da contração de polimerização e diminuição das propriedades de forças mecânicas dos compósitos (YOO, 2011). O sistema BisGMA/TEGDMA é um dos mais utilizados na produção de resinas compostas (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Fazendo-se uma comparação entre as viscosidades do BisGMA e TEGDMA, temos os seguintes valores de viscosidade: 574 Pa.s e 0,0086 Pa.s, respectivamente. Essa alta viscosidade do BisGMA, pode ser diminuída por substituição dos grupos alcóxi, por grupos hidroxil (YOO, 2011).

Há na literatura trabalhos onde utilizaram outros monômeros diferentes do BisGMA e TEGDMA, a fim de aprimorar as propriedades da resina. Um estudo realizado verificou a influência de BisGMA alternativos, na resina composta. Esses monômeros apresentam menor viscosidade, podendo vir a eliminar ou diminuir a quantidade de diluente TEGDMA, da composição da resina. Esses monômeros foram sintetizados substituindo os grupos alcóxi por grupos hidroxil. As resinas que apresentaram os monômeros alternativos Bis-M-GMA (2,2-bis[4-(2-metóxi-3-metacrililoiloxi propoxi)fenil] propano) e Bis-E-GMA(2,2-bis[4-(2-etóxi-3-metacrililoiloxi propoxi)fenil]propano) exibiram melhores propriedades mecânicas que as resinas preparadas com BisGMA e TEGDMA, enquanto Bis-B-MA(2,2-bis[4-(2-butóxi-3-

metacrililoiloxi propoxi)fenil] propano, apresentou menores propriedades de força mecânica que os preparados pelos monômeros alternativos, citados acima (YOO, 2011).

Outro monômero, bastante utilizado na composição das resinas é o Bis-EMA (Bisfenol A dimetacrilato etoxilado), Figura 2.9. Esse monômero apresenta menor viscosidade que o BisGMA, menor peso molecular, confere a matriz maior hidrofobicidade e uma matriz mais estável. O monômero BisEMA, por possuir menor viscosidade, pode ser utilizado menos TEGDMA, em composições de resinas compostas que o empregam (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

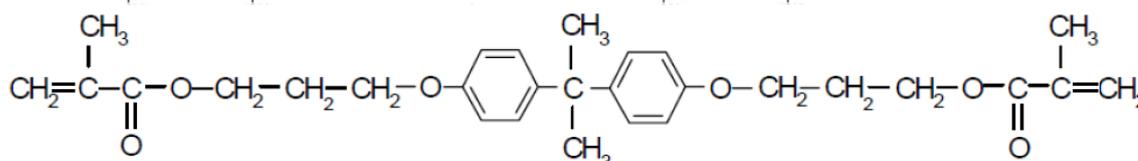


Figura 2.9: Bisfenol A dimetacrilato etoxilado (BisEMA)

Fonte: Baggio 2010

Em algumas resinas pode ser encontrado o monômero UDMA (Uretano dimetacrilato), Figura 2.10. Este monômero é mais reativo na conversão de monômeros que o BisGMA, (RASTELLI, 2012). Resinas que contém UDMA, são menos viscosas, têm maior flexibilidade e polimerizam-se mais rapidamente que as que apresentam BisGMA. Entretanto, há estudos que mostram que resinas com UDMA, apresentam menor profundidade de cura, devido à diferença do índice de refração da luz, entre o monômero e as cargas (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

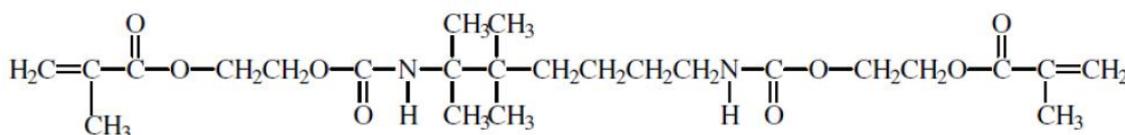


Figura 2.10: Uretano Dimetacrilato (UDMA)

Fonte: Baggio (2010)

As cargas inorgânicas, geralmente, constituem a maior porcentagem em massa no composto. São responsáveis pela maioria, das melhorias, apresentadas na resina, e serão discutidas com maiores detalhes no Item 2.6.

Nas resinas, um agente responsável pelo seu bom desempenho, são os silanos. Esses unem as cargas inorgânicas e resinas, com fortes ligações covalentes (MATINLINNA, 2005; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Os fotoiniciadores, estão presentes em pequenas quantidades no compósito resinoso. São agentes, que quando irradiados com luz, de comprimento de onda específico, liberam radicais iniciadores, da reação de polimerização. Esses radicais quebram as duplas ligações dos metacrilatos, transformando, as duplas ligações, em ligações simples e desencadeando o processo de polimerização (ARITA, 2013). A canforoquinona é um dos fotoiniciadores mais utilizados, absorve energia em comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, sendo seu pico máximo de absorção, em 468 nm (MATINLINNA, 2005; QUEIROZ, 2009; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Há também nas resinas, os ativadores químicos, que são as aminas terciárias, como por exemplo, o DMAEMA (dimetil etil metacrilato) (MATINLINNA, 2005; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

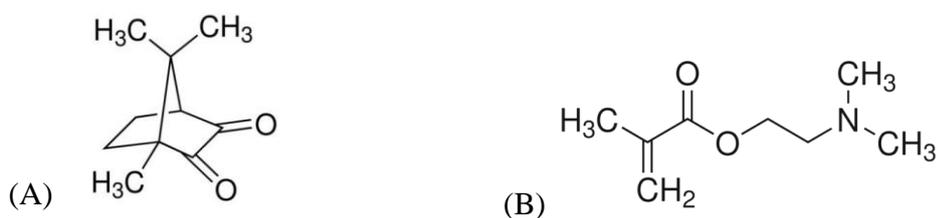


Figura 2.11: Fórmulas moleculares (A) canforoquinona e (B) DMAEMA.
Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH ®

Na resina, as propriedades tais como força de flexão, módulo de flexão, água de sorção, solubilidade e temperatura de reação, dependem de inúmeros fatores, entre eles: a composição da resina, o tipo, tamanho, distribuição e conteúdo da carga, o grau de conversão, seus monômeros, da matriz polimérica, do agente de acoplamento e sua concentração, do uso de processos de foto-cura, incluindo a natureza do foto-iniciador e do ativador e suas concentrações, da densidade da luz incidida e do tempo de foto-polimerização (QUEIROZ, 2009, RASTELLI, 2012).

2.6 Cargas inorgânicas

2.6.1 Definição

Vidros e cargas cerâmicas, incorporadas à resina, correspondem às suas cargas inorgânicas (AGUIAR, 2012).

As cargas inorgânicas, modificadas superficialmente com agentes silanos, são incorporadas às resinas poliméricas, melhorando as propriedades das mesmas (RAHMAN e

PADAVETTAN, 2012; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Esses materiais mudam as propriedades físicas do composto, como: módulo de elasticidade, força de compressão e força de tração (AGUIAR, 2012), afetam as propriedades finais da resina, como grau de conversão, contração de polimerização, tensão superficial, propriedades viscoelásticas e reologia (XIONG, 2013). Promovem característica de radiopacidade, por exemplo, resinas tanto convencionais como auto-adesivas, apresentam auto conteúdo de silício, isso se deve ao fato deste elemento transmitir características de radiopacidade (AGUIAR, 2012).

Estas substâncias contêm muitas vezes elementos químicos como bário, estrôncio e zircônio (AGUIAR, 2012). As cargas inorgânicas encontradas na natureza podem ser quartzo, vidros borossilicatos, vidros de lítio-alumínio-silicato e sílica amorfa (GOLDBERG, 2008).

2.6.2 Conteúdo de cargas

As cargas inorgânicas geralmente representam a maior porcentagem em massa, nas resinas. Segundo alguns estudos realizados com algumas resinas comerciais, a quantidade de cargas variou em um estudo entorno 67,5% a 70% em massa (AGUIAR, 2012) e em outros estudos de 30 a 85% (XIONG, 2013).

O conteúdo de partículas inorgânicas, influência em várias propriedades do composto, entre essas as mais influenciadas, são as propriedades mecânicas (REGES, 2002; RASTELLI, 2012; XIONG, 2013). Aumentando-se o conteúdo, diminui-se a contração de polimerização e aumenta-se as propriedades mecânicas como: a dureza, a força de tensão, a força de flexão, o módulo de flexão (MIRSASAANI, 2011; RASTELLI, 2012). A alta fração de cargas, torna a polimerização mais homogênea (RASTELLI, 2012).

A quantidade de carga influi também, na sorção de água e solubilidade do compósito, isto é, com o aumento do conteúdo de cargas inorgânicas, há um decréscimo destes dois. A sorção de água e solubilidade, são dois processos que ocasionam a má polimerização dos monômeros, levando a toxicidade e reações alérgicas no paciente (MIRSASAANI, 2011).

Um estudo realizado por Xiong (2013), mostrou os efeitos positivos, que o maior conteúdo de carga, gera na resina. No estudo, verificou-se que o aumento da proporção de 40% para 70% de carga, levou ao aumento da força de flexão de 80,74 para 122,91 MPa, a força de compressão aumentou de 133,67 para 189,38 MPa, e a dureza de 32,22 para 48,90MPa (XIONG, 2013).

2.6.3 Formas e tamanho das cargas

As cargas, em compósitos dentários podem apresentar diferentes formas: esféricas, irregulares ou fibrosas. Quando são esféricas e irregulares, são dispersas randomicamente, enquanto quando fibrosas, são rearranjadas no compósito de maneira unidirecional, de modo a tirar maior proveito do efeito de fortalecimento (DEBNATH, 2003).

O tamanho das partículas é outro fator importante a ser considerado. Partículas pequenas aumentam as propriedades ópticas de resinas compostas (KARABELA e SIDERIDOU, 2011; RASTELLI, 2012). A sílica menor que 100 nm, por exemplo, possui boa transparência óptica. O tamanho reduzido faz com que haja aumento da razão de volume de superfície (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012). O tamanho reduzido leva a diminuição da taxa de desgaste, aumenta-se a dureza (RASTELLI, 2012) e a retenção do brilho da resina, é melhorada (KARABELA e SIDERIDOU, 2011; RASTELLI, 2012).

Nos últimos anos, cientistas vêm desenvolvendo cargas de tamanhos nanométricos, de 5 a 100 nm, essas têm sido aplicadas em odontologia (RASTELLI, 2012). Nanopartículas de cerâmica possuem redução de sua fragilidade e melhora de sua ductilidade, se comparada a cerâmicas convencionais, com maiores tamanhos de partículas. Estes fatores mostram a importância da redução do tamanho, para melhora de propriedades do material (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

As cargas empregadas em resinas, geralmente apresentam tipos diferentes de composição, morfologias e tamanhos de distribuição (XIONG, 2013). A mistura de grandes partículas, com pequenas partículas, promove a redução dos espaços entre partículas, aumentando o máximo conteúdo de carga na resina e conseqüentemente produzindo efeitos positivos nas propriedades mecânicas (AGUIAR, 2012).

As cargas, normalmente são ajustadas para se obter determinadas propriedades das resinas, visando diferentes aplicações. Em adesivos dentais fluidos, por exemplo, são adicionadas pequenas quantidades de cargas, para garantir fluência e infiltração, da ligação interface. Já em resinas compostas, para restaurações posteriores, essas são adicionadas em grandes proporções, gerando maior força de mastigação e menor contração de polimerização (XIONG, 2013).

2.6.4 Classificação das resinas com relação às cargas

As resinas foram desenvolvidas ao longo dos anos, e como é apresentado na Figura 2.12, isso levou a diminuição do tamanho de partículas de carga, houve mudança nos tipos de sistemas de foto-cura, e desenvolvimento de sistemas adesivos.

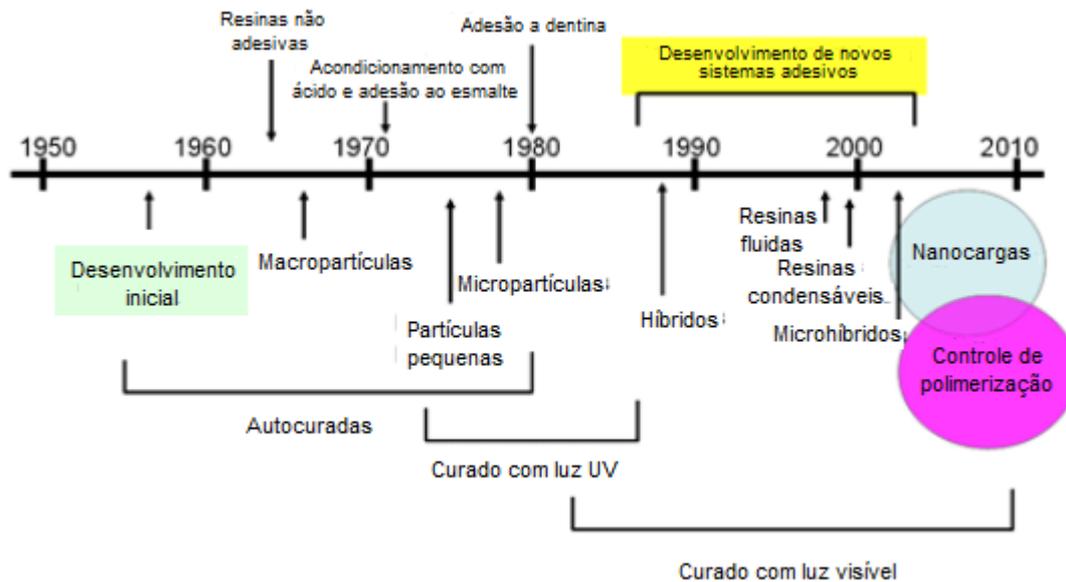


Figura 2.12: Cronologia do desenvolvimento das resinas compostas com relação às partículas de carga, sistema de polimerização e tecnologia adesiva
Fonte: Adaptado de Rodrigues e Pereira (2008)

Na cronologia apresentada na Figura 2.12 nota-se que ao longo dos tempos as cargas foram adquirindo tamanhos de macrocargas até nanocargas, e isso levou os cientistas a classificarem as resinas com relação às cargas inorgânicas presentes na mesma.

As resinas podem ser classificadas de várias formas, a fim de facilitar sua identificação. Uma classificação utilizada é com relação ao tamanho de partículas de carga. Essa classificação é muito utilizada, principalmente pelo fato do tamanho das cargas influenciarem nas propriedades físicas da resina (KARABELA e SIDERIDOU, 2011). Vários autores classificam as resinas agrupando-as com relação ao tamanho. Uma sugestão de classificação proposta por Lutz e Phillips em 1983, foi a de agrupar em três grupos distintos: partículas que apresentam tamanho de 0,1 a 100 μm , são as convencionais ou macrocargas, as de 0,04 μm são as microcargas e as que possuem tamanhos diferentes são híbridas (LUTZ e PHILLIPS, 1983).

Há uma classificação atual, que agrupa as resinas em cinco tipos diferentes: resinas de macrocargas ou convencionais, resinas de microcargas, resinas híbridas, híbridos modernos e resinas de nanocargas (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

As resinas de *macrocargas ou convencionais* apresentam tamanho na faixa de 10 a 50 μm , possuem baixo desempenho clínico, o acabamento superficial é ruim, propiciando a rugosidade e influenciando em um baixo brilho e a formação de cáries. Proporciona maior susceptibilidade a pigmentação. As cargas mais utilizadas são quartzo, vidro de estrôncio e bário.

As resinas de *microcargas* apresentam tamanho entre 0,01 e 0,05 μm . Exibem melhor desempenho em regiões anteriores, isto é, locais onde a tensão é menor, facilitam o polimento e brilho. Não são boas para regiões posteriores, devido suas baixas propriedades físicas e mecânicas, grande sorção de água, alto coeficiente de expansão térmica, menor módulo de elasticidade.

Resinas *híbridas* apresentam composição e tamanhos de 0,6 a 1 μm . Representam a grande maioria de materiais compostos empregados em odontologia. Exibem baixa contração de polimerização, baixa sorção de água, abrasão, o coeficiente de expansão térmica é similar a da estrutura dental. Apresentam diferentes graus de opacidade, translucidez e bom polimento.

Resinas *híbridas modernas*: apresentam grande quantidade de partículas sub-micrométricas, tamanhos de 0,4 a 1 μm . São difíceis de polir, o brilho perde-se rapidamente, exibem ótima resistência ao desgaste.

Resinas de *nanocargas*: possuem tamanhos menores que 10 nm (0,01 μm), podem estar dispostas individualmente ou em nanoclusters de 75 μm . Apresentam alta translucidez, um ótimo polimento que é semelhante ao das microcargas, mas mantêm propriedades físicas e resistência ao desgaste semelhante às híbridas. Podem ser aplicadas tanto nos dentes anteriores como posteriores (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Existe ainda, outra classificação das resinas que é com relação à *viscosidade*: resinas de baixa viscosidade ou fluidas e resinas de alta viscosidade. As resinas de alta viscosidade apresentam menor quantidade de cargas e são adicionadas substâncias diluentes. Apresentam alta umectação da superfície dental, podem fluir em pequenos espaços, alta elasticidade e baixo módulo de elasticidade, alta contração de polimerização, baixa radiopacidade. As resinas de alta viscosidade apresentam alto conteúdo de cargas, alta viscosidade, proporcionam a produção de áreas de contato mais justas com a matriz. O comportamento físico-mecânico supera as resinas híbridas e seu comportamento clínico é similar a das resinas híbridas. São de difícil manipulação e pouca estética nos dentes anteriores (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

2.7 Resinas comerciais

As resinas comerciais apresentam cada uma, uma composição e proporção diferente, de seus componentes, sendo cada uma ajustada a sua finalidade. Algumas apresentam maior conteúdo de carga, apresentam BisGMA e TEGDMA, enquanto outras apresentam outros monômeros ou apenas um desses. A seguir é apresentada a Tabela 2.1, que foi construída com base em dados fornecidos pelos fabricantes, em bulas de resinas odontológicas comerciais.

Tabela 2.1: Dados obtidos em bulas de resinas odontológicas comerciais com informações sobre marcas, fabricantes, indicação, composição e características das mesmas

Marca*	Fabricante*	Indicação*	Composição*	Características*
Suprafill	S.S. White	Dentes anteriores e posteriores	BisGMA, UDMA e TEGDMA dióxido de silício, silicato de bário e alumínio, canforoquinona e pigmentos.	Radiopaca Micropartículas de 0,05 µm e partículas de 0,5 a 2 µm. 76,5% em peso de cargas inorgânicas.
Concept Advanced	Vigodent	Dentes anteriores e posteriores	BisGMA, UDMA, éster de ácido metacrílico, silicato de bário e alumínio.	Nanoparticulado fotopolimerizável. Alta quantidade de partículas finas de 0,001 µm. Tamanho médio de 0,4 µm e tamanho máximo 2 µm.
Venus	Heraeus	-	BisGMA e TEGDMA partículas de Bário sub-micrométricas, canforoquinona e carga de SiO ₂ .	0,7µm (médio) 78% em peso
Tetric	Ivoclar	Dentes anteriores e posteriores	BisGMA, UDMA, TEGDMA, BISEMA, canforoquinona, zircônia/sílica	82% em peso. Tamanho 0,6 µm.
FGM	FGM Dentscare	Dentes anteriores e posteriores	BisGMA, UDMA, BisEMA e canforoquinona zircônia/sílica	82% em peso de carga 0,6 µm
3M do Brasil A2 Universal fotopolimerizador	3M do Brasil	-	BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA Zircônia/ sílica	Nanopartículas de sílica, tamanho de 20nm e nanoaglomerados Zircônia/ sílica variando 5 a 20nm 78,5% em peso de carga

* Dados fornecidos pelos fabricantes nas bulas das resinas compostas

2.8 Passos para emprego da resina composta

Para realizar uma restauração dentária, o profissional deve selecionar a melhor resina a se trabalhar, com relação ao tamanho de partículas e sua finalidade, outros fatores que não devem ser esquecidos são a cor da resina e pigmentos a serem utilizados (CONCEIÇÃO, 2005).

Para seleção da cor o profissional pode recorrer às escalas prontas, como Vita Lumin (Figura 2.13) ou 3M, mas também pode confeccionar a sua própria escala, com o seu compósito. A escolha da cor requer três dimensões de cores, a serem consideradas. Entre elas existe o matiz, que é o nome da cor, ou na escala Vita podem ser classificadas em A(marron), B(amarelo), C (Cinza) e D (vermelho). Há o croma, que corresponde a intensidade crescente da cor, dada por 1, 2, 3 e 4, refere-se à quantidade de pigmentos incorporados à cor. E outro fator e que exige maior treinamento do profissional é o valor ou luminosidade. Atualmente, os profissionais, iniciam a seleção primeiro pela luminosidade e depois pelo matiz e o croma (CONCEIÇÃO, 2005).



Figura 2.13: Escala de cores Vita Lumin
Fonte: Conceição (2005)

No tratamento cavitário, geralmente é empregado um sistema adesivo na cavidade dental, antes da aplicação da resina composta. Existe o tratamento que consiste de duas etapas primer/adesivo e condicionamento com ácido fosfórico. E também o de três etapas, ácido fosfórico + primer + adesivo. O ácido é aplicado nas paredes do esmalte e depois na dentina, não podendo exceder o tempo de exposição ao ácido, de 15 segundos. Esse tempo deve ser

obedecido, a fim de evitar grande desmineralização e com isso dificultar o preenchimento com adesivo (CONCEIÇÃO, 2005).

Após a aplicação do ácido, a cavidade é lavada com água e seca. Posteriormente o profissional aplica o adesivo, para que este penetre na área desmineralizada e posteriormente é realizada a fotopolimerização. A camada adesiva formada apresenta propriedades elásticas e resiste melhor à contração de polimerização do compósito, quando fotoativado (CONCEIÇÃO, 2005).

A inserção do compósito na cavidade, deve ser realizada em incrementos de 2 mm de espessura apenas. Os incrementos são inseridos, e fotopolimerizados. Cores mais escuras normalmente requerem maior tempo de fotopolimerização (CONCEIÇÃO, 2005).

Quando o profissional alcança adesão adequada das restaurações dentárias, um sistema contínuo de forças oclusais são homoganeamente distribuídos, com isso evita-se a concentração de stress que pode levar à microinfiltrações (EDUARDO, 2012).

2.9 Agente silano

Segundo Bowen (1962), boas propriedades da resina composta são conseguidas, pela formação de uma ligação forte entre as cargas inorgânicas e a matriz orgânica, essa ligação é realizada por agentes silanos, também conhecidos por agentes de acoplamento (BOWEN, 1962). Esses apresentam dupla reatividade (MATINLINNA, 2004; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012). São um grande grupo de compostos orgânicos que contém o átomo de silício em suas estruturas (MATINLINNA, 2004). Promovem a ligação das partículas inorgânicas, com grupos metacrilatos da parte orgânica do compósito (AGUIAR, 2012). Em um contexto odontológico, ligam as cargas inorgânicas vítreas, à matriz orgânica da resina. Os silanos trabalham revestindo a superfície das cargas e isso leva ao aumento da ligação delas à matriz orgânica (DEBNATH, 2003).

A modificação da superfície das cargas inorgânicas, leva a significativas melhoras no compósito final. As propriedades mecânicas, como a fratura, resistência ao desgaste, e também a resistência à sorção de água, são aprimoradas em cargas silanizadas, o que não ocorre para cargas sem revestimento (DEBNATH, 2003; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012). Melhora-se a homogeneidade, isto é, as cargas silanizadas, após modificadas superficialmente, apresentam maior afinidade entre grupos orgânicos e inorgânicos, ficando

mais dispersas, isso facilita a homogeneização do compósito (KANG, 2001; RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

O agente silano pode ser monofuncional (Figuras 2.14 a e d), bifuncional (Figura 2.14 b), trifuncional (Figura 2.14 c), e assim por diante. A quantidade de átomos de silício presente na molécula, e cada átomo de silício ligado a três grupos alcóxi, caracterizam o grau de funcionalidade do silano, ou seja, se é mono, bis, ou trifuncional (MATINLINNA, 2004). Quando são bifuncionais, ou seja, apresentam dupla reatividade, sua parte funcional orgânica, pode polimerizar com uma matriz orgânica, e os grupos alcóxi (metóxi e etóxi, por exemplo) podem reagir com substâncias inorgânicas (MATINLINNA, 2004).

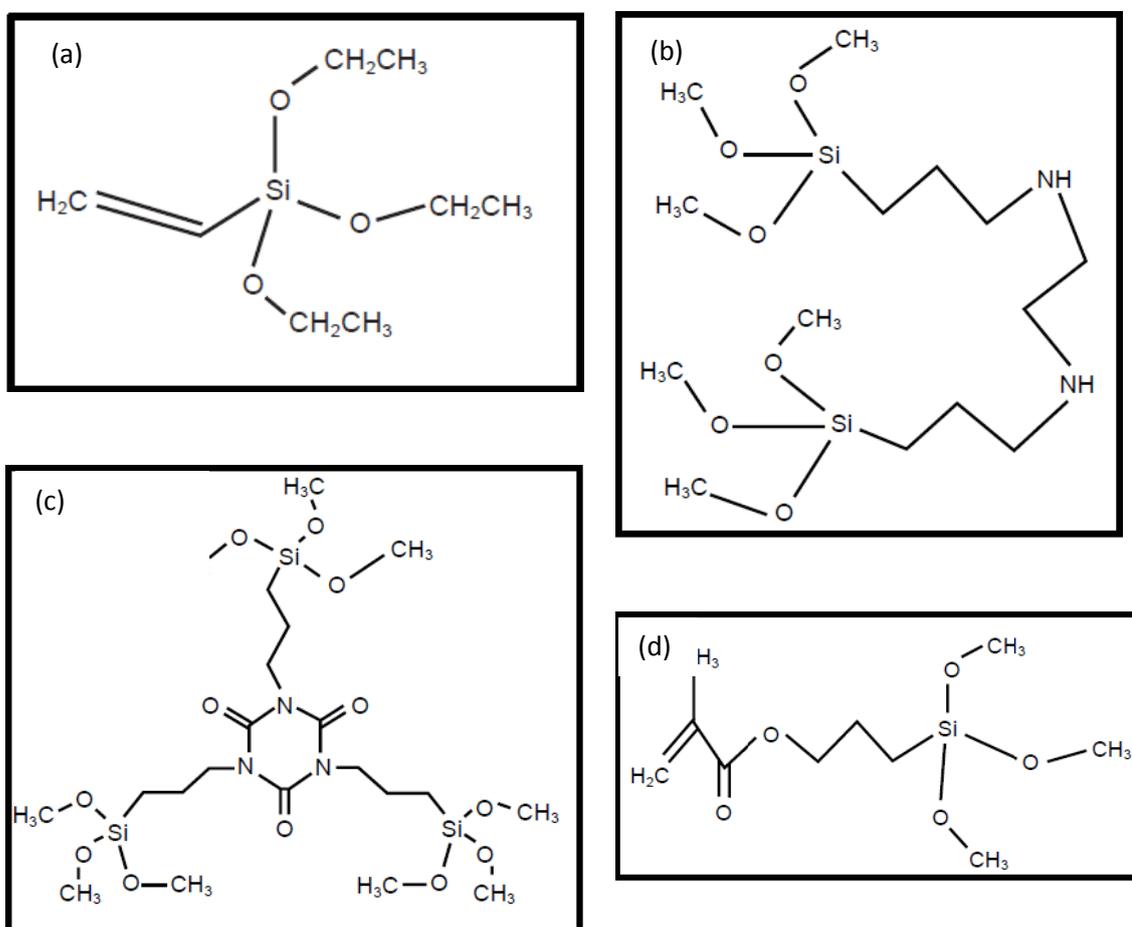


Figura 2.14: Estruturas de silanos (a) monofuncional (viniltriétoxissilano), (B) Bisfuncional (bis(3-trimetéoxissilil)propilenodiamina), (c) trifuncional (tris (3-trimetéoxissililpropil) isocianurato), (d) monofuncional (3-trimetéoxissililpropil metacrilato)

Fonte: Matinlinna (2004)

Os silanos, são formados pelos grupos metacrilatos ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$) de um lado, e no outro extremo, de grupos silanos ($\text{Si}(\text{OH})$) (RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Os agentes silanos, utilizados para revestimentos de superfícies inorgânicas, são substâncias, que podem ser exemplificadas, simplificada, pelo grupo $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$. O grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$ reage com os grupos inorgânicos, enquanto o grupo organofuncional (R'), reage com a matriz resinosa (FONSECA e AIROLDI, 2003).

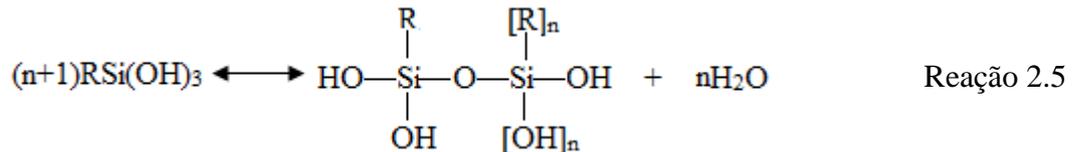
A seguir, são apresentadas reações (2.4 a 2.7), que ocorrem durante o processo de silanização, até chegar à reação final, em que o silano funciona como uma “ponte”, fazendo uma conexão entre a carga inorgânica, e a matriz polimérica. O grupo R organofuncional, é ligado ao átomo de silício de maneira estável, por meio de ligação covalente. E o grupo silicofuncional $\text{Si}(\text{OR})_3$, pode reagir, depois de se hidrolisar, com os centros ativos dos substratos inorgânicos, ou por condensação com outros compostos de silício (FONSECA e AIROLDI, 2003).

1-Reação do grupo silicofuncional

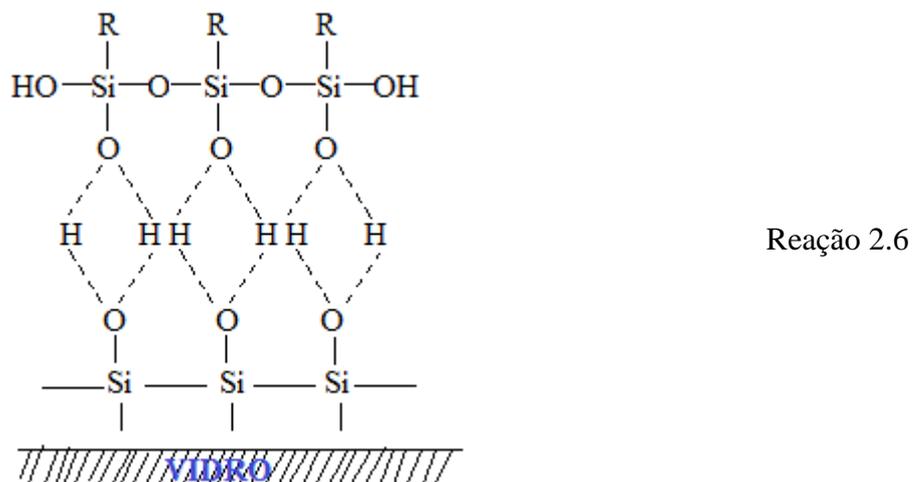
a) Hidrólise do silano



b) Condensação

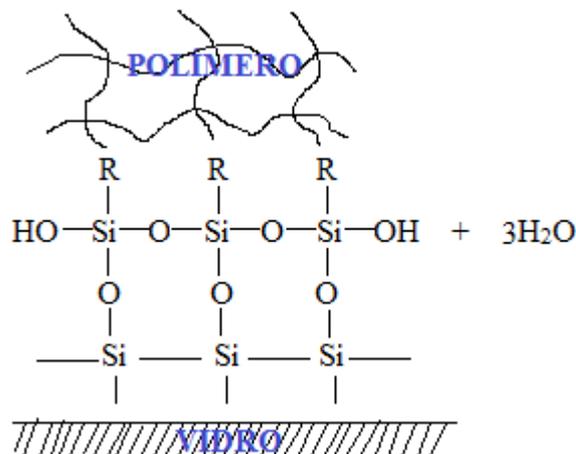


c) Ligação de hidrogênio



2- Reação do grupo organofuncional

d) Formação da ligação



Reação 2.7

Fontes: Fonseca e Airoidi (2003)

Na reação 2.4, ocorre a hidrólise dos grupos hidrolizáveis Si(OR), são os grupos ligados ao silício (geralmente grupos alcóxi, acrilóxi, halogênio ou amina), formando grupos silanóis. Posteriormente na reação 2.5 ocorre o processo de condensação dos oligômeros. Na sequência, reação 2.6, os oligômeros formam ligações de hidrogênio, com os grupos OH presentes no substrato. E por último, reação 2.7, durante o processo de secagem e cura, o silano se liga com o substrato por ligação covalente, e libera água durante a reação. As três últimas reações, podem ocorrer simultaneamente, após a reação de hidrólise. A quantidade de água e os substituintes orgânicos presentes, determinam o grau de polimerização do silano (GELEST, 2006; MATINLINNA, 2004).

A reação de silanização, pode ocorrer de maneiras distintas em partículas de sílica vítrea, por exemplo, podem ser utilizadas duas vias químicas de silanização: via aquosa e não aquosa. A via não aquosa normalmente é utilizada para prevenir a hidrólise. O agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano, como um exemplo, em água, pode sofrer uma hidrólise incontrolável e reações de policondensação. Esse processo pode ser revertido com a utilização de reagentes orgânicos, que proporcionam o controle dos parâmetros de reação. Já em sistemas não aquosos, as moléculas de silano, atacam a superfície de sílica diretamente por condensação. Em via aquosa, ocorre hidrólise e condensação do silano, antes de esses serem depositados na superfície do material inorgânico. Ocorre à hidrólise dos grupos alcóxi, em contato com água, que é seguida por reações de auto-condensação entre os silanos hidrolisados. A deposição dos silanos na superfície de sílica acontece por ligações entre

grupos silanos e silanos hidrolisados, com liberação de molécula de água (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012).

A modificação superficial de sílica, ou como também pode ser chamada silicatização, aumenta a força de ligação da cerâmica à resina. Ela promove altas forças de ligação, principalmente quando um silano e um material resinoso, apresentam grupo fosfato. O silano se liga quimicamente a superfície da sílica, por meio dos grupos alcóxi, e se liga a resina, através de copolimerização dos monômeros finais, com grupos metacrilatos da resina (EDUARDO, 2012).

Existem vários tipos de reagentes utilizados como agentes de acoplamentos. A Tabela 2.2 a seguir, apresenta alguns exemplos de silanos.

Tabela 2.2: Silanos empregados como agente de acoplamento
Fonte: Adaptado de Rahman e Padavettan (2012)

Nome do agente silano	Fórmula Química
Viniltrietoxissilano	$(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$
3-Metacriloxi propil trimetoxissilano	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$
3-Glicidoxi propil trimetoxissilano	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2\underset{\text{O}}{\text{C}}-CH_2$
3-Amino propil trimetoxissilano	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2$
3-Amino propil trietoxissilano	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)NH_2$
3-Mercapto propil trimetoxilano	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2SH$
Cloropropil trietoxissilano	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2Cl$

O silano, mais comumente empregado em odontologia e em outras áreas, é o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS), Figura 2.14 (d) (RODRIGUES e PEREIRA, 2008). O MPTS é utilizado para promover a adesão, através de ligações químicas e físicas de acoplamento, entre o metal-compósito, cerâmica-compósito e compósito-compósito (MATINLINNA, 2004). É utilizado para revestimento de superfície de sílica, aumentando a força de ligação interfacial. As moléculas de silano agem como agentes de acoplamento, reagindo quimicamente com a sílica através de metóxi final e reagindo com a matriz orgânica via metacrilato final (DEBNATH, 2003).

2.10 Polimerização

Um grande avanço, alcançado em resinas compostas, na década de 70, foi à introdução de polimerização por luz (SOARES, 2005). Para que materiais resinosos apresentem boas

propriedades mecânicas, esses devem ser adequadamente polimerizados e portanto, levar a uma alta conversão dos monômeros (BOING, 2011).

As resinas compostas apresentam moléculas foto-sensíveis, que quando irradiadas por luz, reagem com a amina alifática e forma radicais livres, que atacam as duplas ligações dos monômeros. Forma-se uma rede polimérica em três dimensões, e a reação é interrompida, quando dois radicais complexos colidem (RASTELLI, 2012; SOARES, 2005). O grau de conversão, está relacionado com o quanto de monômero foi convertido em polímero. É determinado pelas porcentagens de duplas ligações, que foram quebradas, ou seja, transformadas em simples ligações (BOING, 2011; RASTELLI, 2012).

