

**Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós-Graduação em
Materiais para Engenharia**

**Síntese e aplicação de partículas de vidro alumino-
boro-silicato em resinas fotocuráveis**

Cássia Mara Borges Tangerino

**Itajubá
2010**

Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós-Graduação em
Materiais para Engenharia

Cássia Mara Borges Tangerino

**Síntese e aplicação de partículas de vidro alumino-
boro-silicato em resinas fotocuráveis**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais para Engenharia como
parte dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não-Metals

Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Milady Renata Apolinário da Silva

Junho de 2010

Itajubá - MG

Síntese e aplicação de partículas de vidro alumino-boro-silicato em resinas fotocuráveis

Cássia Mara Borges Tangerino

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Roberto Cury Saad – UNESP

Prof^ª. Dr^ª. Daniela Sachs - UNIFEI

Prof. Dr. Rossano Gimenes (Orientador) - UNIFEI

Itajubá, 01 de junho de 2010.

Aos meus pais Maria do Carmo e Nilson Ricardo pelo amor, incentivo e ensinamentos de toda a minha vida

À minha irmã Laiza Maria e sua família pelo carinho, apoio e atenção tão necessária

Aos parentes e amigos especiais...

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rossano Gimenes pela orientação, apoio e ensinamentos em minha formação científica.

À Prof^a Dr^a Milady R. Apolinário Silva pela co-orientação, atenção e incentivo à minha formação.

Ao Prof. Dr. Antonio José F. Bombard pela realização dos ensaios de caracterização.

Ao Prof. Dr. José Célio Dias e ao mestrando João Carlos pelos ensaios de propriedades mecânicas.

Ao grupo da Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP pelas caracterizações realizadas (DRX, TG-DTA, MEV, RMN); em especial ao Prof. Dr. Márcio J. Bertolini, Prof. Dr. Leinig Perazzoli, Prof. Dr. Mário Cilense, técnica Neide e técnico Tarek.

À Tatiana Martelli Mazzo pela análise dos pós por isotermas de sorção de N₂ (BET) realizadas no LIEC (São Carlos).

Aos professores da Faculdade de Odontologia de Araraquara (FOAR - UNESP) e do curso de Mestrado em Materiais para Engenharia da Universidade Federal de Itajubá pelos ensinamentos que me permitiram a conclusão desse trabalho.

À empresa Biodinâmica, em especial ao funcionário Renan.

Aos técnicos de laboratório Glauber, Tarcísio e Kalu.

Aos funcionários do Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI.

Aos colegas do curso de mestrado João Carlos, Elaine, Vanusa, Édson e Aldo. Em especial à Fernanda e Celso pelo incentivo, colaborações e amizade tão importantes.

Ao meu namorado Fabrício pelo apoio, paciência e companheirismo.

A CAPES pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de mestrado.

A Deus pelas oportunidades e por ter colocado pessoas tão especiais em meu caminho.

A todos meu respeito e sincero agradecimento.

Resumo

Partículas de vidro são empregadas como carga em diversos materiais odontológicos, tais como resinas compostas (restaurações em dentes anteriores e posteriores). Grande parte destas cargas é obtida por fusão de óxidos, a qual apresenta como desvantagens a necessidade de altas temperaturas de síntese (entre 1100 e 1400 °C) além da dificuldade no controle da composição e homogeneidade química. A síntese de vidros pelo método sol-gel garante melhor controle da composição, melhor homogeneidade química, maior reatividade superficial, menor temperatura de calcinação e evita desgaste de materiais refratários de fornos de síntese, já que as condições de síntese são brandas. Neste trabalho, as partículas de vidro para uso odontológico foram obtidas pelo método sol-gel, empregando como precursores alcóxido de silício e sais solúveis de boro e alumínio. O gel sintetizado foi desidratado e após calcinação a diferentes temperaturas resultou em partículas de vidro de alumino-boro-silicato, sintetizados nas composições $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3$. Esse material foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), caracterização térmica (TG-DTA), análise por adsorção-dessorção de N_2 , distribuição de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear. Pós comerciais de vidro alumino-boro-silicato (Glass Powder, Schott, Alemanha) foram caracterizados por distribuição de tamanho de partículas. Difratoogramas de raios-X confirmaram a natureza amorfa para vidros calcinados em temperaturas entre 250 e 600°C. Não foram detectadas fases contaminantes cristalinas. Por TG-DTA foram observadas temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). Os pós apresentaram distribuição unimodal para tamanho de partículas e presença de cargas submicrométricas com um pequeno aglomerado de partículas volumetricamente expressivo.