A polimerização é um parâmetro muito importante a ser estudado, com a finalidade de produzir-se uma resina com boas propriedades. Nos Estados Unidos, por exemplo, de 290 milhões de restaurações, 200 milhões são substituídas todo ano devido à falhas de restaurações (GOLDBERG, 2008). Muitas vezes, substituições de resinas compostas devem ser realizadas, pois, na maioria das vezes, há ocorrência de cáries, que são formadas principalmente pela contração de polimerização, levando a colonização por bactérias entre o material e a parede da cavidade. Espécies radicais, isto é, monômeros não ligados, favorecem a proliferação de bactérias, originando cáries. Mecanismos celulares e moleculares de citotoxicidade, são iniciados por estes monômeros, levando a alteração da polpa e retração da margem gengival, irritando os tecidos e podendo gerar reações alérgicas (GOLDBERG, 2008; RASTELLI, 2012; KARABELA e SIDERIDOU, 2011). A má polimerização é uma das principais causas de insucesso na restauração, pode gerar manchamentos, maior possibilidade de infiltração, maior quantidade de monômeros residuais, podendo gerar dano pulpar e irritação (SOARES, 2005). Os monômeros presentes na resina, afetam o desempenho da mesma depois de polimerizada. Monômeros que apresentam baixo volume molar, como o TEGDMA, aumentam a contração de polimerização. Para reverter esse processo, podem ser utilizados monômeros de alto volume molar, como BisGMA e adicionar cargas inorgânicas (YOO, 2011). O monômero UDMA, por exemplo, é mais reativo que o BisGMA (LORETTO, 2010). O BisGMA, é um monômero duro, devido as ligações de hidrogênio, quando substituído por BisEMA puro, que é constituído de moléculas mais flexíveis e longas, leva ao aumento do grau de conversão (RASTELLI, 2012). Outro fator a considerar, como já discutido em passagens anteriores, é a dificuldade de manuseio do BisGMA, devido sua alta viscosidade, portanto não se pode eliminar por completo o monômero diluente. Algo que influencia no grau de conversão dos monômeros, são as diferentes geometrias das partículas de carga, tamanho e fração das mesmas (RASTELLI, 2012). Na maioria das vezes, adiciona-

se grandes proporções de cargas inorgânicas (YOO, 2011). Monômeros com alta massa molecular, proporcionam a diminuição de ligações C=C, como os dimetacrilatos com alto peso molecular. Inclusão de sílica e carga vítreas também contribui para o decréscimo (HA, 2011).

A polimerização é uma reação exotérmica (HSU, 2012). Há liberação de calor, na reação de quebra das duplas ligações de metacrilatos ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$) e converte-se as ligações de carbono-carbono, em simples ligações, e essas são proporcionais ao número de grupos vinil que reagiram ($\text{CH}_2=\text{CH}$) (HA, 2011).

O processo de polimerização continua após a fotoativação, sendo que a dureza da resina aumenta nas primeiras horas e atinge um valor máximo após uma semana, e aumenta lentamente ao longo de um mês. Os radicais livres restantes da fotoativação, são os responsáveis por completar a polimerização. Isso pode ser percebido, pelo endurecimento da resina ao longo do tempo. Os radicais são bastante reativos nos primeiros instantes e possuem um decaimento de meia vida de 1,2 dias. Metade dos radicais que não reagiram, convertem-se em polímero, ocorrendo neste período aumento da dureza de 46% para 90%. O processo continua lentamente, passando a meia vida para 12,6 dias. A dureza aumenta para 96% e chega a 100% depois de um mês (SANO, 1999).

O comprimento de onda é muito importante para que haja um grande grau de polimerização na resina e sucesso clínico (SANTOS, 2000). O tipo de aparelho influencia na intensidade do fluxo luminoso, por exemplo, os de pistola ou revolver, a lâmpada por ser posicionada próxima a ponta de saída da luz, permite uma melhor intensidade luminosa, assim pode ser obtido maior grau de polimerização (MIRSASAANI, 2011).

Existem vários tipos de fotopolimerizadores, de luz halógena, arco de plasma, xenônio e LED. Diferenciam-se no tipo de fonte de luz, intervalo de comprimento de onda, tipo de pulso e valor de intensidade da luz (SOARES, 2005). Os mais usados são os de lâmpada halógena e de LED. O de lâmpada halógena, gera altas temperaturas no local, necessitando de ventiladores, trabalha entre 400 a 520 nm. Geralmente os aparelhos operam na faixa de 400 a 500 nm, que é a faixa de ativação da canforoquinona, a qual apresenta pico máximo em 468 nm e é o fotoiniciador mais usado (SOARES, 2005). O de luz LED não gera calor, a luz é de maior seletividade, apresenta maior vida útil, menor consumo de energia, mas apresenta menor faixa de trabalho, de 450 a 490 nm. Como existem resinas de cores claras, que apresentam outro tipo de fotoiniciador, com pico em 420 nm, o fotopolimerizador de luz LED não pode ser utilizado (SOARES, 2005).

O tempo de polimerização é outro fator importante. Quando a polimerização é muito rápida, devido a irradiação por luz intensa, não é um processo bom, por causar contração do material. A resina polimerizada mais lentamente adere melhor à cavidade dental. A contração do material, leva a microinfiltração por saliva, que pode desencadear em cáries futuras (QUEIROZ, 2009; SANO, 1999). A polimerização incorreta leva a degradação do material, sensibilidade pós-operatória, descoloração e decréscimo das propriedades mecânicas, podendo gerar trincas na estrutura dental remanescente (CONCEIÇÃO, 2005; QUEIROZ, 2009).

Outro fator que afeta a polimerização, é a presença de O_2 . O contato direto da amostra, com a ponteira do fotopolimerizador, submete o material ao contato com o O_2 da atmosfera. Ocorre uma reação, do oxigênio, com os radicais livres presentes na superfície da resina, diminuindo ou inibindo a polimerização e formando uma camada superficial de resina não polimerizada. Com isso, não se forma uma cadeia polimérica correta o que ocasiona falhas na restauração (BOING, 2011). A superfície da resina, exposta a O_2 e não polimerizada, contém formaldeído, que pode ser um fator adicional de toxicidade (GOLDBERG, 2008). A camada de resina inibida pode variar de $4\mu m$ à $40\mu m$. A inibição da polimerização, é proporcional a quantidade de oxigênio presente na resina, durante a fotopolimerização. A inibição pelo oxigênio na última camada, está relacionada com a menor quantidade de foto-iniciador nesta camada, o que leva a uma cadeia polimérica mal-estruturada. Para evitar esse inconveniente, pode-se utilizar filme transparente de PVC, fita de poliéster, gel de glicerina ou gel hidrossolúvel, na última camada de superfície do material, a ser fotopolimerizado (BOING, 2011). O gel é melhor que a fita, devido à melhor adaptação no local. Entre as falhas geradas na resina, devido à inibição pelo oxigênio atmosférico, existe o manchamento, que é ocasionado por monômeros que não foram convertidos em polímeros (BOING, 2011).

Em estudos realizados, para verificação da microdureza, com relação ao tipo de aparelho, o tempo de polimerização e a profundidade da resina, obtiveram que com relação ao tempo de polimerização (20s e 40s), o maior tempo apresentou maior microdureza, ou seja, maior grau de conversão (BOING, 2011; SANTOS, 2000). Com relação aos aparelhos fotopolimerizadores estudados (a cabo e revólver), o aparelho em forma de revólver apresentou maior dureza, alcançando maior intensidade de luz, de aproximadamente 400 mW/cm^2 , enquanto o aparelho a cabo atingiu aproximadamente 200 mW/cm^2 . Em relação à profundidade (1mm, 2mm, 3mm, 4mm), o primeiro milímetro, apresentou maior dureza devido ao maior grau de polimerização alcançado (SANTOS, 2000).

O índice de refração entre a carga e a resina, é outro parâmetro que influencia no processo de cura. A polimerização, pode ser aumentada, por otimização do índice de refração carga/resina (MAROVIC, 2011).

O grau de conversão de uma resina composta está relacionado com a matriz, composição das cargas, diluente e concentração de iniciador, opacidade da carga, intensidade da luz do fotopolimerizador e tempo de cura. A quantidade de monômeros polimerizados, influencia em várias propriedades da resina, entre elas as propriedades físicas e mecânicas como: dureza, força de flexão, força de compressão, força de tensão (MAROVIC, 2011).

A polimerização, está relacionada a várias propriedades da resina, como é o caso do grau de dureza que afeta no desempenho clínico da resina (BOING, 2011; SANTOS, 2000). O grau de polimerização depende de vários fatores: tempo de fabricação ou tempo de prateleira do produto, cor da resina, tempo de polimerização, o tempo que decorre pós-polimerização, intensidade da luz, e profundidade da resina. É influenciado também pela presença de O₂ (SANTOS, 2000).

2.11 Técnicas de caracterização utilizadas no trabalho

2.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica permite obter informações relacionadas à morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DEDAVID, 2007). É muito utilizada para examinar a morfologia de superfícies, sob condições de vácuo. Nesta técnica, a amostra é bombardeada com um feixe bem focado de elétrons monocromáticos. A interação do feixe de elétrons incidente, com a amostra, é detectada usando dispositivos específicos, que converte elétrons em imagens. Sendo o feixe de elétrons varrido de um lado ao outro na superfície da amostra (BRETT, 1996).

Apresenta alta resolução, podendo ser observadas amostras de 2 a 5 nm em instrumentos utilizados para fins comerciais e resolução melhor que 1nm em pesquisa avançada (DEDAVID, 2007).

2.11.2 Análise de distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas pode ser obtida pela técnica de espalhamento de laser baixo-ângulo de radiação. É uma técnica muito utilizada para medir partículas na faixa de 0,1 a 2000 μm . Apresenta boa precisão, facilidade de uso e geralmente analisa vários tipos de amostras (HOLLER, 2009).

A amostra é exposta a um feixe de luz e mede-se a variação angular na intensidade da luz que se difunde, que é a resultante da interação do feixe de laser, com as partículas que se apresentam dispersas em um fluido, que se encontra em movimento (HOLLER, 2009; MALVERN, 2013). As partículas causam mudança nesse fluxo de fluido a qual é detectada e quantificada por sensores de luz. Um software relaciona o padrão de fluxo do fluido com o tamanho de partícula (PAPINI, 2003). Estes equipamentos utilizam a teoria de Mie, com base no modelo de partícula esférica, para calcular a distribuição de partículas. Partículas que não apresentam geometria esféricas, podem ser analisadas por esta teoria fazendo-se uma aproximação da mesma. Uma outra teoria que também pode-se utilizar, é a teoria de difração de Fraunhofer. Essa é utilizada para partículas grandes e opacas, não exigindo o conhecimento de propriedades óticas das mesmas (PAPINI, 2003; MALVERN, 2013).

Pela técnica de difração a laser é considerado que quanto maior o ângulo de difração de um feixe luminoso, menor é o tamanho da partícula (Figura 2.15). É uma técnica que fornece o valor da distribuição e não o tamanho da partícula sozinha (INSTRUTÉCNICA, 2009).

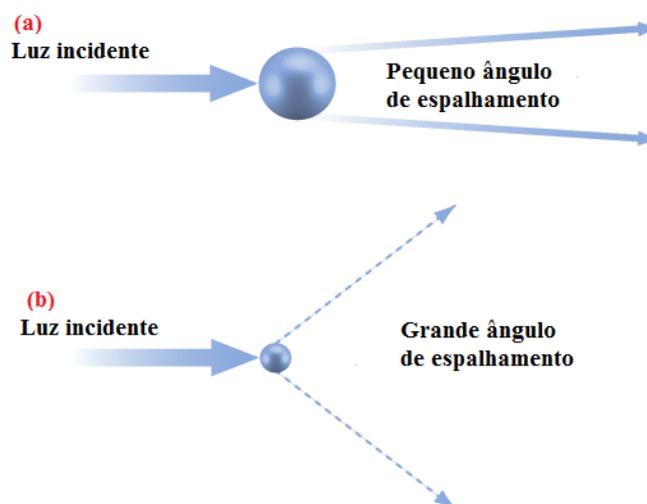


Figura 2.15: Ângulo de espalhamento de luz por (a) partícula grande e (b) partícula pequena
Fonte: Malvern (2013)

2.11.3 Análises térmicas

Análises térmicas são técnicas que realizam monitorações das propriedades físicas e químicas de uma substância, em função do tempo e temperatura, sob uma programação controlada e atmosfera específica (SANTANA, 2011b). As propriedades físicas dos materiais monitoradas durante uma análise térmica incluem temperatura, massa, entalpia, dimensão e características dinâmicas (BROWN, 2004). Nessas técnicas podem-se estudar processos de catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão e amolecimento, diagramas de fase e transformações (IONASHIRO e GIOLITO, 2005).

2.11.4 Difração de Raios-X

Na técnica difratometria de raios-X, um feixe de radiação incide sobre a amostra, quando o ângulo de incidência do feixe (θ) 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 raio-X (DRX) (BLEICHER e SASAKI, 2000; HOLLER, 2009). A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra e das condições experimentais empregadas na análise. Uma amostra pouco cristalina apresenta difratograma mal resolvido, dificultando a identificação das fases presentes.

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.

2.11.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares, se originam por variações de energia, produzidas por transições de moléculas de um estado rotacional ou vibracional para outro estado (HOLLER, 2009).

Na Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, a radiação é passada através da amostra. Algumas radiações infravermelhas são absorvidas e outras são transmitidas. O espectro que é gerado é resultado da absorção e da transmissão. Cria-se uma

impressão digital da amostra, com picos de absorção que correspondem às frequências de vibrações entre as ligações dos átomos que compõem a amostra (HOLLER, 2009).

Cada material em si apresenta seu próprio espectro, pois há uma combinação única de átomos para um determinado material. A espectrometria na região do infravermelho pode gerar um espectro de identificação para cada tipo de material, dando um resultado qualitativo. Mas também pode resultar em valores quantitativos, pelos tamanhos dos picos do espectro, dando uma indicação da quantidade de material presente (THERMO NICOLET CORPORATION, 2001).

O instrumento apresenta uma fonte que emite a energia infravermelha, o feixe passa através de uma abertura que controla a quantidade que entrará em contato com a amostra. Há um dispositivo chamado interferômetro que codifica os sinais, isto é, apresenta um único tipo de sinal contendo todas frequências de infravermelho. O feixe entra no interferômetro e depois sai deste atingindo o compartimento da amostra, neste compartimento o feixe pode ser absorvido ou transmitido, frequências específicas da amostra são absorvidas. O feixe passa para o detector para medição final e então para o computador, que para decodificar as frequências, utiliza a técnica matemática de transformada de Fourier (THERMO NICOLET CORPORATION, 2001).

2.11.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é técnica utilizada para determinar a estrutura molecular de um composto sabendo suas vizinhanças (HOLLER, 2009). Para entendimento da técnica pode-se fazer uma analogia a piões, ou seja, com carga girando em torno do eixo e gerando um campo magnético, Figura 2.16 (LUZYANIN e ABRANTES, 2010).

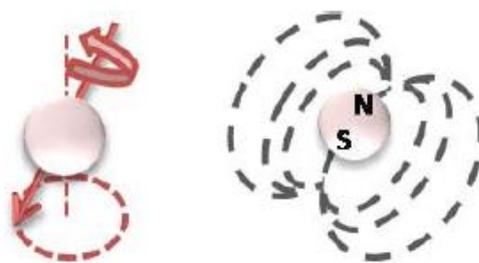


Figura 2.16: Representação de um núcleo “rodopiando” igual a um pião e apresentando campo magnético
Fonte: Luzyanin e Abrantes (2010)

A maioria dos núcleos, apresentam campo magnético. Os núcleos são geralmente dispostos de forma aleatória e sob a ação de um campo magnético externo, se alinham em orientações específicas. Cada orientação apresenta diferentes níveis energéticos (LUZYANIN e ABRANTES, 2010).

A RMN permite determinar o número de grupos químicos em um composto. É uma técnica importante para detecção da estrutura da molécula. Pode ser usada tanto para análise quantitativa, quanto para análise qualitativa, e pode ser aplicada desde compostos simples até análise de seres vivos intactos, de maneira não destrutiva e não invasiva (LUZYANIN e ABRANTES, 2010).

2.11.7 Análise de área superficial por sorção de gases

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) permite a determinação da área específica, volume de poros 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.

A análise da área superficial BET, nas quais a sigla corresponde as iniciais dos autores que lhe deram origem, Brunauer, Emmett e Teller (KARABELA e SIDERIDOU, 2011). Nessa técnica para o cálculo dos resultados é utilizada a Equação 2.8.

$$\frac{1}{W((P/P_o) - 1)} = \frac{1}{CW_m} + \frac{C - 1}{W_m} (P/P_o) \quad (2.8)$$

Onde, W é a massa do gás adsorvida, P/P_o é a pressão relativa, W_m é a massa de adsorbato que constitui uma monocamada que cobre a superfície da amostra sólida, C é uma constante de BET, é relatada como energia de adsorção na primeira camada adsorvida e o valor indica a magnitude de interação adsorvente/adsorbato (QUANTACHROME, 2009).

2.11.8 Ensaios mecânicos

2.11.8.1 Ensaio de flexão

O Ensaio de Flexão é muito utilizado para materiais frágeis como as cerâmicas. Neste ensaio é realizada uma técnica de carregamento em três pontos, no qual um corpo em forma de barra é flexionado em seu centro, até a fratura (Figura 2.17). Na superfície em que é exercida a força, o corpo de prova sofre compressão, enquanto na outra superfície encontra-se sob tração. No momento de fratura, a tensão é conhecida por resistência à flexão e é dada pela Equação 2.9, quando utiliza-se uma barra retangular (CALLISTER, 2002).

$$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (2.9)$$

Na Equação 2.9, F_f representa a carga no momento de fratura, L é a distância entre os pontos de suporte, b largura do espécime e d a espessura do espécime (BACCHI, 2012; CALLISTER, 2002 ; KARABELA e SIDERIDOU, 2011).

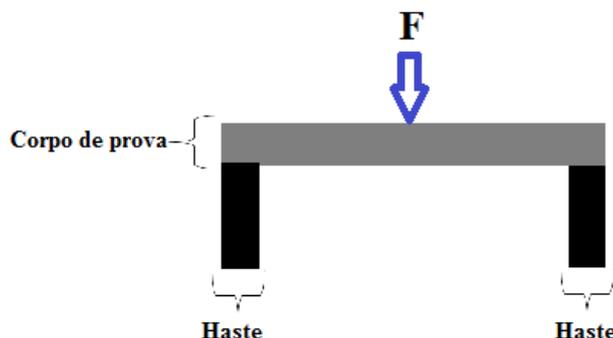


Figura 2.17: Esquema de como é realizado o carregamento por três pontos no ensaio de força de flexão
Fonte: Próprio autor

O teste de flexão combina força de tração e de compressão. É um dos testes considerados mais expressivos para estudar falhas clínicas em materiais resinosos (BACCHI, 2012).

2.11.8.2 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão é semelhante ao ensaio de tração, mas a força compressiva e o corpo de prova se contraem ao longo da direção da tensão (Figura 2.18) (DALCIN, 2007).

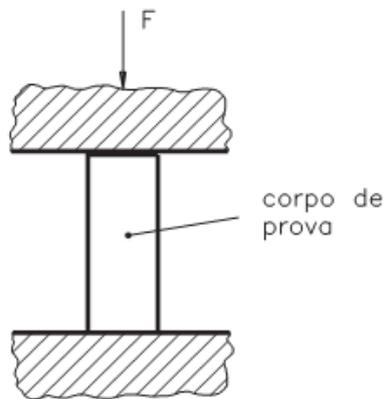


Figura 2.18: Ensaio de compressão
Fonte: Dalcin (2007)

Os ensaios de compressão são usados quando se quer conhecer o comportamento de um material submetido a deformações grandes e permanentes, por exemplo, em aplicações de fabricação e quando o material é frágil sob tração (DALCIN, 2007).

É definido, como uma aplicação de uma carga compressiva uniaxial, em um corpo de prova. A força aplicada é axial, em sentido para dentro e distribuída de maneira uniforme, por toda seção transversal do corpo de prova (CALLISTER, 2002; DALCIN, 2007).

O ensaio, pode ser executado na máquina de ensaios Universal, com adaptação de duas placas lisas, sendo uma fixa e outra móvel, o corpo de prova é apoiado entre elas. O corpo de prova pode sofrer deformação elástica (Figura 2.19) e depois uma deformação plástica (Figura 2.20) (DALCIN, 2007).

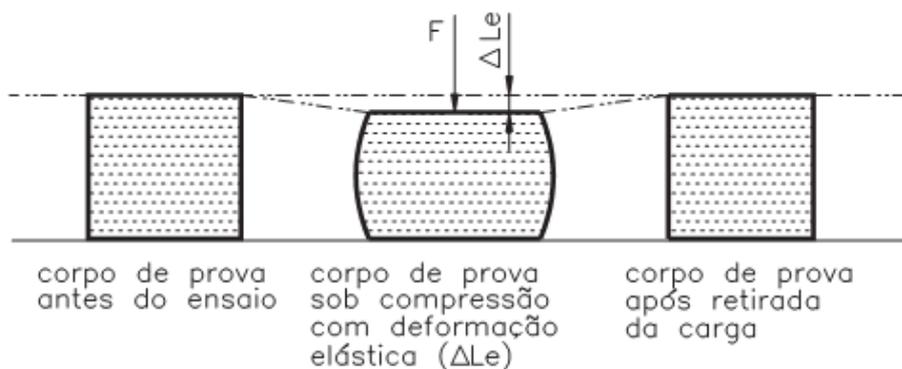


Figura 2.19: Deformação elástica em um corpo submetido ao ensaio de compressão.
Fonte: Dalcin (2007)

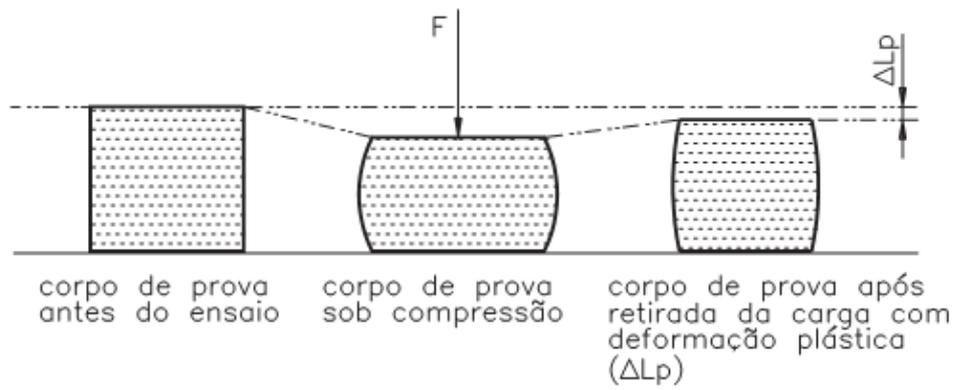


Figura 2.20: Deformação plástica em um corpo submetido ao ensaio de compressão.

Fonte: Dalcin (2007)

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Desenvolveu-se este trabalho em duas partes. A primeira parte consistiu na síntese do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ em três proporções molares distintas: 1-1-1, 1-0,5-1 e 1-1-0,5. Após a síntese dessas proporções, calcinou-se as amostras em quatro temperaturas distintas e assim obteve-se 12 amostra de trabalho, as quais foram caracterizadas estruturalmente e termicamente. Entre as amostras de trabalho, selecionou 2 amostras, as quais apresentaram propriedades adequadas para uso em compósitos dentários. Estas 2 amostras foram tratadas com agentes sinalizantes.

A segunda parte, consistiu na síntese de resinas compostas experimentais, constituídas da matriz orgânica, fotoiniciador, amina terciária e as cargas inorgânicas silanizadas (obtidas na primeira parte do trabalho). Corpos de prova foram obtidos com as resinas experimentais, bem como foram obtidos corpos de prova de 2 resinas compostas comerciais escolhidas como grupo controle. As resinas compostas experimentais e comerciais foram caracterizadas quanto as propriedades mecânicas, e quanto possíveis transformações químicas por FTIR. A seguir, segue detalhadamente a metodologia empregada em cada parte do presente trabalho.

3.1 Parte 1

3.1.1 Síntese de cargas inorgânicas

Neste trabalho foi realizada síntese via sol-gel do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, nas seguintes relações estequiométricas: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{0,5SiO}_2$. Para a síntese sol-gel utilizou-se os precursores e solventes listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Precursores e solventes utilizados para síntese do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$

Precursos/Solvente	Fórmula molecular	Peso molecular	Fabricante
Acetato de alumínio	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3$	162,08	CRQ
Ácido bórico	H_3BO_3	61,83	Vetec
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	208,33	Hergrand
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	Impex
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	Synth

Precursores sólidos foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Acetato de alumínio utilizado foi diluído sob agitação em solução de ácido nítrico 10 mol.L⁻¹. Aqueceu-se a solução a 60°C para promover a evaporação do ácido acético.

Ácido bórico foi diluído em água destilada sob agitação e aquecimento por 40°C, até obtenção de uma mistura homogênea.

Para preparo da solução de TEOS foi utilizado etanol como solvente na proporção de 1:20 de TEOS:etanol. Esta solução ficou em agitação durante 20 minutos a temperatura ambiente.

As soluções dos precursores foram misturadas sob agitação e aquecimento a 60 °C, até cessar ou diminuir o odor de ácido acético, proveniente da solução de acetato de alumínio. Esta mistura foi deixada em repouso, a temperatura ambiente, por aproximadamente uma semana, para evaporação de solvente. Após este período obteve-se um gel límpido e transparente (gel úmido).

O gel foi seco a 200°C e obteve-se a estrutura monolítica do xerogel. O xerogel poroso foi desagregado utilizando almofariz e em seguida foi calcinado em 4 temperaturas distintas: 400°C, 500° C, 600°C e 700°C.

Posteriormente os pós calcinados foram moídos empregando moinho de bolas com movimento planetário, nas seguintes condições: velocidade de rotação da base: 400 rpm, relação rotação base-jarro 1:2, vasos de moagem: ágata 50 mL, tempo de moagem: 2 a 4 horas. Para a moagem utilizou-se acetona como solvente, para melhorar a dispersão das partículas, e tomou-se o cuidado para que as amostras, bolas e solvente atingissem a metade da capacidade do jarro de moagem.

Após moagem as amostras foram caracterizadas morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Dispersão de Partículas (DP), isotermas de adsorção de N₂ (BET), Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (ATD) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Caracterizou-se os pós por Difração de raios-X (DRX) a fim de verificar estrutura amorfa, caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para verificar as ligações formadas no material, e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para confirmar as ligações formadas e a estrutura molecular do material.

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma representando as etapas de síntese das partículas de vidro obtidas pelo método sol-gel.

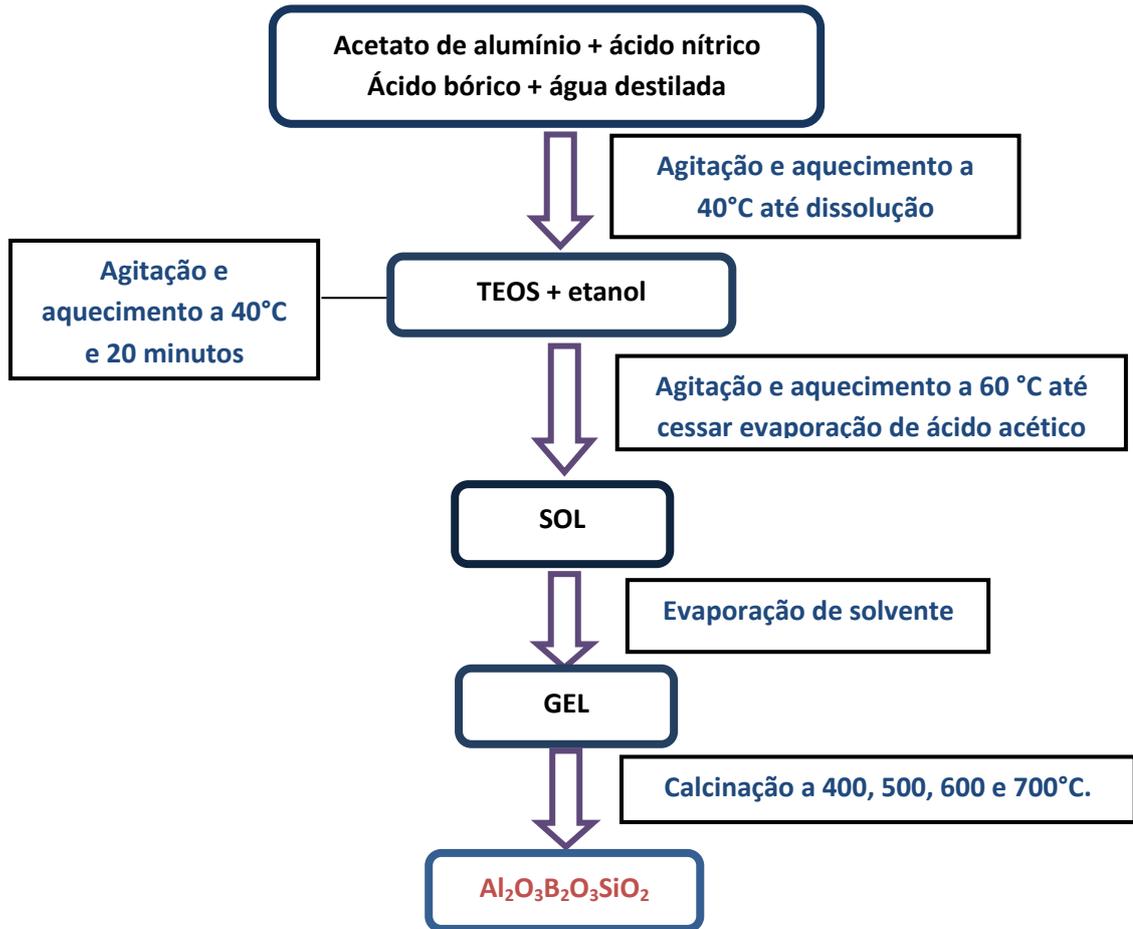


Figura 3.1: Fluxograma resumindo os processos de obtenção do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, por método sol-gel
Fonte: Próprio autor

3.1.2 Silanização dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$

Baseando-se nos resultados obtidos na caracterização estrutural do sistema alumínio-boro-silicato sintetizados nas proporções 1:1:1; 1:0,5:1 e 1:1:0,5, calcinados em diferentes temperaturas, foram selecionados pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinados a 500°C e 600°C para o processo de silanização.

Os agentes silanos são responsáveis pela formação de ligações fortes entre as cargas inorgânicas e a resina composta, e com esse propósito, neste trabalho, empregou-se como agente silano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) (Alfa Aeser, USA). Este agente sinalizante foi selecionado por ser amplamente empregado como agente de ancoragem pela indústria odontológica (MATINLINNA, 2004; RODRIGUES e PEREIRA, 2008).

Os agentes silanos aumentam a adesão das partículas inorgânicas à resina odontológica e melhoram as propriedades do compósito final (DEBNATH, 2003; MATINLINNA, 2004; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Em reações de silanização de

cargas inorgânicas, ácido acético é muito usado para controle do pH. Nessas reações o tempo de hidrólise varia dependendo da concentração do silano, da solução e da temperatura, mas normalmente 0,5 a 2 horas são suficiente para reação de hidrólise (MATINLINNA, 2004).

A reação de silanização foi realizada com base no método proposto no trabalho de Debnath (2003), com algumas modificações (DEBNATH, 2003). Para tal, pesou-se 15 gramas de cada pó e suspendeu-se este em 120 ml de acetona (Synth, São Paulo) que foi utilizada como solvente e adicionou-se 12 ml de MPTS, a fim de ser obter uma proporção de 10% (em massa) de agente silano. Ácido acético glacial foi adicionado a mistura para controle do pH, obtendo-se um valor de 4,2 de pH. Transferiu-se a mistura contida no béquer para um balão de fundo redondo e então o sistema foi mantido em agitação a temperatura ambiente, em um agitador magnético por 2 horas.

Após a reação de silanização, à mistura contida no balão, foi transferida para placa de petri para evaporação do solvente durante um período de 72 horas, sendo a mistura protegida com papel filme perfurado, para evitar que impurezas caíssem na amostra, e permitir a evaporação do solvente. Após este período, resíduos do solvente foram evaporados em estufa a vácuo a 200 °C por cerca de 9 horas, para secagem total do solvente e obtenção de um material, que foi posteriormente macerado manualmente, e posteriormente moídas em moinho planetário (400 rpm, 3 horas). Obteve-se um material homogêneo e com quantidade mínima de aglomerados. As amostras silanizadas, foram acondicionadas em recipientes fechados, isento de umidade, para serem posteriormente caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise de Dispersão de Partículas, Análise de adsorção e dessorção de gases N₂ (BET), Infravermelho com Transformada de Fourier, Ressonância Magnética Nuclear e por fim, serem empregadas nas sínteses das resinas compostas.

3.2 Parte 2

3.2.1 Sínteses dos Compósitos Dentários

Os compósitos dentários sintetizados neste trabalho, conhecido comercialmente como resinas dentárias, teve composição determinada pelo estudo na literatura, nos quais buscou-se empregar composições que apresentassem boa performance mecânica aliada a trabalhabilidade do material sintetizado. Empregou-se reagentes de alta pureza, além de partículas de vidro Al₂O₃B₂O₃SiO₂ obtidas experimentalmente, conforme descrito nos itens 3.1 e 3.2.

Utilizou-se no compósito dentário experimental o monômero BisGMA como matriz orgânica e o diluente TEGDMA, por serem os mais utilizados comercialmente em resinas compostas (MIRSASAANI, 2011; RODRIGUES e PEREIRA, 2008). Empregou-se também o monômero BisEMA, UDMA, canforoquinona como fotoiniciador das reações de polimerização e ramificação dos monômeros, e a amina terciária DMAEMA foi empregada como propagador da reação radicalar. As cargas inorgânicas empregadas foram sílica pirolizada e silanizada com MPTS, e pós de vidro experimental de composição $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ calcinado nas temperaturas de 500° e 600°C, silanizados empregando MPTS.

Empregou-se uma relação de 37,3% em massa de orgânicos para 62,7% de carga inorgânica das quais 97,8% em massa é constituída de pó de vidro experimental silanizado e 2,2% de sílica silanizada. Em termos de composição volumétrica o compósito é constituído de 56,7% de resina polimérica e 43,3% de carga inorgânica.

Os reagentes empregados na parte orgânica do compósito dentário estão organizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Alguns componentes utilizados para sínteses das resinas, monômero, diluente, fotoiniciador e amina terciária

Reagentes	Número CAS	Função na resina composta	Massa molar (g/mol)	Marca
BisGMA	1565-94-2	Monômero	512,59	Sigma Aldrich
TEGDMA	109-16-0	Diluente/monômero	286,32	Sigma Aldrich
UDMA	72869-86-4	Monômero	470,56	Esstech Chemicals
BisEMA	41637-38-1	Monômero	-	Sigma Aldrich
Canforoquinona	10373-78-1	Fotoiniciador	166,22	Sigma Aldrich
DMAEMA	2867-47-2	Propagador da reação radicalar	157,21	Merck

Na obtenção dos compósitos dentários, inicialmente o monômero BisGMA e o diluente/monômero TEGDMA foram misturados manualmente, até se obter uma mistura homogênea e com fluidez superior ao BisGMA. Em seguida foram adicionados os monômeros BisEMA e UDMA, a amina terciária DMAEMA e a canforoquinona em pó. Por último foram adicionadas as cargas inorgânicas ($Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ silanizados e sílica) essas foram adicionadas aos poucos a mistura de orgânicos e todo o sistema foi misturado manualmente em almofariz de ágata em câmara escura, até obtenção de uma mistura homogênea, brilhante e com trabalhabilidade adequada. Obteve-se assim dois compósitos dentários experimentais com composições semelhantes, utilizando apenas a carga de vidro $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ calcinados em diferentes temperaturas (500°C e 600°C), identificados por exp500 e exp600.

A pasta foi acondicionada em bisnagas adequadas para evitar o contato do material com a luz. A manipulação do compósito e acondicionamento nas bisnagas foi realizada em câmara escura para garantir boa conservação da mesma, ou seja, evitar reação de polimerização durante a estocagem (SANO, 1999).

3.2.2 Confeção dos corpos de prova

Foram confeccionados corpos de prova para o ensaio de flexão conforme norma ANSI/ADA especificação número 27 e ISO 4049 (ASSOCIATION, 2008; BACCHI, 2012; KARABELA e SIDERIDOU, 2011;) e para os ensaios de compressão foram confeccionados corpos de prova com base na ISO 9917-1 (ASSOCIATION, 2008).

Os corpos de prova para o ensaio de flexão, foram preparados com auxílio de um molde retangular bipartido (Figura 3.2), de aço inoxidável 304L, para confecção de amostras retangulares de dimensões 25 ± 2 mm x $2,0 \pm 0,1$ mm x $2,0 \pm 0,1$ mm.

Para o ensaio de compressão foi utilizado um molde bipartido com orifício circular de $6 \pm 0,1$ mm de altura e $4 \pm 0,1$ mm de diâmetro (Figura 3.2), confeccionado em aço inoxidável 304L.

Para confecção dos corpos de prova, os materiais (exp500, exp600, comerciais LLis e Charisma) foram acondicionados 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 2 mm. Um filme de poliéster foi colocado na base do molde para evitar agarramento da resina dentária com o molde. Os incrementos 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.

A resina foi adicionada em incrementos a fim de obter o maior grau de conversão dos monômeros. Foram confeccionados 10 corpos de prova para cada resina composta e para cada ensaio.



Figura 3.2: 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

3.5 Técnicas de caracterização utilizadas no trabalho

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho utilizou-se MEV para observar a morfologia e tamanho dos pós das partículas de vidro sintetizados. Para tal, pequenas quantidades de amostras (~0,08 g) foram dispersas em acetona, com auxílio de um sonicador da marca Sonics, modelo Vibra Cell (USA). A dispersão das partículas em acetona foi gotejada sobre porta amostras, secas a temperatura ambiente e foi depositado ouro por evaporação sobre as partículas empregando um *sputtering*.

As análises foram realizadas em microscópio da marca Shimadzu, modelo SS500, empregando imagens geradas por elétrons secundários, no laboratório de Biomateriais da Universidade Federal Itajubá.

3.5.2 Análise de distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas pode ser obtida pela técnica de espalhamento de laser baixo-ângulo de radiação. É uma técnica muito utilizada para medir partículas na faixa de 0,1 a 2000 μm . Apresenta boa precisão, facilidade de uso e geralmente analisa vários tipos de amostras (HOLLER, 2009).

Neste trabalho estudou-se a distribuição de tamanho de partículas das 12 amostras de pó de vidro como também duas amostras de partículas de vidro silanizado. O estudo de distribuição foi realizado a fim de se obter o tamanho de partículas e poder compará-lo com o tamanho de partículas obtido pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. Repetiu-se, três vezes as análises, para cada amostra. Realizou-se as mesmas no instrumento de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento a laser, marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, do Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC), da Universidade Federal de Itajubá. As amostras com massas de 0,5 g foram dispersas com agitador magnético em 80 ml de água. Esta dispersão foi bombeada numa cuba contendo água, no qual está mergulhada a sonda laser do instrumento. Adotou-se o valor de 1,59 como o índice de refração das amostras e 1,33 para o índice de refração da água.

3.5.3 Análises térmicas

Neste trabalho, foi realizado um estudo das alterações químicas, provocadas pela temperatura no gel úmido precursor dos pós de vidro sintetizados pelo método sol-gel, utilizando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Nos pós de vidro calcinados a 400, 500, 600 e 700°C o comportamento térmico dos vidros foi verificado por Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TGA). A temperatura de transição vítrea dos pós de vidro sintetizados (T_g) foram observadas por ATD.

A análise térmica de DSC foi realizada em um forno de DSC de fluxo de calor da marca Shimadzu, modelo D56-60. As amostras para as análises foram colocadas em cadinhos de alumina limpos e calcinados em bico de bunsen. Após limpeza dos cadinho, os mesmos foram mantidos em dessecador para evitar umidade. Os estudos foram realizados no laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá e utilizaram-se os seguintes parâmetros instrumentais: atmosfera de gás nitrogênio, intervalo de temperatura de 25 até 600 °C, e taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises de TG/DTA foram realizadas no instrumento NETZSCH STA 409C/CD, no laboratório de Análise Térmica, da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) Campus de Araraquara, e empregaram as seguintes condições: atmosfera de gás nitrogênio, no intervalo de 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°C/min com massa das amostras entre 29,0 a 49,0 mg. 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.

3.5.4 Difração de Raios-X

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, 2008). Analisou-se as amostras em um instrumento de difração de raios-X, com ânodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rint 2000, do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo, Campus de Araraquara. Empregou-se as seguintes condições experimentais: radiação Cu K α , $20^\circ < \theta < 80^\circ$, tempo de contagem por ponto: 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*).

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se à 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. Analisou-se também amostras de óxidos precursores (Óxido de Boro, Óxido de Alumínio e sílica) a fim de verificar possíveis acoplamentos Metal-Metal, ou Metal-oxigênio-metal nos vidros sintetizados.

Observou-se as amostras dos compósitos dentários experimentais (exp500 e exp600) e comerciais (Charisma e LLis) antes e após o processo de fotopolimerização a fim de determinar o grau de conversão das duplas ligações C=C em ligações simples C-C e inferir o grau de polimerização das resinas, durante o processo de cura do compósito dentário.

Para tal, as amostras em pó (vidros), pasta (resina dentária antes da fotopolimerização) e fragmentos do compósito dentário após o processo de cura, foram analisados em um Espectrofotômetro de Infravermelho de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, do laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá, expondo diretamente uma fina camada da amostra sobre um dispositivo de reflectância atenuada, o qual permite obter espectros diretamente da amostra, sem a necessidade de diluições e preparo das amostras para as análises.

3.5.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi realizada análise de Ressonância Magnética Nuclear afim de verificar as ligações formadas nas amostras obtidas. Para isto foram feitas análises de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al . Neste trabalho, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear, foi realizada no instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) campus Araraquara utilizando um aparelho INOVA 300-Varian spectrometer.

3.5.7 Análise de área superficial por sorção de gases

Neste trabalho foram realizadas análises de BET para verificação da área superficial de pó de vidro sintetizados e vidros silanizados. As análises foram realizadas no instrumento de marca Quantachrome, modelo Nova1000e, do laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá. Utilizou-se como gás adsorvente, nitrogênio de alta pureza. As amostras na forma de pó, foram secas previamente em estufa à vácuo a 200°C, afim de garantir que as amostras estivessem completamente secas para as análises. Utilizou-se aproximadamente 0,022 gramas de amostras para cada análise de BET.

3.5.8 Ensaio mecânicos

3.5.8.1 Ensaio de flexão

Realizou-se estudos de flexão por três pontos, em corpos de prova de resina composta experimental (exp500 e exp600), bem como as resinas compostas comerciais (LLis e

Charisma). Foram preparados corpos de prova de formato retangular, conforme discutido na seção 3.2.2. Para cada resina composta confeccionou-se 10 corpos de prova e esses foram ensaiados até a ruptura dos mesmos. Os ensaios foram realizados segundo a norma proposta ANSI/ADA especificação número 27 e também segundo a ISO 4049. Os ensaios mecânicos de força de flexão foram realizados em máquina de ensaios Universal EMIC DL-2000 do Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. As amostras analisadas apresentavam temperaturas ao redor de 37°C e o carregamento foi realizado com velocidade de $0,75 \pm 0,25$ mm/min.

3.5.8.2 *Ensaio de Compressão*

Neste trabalho foram realizados estudos de compressão em corpos de prova de resina composta experimental (exp500 e exp600), bem como as resinas compostas comerciais (LLis e Charisma). 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 EMIC DL-2000 do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. Para o ensaio mecânico de compressão preparou-se 10 corpos de prova para cada resina composta, e estes foram comprimidos até a ruptura dos mesmos.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parte 1

4.1.1 Difração de raios-X

Nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, estão apresentadas os difratogramas obtidos dos pós de vidro sintetizados pelo método sol gel, e calcinados em diferentes temperaturas.

Analisando-se os difratogramas de raios-X, para todas as amostras sintetizadas, nota-se que a relação ruído/sinal é alta, pois utilizam-se condições de rotina. Observando-se os difratogramas, para todas composições de vidro sintetizados, tratados termicamente em temperaturas de até 600°C, nota-se ausência de picos definidos, e portanto trata-se de materiais amorfos, sem picos definidos nos difratogramas e apresentado apenas a presença de halos na região de $15 < \theta < 30$, sugerindo a formação de materiais vítreos (HOLLER, 2009). Para as amostras calcinadas a 700°C, verifica-se a formação de alguns picos difusos, que podem estar relacionados a formação de um material vitro-cerâmico nessas amostras, com aumento da temperatura de calcinação. Nos vidros tratados a 700°C pode haver a nucleação de fases cristalinas. Já para as amostras dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ preparadas pelo método sol-gel e calcinadas em temperaturas de 400 à 600°C, podemos considerar que houve formação de um material vítreo amorfo

A intensidade sinal/ruído é considerada alta pois foi empregado condições experimentais de rotina, no entanto nota-se que esta relação é intensificada para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ sugerindo que este material tem ordenamento a uma distância ainda menor que para os outros sistemas, devendo este ter redes mal formadas ou metaestáveis.

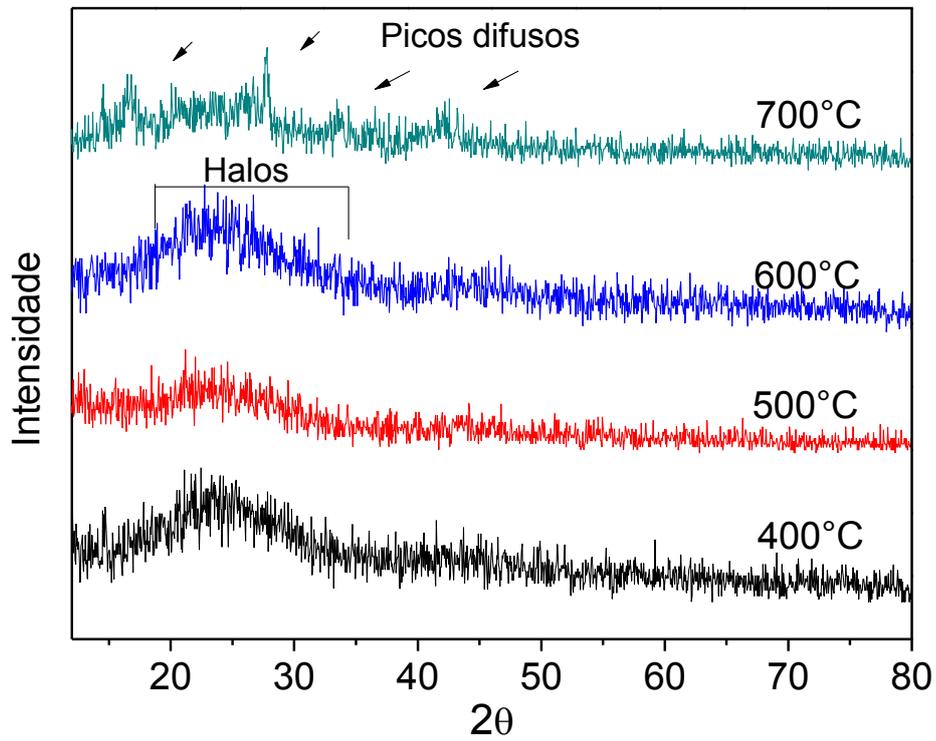


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

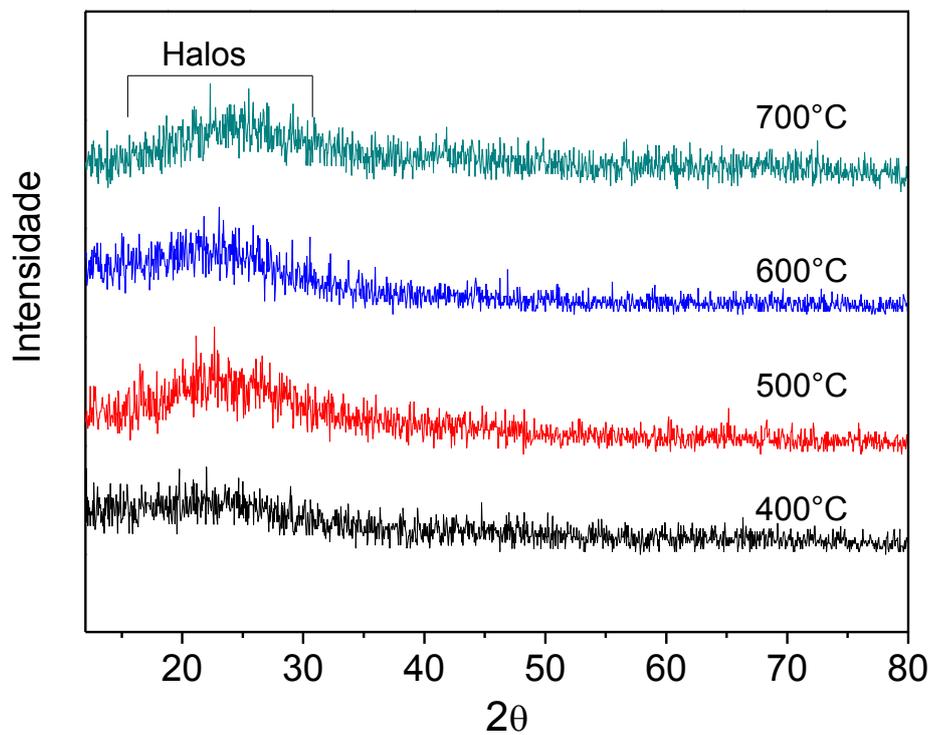


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

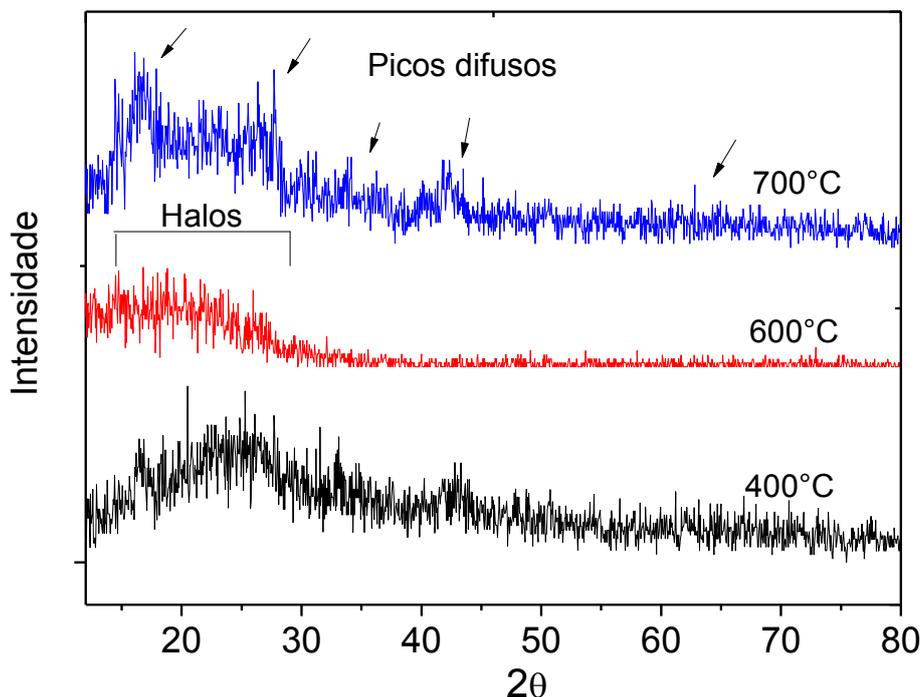


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ calcinado nas temperaturas de 400°C , 600°C e 700°C

4.1.2 Análises térmicas: Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise térmica Diferencial (ATD)

Na Figura 4.4 é apresentado a curva de perda de massa em função da temperatura para o xerogel precursor do pó de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ obtido da secagem do gel úmido em estufa a 200°C . Analisando esta figura, nota-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 xerogel. 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. O termograma de DSC (Figura 4.5) para esta amostra evidencia picos a 98 e 112°C resultantes da perda de água superficial e ocluída na estrutura, respectivamente. No termograma de DSC é possível observar discreto pico exotérmico em 332°C referente a queima de material carbonáceo. Estes resultados sugerem que temperaturas de calcinação superiores a 540°C podem resultar em materiais vítreos isentos de matéria orgânica. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação, pode favorecer a formação de fases cristalinas dos óxidos precursores.

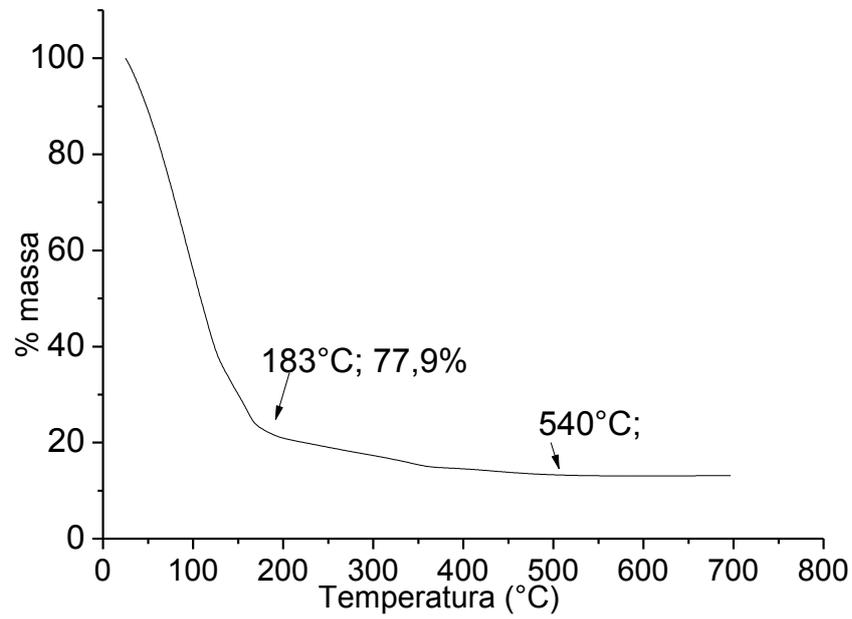


Figura 4.4: Termograma de TGA do xerogel precursor do pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

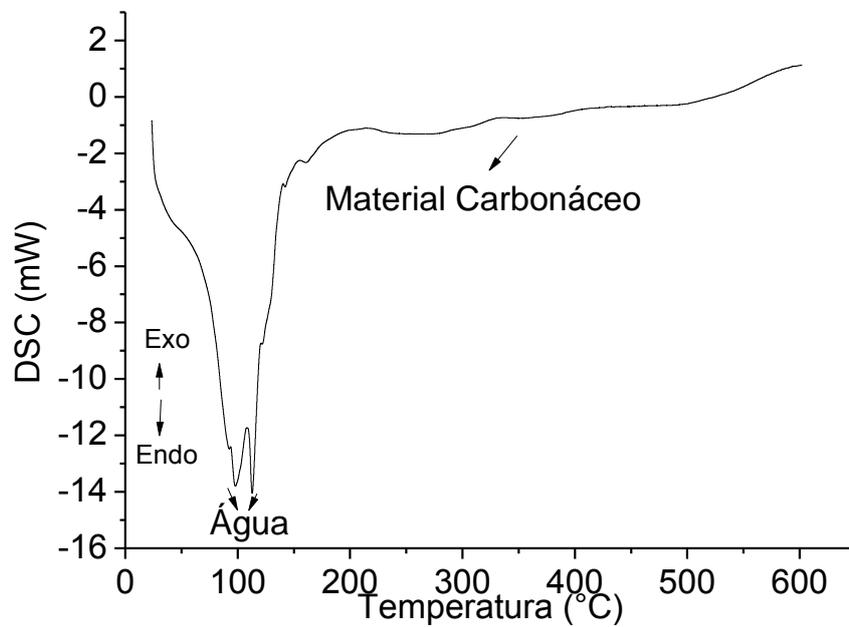


Figura 4.5: Termograma de DSC, do xerogel precursor do pó de vidro, do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A técnica de difração de raios-X, normalmente não é utilizada isoladamente para comprovar a formação de um material vítreo. Geralmente, são utilizadas análises térmicas, como à análise térmica diferencial (ATD), e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) que é um fenômeno termodinâmico presente em materiais vítreos (ARAÚJO, 1997).

As amostras foram analisadas pelas técnicas de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial com o intuito de verificar o comportamento térmico. Identificada a presença de temperatura de transição vítrea, juntamente com os difratogramas de raios-X, pode-se comprovar se as amostras sintetizadas são vidros.

Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 encontram-se organizadas as temperaturas nas quais ocorreram eventos térmicos e as respectivas perdas de massa observadas nas curvas de TGA, bem como as principais transições observadas nas curvas de ATD. Estes dados foram obtidos das curvas apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.17.

No estudo de análise térmica diferencial do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ambos os termogramas ATD exibem regiões de absorção de energia térmica nos intervalos de temperaturas que vão de 25°C até 120°C (Tabela 4.1, Figuras 4.6 a 4.9). Esses picos referem-se à perda de massa, devido perda de água ocluída na amostra. Na amostra do pó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 700°C a perda de água ocorre em duas regiões com picos em 109 e 143°C . Este comportamento está associado a presença de fases cristalinas no pó calcinado a 700°C o qual deve apresentar interação diferente com moléculas de água ocluída se comparado com o material amorfo. Nota-se em relação a perda de massa, que com o aumento da temperatura de calcinação diminui a perda de massa referente a saída de água.

Observa-se na amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinada a 400°C dois picos exotérmicos a 278 e 444°C referentes a queima de material carbonáceo. Nos pós calcinados nas demais temperaturas, observa-se apenas um pico com base larga, evidenciando que a queima do material ocorre numa faixa ampla de temperatura, entre 270 a 500°C . Este fato está associado ao comportamento observado na curva de TGA do xerogel, no qual observou-se que a matéria orgânica presente no material se decompõe completamente em 540°C . Desta forma, para a amostra calcinada a 400°C , ainda há uma fração maior de material carbonáceo para ser decomposto se comparado com o material presente nas amostras calcinadas em temperaturas superiores. Com efeito, observa-se que a perda de massa diminui com o aumento da temperatura na qual a amostra foi calcinada, sendo que mesmo para calcinada a 700°C , ocorre perda de massa de $3,2\%$ relacionada a saída de material carbonáceo.

Observa-se nos termogramas de ATD, pico exotérmico na faixa 756 a 760°C, com mudança de linha base para as amostras calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600°C. Este processo, refere-se a transição metaestável do estado vítreo amorfo, caracterizada pela temperatura de transição vítrea. A transição vítrea é um fenômeno termicamente estimulado, no qual o material absorve energia para estruturação da rede cristalina, e caso ocorra aumento da temperatura nestas condições, o material inicia o processo de cristalização, evidenciado por picos exotérmicos (T_{X1} e T_{X2}), dado a estabilização da rede vítrea numa estrutura cristalina. Desta forma, em conjunto com os difratogramas de raios-X observados pelas amostras, pode-se afirmar a formação de vidros para o sistema $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ calcinada a 400, 500 e 600°C.

A amostra calcinada a 500°C apresenta um comportamento térmico distinto das outras amostras, já que, a T_g desta amostra ocorreu em temperatura inferior (646°C) daquelas observadas para amostras calcinadas nas outras temperaturas. Além disso, nesta amostra foi possível identificar pico exotérmico, referente a temperatura de início de cristalização T_{X1} e T_{X2} a 942°C.

Para a amostra calcinada a 700°C, não é possível caracterizar a T_g , apesar de na região entre 750 a 830°C notar-se alteração de linha base, porém não encontra-se pico endotérmico seguido de exotérmico, típico do processo de ordenamento da estrutura e transição vítrea. Como o difratograma de raios-X desta amostra não é um perfil típico de material amorfo, pode-se afirmar pela ausência de T_g que as amostras calcinadas a 700°C são materiais vitro-cerâmicos. Como a T_g encontrada nas outras amostras situa-se entre 646 a 728°C, pode-se afirmar que durante o tempo em que a amostra permaneceu do forno a 700°C (120 minutos), houve tempo para que ocorresse o ordenamento da rede vítrea. Como o resfriamento das amostras é lento dado a inércia do forno, a amostra calcinada a 700°C resfriou-se num material vítreo com presença de fases cristalinas.

Tabela 4.1: Dados referentes à curva de Termogravimetria, para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinadas em diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação	Característica Do pico	Temperatura pico DTA (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
400°C	Endotérmico	114,5	25-188	15,1
	Exotérmico	278,5	188-600	9,17
	Exotérmico	444,2	600-1100	-0,47
	T _g	728	-	-
	Exotérmico	756,48	-	-
500°C	Endotérmico	110,6	25-171	12,83
	Exotérmico	404	171-529	8,22
	Endotérmico	638,03	529-622	0
	T _g	646	622-1100	-1,02
	Exotérmico	756,6	-	-
	Exotérmico	952,3	-	-
600°C	Endotérmico	123,69	25-174	10,13
	Exotérmico	350	174-567	6,46
	T _g	701	567-1100	-0,3
	Exotérmico	760,6	-	-
700°C	Endotérmico	110,5	25-156	10,1
	Endotérmico	144,1	156-576	3,2
	Exotérmico	352	576-1100	-0,35

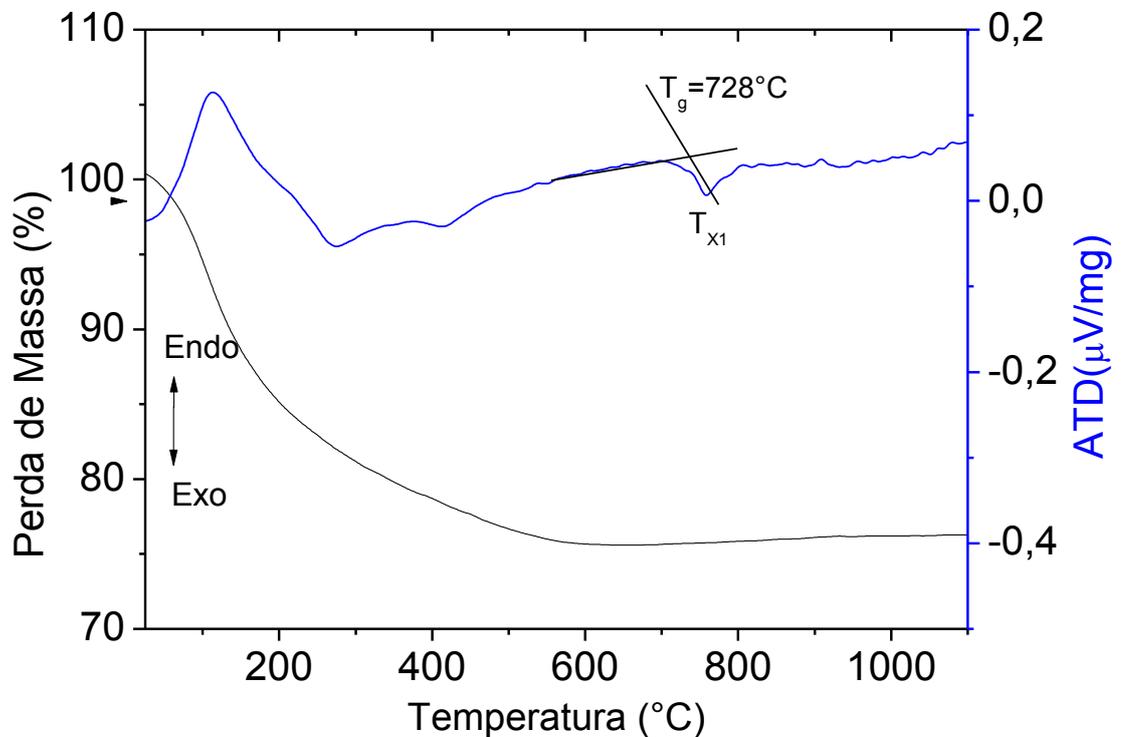


Figura 4.6: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 400°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min

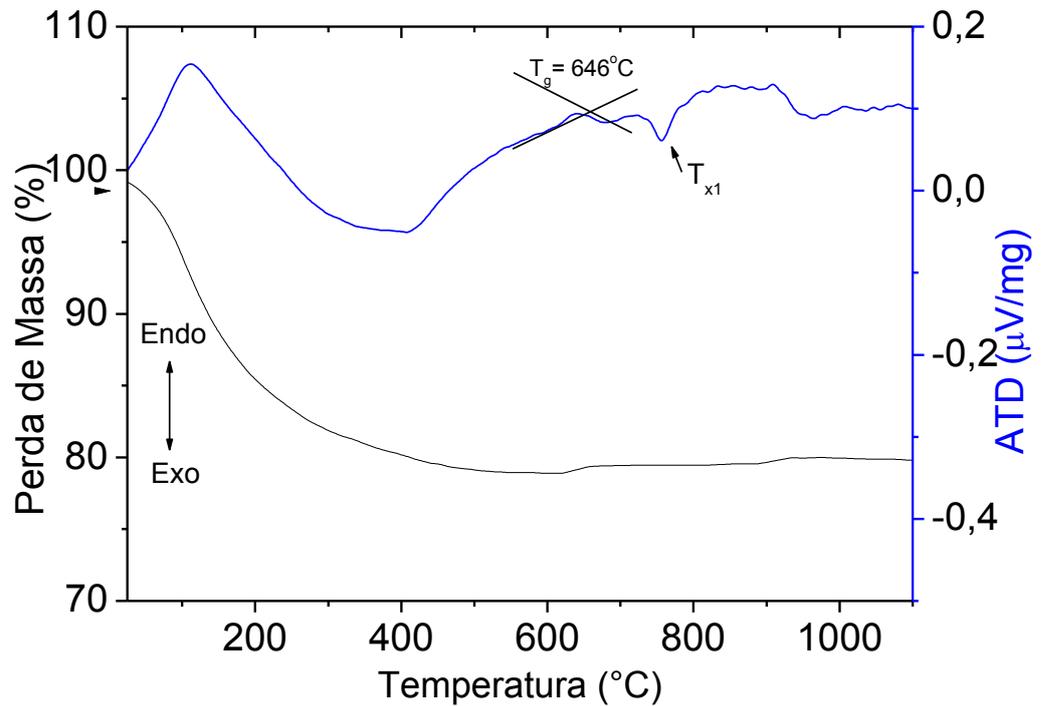


Figura 4.7: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 500°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de 5°K/min

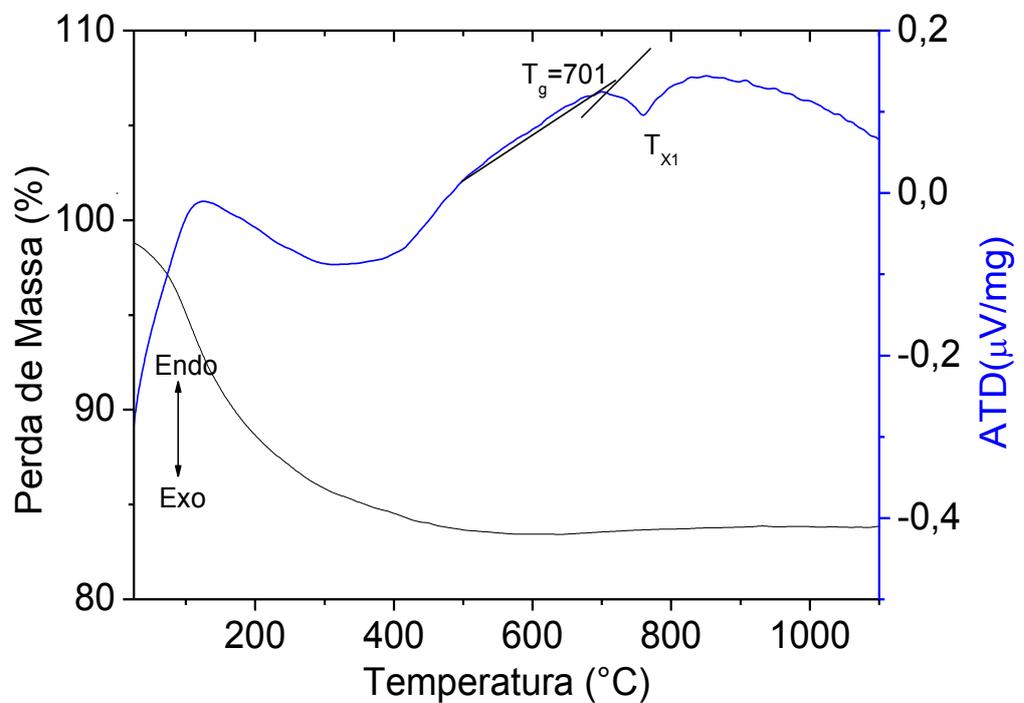


Figura 4.8: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 600°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de 5°K/min

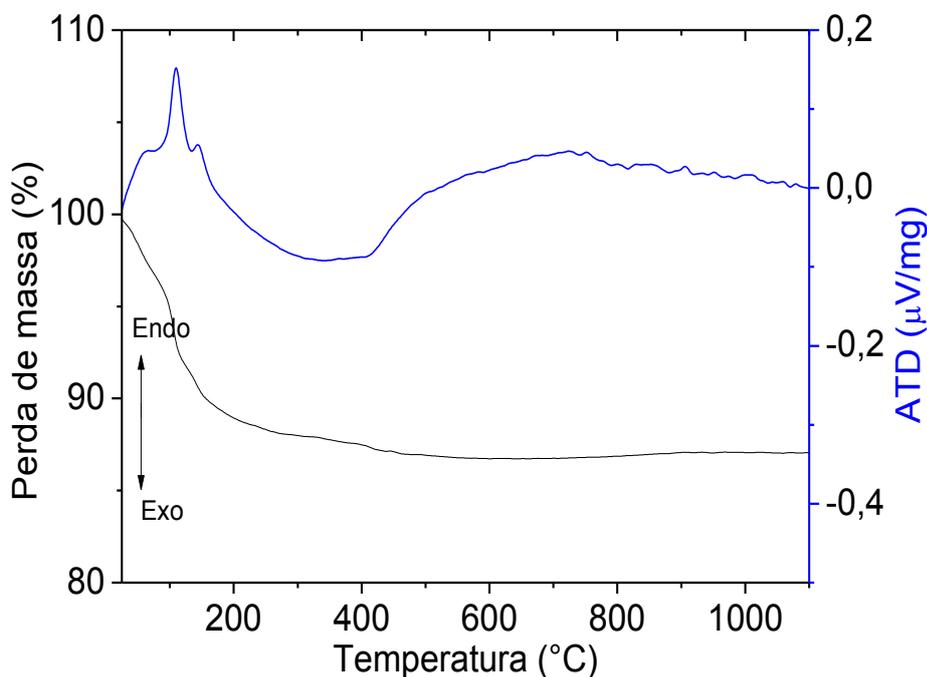


Figura 4.9: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 700°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de 5°K/min

Os resultados obtidos para os termogramas de ATG e ATD do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ encontram-se organizados na Tabela 4.2, Figuras 4.10 à 4.13. Para essa proporção, confirma-se a formação de um vidro, nas amostras calcinadas a 400°C , 500°C e 600°C , já que as mesmas apresentam temperaturas de transição vítrea de 710 , 705 e 715°C , respectivamente.

Observando o termograma referente à amostra calcinada a 700°C , não nota-se mudança de linha base não sendo possível caracterizar a T_g deste material. Nota-se que o material calcinado a essa temperatura, apresenta dois picos endotérmicos nas temperaturas de 819°C e 864°C . Este comportamento pode estar relacionado a história térmica do material calcinado a 700°C , pois materiais tratados termicamente acima da temperatura de transição vítrea podem exibir pico de relaxação no termograma DTA ou DSC. Apesar deste comportamento ser comum em materiais vítreos, não ocorre mudança de linha base. Como houve presença de picos difusos no DRX, pode-se dizer que o material do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ calcinado a 700°C trata-se de um semicristalino e não um vidro amorfo.