As partículas de vidro sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ foram utilizadas como carga inorgânica em resina composta. Estas foram incorporadas aos monômeros Bis-GMA, TEGDMA e fotoiniciador canforoquinona para a obtenção da resina composta utilizando frações volumétricas de 50 a 70% de carga inorgânica e 70/30 Bis-GMA/TEGDMA. Após a síntese do material, estes foram manipulados e fotopolimerizados (40 segundos) dando origem a corpos-de-prova que foram submetidos à análise das propriedades mecânicas (compressão e tração diametral). Os resultados obtidos foram comparados por Análise de variância (ANOVA) e demonstraram diferenças estatísticas quanto à resistência à compressão

($p > 0,01$) enquanto os resultados para resistência à tração diametral foram equivalentes entre o material experimental e comercial (Durafill® e MasterFill®).

Partículas de vidro alumino-boro-silicato foram obtidas com sucesso utilizando metodologia sol-gel, sendo este um método interessante e eficaz para emprego na indústria de materiais odontológicos. As resinas compostas experimentais adquiridas apresentaram propriedades mecânicas semelhantes às comerciais, sendo este resultado bastante encorajador para o desenvolvimento de sistemas resinosos a base de partículas de vidro alumino-boro-silicato sintetizados por método sol-gel.

Palavras-chave: sol-gel; partículas de vidro; materiais odontológicos.

Abstract

Glass particles are used as filler in several dental materials, such as composite resins (restorations on anterior and posterior teeth). Many of these fillers are obtained by oxides melt method that show as disadvantages the necessity of high synthesis temperature (between 1100 and 1400 °C), and poor control of the composition and chemical homogeneity. The glass synthesis by sol-gel method allows control of the composition, better chemical homogeneity, higher superficial reactivity, lowest calcination temperature and it avoids consuming of refractory materials of synthesis ovens. In this work, the glass particles were obtained by sol-gel method, using as precursors silicon alcoxyde and soluble salts of boron and aluminum. The synthesized gel was dehydrated and after calcination at different temperatures resulting in glass particles of aluminum-boron-silicate, synthesized in the compositions $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3$. These materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), thermal characterization (TG/DTA), adsorption-desorption gas (N_2) isotherms (BET), distribution of size of particles, Scanning Electron Microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). Commercial powders of aluminum-boron-silicate glass (Glass Powder, Schott, Germany) were also characterized and compared with experimental glass powders. X-ray patterns confirmed the amorphous nature for glasses calcinated in temperatures between 250 and 600°C. Contaminant phases were not detected. For TG-DTA temperatures of glass transition were observed (T_g) and crystallization temperature (T_c). The experimental powders presented unimodal distribution for size of particles and presence of sub-micron fillers with a small agglomerate of particles volumetrically expressive.

Experimental glass particles system $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ was used as filler in composite resin. It was incorporate to the monomers Bis-GMA, TEGDMA and initiator camphorquinone to obtaining the composite resin. Were used volumetric fractions from 50 to 70% (w/w) of filler on 70/30% of Bis-GMA/TEGDMA. After the synthesis of the material, these were manipulated and photopolymerized (40 seconds) giving origin the body-of-proof that were submitted the analysis of the mechanical properties (compression and diametrical traction strength). The obtained results were compared by analysis of variance (ANOVA) and they demonstrated statistical differences as for the resistance to the compression strength ($p>0,01$) while the results for resistance to the diametrical traction were equivalent to experimental and commercial material (Durafill® and MasterFill®).

Glass particles aluminum-boron-silicate was obtained with success by sol-gel method, being this an interesting and efficient method for synthesis of boron-aluminum-silicate glasses for dental materials. The experimental composite resins shows mechanical properties similar to commercial resins, being this result very encouraging for the development of resinous systems based on this experimental filler.

Keywords: sol-gel; glass particles; dental materials.

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1 – Aspecto clínico da substituição de restaurações de amálgama por material restaurador estético resina composta.....	20
---	----