Analisando os dados de perda de massa para este sistema, as amostras perdem massa em dois regimes distintos: ocorre inicialmente eventos endotérmicos até 183°C para o caso da amostra calcinada a 400°C , relativas à evaporação de etanol, água e ácido acético (TAIRA,

1995). Posteriormente ocorrem eventos exotérmicos que conduzem a perdas de massa devido a queima de material carbonáceo. O aumento da temperatura de calcinação diminui a perda de massa de material carbonáceo, já que o aumento da temperatura de calcinação favorece a oxidação da matéria orgânica. Com efeito, na amostra calcinada a 700°C, a perda de massa devido a queima de material carbonáceo remanescente é de 3,11% contra 11% da amostra calcinada a 500°C.

No termograma do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ a perda de massa é mais intensa para temperaturas até 147°C, referente a faixa de temperatura de saída de água ocluída na estrutura. Este termograma difere das demais amostras já que é possível observar na curva de ATD que ocorre dois eventos endotérmicos nesta temperatura, com taxa máxima a 114 e 152°C provavelmente devido a saída de água ocluída dentro da estrutura cristalina deste material.

Tabela 4.2: Dados referentes à curva de Termogravimetria, para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ calcinadas em diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação (°C)	Característica Do pico	Temperatura pico DTA (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
400	Endotérmico	116	25-183	16,2
	Exotérmico	410	183-572	8,6
	Tg	710	620-1100	-2,7
	Exotérmico	748	-	-
500	Endotérmico	118	25-154	10,2
	Exotermico	361	145-584	11,0
	Tg	705	698-1100	-0,74
	Exotérmico	752	-	-
600	Endotérmico	104	25-168	9,5
	Exotérmico	339-407	168-522	6,7
	Tg	715	590-1100	-0,9
	Exotérmico	746	-	-
700	Endotérmico	114	25-105	5,74
	Endotérmico	152	105-147	4,54
	Exotérmico	280-424	147-482	3,71
	Endotérmico	819	834-1100	-0,61
	Endotérmico	864	-	-

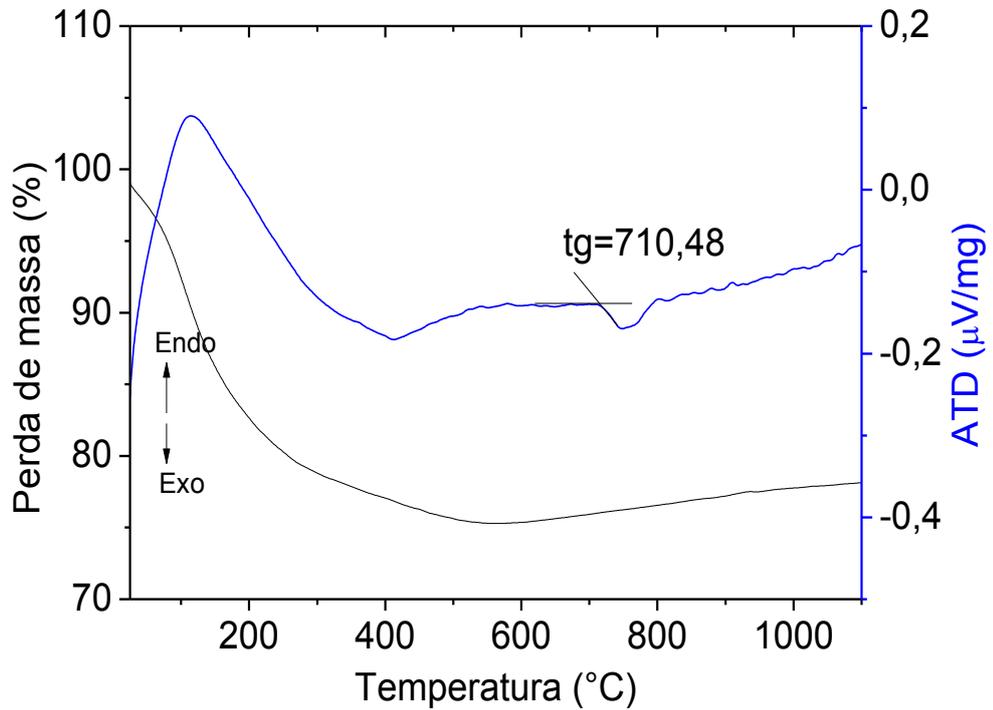


Figura 4.10: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ calcinado a 400°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min.

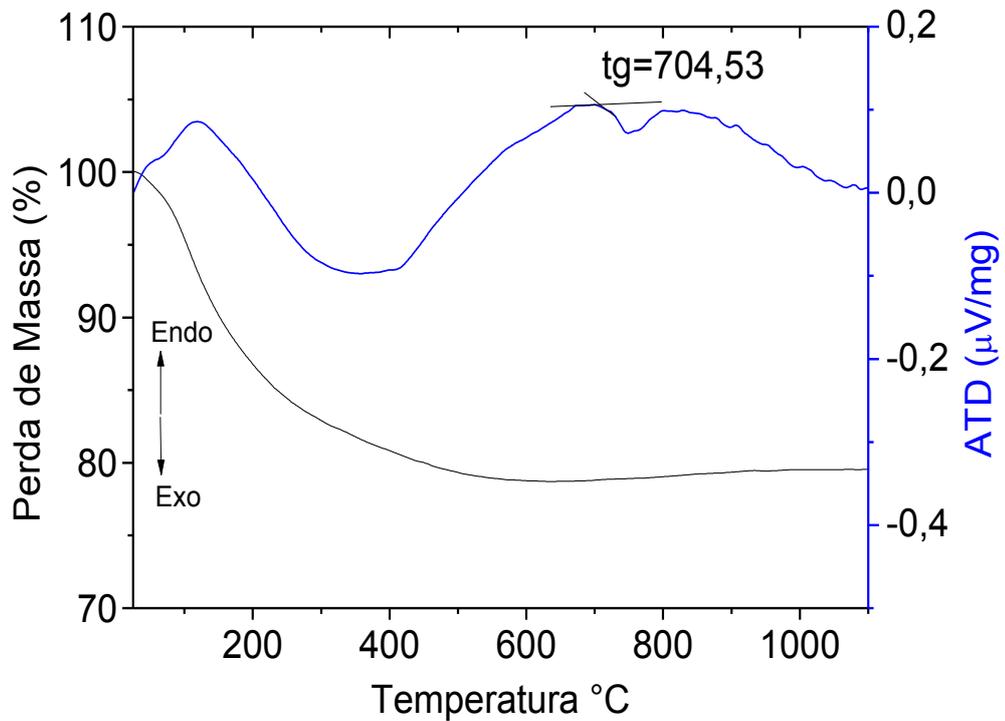


Figura 4.11: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ calcinado a 500°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min

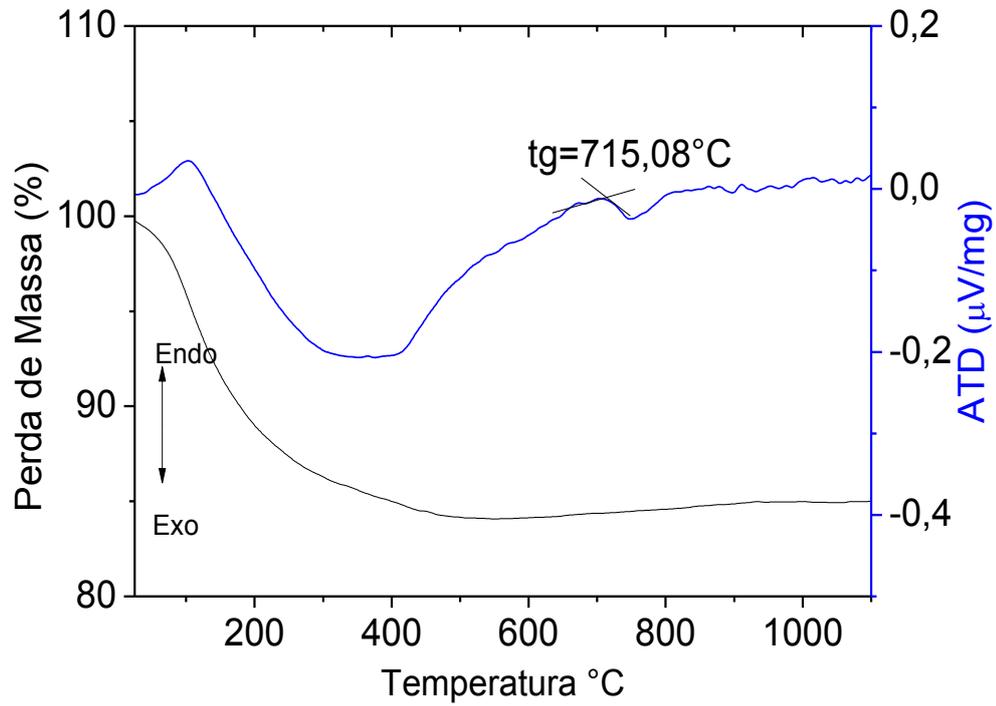


Figura 4.12: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ calcinado a 600°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min

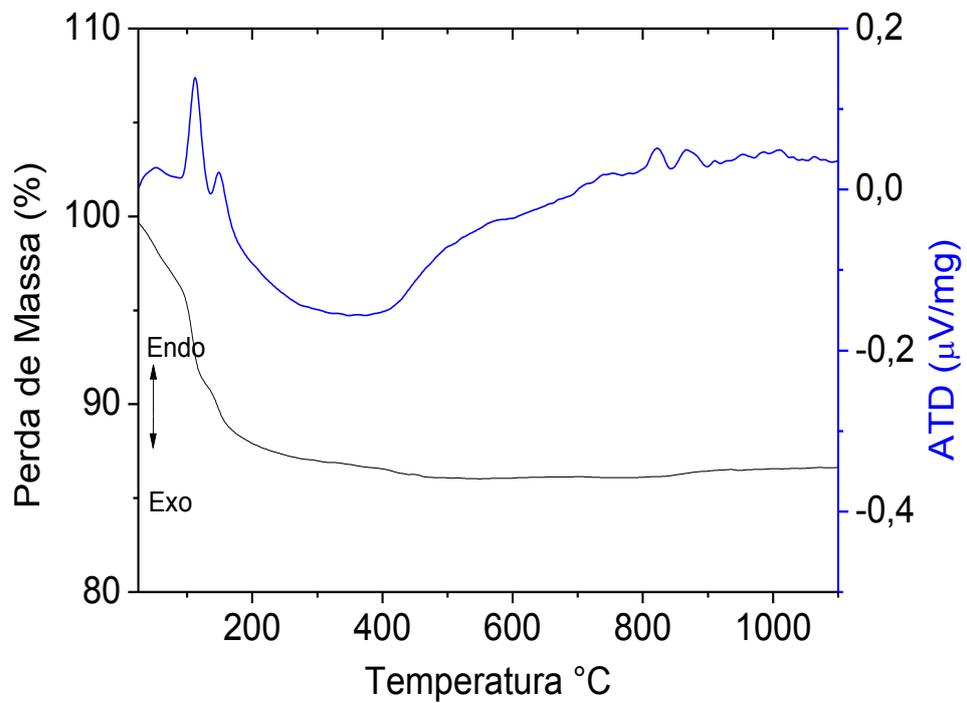


Figura 4.13: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-0,5SiO}_2$ calcinado a 700°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min

Analisando-se os termogramas obtidos para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figuras 4.14 à 4.17), e Tabela 4.3, pode-se notar comportamentos semelhantes de perda de massa se comparado aos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$. Nota-se para todos os sistemas obtidos, ganho de massa para altas temperaturas (acima de 650°C), o qual pode ser relacionado a absorção de oxigênio devido a quebra das ligações Si-Si, B-B, Al-Al, ou mesmo Si-B-Al da redes vítreas para formação de material cristalino (provavelmente óxidos) em temperaturas acima da T_g .

Em relação aos termogramas de ATD do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para todas temperaturas de calcinação, nota-se mudança de linha base, seguido de pico exotérmico, atribuído a temperatura de início da cristalização. Este comportamento caracteriza a temperatura de transição vítrea e a formação de materiais vítreos. As temperaturas de transição vítreas observadas são 786°C , 791°C , 756°C e 788°C para amostras calcinadas a 400 , 500 , 600 e 700°C , respectivamente.

Nota-se também que a mudança de linha base, referente a transição vítrea nos termogramas das amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, são mais pronunciadas que as encontradas nos outros sistemas. À amostra do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, calcinada a 700°C , exibiu T_g , demonstrando que este sistema estabiliza redes vítreas mesmo em altas temperaturas. Com efeito T_g das amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ são maiores que as obtidas para outros sistemas, demonstrando a estabilidade térmica do vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Desta forma, optou-se por empregar partículas de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ na obtenção dos compósitos dentários.

Tabela 4.3: Dados referentes à curva de Termogravimetria, para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinadas em diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação (°C)	Característica Do pico	Temperatura pico DTA (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
400	Endotérmico	109	25-146	12,5
	Exotérmico	308 a 418	146-596	10,5
	Tg	786	725-1100	-0,44
	Exotérmico	816	-	-
500	Endotérmico	121	25-170	10,4
	Exotermico	329-415	170-566	8,0
	Tg	791	652-1100	-0,9
	Exotérmico	825	-	-
600	Endotérmico	116	25-185	12,45
	Exotérmico	410	185-600	8,5
	Tg	756	-	-
	Exotérmico	823	-	-
700	Endotérmico	112	25-185	7,2
	Exotérmico	420	185-586	4,6
	Tg	788	685-1100	-0,55
	Exotérmico	823	-	-

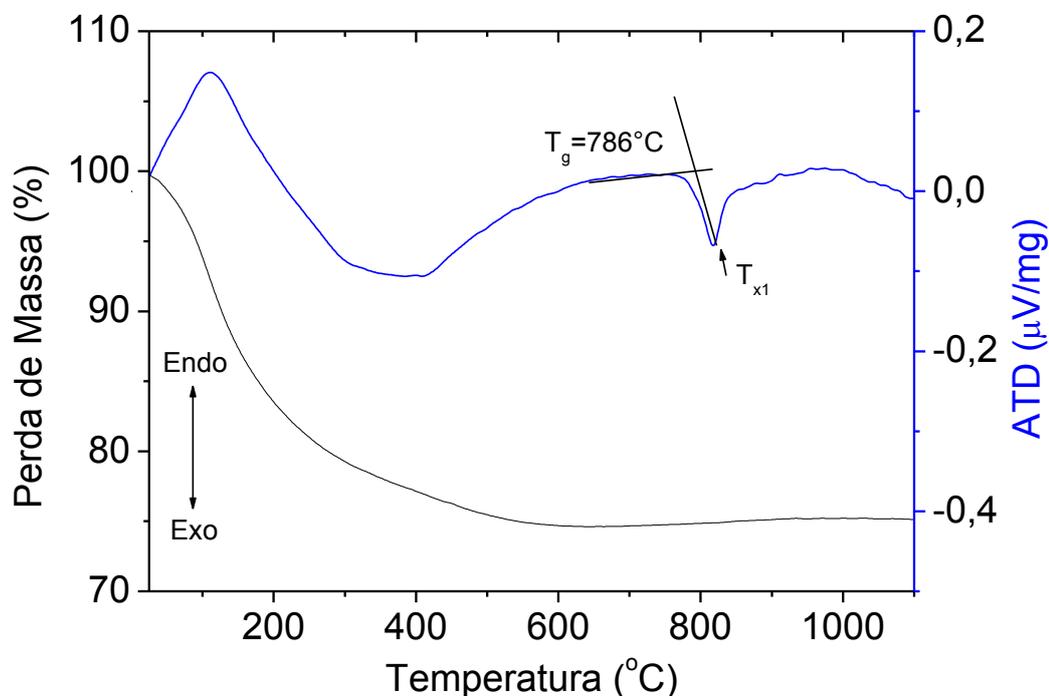


Figura 4.14: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 400°C. Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C, taxa de aquecimento de 5°K/min

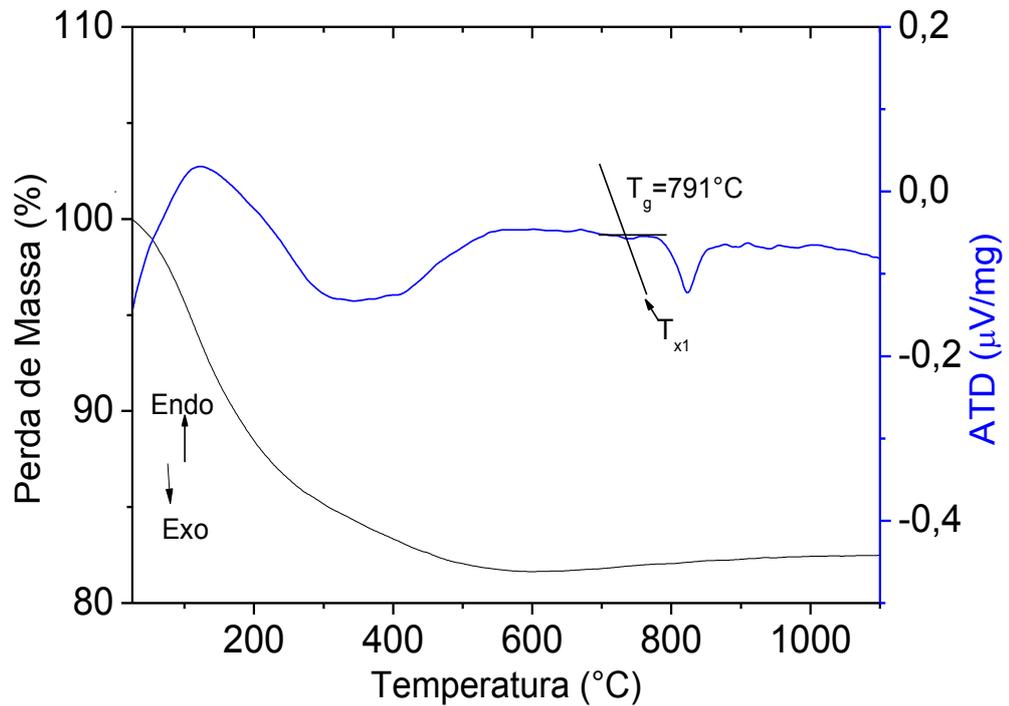


Figura 4.15: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 500°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{K}/\text{min}$

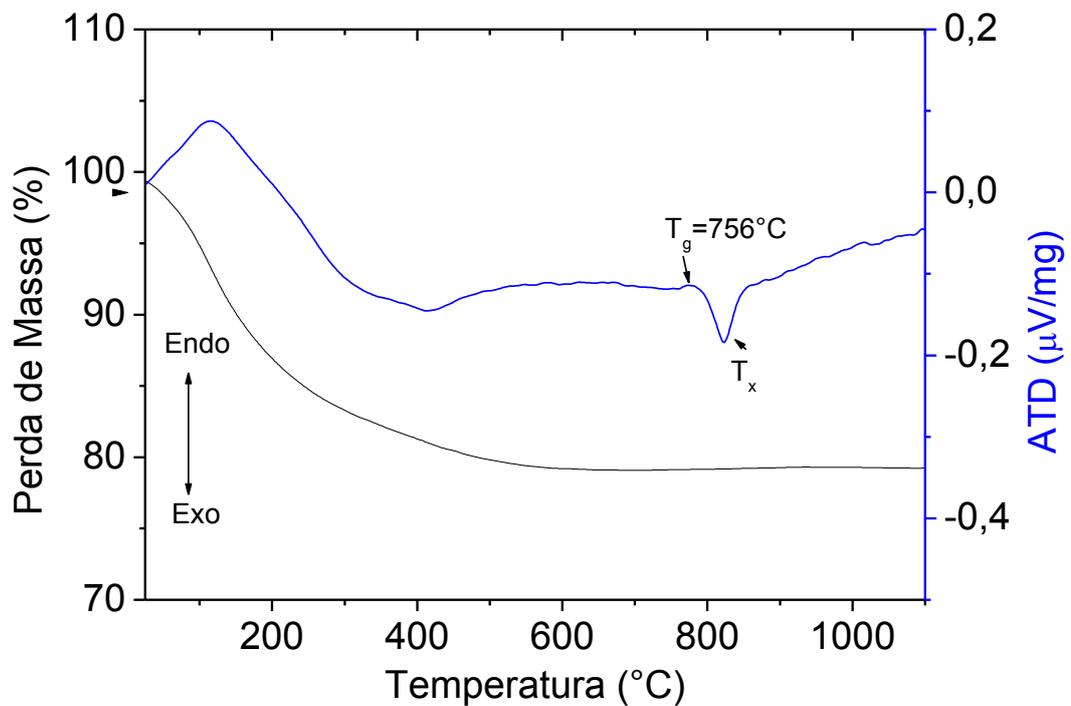


Figura 4.16: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 600°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{K}/\text{min}$

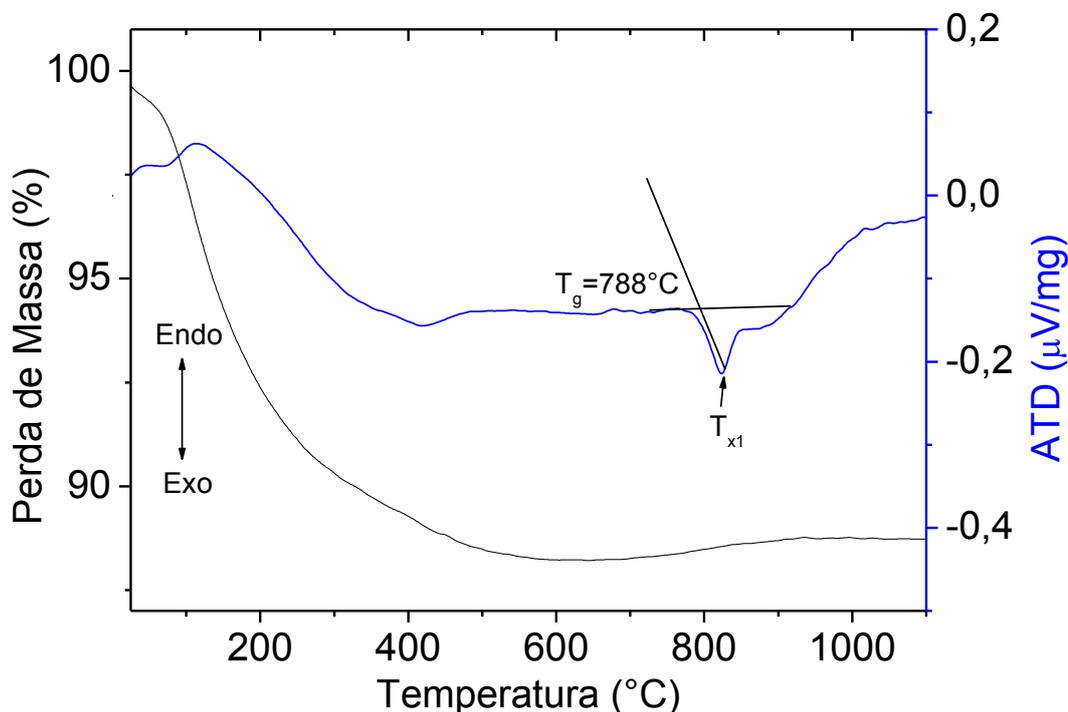


Figura 4.17: Termogramas TGA-ATD de pó de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 700°C . Condições de análise: gás de arraste nitrogênio, atmosfera O_2 , intervalo de temperatura 25°C à 1100°C , taxa de aquecimento de 5°K/min

4.1.3 Análise do tamanho de partículas por espalhamento LASER

Realizou-se a análise de dispersão de partículas por espalhamento a laser a fim de caracterizar a distribuição de tamanho de partículas, já que esta é uma característica de fundamental importância para otimização da performance mecânica do compósito dentário.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos para análise de dispersão de partículas e as Figuras de 4.18 à 4.29 representam os gráficos de distribuição obtidos para as amostras.

Analisando-se os resultados da Tabela 4.4 nota-se que os pós apresentaram diferentes perfis de distribuição: unimodal, bimodal e trimodal. Estes perfis referem-se a homogeneidade das amostras com relação ao seu tamanho.

As amostras que apresentam distribuições unimodais apresentaram processos de moagem mais homogêneos. Considerando que ambas amostras foram moídas nas mesmas condições, pode-se afirmar que a distribuição de tamanho de partículas obtido é função da rigidez e coesão das partículas, que são relacionadas a estrutura química do material

constituente, bem como as modificações provocadas pela temperatura de calcinação das mesmas.

Tabela 4.4: Dados obtidos para as análises de dispersão de partículas do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, nas proporções de 1-1-1, 1-0,5-1, 1-1-0,5 e calcinados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

Amostra	Distribuição de tamanho de partículas (μm)			Tamanho de partícula médio (μm)	Área superficial (simulada) (m^2/g)	Tipo da distribuição
	10% em volume (média)	50 %em volume (média)	90% em volume (média)			
1-1-1/400°C	1,585	4,565	12,233	6,128	1,78	Unimodal
1-1-1 500°C	1,410	3,311	7,224	3,982	2,93	Bimodal
1-1-1 600°C	1,346	3,455	7,309	4,037	3,00	Bimodal
1-1-1 700°C	1,416	5,332	12,245	6,331	2,66	Bimodal
1-0,5-1 400°C	1,968	7,546	19,285	9,600	1,29	Unimodal
1-0,5-1 500°C	1,780	6,292	16,021	8,031	1,47	Unimodal
1-0,5-1 600°C	1,930	7,639	19,174	9,581	1,30	Unimodal
1-0,5-1 700°C	2,463	14,005	33,704	16,724	1,12	Unimodal
1-1-0,5 400°C	1,595	6,712	34,811	14,372	2,21	Trimodal
1-1-0,5 500°C	1,494	5,187	12,447	6,376	2,48	Bimodal
1-1-0,5 600°C	1,391	4,063	9,300	4,918	2,76	Bimodal
1-1-0,5 700°C	1,566	6,329	14,948	7,614	2,31	Bimodal

Os pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentam distribuição unimodal de tamanhos de partículas, entre 8,0 a 9,6 μm . Apenas a amostra calcinada a 700°C apresenta maior tamanho médio de partículas (16,7 μm).

Para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 400°C observou-se o perfil unimodal, enquanto para as outras três temperaturas de calcinação (500°C, 600°C e 700°C) obteve-se perfis bimodais e com tamanho médio entre 4,0 a 6,3 μm .

Obteve-se, para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ uma faixa de distribuição de tamanho de partículas de 4,9 a 14,3 μm , com distribuição trimodal para amostra calcinada a 400°C e para as demais os perfis bimodais.

Embora não seja estabelecida uma faixa ideal de tamanho de partícula para cada tipo de compósito ou material para restauração dentária, é conhecido que a distribuição de tamanho de partícula exerce forte influência na viscosidade e fluidez da resina, na quantidade de agentes de união empregada, que por conseguinte pode melhorar a performance mecânica do material, e exerce também influência a resistência ao desgaste (BIANCHI, 2003).

O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi aquele que apresentou partículas com distribuição mais adequada de tamanho para síntese de um compósito híbrido fluído. Comparando a distribuição dos tamanhos de partículas dos pós sintetizados com os dados apresentados no

trabalho de Sabbagh (2004), os pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinados a 500 e 600 °C apresentam distribuição de partículas semelhante as carga de vidro dos compósitos dentários Polofil-Molar, da Vocco (Cuxhaven, Alemanha), Filtek-Flow da 3M (St-Paul, MN, USA), bem como, apresenta distribuição de tamanho de partícula semelhante ao vidro de sílica SM3,5 da Scott AG (Landshut, Alemanha) destinado a indústria de materiais para odontologia (SABBAGH, 2004).

O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinado a 500°C apresentou tamanho de partícula variando de 0,6 a 20 μm com tamanho médio de 8,0 μm , e o pó calcinado a 600°C apresentou tamanho de partícula entre 0,6 a 25 μm e tamanho médio de partícula de 9,6 μm .

A diferença encontrada nos resultados, com relação aos perfis dos gráficos de distribuição, pode ser explicada em relação a coesão dos grandes aglomerados de partículas obtidos logo após o processo de calcinação. As amostras, após serem moídas manualmente, foram moídas em moinho planetário, que fornece alta transferência de energia, quebrando as partículas grandes e pequenas, estreitando a faixa de distribuição de tamanho de partículas o que faz com que se obtenha um material mais homogêneo. Como os pós foram moídos em condições experimentais semelhantes, pós dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{SiO}_2$ devem ter apresentado aglomerados fortemente coesos, os quais não puderam ser desaglomerados no processo de moagem, resultando em distribuições bi-trimodais.

Observou-se também, que para essa técnica o tamanho médio de partículas foi maior do que os valores encontrados por MEV. Fato este que pode ser explicado, pela forma de preparação das amostras a serem analisadas por MEV, já que a preparação de amostras para microscopia envolveu a desaglomeração empregando sonda de ultrassom da marca Sonics, Vibra Cell, a qual transfere alta energia de vibração, favorecendo a ruptura das partículas (MIRSASAANI, 2011).

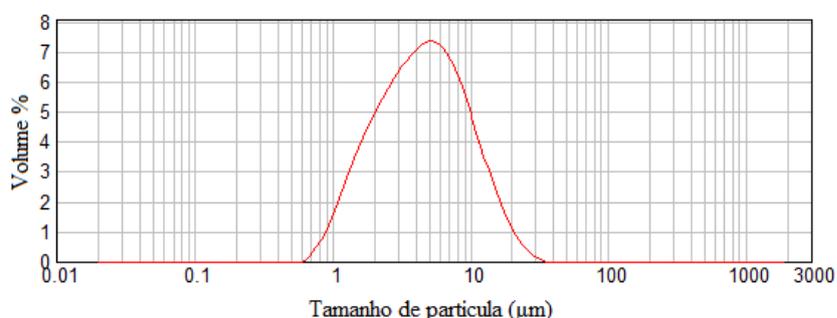


Figura 4.18: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-1, na temperatura de calcinação de 400°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

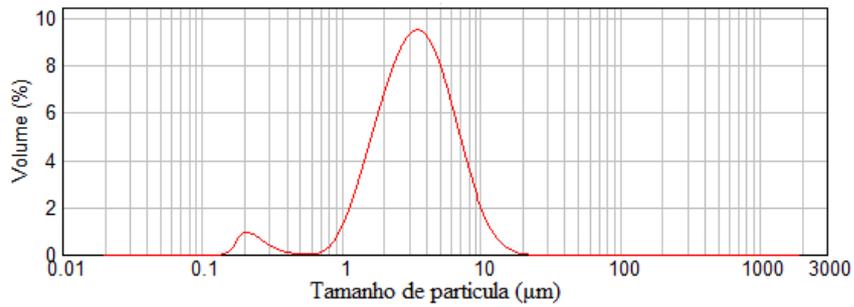


Figura 4.19: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-1, na temperatura de calcinação de 500°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

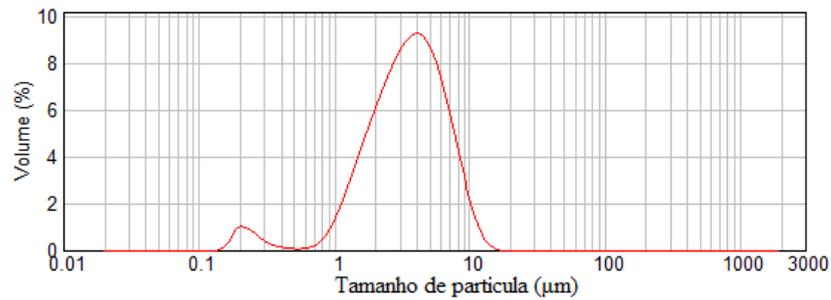


Figura 4.20: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-1, na temperaturas de calcinação de 600°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

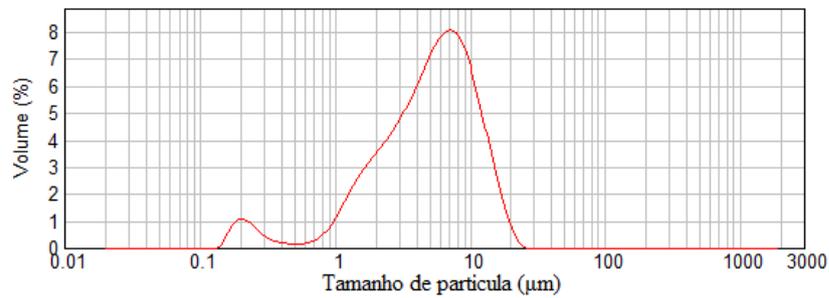


Figura 4.21: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-1, na temperaturas de calcinação de 700°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

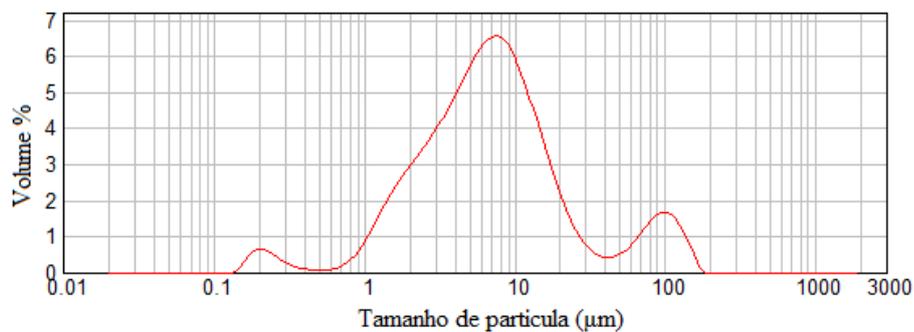


Figura 4.22: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-0,5, na temperaturas de calcinação de 400°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

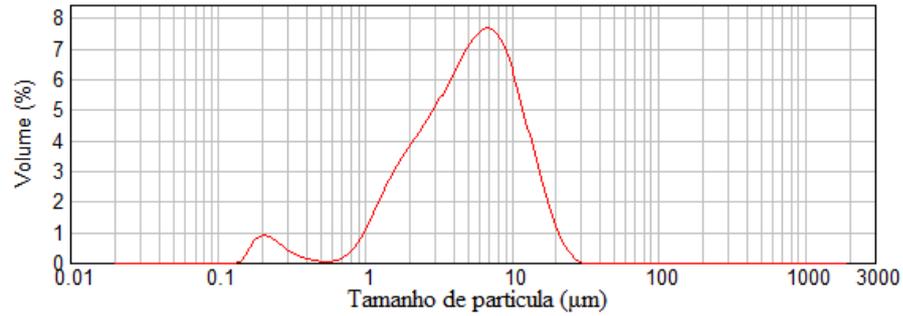


Figura 4.23: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-0,5, na temperaturas de calcinação de 500°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

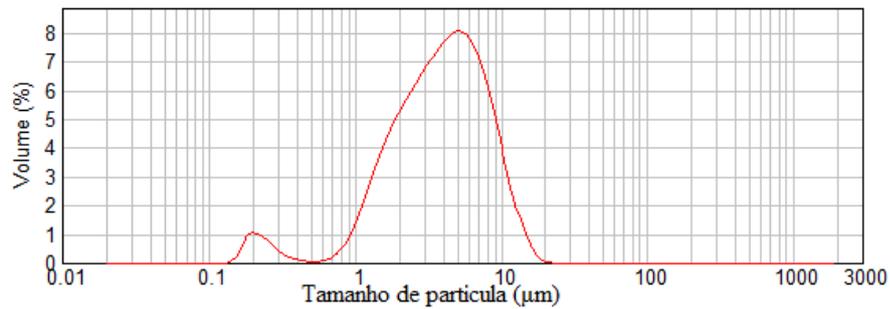


Figura 4.24: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-0,5, na temperaturas de calcinação de 600°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

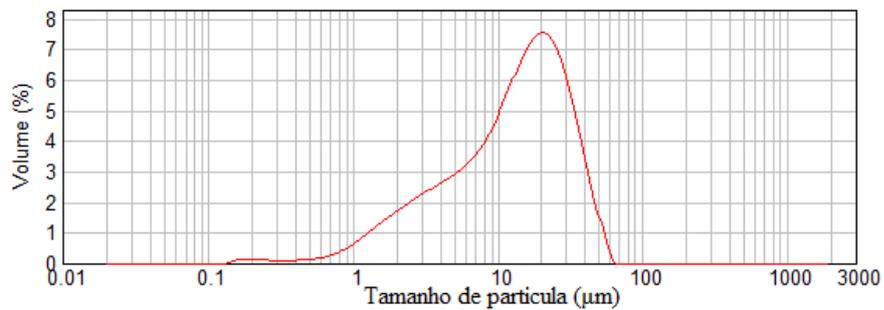


Figura 4.25: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-0,5, na temperaturas de calcinação de 700°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

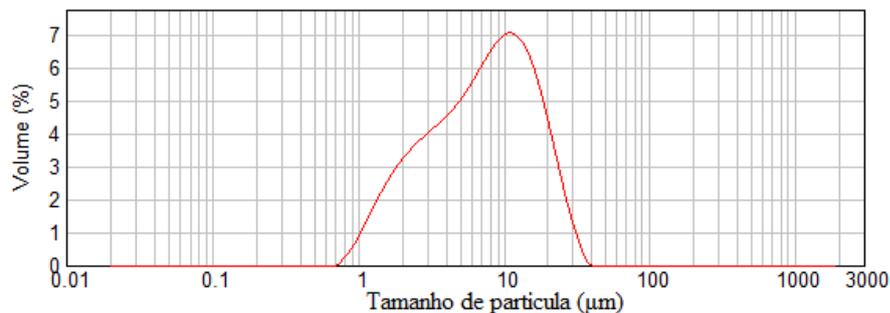


Figura 4.26: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-0,5-1, na temperaturas de calcinação de 400°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

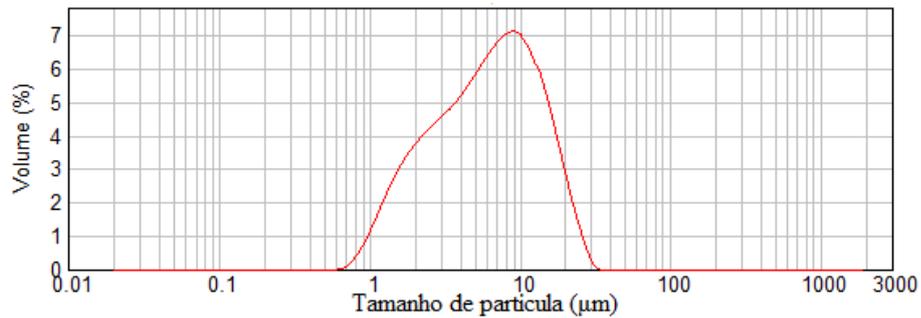


Figura 4.27: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-0,5-1, na temperaturas de calcinação de 500°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

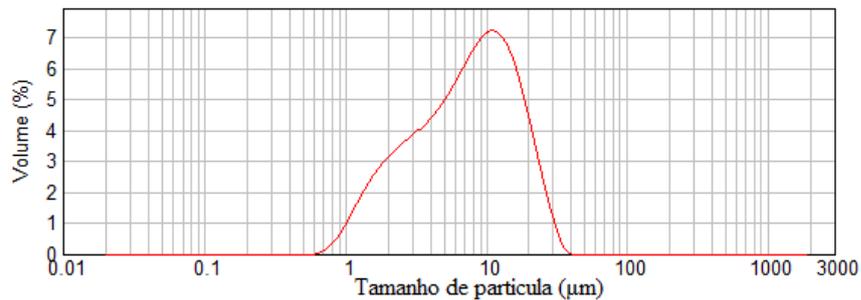


Figura 4.28: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-0,5-1, na temperaturas de calcinação de 600°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

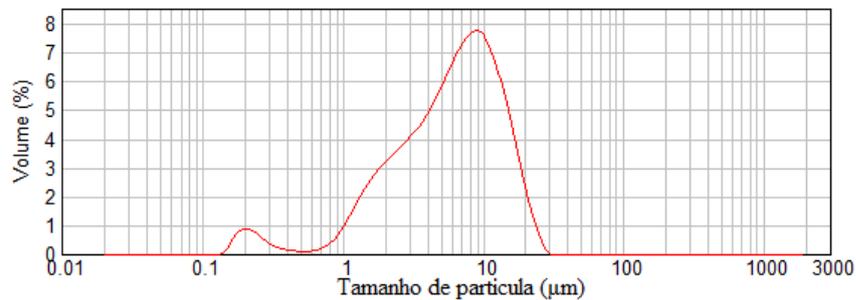


Figura 4.29: Análises de dispersão de partículas, para proporção de 1-1-0,5, na temperaturas de calcinação de 700°C, do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, sintetizado por sol-gel

Os pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para serem empregados como cargas, foram silanizados com MPTS. Durante o processo, após a secagem do solvente, o pó aglomerou-se devido ao agente de união, e houve a necessidade de moer o mesmo novamente. Os dados obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas dos pós silanizados, encontram-se dispostos na Tabela 4.5 e Figuras 4.30 e 4.31

Pela análise dos dados obtidos para as amostras silanizadas, verifica-se que ambas apresentam gráficos com perfil multimodal, com uma grande variação de tamanho das partículas, que vão desde 0,1 μm a 250 μm para amostra calcinada a 500°C e silanizada. Para amostra calcinada a 600°C silanizada, a distribuição é pouco mais estreita variando de 0,1 a 210 μm . O agente de união atuou nas partículas de vidro, resultando em aglomerados

fortemente coesos, que não puderam ser rompidos em moinho planetário operando a 500 rpm durante 2h.

Tabela 4.5 : Dados obtidos nos ensaios de distribuição de partículas para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ para as amostras calcinadas a 500°C e 600°C e silanizadas

Amostras	Tamanho de distribuição médio (μm)			Média	Área superficial (m^2/g)	Tipo
	10% volume (média)	50% volume (média)	90% volume (média)			
1-0,5-1 500	1,690	15,163	98,856	38,57	1,46	Multimodal
1-0,5-1 600	2,062	15,894	52,349	23,435	1,31	Multimodal

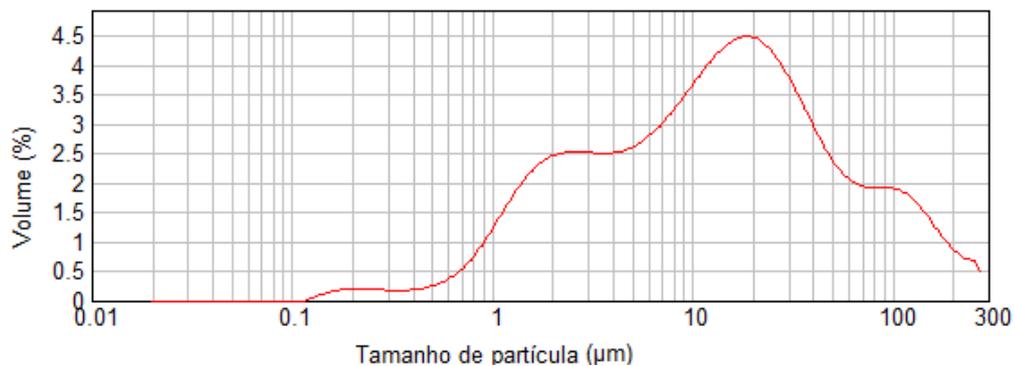


Figura 4.30: Análise de dispersão de partículas com espalhamento a laser para a amostra do sistema calcinado na proporção de 1-0,5-1 a 500°C e silanizado, utilizando água como meio dispersante e índice de refração de 1,59

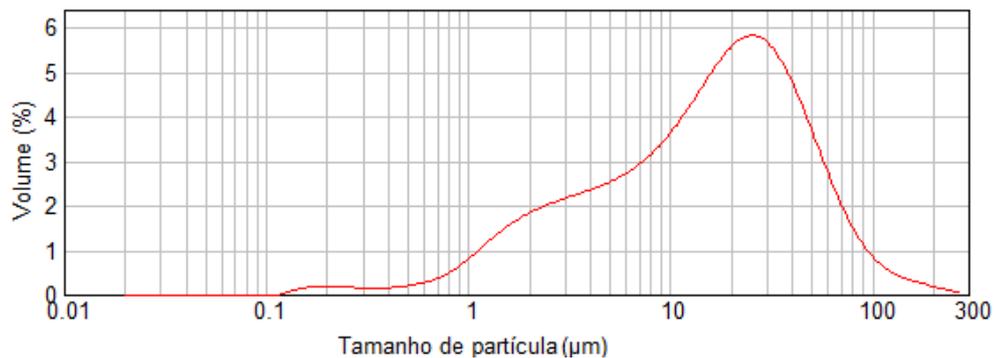


Figura 4.31: Análise de dispersão de partículas com espalhamento a laser para a amostra do sistema calcinado na proporção de 1-0,5-1 a 600°C e silanizado, utilizando água como meio dispersante e índice de refração de 1,59

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

4.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de vidro

Caracterizou-se o as partículas de vidro sintetizadas por microscopia eletrônica de varredura, com o intuito, de verificar a morfologia do material sintetizado, o tamanho das partículas e a presença de porosidade.

Observou-se pelos resultados das micrografias de MEV dispostas nas Figuras 4.32 à 4.34, que as amostras apresentaram morfologias muito semelhantes, caracterizadas por tamanhos irregulares, em forma de placas, e aglomerados lamelares com presença de aglomerados fortemente coesos, já que não foram rompidos com tratamento empregando corneta de ultra-som.

Não foi possível observar poros nas partículas e aglomerados, nem mesmo na microestrutura lamelar dos aglomerados, o que nos leva inferir que as camadas que formam os aglomerados, são coesas. A morfologia das partículas de vidro, obtidas pela calcinação do xerogel, apresenta semelhança a vidros de mesma composição, obtidos pelo processo tradicional de fusão de óxidos.

Em relação a distribuição de tamanho de partículas, para os vidros do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, nota-se a presença de partículas nanométricas, da ordem de 50 nm. A amostra calcinada a 700°C apresentou partículas de 2µm, e as amostras calcinadas a 400, 500 e 600°C apresentaram partículas da ordem de 1,5; 1,7 e 1,0 µm. O pó calcinado a 700°C apresentou morfologia pouco distinta dos demais, com poucas partículas na forma de lamela e predominância de grandes aglomerados de partículas.

Os pós dos vidros do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (Figura 4.33) apresentou a morfologia e distribuição de tamanho de partículas mais uniforme do que os pós de outra composição. Este resultado é coerente com a distribuição de tamanho de partículas caracterizada por espalhamento laser. Em relação ao tamanho de partículas obtido por MEV para este sistema, o pó calcinado a 400°C apresentou tamanho variando entre 50nm a 1,5µm; o pó calcinado a 500°C apresentou tamanho de partícula entre 150 nm a 1,0µm, sendo o pó com faixa mais estreita de partículas entre os sintetizados; o pó calcinado a 600°C apresentou partículas entre 200 nm a 1,5 µm; e o pó calcinado a 600°C possui partículas com tamanhos entre 150 nm a 2,0 µm.

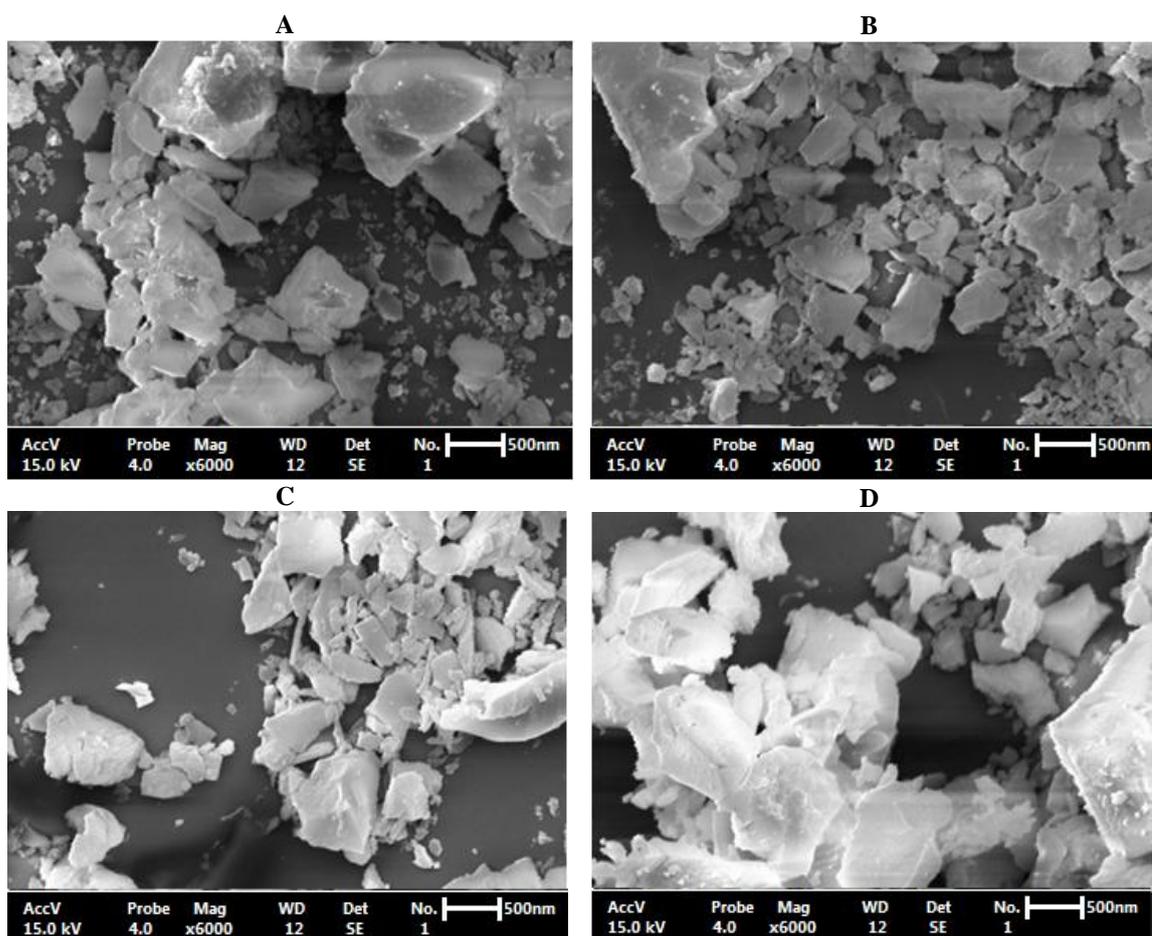


Figura 4.32: Micrografias dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinados à (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C e (D) 700°C, com aumento de 6000 vezes

Comparando as curvas de distribuição de tamanho de partícula (Figuras 4.26 à 4.29) com a distribuição observada por MEV, nota-se que as curvas de distribuição são coerentes com as imagens das partículas, onde observa-se que o pó do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ apresenta distribuição mais estreita e homogênea. Além disso, observou-se por MEV e por espalhamento laser que as partículas deste sistema calcinadas a 700°C são bem maiores que as calcinadas em temperaturas inferiores.

Com base nestas observações pode-se dizer que o tratamento das partículas em sonicador durante tempo de 2 minutos e potencia de 300W não alterou a morfologia e distribuição de partículas. Desta forma, considerando também que o espalhamento de laser não é uma técnica eficaz na determinação de sistemas dispersos opacos, considera-se que a técnica de MEV produz resultados mais confiáveis de tamanho de partículas.

Este efeito é comprovado nas figuras de MEV do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{0,5SiO}_2$, em que é possível verificar na micrografia da amostra calcinada a 400°C, partículas distribuídas em 3

faixas de tamanhos, enquanto nas micrografias das amostras calcinadas a 600 e 700°C nota-se duas faixas de distribuição de partículas.

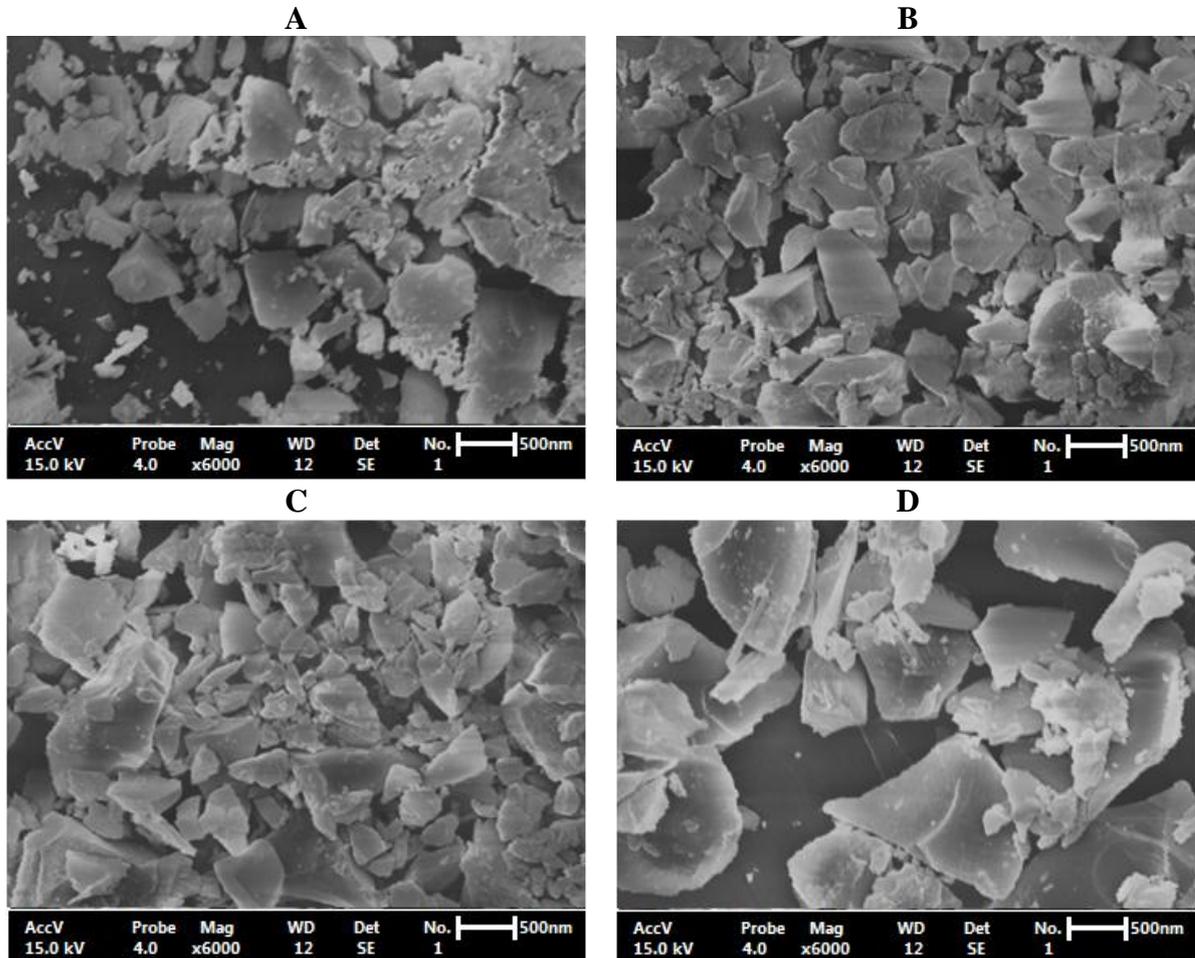


Figura 4.33: Micrografias dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinados à (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C e (D) 700°C, com aumento de 6000 vezes

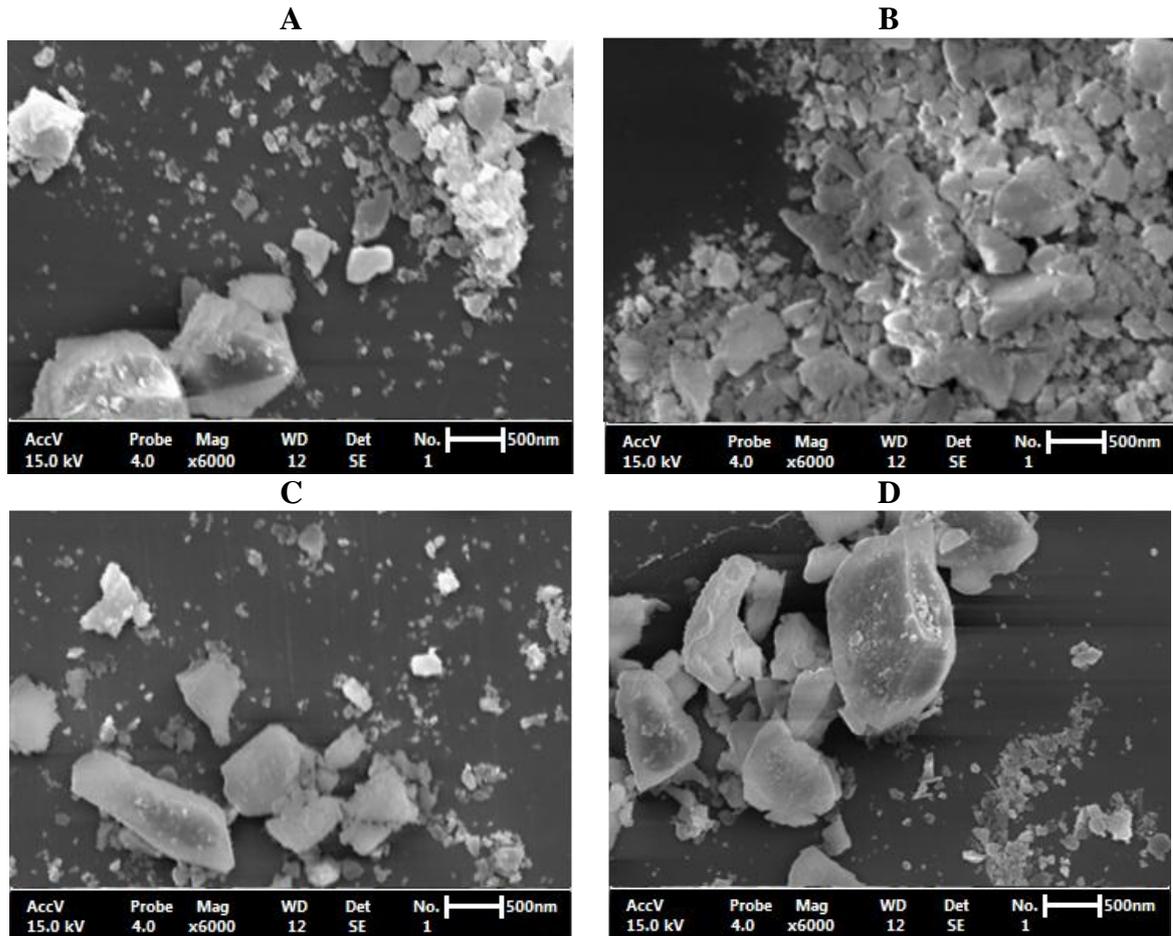


Figura 4.34 : Micrografias dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{0,5SiO}_2$ calcinados a (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C e (D) 700°C, com aumento de 6000 vezes

4.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras silanizadas

Foram realizados estudos de microscopia eletrônica de varredura, com as cargas silanizadas, com o intuito de verificar possíveis mudanças morfológicas ocorridas no processo de silanização, bem como devido ao processo de moagem em moinho planetário, subsequente a silanização. As micrografias de MEV, referentes aos pós silanizados do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ estão dispostas nas Figuras 4.35 à 4.37.

Analisando-se as micrografias destes pós verifica-se que ambas as amostras silanizadas apresentam morfologias semelhantes aos pós calcinados a 500 e 600°C antes da silanização (Figuras 4.33 B e C). A morfologia com aglomerados em forma de placas e sem poros é encontrada nas amostras silanizadas. Verifica-se, à presença de partículas ligadas umas a outras. Este efeito é evidente na Figura 4.36. Como as imagens de elétron secundário das regiões que estão ligando uma partícula a outra apresentam a mesma tonalidade, o silano deve ter aglutinado partículas extremamente pequenas, unindo-as em camadas as partículas

maiores. Observa-se também a presença de partículas da ordem de 3 nm. O processo de silanização seguido de moagem aumentou a faixa de distribuição de partículas, sendo possível observar partículas extremamente pequenas, da ordem de 3 nm até partículas maiores de 8 μm , sendo estas maiores que as observadas antes do processo de silanização. Este fato está de acordo com a distribuição de partículas observada por espalhamento, exceto que na técnica de espalhamento não foi possível detectar partículas com menos que 100 nm devido a limitação do instrumento.

Os pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3.0,5\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ calcinados a 500 e 600°C os quais foram empregados na preparação dos compósitos dentários, apresentam partículas de 5 nm a 5 μm , para o pó calcinado a 500°C e partículas entre 3nm a 8 μm para o calcinado a 600°C. De acordo com as faixas de tamanho de partículas encontradas para o vidros silanizados, e comparando com o tamanho de partículas das cargas inorgânicas de diversos compósitos dentários comerciais, as partículas de vidro sintetizadas apresentam distribuição de partículas semelhantes as utilizadas nos compósitos comerciais Esthet-X (Dentsply) e Spectrum (Dentsply) com intervalos de 10 nm à 0,8 μm e 0,04 à 5 μm , respectivamente (SABBAGH 2004). Segundo informação do fabricante, encontrado na bula da resina LLis (FGM) esta apresenta cargas na faixa de 40 nm à 3 μm o que mostra que as cargas silanizadas obtidas neste trabalho, se enquadram parcialmente na faixa de tamanho utilizada na resina LLis, mas sendo que essa apresenta um maior intervalo de tamanho de partículas.

Tal característica morfológica é característica de vidros sintetizados pelo método sol-gel, o que auxilia na formulação de um compósito dentário (AGUIAR, 2012; RODRIGUES e PEREIRA, 2008; TOUATI, 2007; XIONG, 2013) já que, partículas com tamanhos irregulares favorecem a melhor distribuição de cargas no compósito. Uma distribuição nanométrica de partículas, pode favorecer o aumento das propriedades mecânicas do compósito (RAHMAN e PADAVETTAN, 2012; RASTELLI, 2012).

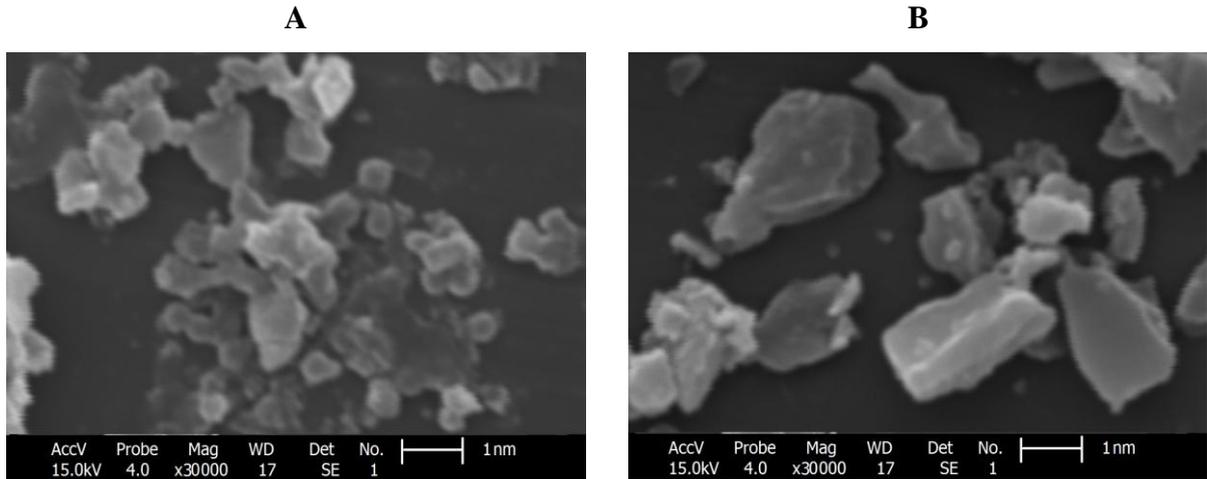


Figura 4.35 : Micrografia dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ calcinados (A) 500°C e (B) 600°C , com aumento de 30000 vezes

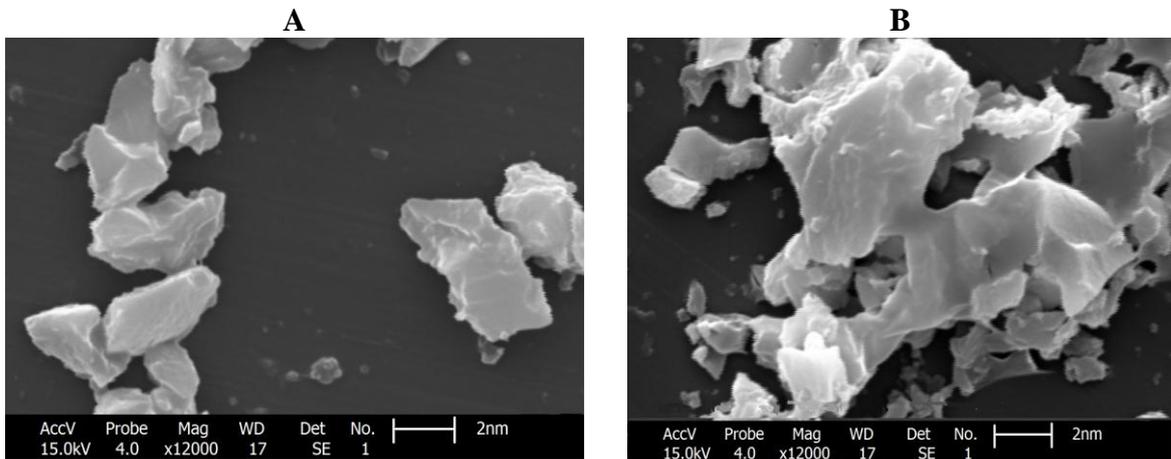


Figura 4.36: Micrografia dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ calcinados (A) 500°C e (B) 600°C , com aumento de 12000 vezes

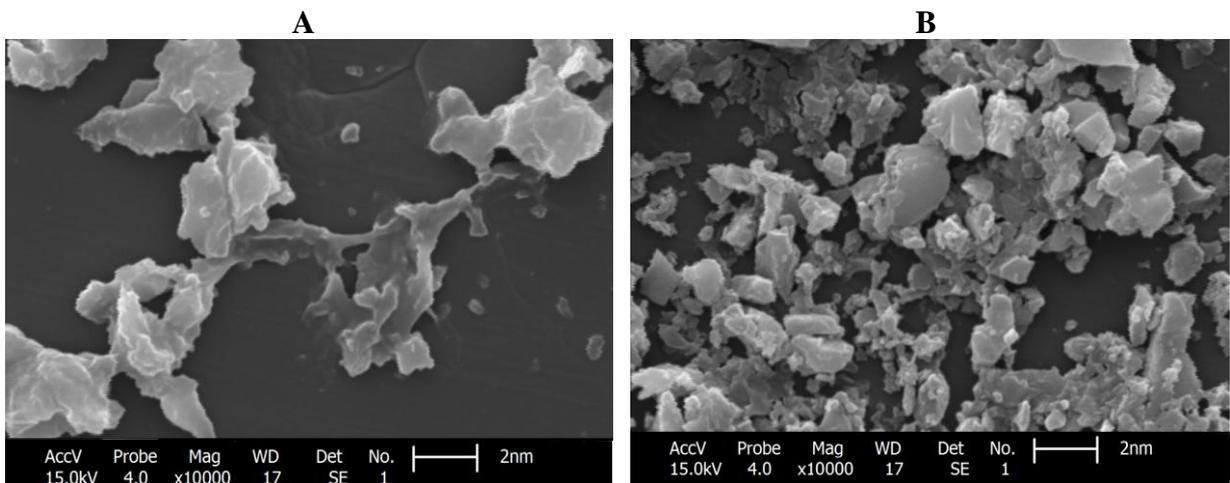


Figura 4.37 : Micrografia dos aglomerados do material $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ calcinados (A) 500°C e (B) 600°C , com aumento de 10000 vezes

4.1.5 Análise superficial por sorção de gases (BET)

A área superficial dos pós de vidro sintetizados foram obtidas pelo método BET, utilizando o equipamento da Quantachrome (Boynton Beach, FL, USA), modelo Nova1000e os dados obtidos para a análise da área superficial estão apresentados na Tabela 4.6. Analisando os resultados obtidos, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ foi o que apresentou a maior área superficial entre os pós sintetizados. Não houve um comportamento linear entre a área superficial e a temperatura de calcinação dos pós, mas no entanto verificou-se que os pós calcinados a 600 e 700°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ apresentaram as maiores áreas superficiais (15,1 e 20,5 m^2/g).

Nota-se analisando os dados da Tabela 4.6 que não existe uma relação direta entre tamanho de partícula obtido por espalhamento laser e área superficial.

Ao observar as isotermas de adsorção, ilustradas na Figura 4.38 à 4.46 referentes ao pó de vidro sintetizado, é possível verificar que não há diferenças na porosidade das partículas em função do tratamento térmico. Analisando as isotermas destes pós nota-se que trata-se de pós sem porosidade já que não há condensação capilar, nem mesmo saturação de gases para as pressões analisadas. Desta forma trata-se de pós sem porosidade, conforme observado nas micrografias de MEV, e isotermas de sorção de N_2 .

Considerando a classificação das isotermas segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pode-se identificar as isotermas obtidas para os pós de composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600°C apresentam isotermas do tipo II, no qual a baixas pressões relativas (P/P_0) a histerese apresenta concavidade positiva. Este tipo de histerese é interpretada com formação de uma camada de gás adsorvida na qual apresenta espessura crescente a medida que se aumenta a pressão relativa do gás adsorvido. O início da concavidade é o ponto no qual pode-se considerar que há a formação de uma monocamada de gás e a partir do início da concavidade se obtém multicamadas depositadas no adsorbato. Esta isoterma é característica de sólidos não porosos (IUPAC, 1972; SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

Pode-se notar que as isotermas observadas para os materiais silanizados (Figura 4.47 à 4.48), não ocorre concavidade na isoterma indicando a fraca interação do adsorbato com o gás empregado, já que não houve adsorção nem de monocamadas de gás sobre a superfície das partículas.