Capítulo 2

Figura 2 - Estrutura aleatória de uma rede de SiO_2 e de uma unidade estrutural de SiO_4	24
Figura 3 – Esquema apresentando as possibilidades para a obtenção de materiais pelo método sol-gel com propriedades e características pré-planejadas.....	27
Figura 4 – Representação bidimensional da passagem de um sol para gel.....	28
Figura 5 – Metacrilato de metila.....	30
Figura 6 – Resina epoxídica.....	31
Figura 7 – Fórmula estrutural do Bis-GMA.....	31
Figura 8 – Fórmula estrutural de alguns dos monômeros utilizados como matriz orgânica....	32
Figura 9 – Escala Vita utilizada para seleção de cor e comparação do dente natural à escala para que seja selecionada uma resina composta para restauração.....	34
Figura 10 – Etapas da confecção de uma restauração em resina composta.....	35
Figura 11 – Diagrama com os componentes básicos da resina composta.....	36
Figura 12 – Reação química de polimerização de um compósito resinoso fotoativado.....	38
Figura 13 – Representação estrutural da molécula de dendrímero.....	41
Figura 14 – Desenvolvimento no tamanho de partículas inorgânicas com o passar dos anos..	42
Figura 15 – Anatomia do dente saudável.....	43
Figura 16 – Tecnologia de nanopartículas (Nanométricas; Nanoaglomerados; Cargas convencionais).....	44

Capítulo 3

Figura 17 – Xerogel obtido após agitação magnética e aquecimento a 60 ⁰ C.....	46
Figura 18 – Fluxograma com as etapas do processo de síntese de partículas alumino-boro-silicato.....	47
Figura 19 – Aspecto inicial do compósito durante a manipulação.....	48
Figura 20 – Moldes utilizados e etapa de confecção dos corpos-de-prova.....	50
Figura 21 – Fotopolimerização das amostras com aparelho fotopolimerizador da marca Kondortech.....	51
Figura 22 – Corpos-de-prova finalizados.....	52
Figura 23 – Condição para ocorrência da difração de raios-X.....	53
Figura 24 – Volume de interação e origem de alguns sinais.....	58
Figura 25 – Esforço axial que tende a encurtar a amostra.....	59
Figura 26 – Deformação plástica em uma peça.....	59
Figura 27 – Amostra durante o ensaio de compressão.....	60
Figura 28 – Amostra durante o ensaio de tração diametral.....	62

Capítulo 4

Figura 29 – Difratoogramas de raios-X das partículas de vidro de composição 2SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	65
Figura 30 – Difratoogramas de raios-X das partículas de vidro de composição 2SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -0,5B ₂ O ₃	66
Figura 31 – Curvas TG-DTG da amostra 2SiAlB calcinada a 250 ⁰ C durante 3 horas.....	67
Figura 32 – Curvas TG-DTA das partículas do pó de composição 2SiAlB obtido por calcinação do gel a 250 ⁰ C. Massa de amostra 0,052 g; razão de aquecimento de 10 °C/min; atmosfera de O ₂	68
Figura 33 – Curvas TG-DTA das partículas do pó de composição 2SiAl0,5B obtido por calcinação do gel a: A)100 ⁰ C; B)250 ⁰ C; C)400 ⁰ C; D)550 ⁰ C.....	70
Figura 34 - Espectro de ressonância magnética nuclear (MAS-RMN) de ²⁹ Si do pó de vidro sistema 2SiAlB calcinado a 600 ⁰ C.....	71
Figura 35 - Espectro de ressonância magnética nuclear (MAS-RMN) de ²⁷ Al do pó de vidro sistema 2SiAlB calcinado a 600 ⁰ C.....	72

Figura 36 - A) Sítio Q ² do silício; B) representação do alumínio hexacoordenado (Al ^{VI}); C) Reação de condensação de silanol com ácido bórico; D) Condensação de grupos silanol com acetato de alumínio; E) Representação da rede de borossilicato; F) representação da rede de vidro aluminossilicato com alumínio tetracoordenado.....	73
Figura 37a - Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C.....	76
Figura 37b - Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro do sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo).....	77
Figura 37c – Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro do sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo) e moído em moinho de alta energia (planetário) durante 4h.....	77
Figura 37d – Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro comercial - Glass powder “S” (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).....	78
Figura 37e - Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para o Glass powder. (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).....	78
Figura 37f - Distribuição do tamanho de partícula em função da porcentagem de partículas para pó de vidro do sistema 2SiAlB calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo) e moído em planetário.....	79
Figura 38 - Gráfico representativo da distribuição volumétrica de tamanho de partículas e aglomerados para pós experimentais (sistema 2 SiAlB) e pós comerciais (Glass Powder).....	79
Figura 39 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para pó de vidro silanizado sistema 2SiAlB moído em moinho planetário durante 4 horas.....	80
Figura 40 - Tipos de poros. O – poros abertos, c – poros fechados, t – poros de transporte, b – poros de ligação.....	81
Figura 41 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para fragmento do compósito dentário experimental fotopolimerizado de composição Bis-GMA/TEGDMA 70/30 (% massa) contendo 70% em volume vidro 2SiAlB e 0,5% em massa de canforoquinona.....	81
Figura 42 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para fragmento do compósito dentário experimental fotopolimerizado de composição Bis-GMA/TEGDMA 70/30 (% massa) contendo 70% em volume vidro 2SiAlB e 0,2% em massa de canforoquinona.....	82
Figura 43 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para fragmento do compósito dentário comercial fotopolimerizado.....	82