Tabela 4.6: Análise de área superficial do material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ em três composições distintas 1-1-1, 1-0,5, 1-1-1 e calcinadas em quatro temperaturas diferentes: 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

Proporção	Temperatura (°C)	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de partícula médio (μm)
1-0,5-1	400	10,452	9,6
1-0,5-1	500	8,623	8,0
1-0,5-1	600	15,097	9,5
1-0,5-1	700	20,571	16,7
1-1-1	400	15,600	6,1
1-1-1	500	12,307	3,9
1-1-1	600	14,901	4,0
1-1-1	700	6,387	6,3
1-1-0,5	400	6,404	14,2
1-1-0,5	500	7,180	6,4
1-1-0,5	600	6,824	4,9
1-1-0,5	700	6,432	7,6

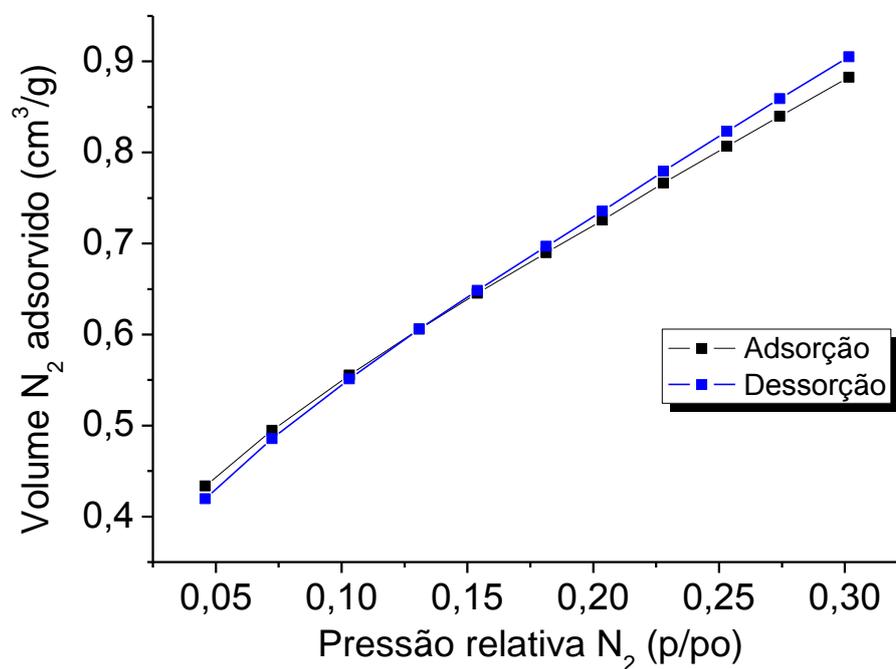


Figura 4.38: Isoterma de adsorção de N_2 para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado a 400°C

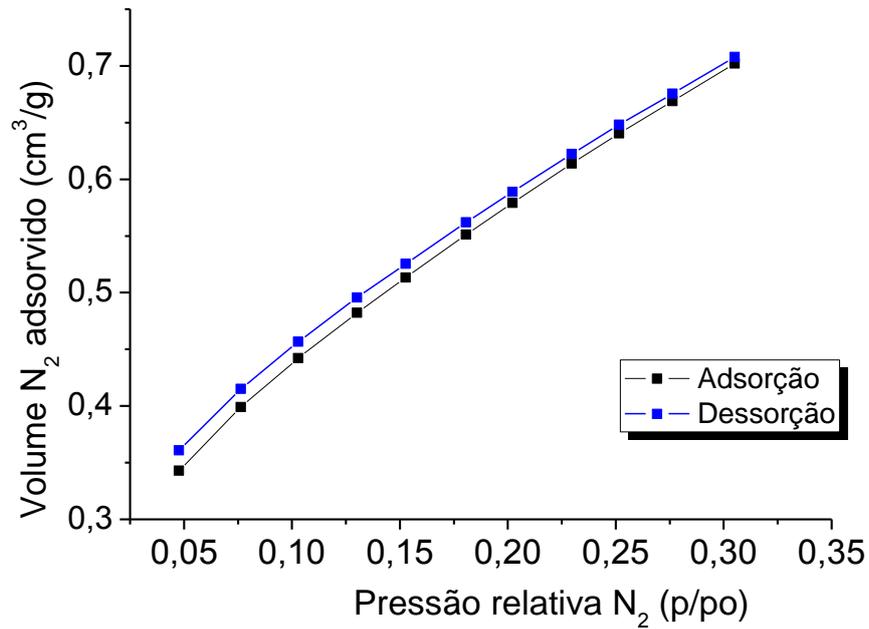


Figura 4.39: Isotherma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃B₂O₃SiO₂ calcinado a 500°C

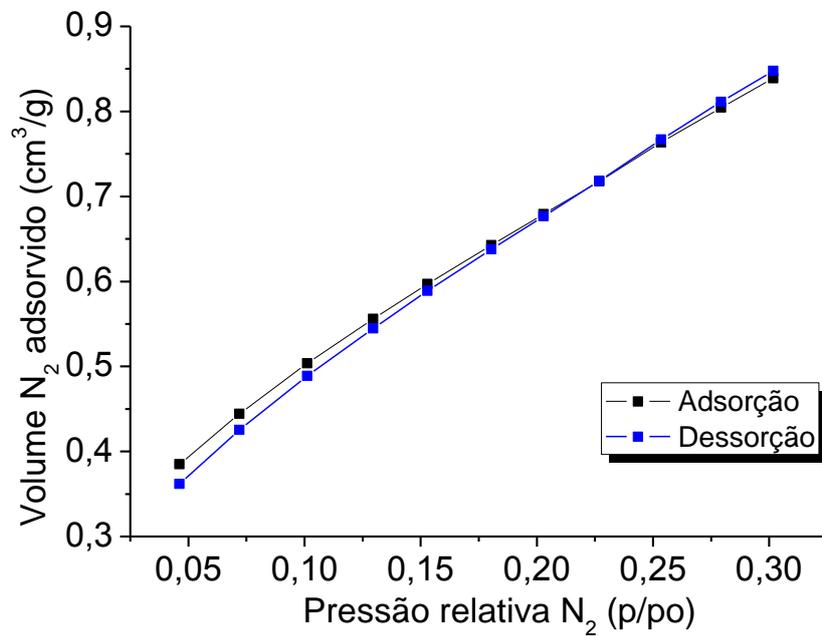


Figura 4.40: Isotherma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃B₂O₃SiO₂ calcinado a 600°C

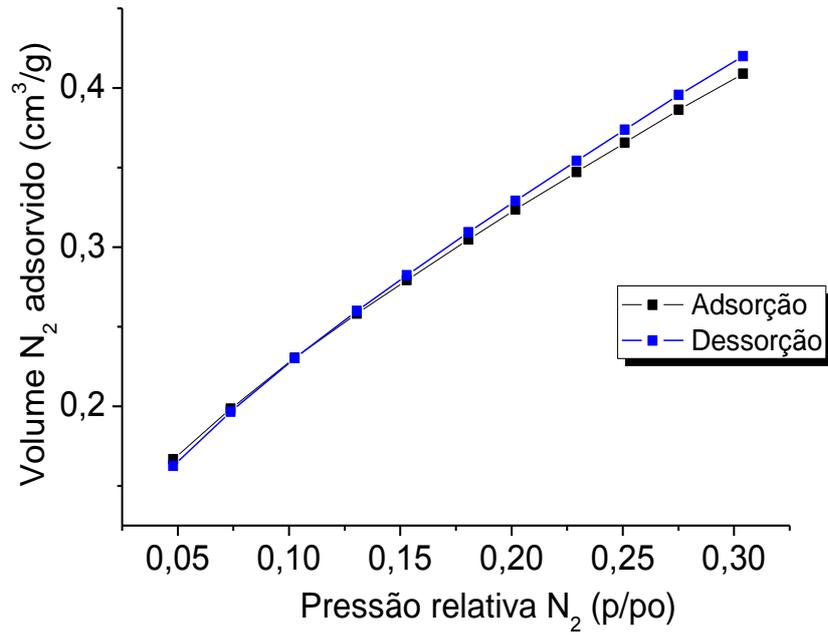


Figura 4.41: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃B₂O₃0,5SiO₂ calcinado a 400°C

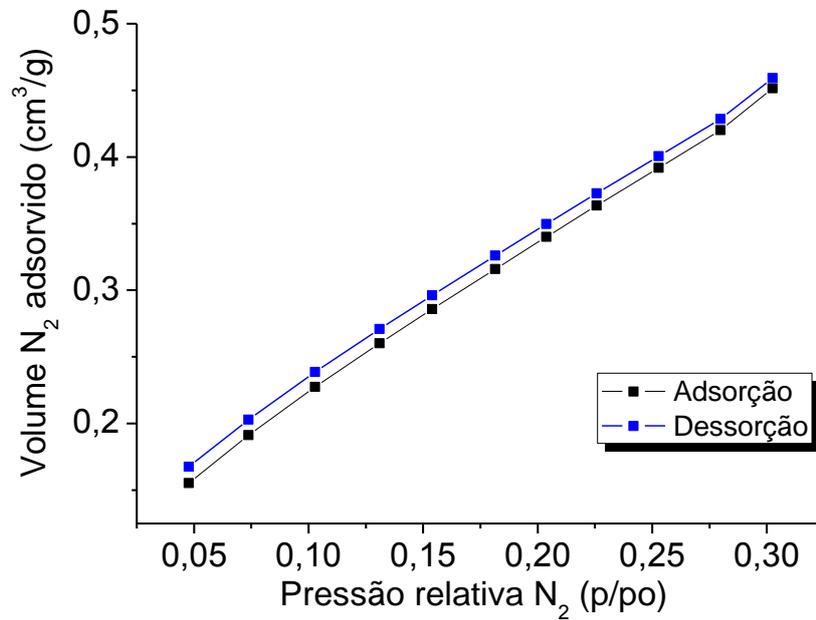


Figura 4.42: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃B₂O₃0,5SiO₂ calcinado a 500°C

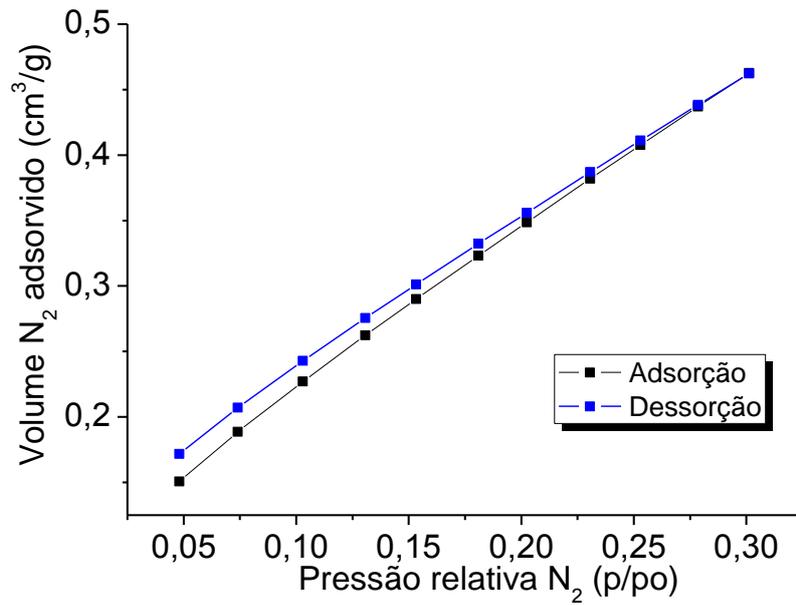


Figura 4.43: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃B₂O₃0,5SiO₂ calcinado a 600°C

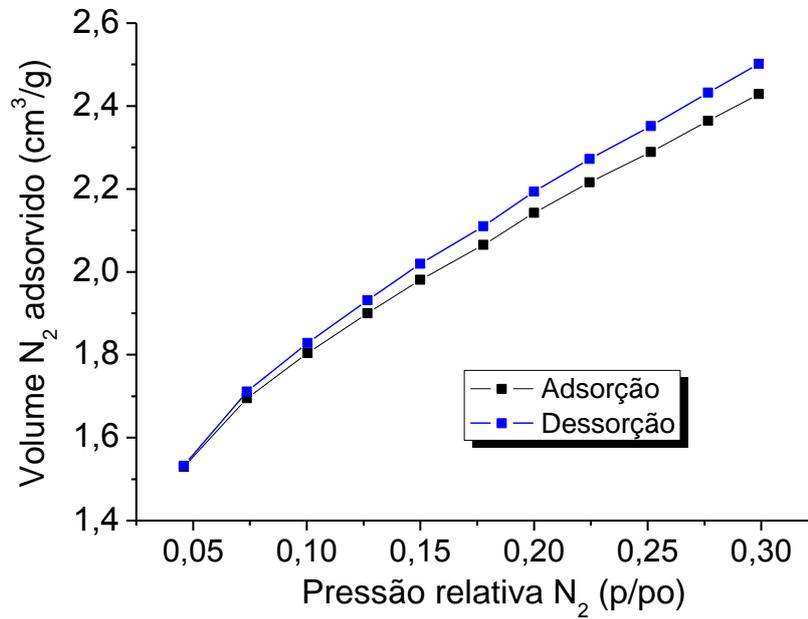


Figura 4.44: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃0,5B₂O₃SiO₂ calcinado a 400°C

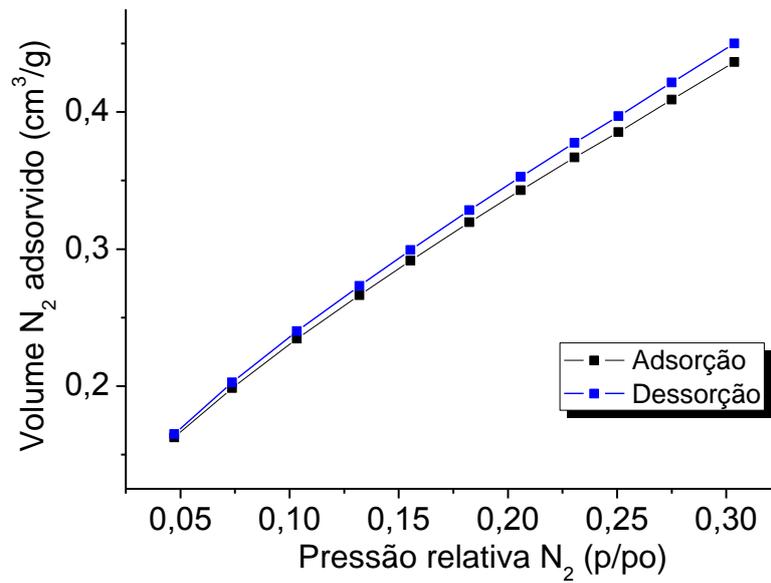


Figura 4.45: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃,0,5B₂O₃SiO₂ calcinado a 500°C

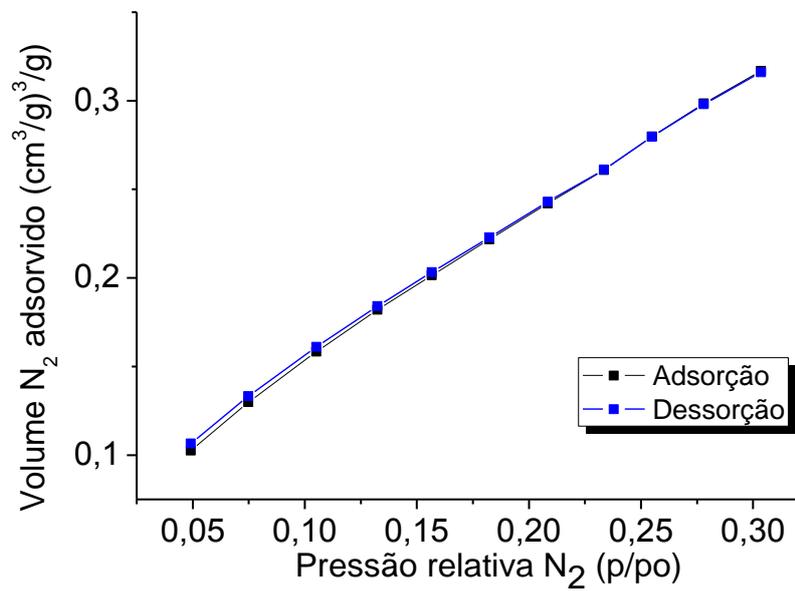


Figura 4.46: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃,0,5B₂O₃SiO₂ calcinado a 600°C

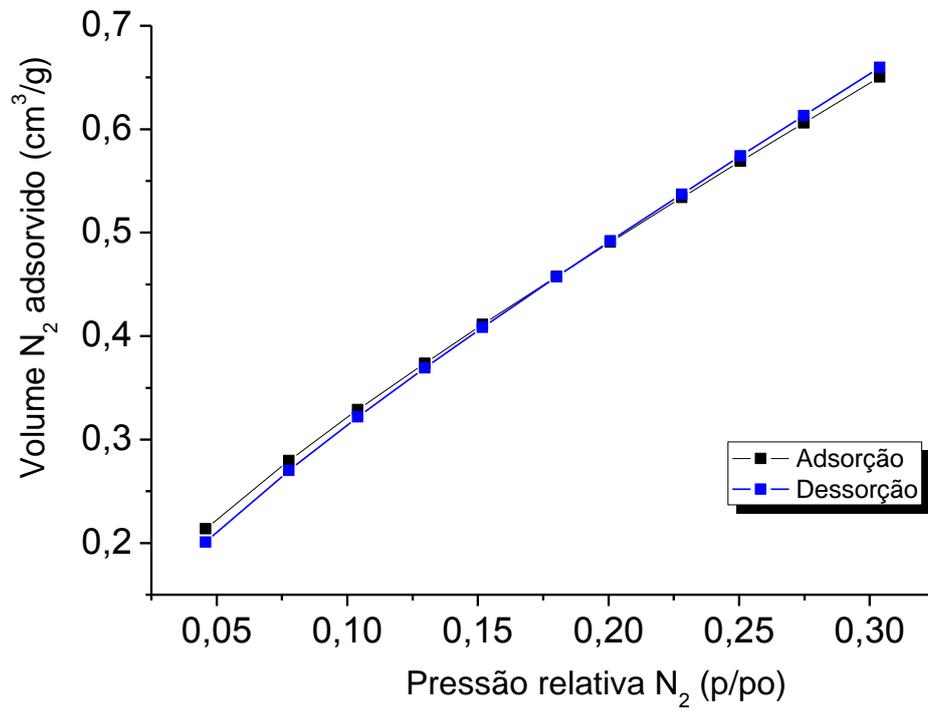


Figura 4.47: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃,0,5B₂O₃SiO₂ calcinado a 500°C e silanizado

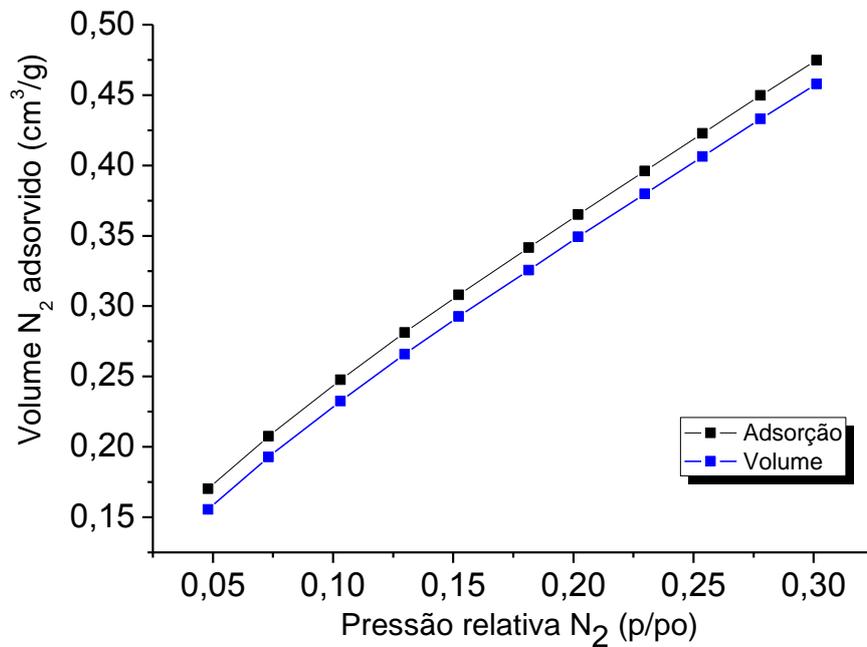


Figura 4.48: Isoterma de adsorção de N₂ para o sistema Al₂O₃,0,5B₂O₃SiO₂ calcinado a 600°C e silanizado

4.1.6 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Estudou-se as amostras por FTIR, a fim de confirmar as ligações metal-oxigênio, como também verificar possíveis ligações metal-metal. Além dos espectros de todas as amostras sintetizadas, também foram feitos os estudos dos espectros dos materiais precursores, com a finalidade de poder comparar as principais bandas encontradas nos espectros das amostras com os espectros dos precursores.

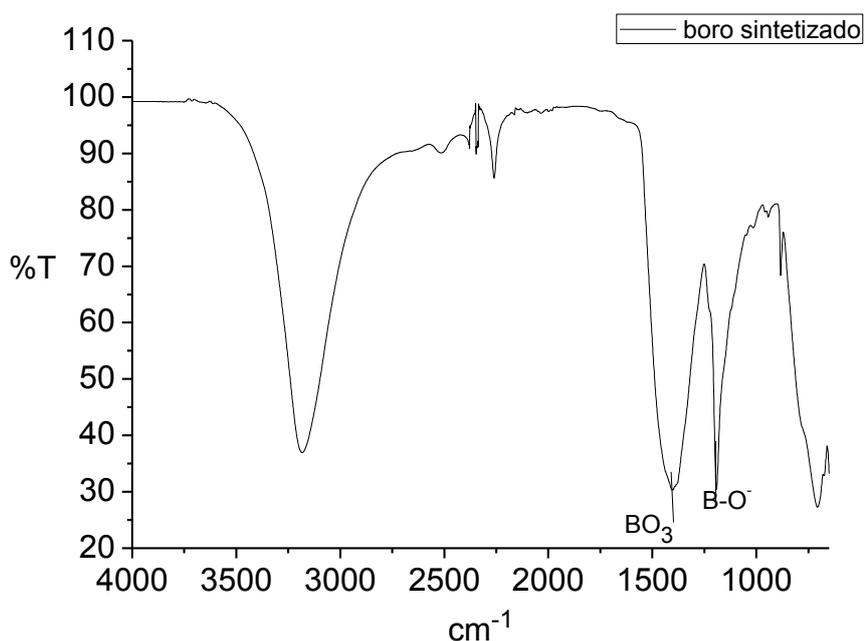


Figura 4.49: Espectro de FTIR-ATR para amostra de óxido de boro

O espectro da Figura 4.49, para o óxido de boro, apresenta banda em 1390 cm⁻¹ devido a estiramento assimétrico da ligação trigonal planar BO₃. Banda em 1198 cm⁻¹ devido ao estiramento B-O⁻ de unidade BO₄ e em 714 cm⁻¹ devido a ligação de metaborato (SANTOS, 2007).

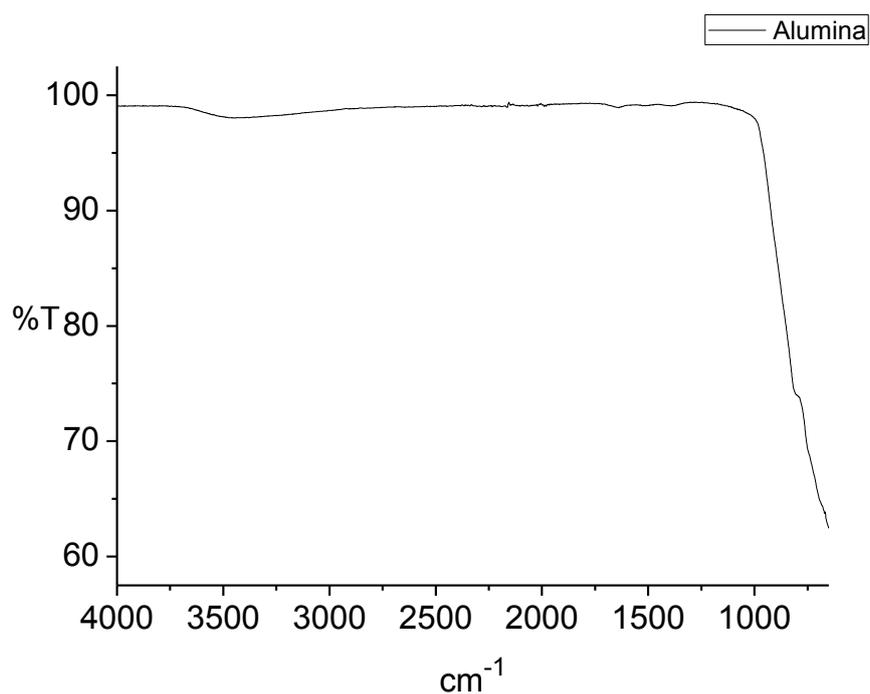


Figura 4.50: Espectro de FTIR-ATR para amostra de alumina (Al₂O₃)

Interpretando-se o espectro de FTIR-ATR, para amostra de alumina (Figura 4.50), nota-se que na faixa em estudo não observa-se bandas para o espectro da mesma.

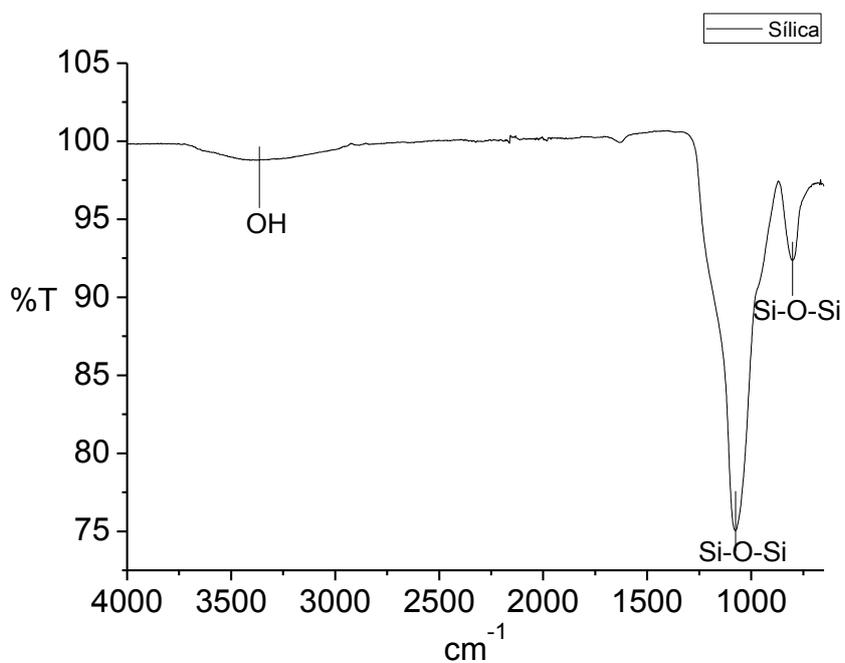


Figura 4.51: Espectro de FTIR-AT, para amostra de sílica SiO₂

No espectro obtido para sílica pura (Figura 4.51), observa-se uma banda discreta em 3359 cm^{-1} , referente a vibração de ligação OH de molécula de água, presente no material. Há uma banda forte em 1084 cm^{-1} , de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e outra banda pequena em 804 cm^{-1} devido a ligação Si-O-Si (HANDHE e MOZGAWA, 1993).

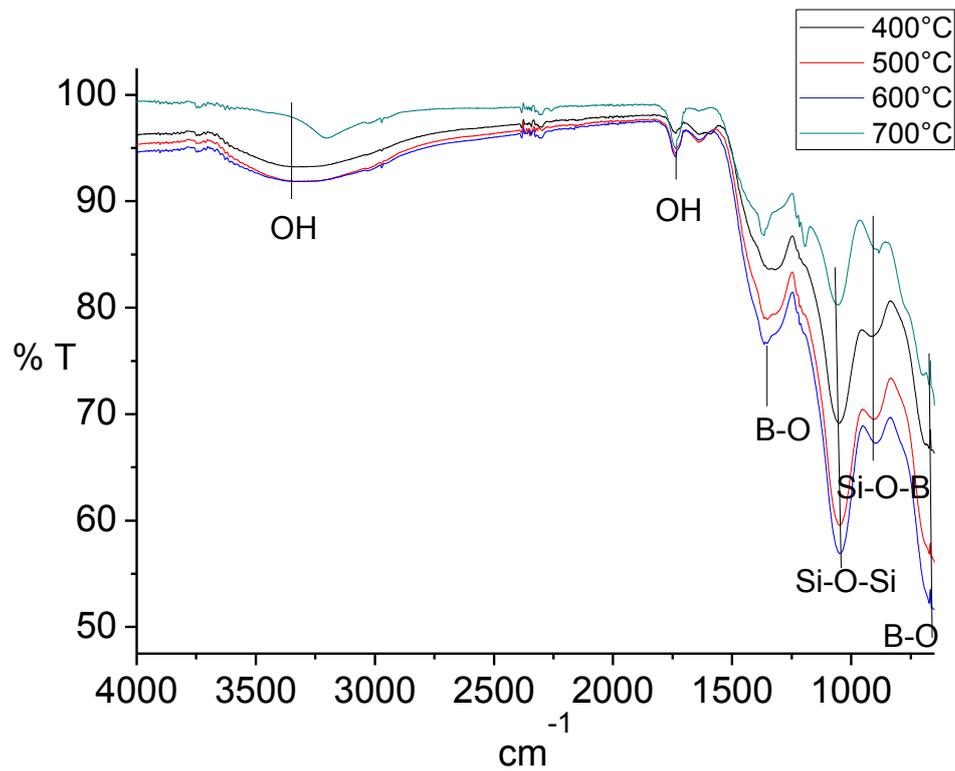


Figura 4.52: Espectros de FTIR-AT para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, nas quatro temperaturas de calcinação, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

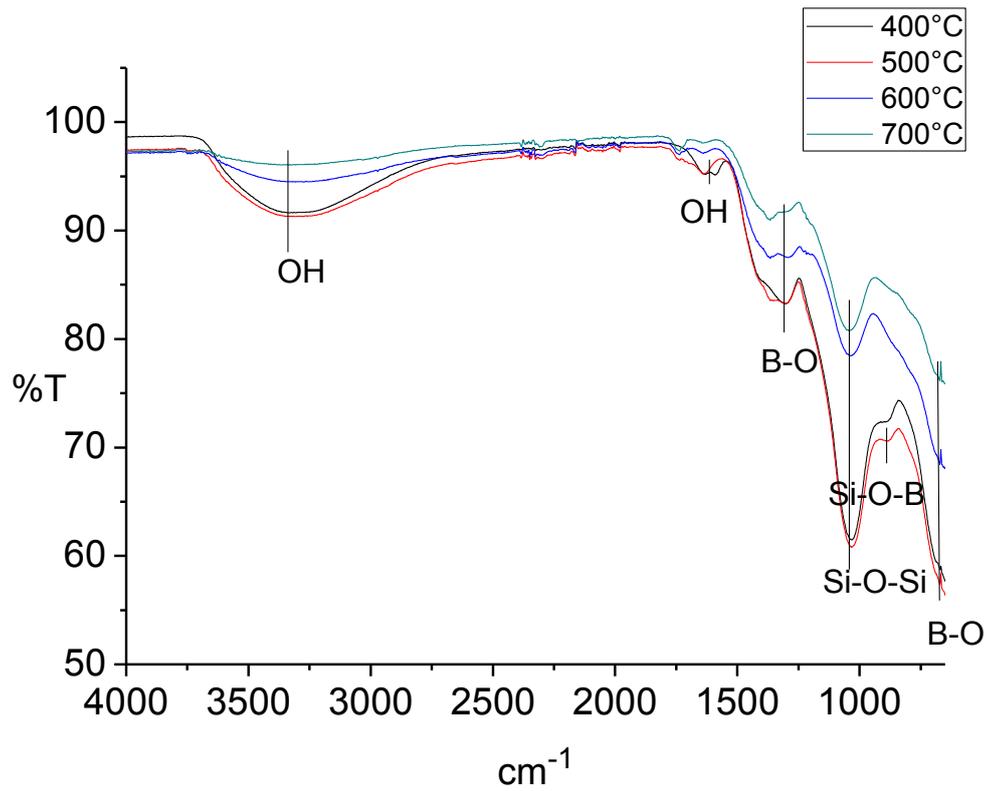


Figura 4.53: Espectros de FTIR-AT para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3,0.5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, nas quatro temperaturas de calcinação, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

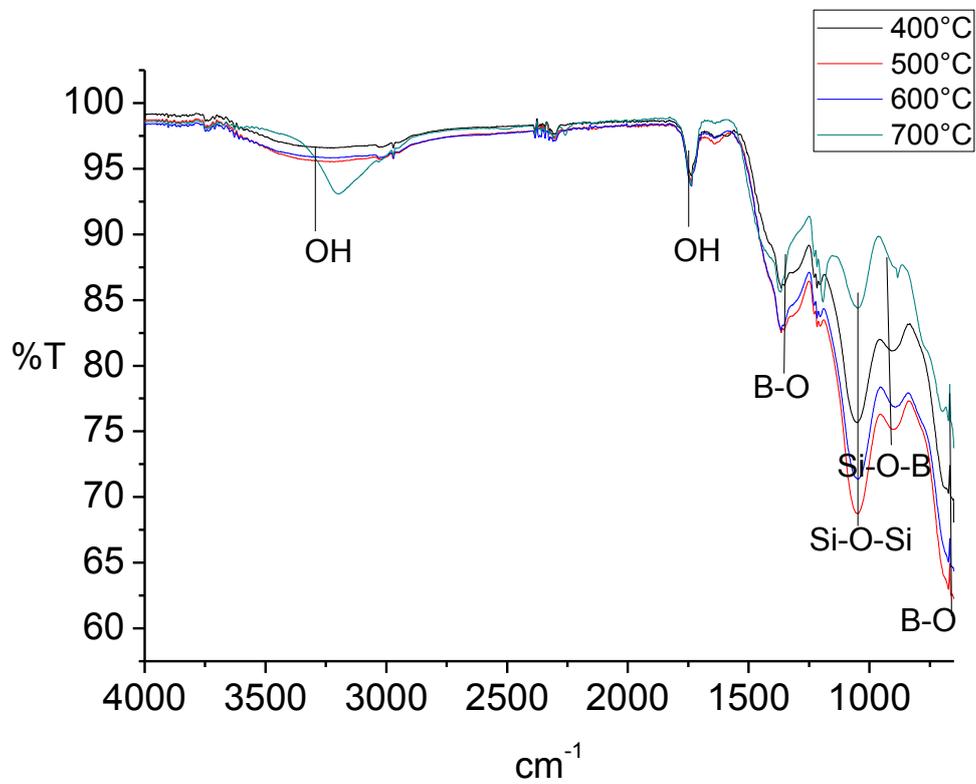


Figura 4.54: Espectros de FTIR-AT para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3,0.5\text{SiO}_2$, nas quatro temperaturas de calcinação, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

Na Tabela 4.7 estão organizadas as bandas de FTIR observadas nos espectros dos vidros sintetizados. A atribuição destas bandas com estiramentos e/ou deformações angulares de ligações específicas foi realizada com base nos espectros obtidos por outros autores, tais como os estudos realizados por Touati (2009) com vidro de lítio borosilicato, estudos realizados por Bertolini e colaboradores (2009), com vidros $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$, estudos realizados por Karabela e Sideridou (2011), que estudaram nanopartículas de sílica (BERTOLINI, 2009; KARABELA e SIDERIDOU, 2011; TOUATI, 2009).

Observa-se espectros de FTIR bem semelhantes entre as amostras de vidro sintetizadas, os quais podem ser encontrados nas figuras 4.52, 4.53, 4.54.

Obteve-se bandas sutis no intervalo de $3200-3340 \text{ cm}^{-1}$, referentes aos modos vibracionais de OH da água e de SiOH de alongamento de superfície silanol (BERTOLINI, 2009; TOUATI, 2009). No intervalo de 1600 a 1700 cm^{-1} apresentaram uma banda pequena, que pode ser devida a grupos hidroxil (-OH) de vibração de flexão de sílica (KARABELA e SIDERIDOU, 2011). No intervalo de $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$ há uma banda suave que é atribuído a vibração da ligação B-O, de vibração de alongamento assimétrico em BO_3 (SOOKSAEN, 2012; TOUATI, 2009). Esta banda é mais discreta no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ devido a menor concentração de Boro na estrutura.

Observa-se uma banda mais intensa de vibração da ligação Si-O-Si, de $950-1100 \text{ cm}^{-1}$. Nota-se uma banda discreta de ligação Si-O-B em 900 cm^{-1} , sendo que esta banda é menos intensa para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ devido a menor disponibilidade de boro para a ligação. Em 650 cm^{-1} , extremo do espectro, observa-se, que uma banda iniciou-se nessa região e esta pode ser devida a vibração B-O em Boroxil (B-OH) (BERTOLINI, 2009; TOUATI, 2009). Os espectros obtidos, compreendem o intervalo de $4000-650 \text{ cm}^{-1}$, que é energia máxima atingida pelo instrumento, por isso não podem ser observadas bandas menores que 650 cm^{-1} , como as bandas que se referem as ligações do Al em 600 cm^{-1} de tetraedros de AlO_4 e deformação da ligação Al-O-Si que poderiam existir (BERTOLINI, 2005). Como pode ser observado pelo espectro obtido pela amostra de Al_2O_3 esta não apresenta bandas nos intervalos de 4000 a 650 cm^{-1} .

Observa-se que a banda referente ao estiramento da ligação OH da água, na região de 2900 a 3600 cm^{-1} , está presente em todas amostras. No entanto para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3,5\text{SiO}_2$, ambos calcinados a 700°C , esta banda é mais estreita e intensa, bem como ocorre numa região de maior energia se comparada com as dos outros materiais. Esta observação está de acordo com os termogramas de ATD, pois nestes termogramas os picos

endotérmicos referentes a perda de água são mais definidos e ocorrem em duas temperaturas bem definidas. Desta forma, pode-se dizer que o estiramento da ligação O-H é devido a presença de moléculas de água de hidratação da estrutura cristalina, e não simplesmente água adsorvida na superfície da partícula.

Todas as bandas dos óxidos precursores foram encontradas, e devido a formação de novas ligações referente a formação de redes vítreas, tais como as ligações Si-O-B foram caracterizadas no espectro, o que nos leva a acreditar na formação de redes vítreas dos formadores de vidro $-\text{SiO}_x-$ e $-\text{BO}_x-$ intercalada.

Tabela 4.7: Bandas observadas nos espectros obtidos para as amostras de proporções $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{0,5SiO}_2$, calcinadas a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C

Intervalo (cm^{-1})	Bandas observadas
3200-3340	Banda sutil de modos vibracionais de OH água e alongamento de superfície silanol Si-OH
1600-1700	Banda sutil que pode ser devida a grupos hidroxil (-OH) de vibração de flexão de sílica misturada
1500-1300	Ligação sutil de B-O de vibração de alongamento assimétrico em BO_3
1100	Banda de vibração de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si
900	Banda de ligação Si-O-B
650	Banda de vibração B-O em Boroxil (B-OH)
600	Não se observa ligações referentes a tetraedros de Al-O ₄
460-400	Não observa-se deformação da ligação Al-O-Si

4.1.7 Análise de FTIR do vidro sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ silanizado

Estudou-se as cargas silanizadas FTIR a fim de observar as ligações formadas no material. A seguir são apresentados os espectros das cargas calcinadas a 500°C e 600°C silanizadas (Figura 4.56). A Tabela 4.8, apresenta as bandas encontradas nos espectros dos vidros silanizados, e também da sílica silanizada OX50 da Scott AG (Landshut, Alemanha) (Figura 4.55), já que este material foi empregado na preparação da resina.

Tabela 4.8: Dados correspondentes as bandas encontradas nos espectros e o intervalo em que elas ocorrem para as amostras dos materiais do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{O},5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinados a 500°C e 600°C e silanizados e também para amostra de sílica silanizada

Amostras	Intervalos	Bandas
500°C e 600°C silanizadas	3400	Banda referente a grupos silanóis -SiOH na superfície
	1721	Banda referente a C=O dos grupos ésteres do metacrilato presente no silano
	1437-1239	Modo de estiramento assimétrico dos triângulos BO_3
	1069	Banda referente a ligação de Si-O
SiO_2 silanizada	1049	Banda forte de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si
	798	Banda média devido a ligação Si-O-Si

Analisando-se os espectros de FTIR, para sílica pura e sílica silanizada, observa-se a presença, na região de 1049 cm^{-1} de banda intensa devido ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e uma banda média na região de 798 cm^{-1} devido a ligação Si-O-Si (MANSANEIRA, 2010; HANDKE e MOZGAWA, 1993). Nos espectros de sílica silanizada as bandas observadas são as mesmas encontradas para sílica, no entanto mais intensas. Este comportamento está relacionado a característica do pó, já que a sílica silanizada comercial apresenta tamanho de partícula inferior ao pó de sílica, apresentando desta forma maior concentração de pó de sílica silanizada sobre o cristal do dispositivo de reflectância atenuada do FTIR. Nota-se também a presença de uma banda em 1719 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O dos grupos metacrilato do agente de união (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano - MPTS).

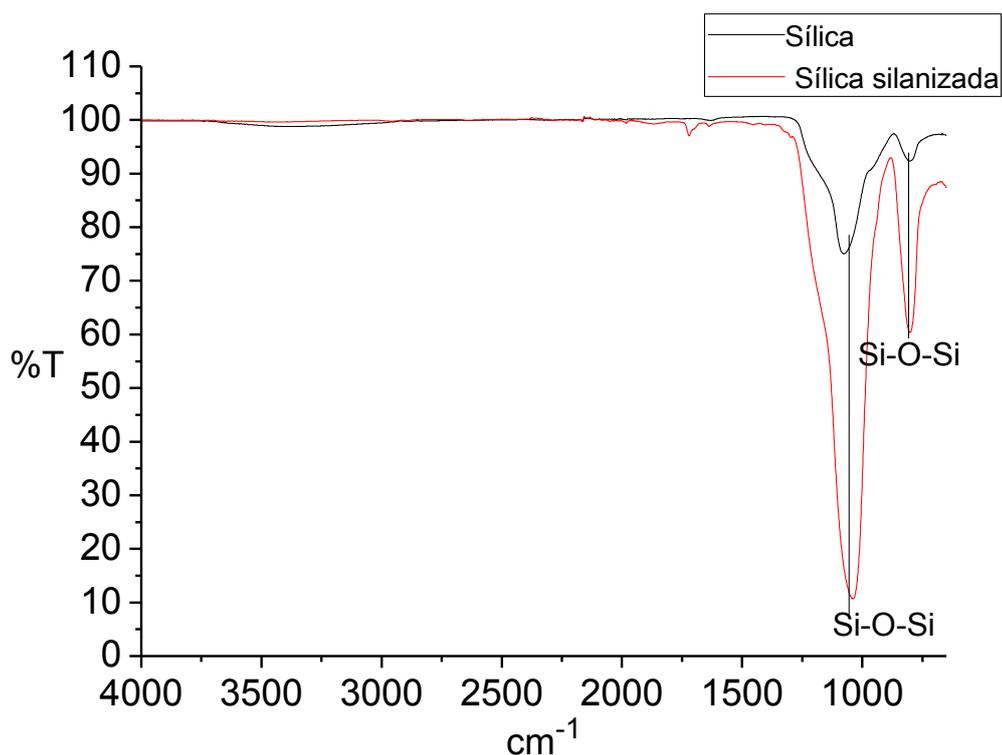


Figura 4.55: Espectros de FTIR-AT da sílica pura e sílica silanizada

Verifica-se nos espectros de FTIR (Figura 4.46) e na Tabela 4.8, que as amostras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{0,5B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ silanizados apresentam banda de vibração da ligação OH em 3400, referente a presença de água adsorvida na amostra. A amostra calcinada a 500°C apresenta uma banda em 1791 cm^{-1} atribuída a vibração da ligação C=O do grupo metacrilato presente no silano. Em 1347 cm^{-1} ambas amostras apresentam banda devido aos modos vibracionais de estiramento assimétrico da ligação BO_3 (SANTOS,2007). A banda observada em 1069 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si (MIRSASAANI, 2011).

Observa-se nas bandas referentes as ligações B-O- e Si-O-Si das amostras silanizadas um ombro ao redor do pico. Este resultado pode indicar que existe carboxila ligada as redes de B_2O_3 e SiO_2 deslocando as bandas nestas posições.

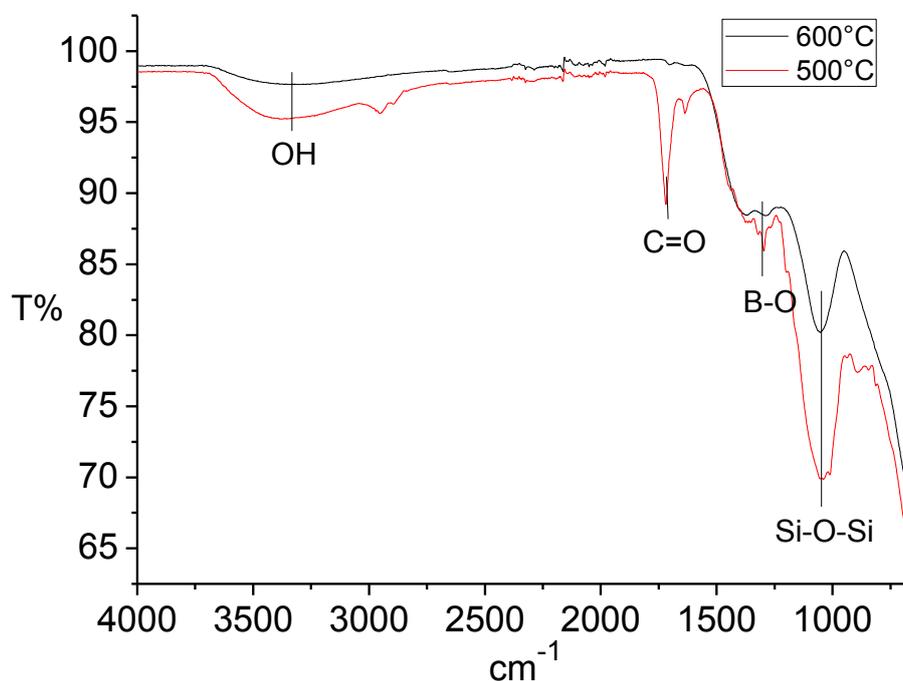


Figura 4.56: Espectros de FTIR para as amostras do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinadas a 500°C e 600°C silanizadas

4.1.8 Análises térmicas das amostras silanizadas

Nas Figuras 4.57 e 4.58 são apresentados os termogramas de ATG e ATD das amostras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinadas a 500 e 600°C e silanizadas. Analisando estas curvas, a amostra calcinada a 500°C perde 2,5% em massa no intervalo de temperatura entre 25 a 150°C devido a saída de solvente empregado no processo de silanização, bem como água adsorvida durante o armazenamento do material. No intervalo de temperatura entre 150 a 638°C , a amostra perde 27,2% de massa devido a queima do material orgânico do agente de união. Na amostra calcinada a 600°C ocorre perda de solventes e umidade referente a 4,9% da massa da amostra até a temperatura de 150°C . A matéria orgânica presente na amostra, devido ao agente de união é oxidada no intervalo de temperatura de 150 a 628°C , conduzindo a perda de 29,2% de massa. O processo de oxidação conforme pode ser observado na curva de ATD ocorre em duas etapas distintas com taxa máxima em 166°C e 314°C devido provavelmente a queima de solvente, seguido da queima do agente de união MPTS.

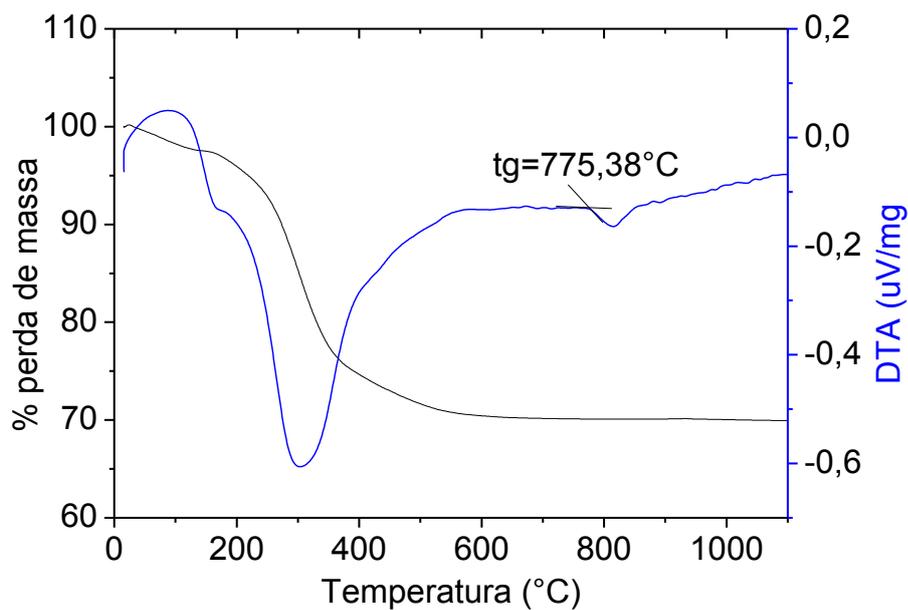


Figura 4.57: Termogramas relacionados a análise de Termogravimetria, realizada em O₂ e Análise Térmica Diferencial (ATD) realizada em atmosfera de N₂ para concentração Al₂O₃0,5B₂O₃SiO₂ da amostra calcinada a 500°C e silanizado

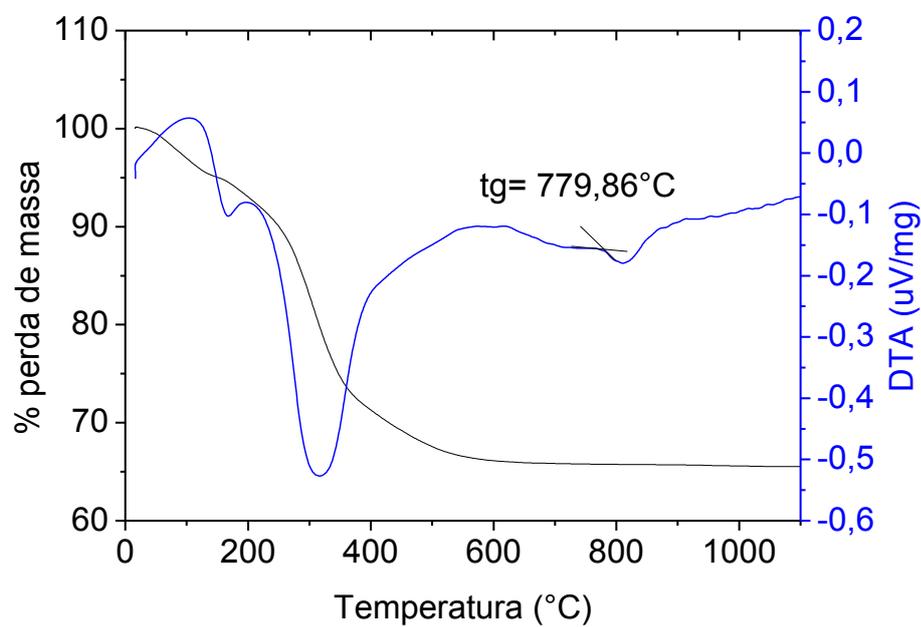


Figura 4.58: Termogramas relacionados a análise de Termogravimetria, realizada em O₂ sob e Análise Térmica Diferencial (ATD) realizada em atmosfera de N₂ para concentração Al₂O₃0,5B₂O₃SiO₂ da amostra calcinada a: 600°C e silanizada

4.1.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ foram analisadas por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al afim de investigar a estrutura dos vidros sintetizados.

Analisando-se os espectros obtidos nas Figuras 4.59 à 4.61 para RMN de ^{29}Si , verifica-se que todos apresentaram perfis semelhantes e nota-se que esses espectros são parecidos com os achados por Bertolini (2005), em estudos com vidro $4,5\text{SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO}$. Apresentam picos de deslocamento químico em -100 ppm que podem ser atribuídos aos átomos de silício com arranjo Q^3 . Este arranjo está relacionado com as ligações Si-O, com átomos de oxigênio não ligados. Sendo que estas estruturas podem ser referentes ao tetraedro SiO_4 (BERTOLINI, 2005).

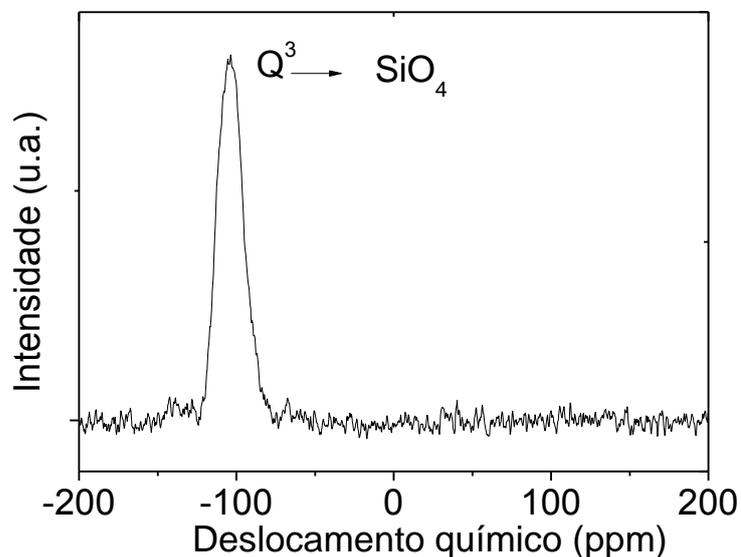


Figura 4.59: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{0,5SiO}_2$ calcinado a 400°C

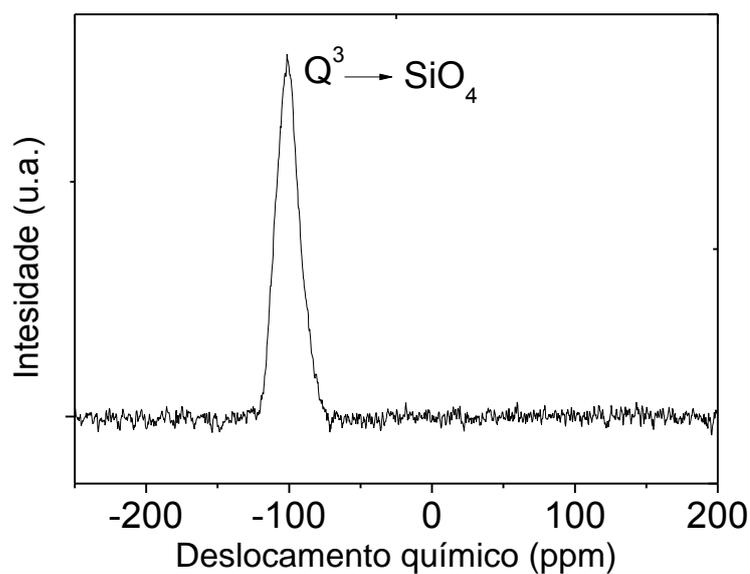


Figura 4.60: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado a 400°C

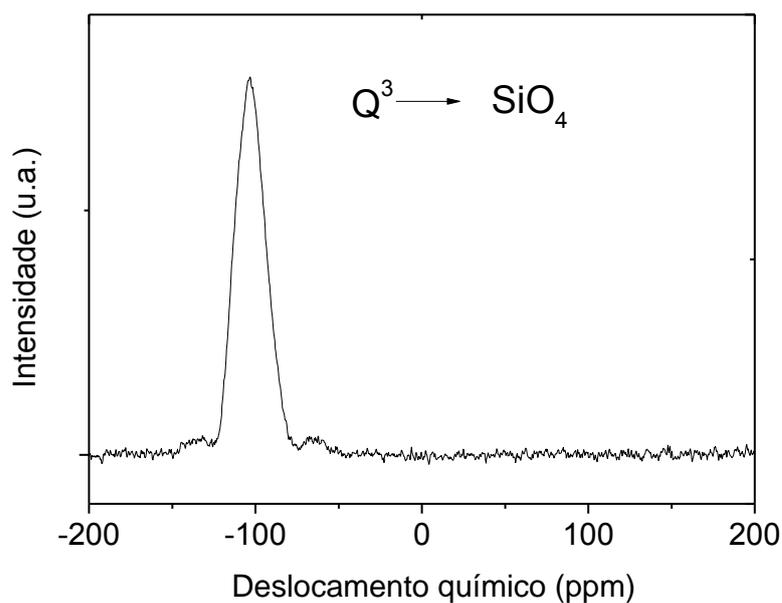


Figura 4.61: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado a 600°C

Analisando-se os espectros da Figura 4.62 à 4.64, nota-se que há semelhança entre os espectros, sendo que estes apresentam três picos de deslocamento químico nas mesmas regiões e com intensidades parecidas. Os três picos localizam-se aproximadamente nas regiões de $-0,600$ ppm, $25,000$ ppm e $50,000$ ppm, respectivamente. O pico em $-0,600$ ppm pode estar relacionado a átomos de alumínio hexacoordenados, $\text{Al}(6)$, sendo que este pico é o que apresenta a maior intensidade nos espectros, sugerindo que este arranjo está presente em

maior número nos vidros sintetizados. O pico em 25,000 ppm refere-se a alumínio pentacoordenado, Al(5). E o último pico em 50,000 ppm refere-se a sítios de alumínio tetracoordenado, Al(4) (OLIVEIRA, 2009).

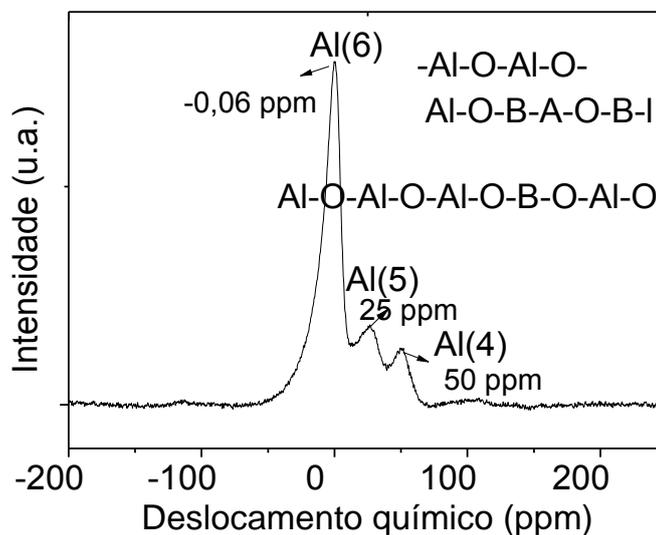


Figura 4.62: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado a 400°C

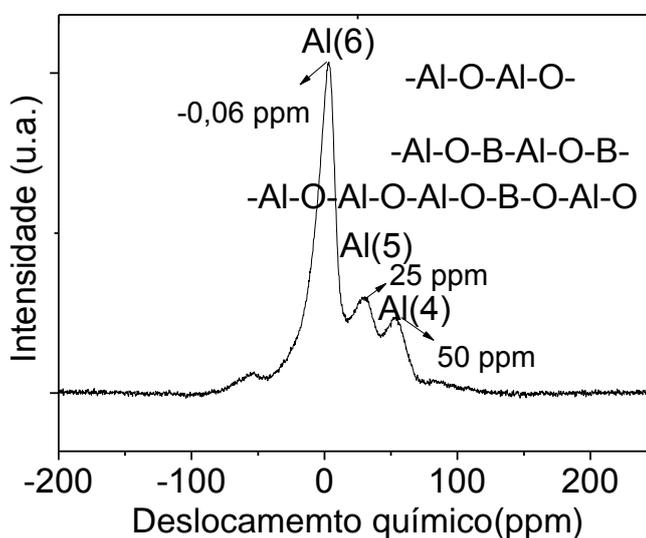


Figura 4.63: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_30,5\text{SiO}_2$ calcinado a 400°C

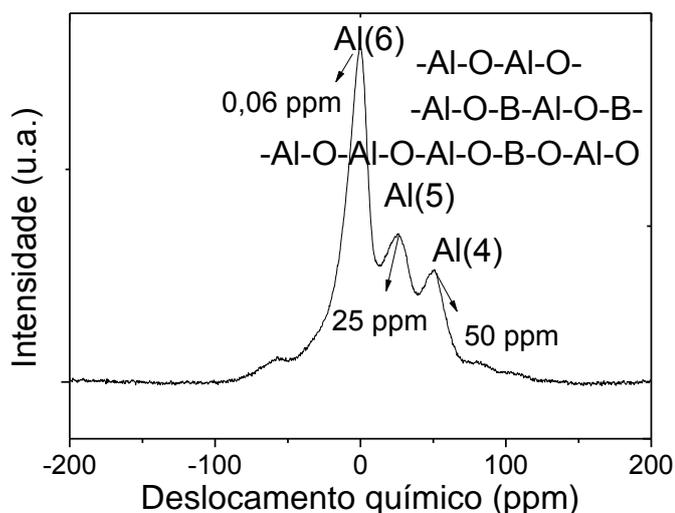


Figura 4.64: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado a 600°C

4.2 Etapa 2

4.2.1 Caracterização dos compósitos

Utilizando-se as cargas silanizadas, preparou-se compósitos dentários experimentais. Considerando que o teor de carga exerce forte influência nas propriedades mecânicas dos compósitos dentários, foi informado na Tabela 4.9 o teor de carga empregado na confecção dos compósitos dentários, bem como aqueles informados nas embalagens dos materiais comerciais.

Tabela 4.9: Valores de monômeros, iniciadores, carga utilizados para preparação das resinas laboratoriais e comerciais.

Amostra	Carga utilizada empregada	Carga % (v/v)	Tamanho de partículas
Exp500	Vidro $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado 500°C e silanizado com MPTS -99% (massa); Sílica silanizada Aerosil OX5(Scott) -1% (massa)	40	Vidro $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$: 5 nm à 5 μm
Exp600	Vidro $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ calcinado 600°C e silanizado com MPTS -99% (massa); Sílica silanizada Aerosil OX5(Scott) -1% (massa)	40	Vidro $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$: 3 nm à 8 μm
LLis	Vidro de bário alumínio silicato micronizado e sílica nanométrica	56 a 59*	Partículas com tamanho variando de 40 nm à 3 μm
Charisma	Vidro de barioalumíniofluoretado e sílica altamente dispersa	58*	Barioalumíniofluoretado: 0,02- 2 μm Sílica: 0,02-0,07 μm

* Dados fornecidos pelo fabricante nas bulas das resinas comerciais

Na Tabela 4.10 podemos verificar que a composição do compósito dentário sintetizado apresenta composição distinta daquela informada na bula dos produtos comerciais, os quais foram empregados como grupos de controle. O grupo de controle levou em consideração a disponibilidade no mercado, a composição das cargas utilizadas, e no caso do compósito dentário Charisma (Heraus, Alemanha), pelo fato deste apresentar excelente trabalhabilidade, bem como excelente performance mecânica.

Os compósitos experimentais acondicionados na bisnaga apresentaram brilho parecido com o compósito Charisma. Apresentaram também ótima fluidez e facilidade de trabalhar quando espatulado, ou seja, capacidade de ser moldado sem se tornar quebradiço. Em relação a trabalhabilidade os compósitos exp500 e exp600 foram melhores que o compósito LLis, porém inferiores ao Charisma, já que quando manipulados por mais de 3 minutos ficavam quebradiços, enquanto que o Charisma mantinha a fluidez. Os compósitos experimentais, assim como o Charisma aderem a pele e não a instrumentação de aço inox empregada na manipulação.

Tabela 4.10: Dados de composição e aspecto verificado para resinas laboratoriais e comerciais

Resinas	Composição	Aspecto
exp500	TEGDMA BISGMA UDMA BISEMA Canforoquinona DMAEMA Carga	Viscosa e fácil de manipular; Brilhante
exp600	TEGDMA BISGMA UDMA BISEMA Canforoquinona DMAEMA Canforoquinona Carga	Viscosa e fácil de manipular; Brilhante
LLis	TEGDMA BISGMA Canforoquinona Carga: vidro de Bário alumino silicato micronizado e sílica nanométrica	Viscosa e não muito fácil de manipular; Pouco opaca
CHARISMA	TEGDMA BISGMA Canforoquinona Carga: Vidro de barialumíniofluoretado e sílica dispersa	Pouco viscosa e mais fácil de manipular; Muito Brilhante

4.2.2 Determinação da conversão de monômeros durante o processo de cura dos compósitos dentários por FTIR

Com a finalidade de verificar os grupos funcionais das resinas produzidas e comparar com os grupos funcionais das resinas comerciais, foi realizada análise de Infravermelho por Transformada de Fourier de ambas as resinas. Para tal obteve-se espectros de FTIR para os compósitos dentários da bisnaga e após a fotopolimerização no sentido de verificar a extensão da reação de polimerização. Os espectros de FTIR de compostos contendo grupos metacrilatos, apresentam diferenças marcantes após a polimerização de monômeros, já que, o mecanismo se dá pelo ataque nucleofílico da carbonila, com quebra da dupla ligação no grupo metacrilato, desta forma, a conversão do monômero em polímero é detectada pela diminuição das bandas de C=O e C=C das resinas após ocorrer reações fotoativadas (LUIZ, 2010; REZENDE, 2012).

Na Tabela 4.11 estão organizadas as principais bandas observadas nos espectros de FTIR ilustrados nas Figuras 4.65 à 4.68. Observa-se pelos espectros, que ambos compósitos dentários sintetizados experimentalmente, e os comerciais apresentam perfis de espectros semelhantes, considerando as bandas referentes aos compostos presentes nos monômeros do compósito. Nos compósitos experimentais é possível identificar bandas adicionais em relação aos compósitos dentários comerciais. Estas bandas estão relacionadas a diferenças na composição e revelam características químicas distintas para estes materiais.

Para ambos compósitos, na região de 3300 a 3600cm^{-1} nota-se que as mesmas praticamente desaparecem após a fotopolimerização. Este fato está relacionado ao consumo de OH^- devido a formação de radicais hidroperoxila, e radical hidroxila, durante a propagação da reação de polimerização via radicalar (LUIZ, 2010; MANSANEIRA, 2010; REZENDE, 2012).

As bandas na região de $2,960$ - 2867 cm^{-1} , referentes a vibração da ligação de C-H de grupo metil CH_3 de ligação CH de aromático em 2874 cm^{-1} , está relacionado a presença das moléculas orgânicas de monômero BISGMA. Após o processo de fotopolimerização as bandas são suprimidas indicando que o processo de polimerização dos monômeros BISGMA envolve provavelmente a ruptura do anel aromático do BISGMA. O fato das bandas a 2960 cm^{-1} serem mais intensas nos compósitos experimentais, se deve a presença da molécula de UDMA, a qual apresenta 6 metilas ao invés de 2 por molécula de BISGMA ((LUIZ, 2010; REZENDE, 2012).

Nota-se banda intensa de vibração da ligação C=O 1750 cm^{-1} para os espectros das resinas não polimerizadas, e banda com menor intensidade nesta região após o processo de polimerização. Esta observação indica um dos principais mecanismos de polimerização dos monômeros presentes na resina, pois a carbonila da função ester está fortemente eletropositiva, podendo receber grupos com densidade negativa. A polimerização via ataque nucleofílico na carbonila do grupo ester é viável para os compostos BISGMA, BISEMA e UDMA, sendo que a presença destes monômeros no compósito experimental refletem a maior intensidade da banda em 1750 cm^{-1} comparada ao espectro dos materiais comerciais. Como ainda é observado bandas a 1750 cm^{-1} mesmo após polimerização, tem-se que o ataque nucleofílico à carbonila não é o único mecanismo de polimerização que atua durante a cura do compósito (LUIZ, 2010; REZENDE, 2012).

Observa-se bandas em 1633 cm^{-1} devido a vibração de ligação C=C de cadeia alifática, e na região de 823 e 816 cm^{-1} referente a deformação angular da ligação vinílica (-C=C-), a qual diminui após a polimerização dos monômeros sendo sua intensidade praticamente nula nos espectros do compósito fotopolimerizado. Desta forma pode-se afirmar que as duplas ligações são convertidas em ligações simples durante a polimerização dos compósitos.

À diminuição dessas bandas C=O e C=C, está associada ao desencadeamento da reação de polimerização, com quebras das ligações dos grupos metacrilatos dos monômeros presente na resina, com consequente endurecimento da mesma (LUIZ, 2010; REZENDE, 2012).

As bandas presentes na região de $1604, 1512$ e 1453 cm^{-1} , devido as vibrações C=C de grupos aromáticos presentes nas resinas, diminuem após as reações fotoativadas, indicando abertura do anel aromático do grupo Bisfenil, nos compostos BISGMA e BISEMA. Devido a presença do BISEMA, nos compósitos experimentais, este efeito é mais evidente, já que as bandas referentes ao estiramento C=C em aromáticos é mais intensa para compósitos experimentais, já que nos comerciais, há maior teor de compostos não aromáticos tal como o TEGDMA (LUIZ, 2010; REZENDE, 2012).

Em aproximadamente 1298 cm^{-1} os espectros apresentam uma banda que refere-se a vibração das ligações C-O de cadeias alifáticas de ésteres, em 1322 cm^{-1} e 1166 cm^{-1} vibração. Estas bandas diminuem após a fotopolimerização, confirmando que há quebra da ligação do éster devido ao ataque nucleofílico na carbonila, seguido de eliminação durante a etapa de polimerização (REZENDE, 2012).

Nos compósitos experimentais, há em 1248 cm^{-1} uma banda de estiramento da ligação Si-O em silanos. Esta banda praticamente não existe para os compósitos comerciais,

indicando baixa concentração de silanos na superfície das partículas dos vidros dos compósitos comerciais. Após polimerização dos compósitos experimentais, esta banda praticamente desaparece, indicando que existe adesão das cadeias poliméricas as partículas de vidro (REZENDE, 2012). A presença da banda em 1040 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Si-O-C, encontrada apenas nas amostras de compósito experimental, é uma evidência de que o agente de união (silano), está ancorado por ligações químicas nas partículas de vidro.

A principal diferença nos espectros de FTIR dos compósitos de origem comercial e experimental, está na região de 990 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Si-O-Si. Esta ligação detectada nos espectros de FTIR dos pós de vidros calcinados a 500 e 600°C e silanizados, Figura 4.45, na região de 1040 cm^{-1} , tem intensidade menor nos compósitos experimentais, em comparação com compósitos comerciais. Este fato demonstra que a principal carga empregada nos compósitos comerciais é sílica, já que a mesma quando analisada isoladamente apresentou absorção entre 990 a 1025 cm^{-1} (Figura 4.41) (LUIZ, 2010; MANSANEIRA, 2010).

Tabela 4.11: Bandas encontradas nos espectros de FTIR referentes a vibrações ou deformações angulares de ligações presentes nas resinas comerciais LLis e Charisma e experimentais: Exp500 e Exp600.

Grupos	Região de ocorrência (cm^{-1}): Exp500 e Exp600	Região de ocorrência (cm^{-1}): Charisma e LLis
Banda de vibração da ligações de hidroxila O-H	3398	3492
Bandas de vibração de ligação de C-H de metil (CH_3)	2,960-2867	2,969-2865
Banda intensa de vibração C=O de éster	1718	1720
Banda de vibração C=C de cadeia alifática	1638	1628-1605
Banda de vibração de ligação C=C de aromático	1604,1512, 1453	Ausente
Banda de vibração das ligações C-O de cadeias alifáticas de ésteres	1298	Ausente
Banda de vibração da cadeia alifática de ésteres C-O	1322	1324-1299
Banda referente a vibração da ligação Si-O de silanos	1248	Ausente
Banda de ligação C-O de ésteres; Banda de vibração de ligação assimétrica de Si-O-Si e Si-O-C; Banda de deformação axial de C-O-C de ésteres	1166, 1110, 1040, 1007	1150, 960, 880
Banda referente ao esqueleto C-C e também a grupos CH_2	940	ausente
Banda de ligação vinil ($\text{C}=\text{CH}_2$)	823-816	818-812

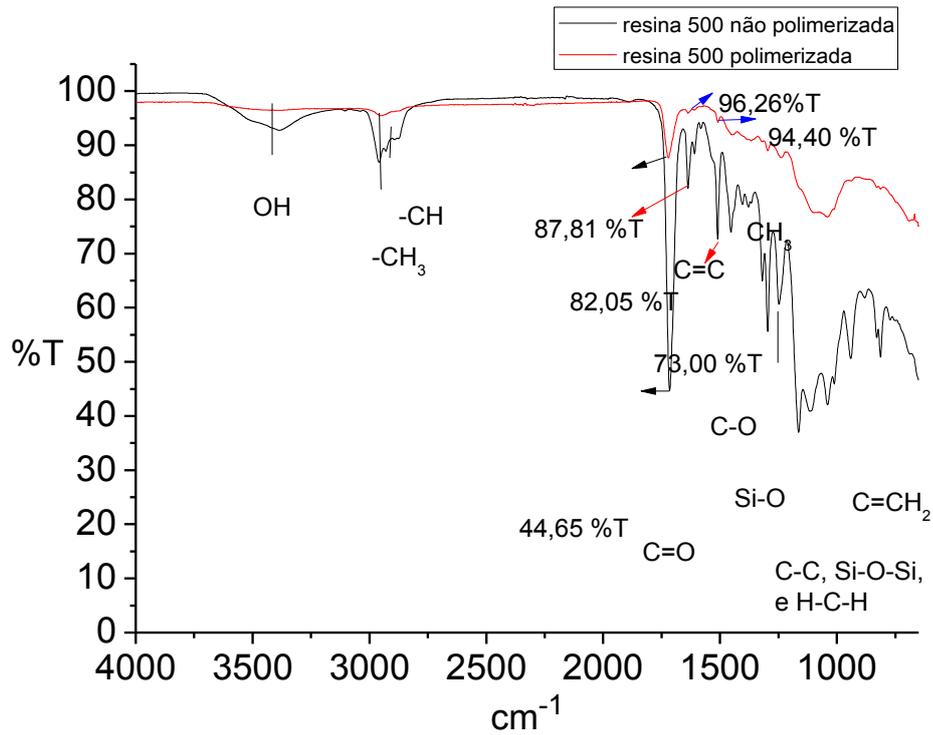


Figura 4.65: Espectros de FTIR para o compósitos dentários exp500 antes e após a cura por fotopolimerização, empregando fotopolimerizador de LED, tempo de cura: 40s

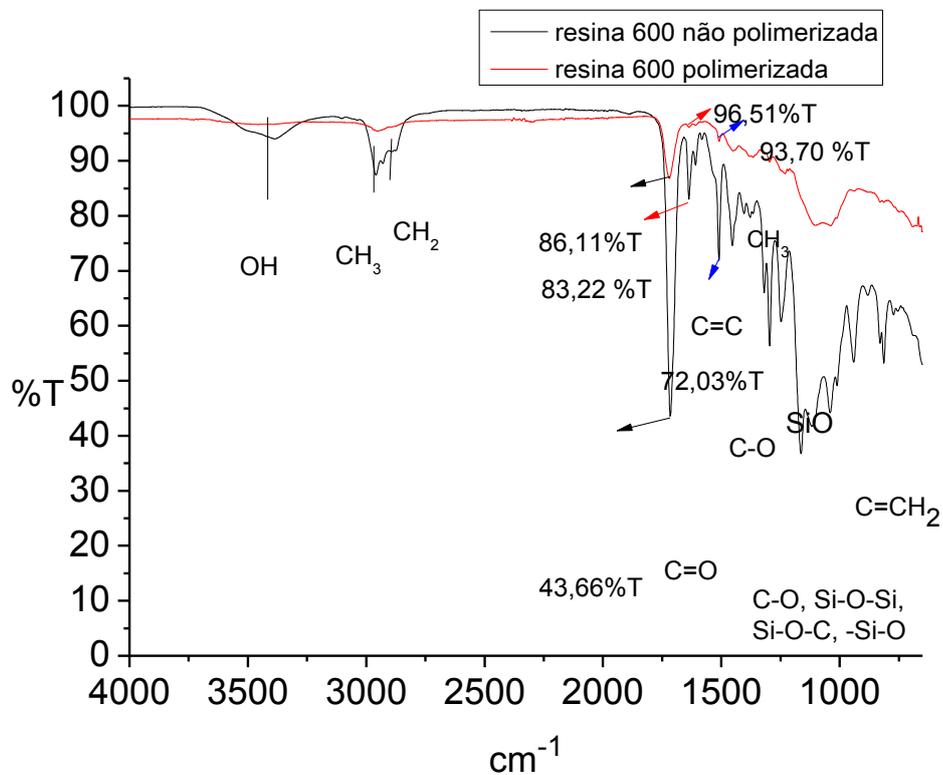


Figura 4.66: Espectros de FTIR para o compósitos dentários exp600 antes e após a cura por fotopolimerização, empregando fotopolimerizador de LED, tempo de cura: 40s

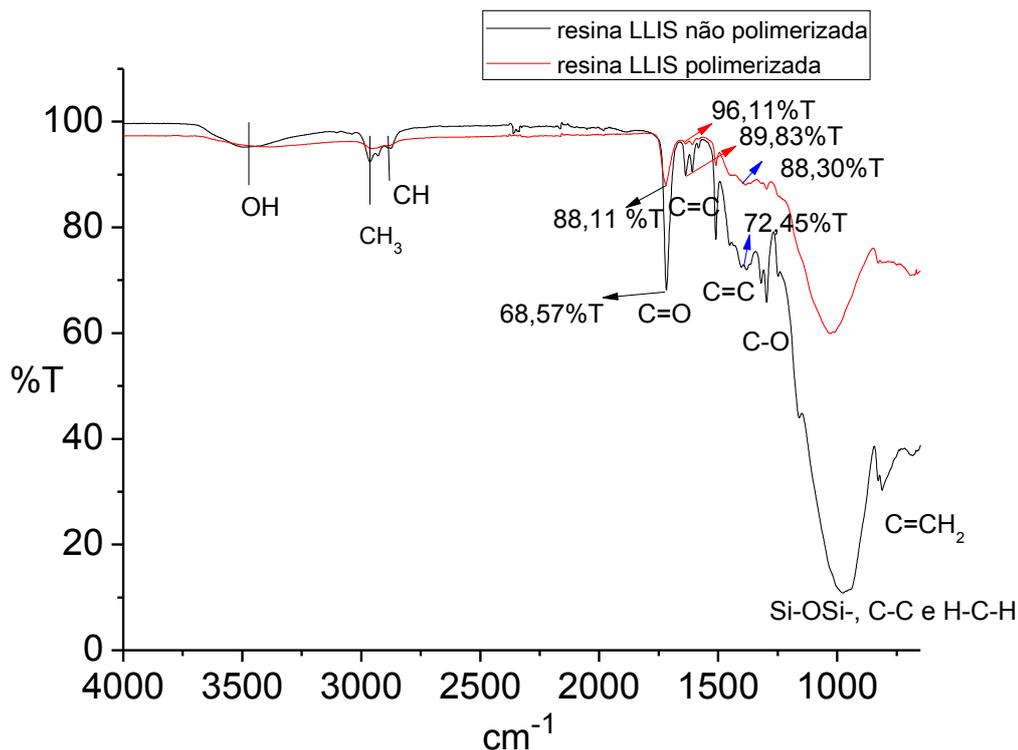


Figura 4.67: Espectros de FTIR para o compósito dentários comercial LLIS antes e após a cura por fotopolimerização, empregando fotopolimerizador de LED, tempo de cura: 40s

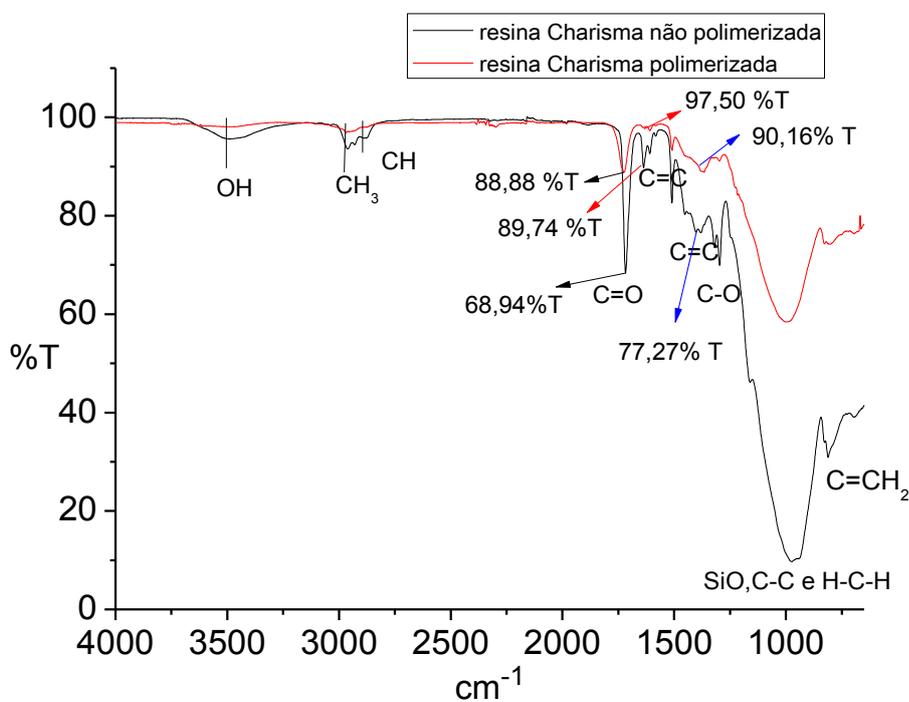


Figura 4.68: Espectros de FTIR para o compósito dentário comercial Charisma antes e após a cura por fotopolimerização, empregando fotopolimerizador de LED, tempo de cura: 40s

4.2.3 Ensaio mecânico

Nos ensaios mecânicos, foram utilizados os corpos de prova confeccionados com compósitos dentários (exp500, exp600, LLis e Charisma) curados, empregando LED, comprimento de onda 455 nm +/- 20 nm, durante 40 segundos (Figuras 4.69 e 4.70)

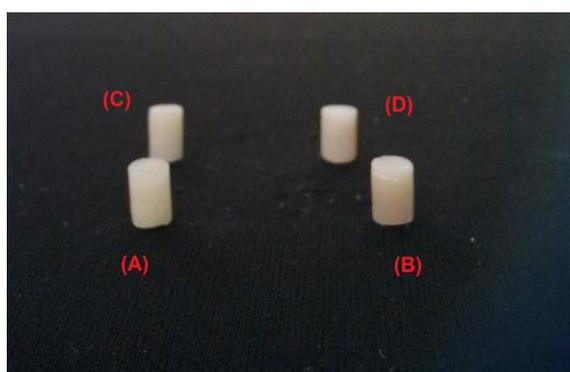


Figura 4.69: Corpos de prova preparados com resina composta para o ensaio de compressão : (A) resina laboratorial 500, (B) resina laboratorial 600, (C) resina comercial LLIS, (D) resina comercial Charisma
Fonte: Próprio autor

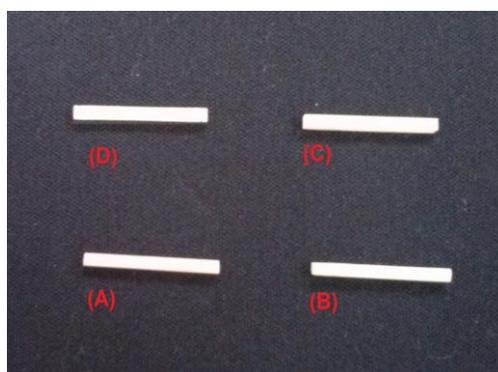


Figura 4.70: Corpos de prova preparados com resina composta para o ensaio de flexão : (A) resina laboratorial 500, (B) resina laboratorial 600, (C) resina comercial LLIS, (D) resina comercial Charisma
Fonte: Próprio autor

4.2.3.1 Ensaio de compressão

Foi feito um estudo de resistência a compressão, com duas resinas comerciais LLis e Charisma e compósitos experimentais exp500 e exp600. Os testes mecânicos foram realizados em uma máquina de ensaio Universal EMIC. Após obtenção dos dados, estes foram tratados

utilizando testes estatísticos. Primeiramente analisou-se estatisticamente os resultados por Análise de Variância (ANOVA) e verificando-se que existiam diferenças significativas, entre os grupos estudados, foi realizado teste Tukey, com intervalo de confiança de 95%. A Tabela 4.12 a seguir apresenta os dados obtidos para os ensaios estatísticos realizados.

Tabela 4.12: Dados de resistência a compressão de duas resinas laboratoriais, exp500 e exp600 e duas resinas comerciais LLis e Charisma.

Tratamento	Tensão(MPA) média	Desvpad
LLis	93,0220 B*	7,1356
exp500	108,1280 B	4,8523
exp600	112,9200 B	17,2801
Charisma	165,4500 A	16,8914

*Médias seguidas por mesma letra maiúscula comparada na coluna para cada tratamento, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p=0,05$)

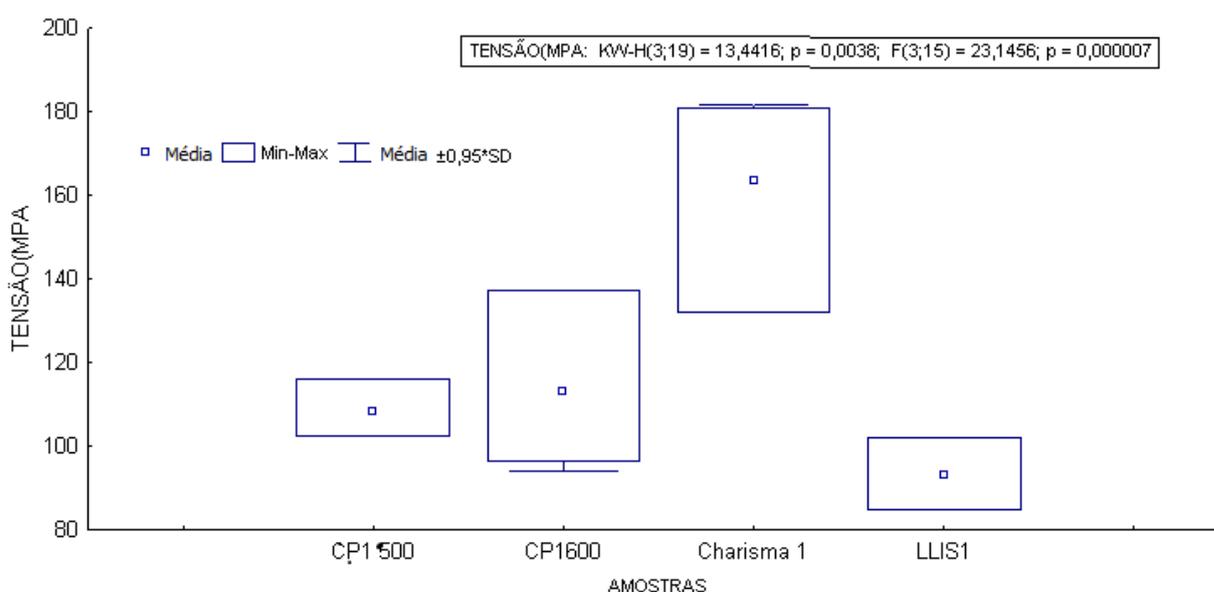


Figura 4.71: Box plot obtido para os ensaios de compressão para as resinas composta fabricadas em laboratório, exp500 e exp600 e resinas comerciais Charisma e LLis

Analisando os dados obtidos e apresentado na forma de blocos (Figura 4.69), nota-se que o compósito experimental exp500 apresenta a menor variação de resultados, assim como o compósito LLis.

De acordo com os dados encontrados pelos testes estatísticos, a melhor resistência a compressão foi da resina comercial Charisma (165,5 MPa) e a resistência a compressão dos compósitos experimental exp500, exp600 e do material comercial LLis são estatisticamente

semelhantes, e inferiores ao compósito Charisma (Resistência a Compressão: Charisma>exp500=exp600=LLis)

4.2.3.2 Ensaio de flexão

Realizou-se teste mecânico de resistência a flexão por três pontos com as duas resinas laboratoriais obtidas exp500 e exp600 e duas resinas comerciais LLis e Charisma. A finalidade deste estudo foi averiguar qual resina apresentou os melhores resultados, ou seja, poder comparar entre as resinas qual apresentou a maior resistência a flexão e poder verificar se as resinas laboratoriais apresentaram resultados satisfatórios.

A Tabela 4.13, apresenta os valores obtidos para as amostras utilizando-se o programa estatístico de Análise de Variância (ANOVA) e teste Tukey, com 95% de confiança.

Tabela 4.13: Dados de resistência a flexão de duas resinas laboratoriais, 500 e 600 e duas resinas comerciais LLis e Charisma

Tratamento	Tensão(MPA) média	Desvpad
exp500	2,7228 C*	0,4088
exp600	3,1512 C B	0,2715
Charisma	3,8982 B A	0,4729
LLis	4,6690 A	0,5909

*Médias seguidas por mesma letra maiúscula comparada na coluna para cada tratamento, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p=0,05$).

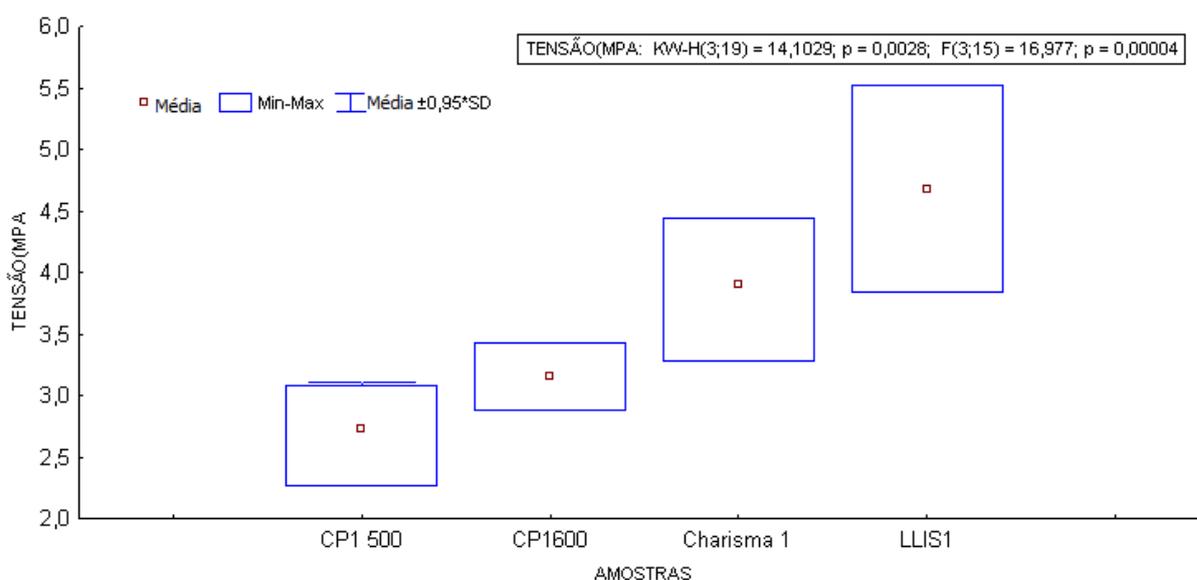


Figura 4.72: Box plot obtidos para os ensaios de flexão para as resinas composta fabricadas em laboratório, 500 e 600 e resinas comerciais Charisma e LLis

Analisando-se os resultados da Tabela 4.13 verifica-se que a resina que apresentou os melhores resultados de resistência a flexão foi a resina comercial LLis sendo este resultado estatisticamente semelhante a da Charisma (4,6690 e 3,8982 MPa, respectivamente). Entre as resinas experimentais a que apresentou o pior resultado de resistência a flexão foi obtido para compósito exp500 (2,7228 MPa) enquanto que a resistência do compósito exp600 (3,1512 MPa) é superior a obtida para o compósito exp500, mas é estatisticamente inferior à resistência a flexão das resinas comerciais Charisma e LLis. Os grupos estão organizados da seguinte forma quanto a resistência a flexão: LLis=Charisma>exp600>exp500.

Embora o compósito exp600 seja estatisticamente inferior aos compósitos comerciais Charisma e LLis nota-se que existe uma pequena diferença em relação a resistência a flexão da resina Charisma, que é uma resina clássica encontrada a muitos anos no mercado.

As propriedades mecânicas do compósito exp600 foram satisfatórias apesar de não apresentarem performances mecânicas superiores a Charisma. No entanto, pode-se avaliar este resultado como encorajador, já que foi comprovado que a carga de vidro boro-alumino-silicato sintetizada via sol-gel, bem como o agente de união empregado, foi comprovadamente eficaz no ancoramento das partículas de vidro na matriz polimérica. Foi comprovado também a conversão dos monômeros em polímeros via FTIR, bem como foi verificado a presença de bandas que indicam efetiva polimerização via ataque nucleofílico, quebra de duplas ligações e também por abertura de anel aromático.

No entanto em relação a manipulação do sistema experimental não apresentou a mesma fluidez da resina fotopolimerizável Charisma, e isto pode ter prejudicado na acomodação dos compósitos experimentais no molde. A presença de espaços vazios no compósito curado irá reduzir a performance mecânica do material. Este fato pode ter influenciado negativamente, principalmente durante a confecção dos corpos de prova para ensaios de compressão, já que existiu dificuldade de acomodar os compósitos dentários no orifício de 4 mm. Neste aspecto a resina Charisma como é mais fluída pode acomodar melhor no espaço do molde. Outro aspecto relevante a ser melhorado nos compósitos experimentais, diz respeito a quantidade de carga incorporada, que foi 40 % v/v, ou seja, inferior a resina Charisma (58% v/v) e LLis (56 a 59 % v/v).

5.0 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se verificar que a partir do método sol-gel, foi possível sintetizar vidros alumino borossilicato. Dos três sistemas sintetizados, o de proporção $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dos precursores foi o que melhor estabilizou redes vítreas, apresentando essa concentração tanto por DRX como por ATD, características de materiais amorfos, para todas as temperaturas de calcinação das amostras (400°C, 500°C, 600°C e 700°C).

Por análise de dispersão de partículas a laser, microscopia eletrônica de varredura e Análise de Adsorção e Dessorção de gases (BET), estudou-se a morfologia das partículas e como resultados obteve-se, que as amostras obtidas neste trabalho, apresentaram tamanhos irregulares, em forma de placas, ausência de poros, tamanhos de partículas adequados para emprego como cargas inorgânicas, em resinas compostas. Por análise de dispersão de partículas, verificou-se que a proporção de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi a que apresentou maior homogeneidade na distribuição do tamanhos de suas partículas, obtendo-se gráficos unimodais para todas temperaturas de calcinação, desta proporção. Os resultados morfológicos obtidos por MEV, DP, BET, juntamente com os resultados de difração de raios-X e ATD, levou a escolha do sistema de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, calcinado a 500°C e a 600°C, a serem escolhidos para serem silanizados e utilizados como cargas inorgânicas em resinas compostas produzidas experimentalmente.

Utilizou-se na silanização das amostras o agente de união MPTS, e o processo de sinalização desenvolvido, foi eficaz na sinalização dos vidros $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, o que pode ser visto por FTIR em que os espectros das amostras silanizadas apresentou banda de Si-O-Si de maior intensidade para a amostra silanizada, em 1069 cm^{-1} e no espectro das resinas compostas experimentais verificou-se um banda de estiramento da ligação Si-O-C em 1040 cm^{-1} que evidencia que o agente silano está ancorado por ligações químicas as partículas de vidro.

Pode-se produzir resinas compostas experimentais empregando-se os monômeros BisGMA, UDMA, BisEMA, o diluente TEGDMA, a amina terciária DMAEMA, o iniciador canforoquinona e as cargas silanizadas. O compósito dentário experimental foi adequadamente curado com luz LED durante 40 segundos, por meio de reações radiculares, envolvendo a ruptura de anel aromático, ataque nucleofílico a carbonila da função éster presente no BISGMA, BISEMA, TEGDMA, UDMA e quebra das duplas ligações presentes

nos monômeros, conduzindo à conversão polimérica, o que pode-se ser visto pelo espectros de FTIR para as amostras de resinas experimentais antes e após a polimerização.

Nos teste mecânicos com as resinas compostas tanto experimentais como comerciais notou-se que a resina laboratorial 600 apresentou resultados comparáveis de resistência a compressão, apresentando resistência a compressão superior a resina LLis, enquanto pelo estudo de resistência a flexão, seu resultado foi pouco inferior aos compósitos Charisma e LLis e esta assemelhou-se estatisticamente a resina Charisma.

6.0 TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a mistura de partículas com tamanhos diferentes, para maximizar as propriedades mecânicas;
- Estudar o processo químico de polimerização,
- Resistência ao cisalhamento e tração diametral;
- Avaliação da sorção de água .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, T. R. et al. Inorganic Composition and Filler Particles Morphology of Conventional and Self Adhesive Resin Cements by SEM/EDX. **Microscopy Research and Technique**, v.75, p. 1348-1352, 2012.
- AKERMAN, M. Natureza, **Estrutura e Propriedades do Vidro**. 2000. 30f. Saint-Gobain (Vidros Brasil)- CETEV- Centro Técnico de Elaboração do Vidro. 2000.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo Processo de Sol-Gel na construção de biossensores. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Cadernos temáticos- Química Nova na escola. 2001. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em: 06 set. 2013.
- ANUSAVICE, K. J. Resinas para Restauração. **Phillips Materiais dentários**. 10 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. Cap. 12., p. 161-177.
- ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n.3, p. 325-329, 1997.
- ARAÚJO, E. B. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.20, n. 3, p.359-362, 1998.
- ARITA, C.H.M. **Avaliação da união de cimentos à base de metacrilato à superfície da resina composta à base de silorano**. 2013. 98f. Dissertação (Mestrado em Odontologia). Faculdade de Odontologia de Piracicaba, UNICAMP, Piracicaba, 2013
- ASSOCIATION, A. D. **ADA professional product review**. Laboratory Testing methods : core materials. v.3, n. 4, p. 1-18, 2008. Disponível em: <HYPERLINK "http://www.ada.org/sections/scienceAndResearch/pdfs/0810_corematerials_testmethods.pdf" http://www.ada.org/sections/scienceAndResearch/pdfs/0810_corematerials_testmethods.pdf > Acesso em: 15 ago. 2013
- ATHINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- ATTIA, S. M. et al. Review on Sol-gel Derived Coatings: Process, techniques and Optical Applications. **Journal of Materials Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-217, 2002.
- AZA, P. N. et al. Bioactive glasses and glass-ceramics. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio: Artículo de Revisión**, v. 46, n. 2, p. 45-55, 2007.
- AZEVEDO, V. V. C. et al. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 35-42, 2007.
- BACCHI, A. et al. Resistência à flexão de resinas de metacrilato de metila e bisacrilato de metila submetidas à termociclagem. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 41, n. 5, p. 330-334, 2012.
- BAGGIO, R. **Avaliação numérico-experimental da distribuição de tensões geradas pela contração de polimerização de resinas compostas**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

- BERTOLINI, M. J. et al. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 813-816, 2005.
- BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A., GIMENES, R. Uso das técnicas de infravermelho e de ressonância nuclear na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1231-1234, 2009.
- BIANCHI, E.C. et al. Estudo do Desgaste Abrasivo das Resinas Compostas Disponíveis no Mercado Brasileiro. **Materials Research**, v. 6.n. 2, p. 255-264, 2003.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução a difração de raio-X em cristais**. 2000. 20f. Universidade Federal do Ceará. 2000.
- BOING, T. F. et al. Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos de superfície previamente a fotopolimerização final. **Revista Dentística**, v. 10, n. 22, p. 9-13, 2011.
- BOWEN, R. L. **Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate**. US 3.066,112, Nov. 27. 1962,
- BRADY, G. S.; CLAUSER. H. R.; . VACCARI. J. A. **Materials Handbook**. 15. ed. Mc Graw-Hill Companies, 2004.
- BRETT, A. M. O.; BRETT. C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. 3. ed. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and Applications**. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2004.
- BUGARIN JÚNIOR, J. G.; GARRAFA, V. Bioética e biossegurança: uso de biomateriais na prática odontológica. **Revista de Saúde Pública**, v. 41, n. 2, p. 223-228, 2007.
- CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH. D. G. **Materials Science and Engineering and - Introduction**. 8. ed. United States of America: Wiley Plus, 2009.
- CHOI, J.-Y.; LEE. H.-H.; KIM. H.-W. Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, v. 19, p. 3287-3294, 2008.
- CONCEIÇÃO, E. N. et al. **Restaurações Estéticas: compósitos, cerâmicas e implantes**. Porto Alegre: Artmed, 2005.
- CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recente developments of molecular chemistry for sol-gel process. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, p. 1420- 1436, 1996.
- CRAMER, N. B. et al. Investigation of thiol-ene and thiol-ene-methacrylate based resins as dental restorative materials. **Dental Materials**, v. 26, n.1, p. 21-28, 2010.
- DALCIN, G. B. **Ensaio dos Materiais**. 2007. 41f. Curso de Engenharia Industrial Mecânica - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Santo Ângelo, 2007.
- DEBNATH, S. et al. Silane treatmet effects on glass/resin interfacial shear strengths. **Dental Materials**, v. 19, n. 5, p.441-448, 2003.

- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- EDUARDO, C. P. et al. Microtensile bond strength of composite resin to glass-infiltrated alumina composite conditioned with Er, Cr: YSGG laser. **Lasers Med Sci**, v. 27, p. 7-14, 2012.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS. A.; TRINDADE T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 798-806, 2004.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI. C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 699-707, 2003.
- FURNISS, D.; SEDDON, A. B. Thermal Analysis of Inorganic Compound Glasses and Glass-Ceramics. In: GABLOUT, P. **Principles and applications of Thermal Analysis**. Blackie Publishing, 2008. p. 411-449.
- GELEST, INC. **Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries**, 2006. Disponível em: <<http://www.gelest.com/goods/pdf/couplingagents.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2013.
- GIACOMELLI, E. et al. Development of glass ionomer cement modified with seashell powder as a scaffold material for bone formation. **Revista Odonto Ciência**, v. 26, n. 1, p. 40-44, 2011.
- GOLDBERG, M. In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review. **Clinic Oral Invest**, v. 12, n. 1, p. 1-8, 2008.
- GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid Organic-Inorganic Materials-In Search of Synergic Activity. **Advanced Materials**, v. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.
- HA, J.-Y. et al. Influence of the volumes of bis-acryl and poly (methyl methacrylate) resins on their exothermic behavior during polymerization. **Dental Materials Journal**, v. 30, n. 3, p. 336-342, 2011.
- HANDKE, M.; MOZGAWA, W. Vibrational Spectroscopy of the Amorphous Silicates. **Vibrational Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 75-84, 1993.
- HASIF. Know Your Mythology Creatures! [Griffin]. **Beyond The World**, 2011. Disponível em: <<http://hasif-sharif.blogspot.com.br/2011/05/know-your-mythology-creatures-griffin.html>>. Acesso em: 05 set. 2013.
- HENCH, L. L.; WEST. J. K. The sol-gel process. **Chemical Review**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- HOLLER, F. J.; SKOOG. D. A.; CROUCH S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HSU, S.-H. et al. Biphenyl liquid crystalline epoxy resin as a low-shrinkage resin-based dental restorative nanocomposite. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 4151-4161.
- INSTRUTÉCNICA. **Análise de distribuição de partículas: Difração a laser**, 2009. Disponível em: <<http://www.instrutec.com.br/v2/produtos/particulas/Difracao.html>>. Acesso em: 21 ago. 2013.

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

IUPAC J. **Colloid Interface Chem.**; Pure Appl. Chem., v.31, p. 578, 1972.

SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KANG, S. et al. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. **Polymer**, v. 42, n. 3, p. 879-887, 2001.

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.

KARLSSON, S.; JONSON. B.; STÅLHANDSKE. C. The technology of chemical glass strengthening- a review. Glass technology: **European journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 51, n. 2, p. 41-54, 2010.

KICKEDLBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into inorganic polymers on a nanoscale. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 1, p. 83-114, 2003.

KIMPARA, E. T. et al. Avaliação da microinfiltração na interface resina composta/dentes artificiais de resina acrílica. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 37, n. 1, p. 9-13, 2008.

KURIHARA, L. A. E. A. Copper(II) adsorbed on SiO₂/SnO₂ obtained by the sol-gel processing method: application as electrochemical sensor for ascorbic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p.579-586, 2004.

LORETTO, S.C. et al. Avaliação *in vitro* da fenda de contração de polimerização formada por diferentes resinas compostas universais. **Revista Sul Brasileira de Odontologia**, v. 7, n. 4, p. 430-438, 2010.

LUIZ, B.K.M. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de material restaurado odontológico fotopolimerizável submetido a diferentes condições no processo de reticulação**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

LUTZ, F.; PHILLIPS, R. W. A classification and evaluation of composite resin systems. **J Prosthet Dent, St Louis**, v. 50, n. 4, p. 480-488, 1983.

LUZANIN, K.; ABRANTES. M. "Ressonância Magnética Nuclear – Ferramenta Versátil em Química em Química Farmacêutica e Imagiologia Médica". **Revista da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 117, p.25-30, 2010.

MALVERN. **Difração laser**: Distribuição de partículas desde nanômetros a milímetros. 2013. Disponível em: <http://www.malvern.com.br/labpor/technology/laser_diffraction/laser_diffraction.htm>. Acesso em: 19 ago. 2013.

MANSANEIRA, E. C. **Verificação da Pontencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial do cimento portland**. 2010. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Federerol de Londrina, Londrina, 2010.

- MAROVIC, D. et al. Influence of different types of fillers on the degree of conversion of ACP composite resins. **Acta Stomatologica Croatica**, v. 45, n.4, p. 231-238, 2011.
- MARTINS, J. V. et al. Principais biomateriais utilizados em cirurgia de levantamento de seio maxilar: abordagem clínica. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 31, n. 2, p. 22-30, 2010.
- MATINLINNA, J. P. et al. An Introduction to silanes and their clinical applications in Dentistry. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 17, n. 2, p. 155-164, 2004.
- MATINLINNA, J. P. et al. Shear bond strength of Bis-GMA resin and methacrylated dendrimer resins on silanized titanium substrate. **Dental Materials**, v. 21, p. 287-296, 2005.
- MIRSASAANI, S. S.; ATAI. M. M.; HASANI-SADRABADI M. M. Photopolymerization of a dental nanocomposite as restorative material using the argon laser. **Lasers Med Sci**, v. 26, n. 5 p. 553-561, 2011.
- NEDELEC, J. M. Sol-gel Processing of Nanosctructured Inorganic Scintillating Materials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, p. 1-8, 2007.
- OLIVEIRA, T. M. M. G. **Desenvolvimento e caracterização de vidros para cimentos ionômero de vidro**. 2009. 104f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- OTIENO, G. et al. Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composites made by sol-gel processing. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2212-2217, 2010.
- PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de Métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 130f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais) -IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 130. 2003.
- PEREIRA, F. C. et al. Aplicações de nanoeletrodos como sensores na Química Analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1054-1060, 2006.
- PIRES, R. A. et al. The role of alumina in aluminoborosilicate glasses for use in glass-ionomer cements. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 3652-3660, 2009.
- QUANTACHROME INSTRUMENTS, **Nova Operation Manual: High speed gas sirption analyser** , 2009, 104.f.
- QUEIROZ, R. S. et al. Effect of light-curing units on microleakage under dental composite resins. **Laser Physics**, v. 19, n. 9, p. 1909-1911, 2009.
- RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Sythesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Application in Silica-Polymer Nanocomposites-Review. **Journal od Nanomaterials**, v. 2012, n. 8, p. 1-15, 2012.
- RASTELLI, A. N. S. et al. The Filler Content of the Dental Composite Resins and Their Influence on Different Properties. **Microscopy research and technique**, v. 75, n. 6, p. 758-765, 2012.
- REGES, R. V. et al. Análise quantitativa do conteúdo de carga inorgânica das resinas compostas. **PGRO-Pós-Grad Rev Odontol**, v. 5, n. 2, p. 18-22, 2002.
- REZENDE, R. R. **Estudo da degradação provocada por agentes físicos em resinas compostas utilizadas em restaurações dentárias diretas**. 2012. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- CEFET-MG, Belo Horizonte, 2012

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

SABBAGH, J. et al., Characterization of the inorganic fraction of resin composites. **Journal of Ora Rehabilitation**, v. 31, p. 1090-1101, 2004.

SANO, W.; MELLO, C. B. M. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v.15, n. 1-2, p. 17-20,1999.

SANTANA, I. L. et al. Caracterização térmica de compósitos dentais e sua importância nas propriedades mecânicas. **Rev Pesq Saúde**, v. 12, n.3, p. 28-31, 2011b.

SANTANA, I. L. et al. Thermal behavior of direct resin composites: glass transition temperature and initial degradation analyses. **Revista Odonto Ciência**, v. 26, n. 1, p. 50-55, 2011a.

SANTOS, C. N. **Propriedades estruturais e ópticas de vidros em filmes finos boratos dos sistemas TR: Y₂O₃-Al₂O₃ B₂O₃ e TR: Y₂O₃-CaO- B₂O₃(TR-Nd, Er).** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalurgia)- IFSC, USP, São Carlos, 2007.

SANTOS, L. A. et al. Microdureza de resina composta: efeito de aparelhos e tempos de polimerização em diferentes profundidades. **Pesq Odont Bras**, v.14, p. 65-70, 2000.

SOARES, C. C. P. et al. Eficácia de polimerização de uma resina composta fotopolimerizada por aparelhos de luz halógena e LED da Clínica Integrada do curso de Odontologia da UFES. **Rev. Odontol.**, v. 7, n. 3, p. 58-65, 2005.

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

TAIRA, M. . Y. M. . Preparation of SiO₂- Al₂O₃ glass powders by the sol-gel process for dental applications. **Journal of Materials Science**, 6, 1995. 197-200.

THERMO NICOLET CORPORATION, **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2001. Disponível em: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro>>. Acesso em: 22 ago. 2013.

TOUATI, F.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. Preparation and characterization of mesoporous lithium borosilicate material via the sol-gel process. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1239-1244, 2009.

TOUATI, F.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. Structure and texture of heat-treated lithium borosilicate xerogel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, p. 352-356, 2007.

XIONG, J. et al. Influence of Filler Content on Physicomechanical and Bonding Properties of an Experimental Dental Resin Cement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2427-2434, 2013.

YOO, S. H. et al. Characteristics of Dental Restorative Composites Fabricated from Bis-GMA Alternatives and Spiro Orthocarbonates. **Macromolecular Research**, v. 19, n. 1, p. 27-32, 2011.

YU, Y.-Y.; CHEN, C.-Y.; CHEN, W.-C. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. **Polymer**, v. 44, p. 593-601, 2003.

ZANOTTO, E. D. **Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C.** Artigos Técnicos : Universidade Federal de São Carlos, Engenharia de Materiais. p.1- 4, 1989. Disponível em: <HYPERLINK "http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/em1-89.pdf" http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/em1-89.pdf >. Acesso em 16 fev. 2013.