Figura 44 – Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 1kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C; G) 600°. Sistema 2SiAlB0,5: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C; H) 550°C.....	84
Figura 45 – Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 5kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C. Sistema 2SiAlB0,5: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C.....	85
Figura 46 – Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 10kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C. Sistema 2SiAlB0,5: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C.....	86
Figura 47 – Micrografias das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas em moinho tipo planetário. Aumento de 20 kx (A) e (B).....	87
Figura 48 – Micrografias das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas a em almofariz. Aumento de 1 kx (C) e de 3 kx (D).....	88
Figura 49 – Micrografias eletrônica por emissão de campo (FEG) das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas manualmente em almofariz. A) aumento 9 kX; B) aumento 101 kX.....	88
Figura 50 – Resistência à compressão de resinas compostas experimentais e comerciais.....	92
Figura 51 - Resistência à tração diametral de resinas compostas experimentais e comerciais.....	94

Índice de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1 - Composição de algumas marcas comerciais de resina composta.....	18
--	----

Capítulo 3

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese das partículas de vidro.....	45
Tabela 3 - Materiais utilizados na síntese do compósito.....	48
Tabela 4 - Composição e rótulos dos compósitos resinosos estudados.....	49

Capítulo 4

Tabela 5 - Dados dos principais picos e transições observadas nas curvas TG/DTA.....	68
Tabela 6 - Dados da distribuição de tamanho de partículas para pós experimentais e comerciais.....	76
Tabela 7 - Composição de algumas resinas compostas. Dados fornecidos pelo fabricante. Em destaque produtos comerciais avaliados neste trabalho.....	90
Tabela 8 – Dados de resistência a compressão (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Durafill VS.....	92
Tabela 9 – Dados de resistência a compressão (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Master Fill (Biodinâmica).....	92
Tabela 10 – Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Durafill VS.....	93
Tabela 11 – Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Master Fill (Biodinâmica).....	93
Tabela 12 – Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de resina composta experimental RCE 4 e 2 marcas de resina comercial.....	93
Tabela 13 - Dados da literatura de resistência à compressão e resistência à tração diametral (ambos expressos em MPa) para diversas resinas compostas.....	95

Lista de Siglas e Unidades

TEOS: tetraetilortossilicato
TMOS: tetrametilortossilicato
Tg: temperatura de transição vítrea
Tc: temperatura de cristalização
DRX: difração de raios-X
TG: termogravimetria
DTA: análise térmica diferencial
MEV: microscópio eletrônico de varredura
Bis-GMA: bisfenol A glicidil metacrilato
TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato
Bis-EMA: metacrilato etoxilado de bisfenol A
UDMA: uretano dimetacrilato
MMA: metil metacrilato
EDMA: etilenoglicol dimetacrilato
EGDMA: dietileno glicol metacrilato
CQ: canforoquinona
mL: mililitro
°C: grau Celsius
Å: Ångstron
MPa: Mega Pascal
ADA: American Dental Association
RC: resina composta
RCE: resina composta experimental
RCC: resina composta comercial
g: grama
mg: miligrama
µm: micrometro
nm: nanômetro
s: segundo
min: minuto
h: hora
mm: milímetro
cm: centímetro
cdp: corpo de prova
mW/cm²: miliwatt por centímetro quadrado
VITA: escala de cor da indústria VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG
kV: kilovolts
N: Newton
ANOVA: Análise de Variância

Sumário

1. INTRODUÇÃO	
1.1. Considerações Iniciais.....	17
1.2. Objetivo.....	19
1.3. Motivação.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Materiais Compósitos.....	21
2.2. Vidros.....	22
2.3. Método Sol-gel.....	24
2.4. Resina Composta.....	29
2.4.1 Polimerização.....	37
2.4.2 Carga inorgânica.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Síntese das partículas de vidro.....	45
3.2. Síntese da resina composta.....	47
3.3. Confecção das amostras para caracterização mecânica.....	50
3.4. Métodos de Caracterização:	
3.4.1 Difração de Raios-X	52
3.4.2 Análise térmica (TG-DTA).....	53
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear.....	54
3.4.4 Ensaio de Distribuição de Tamanho de Partículas.....	55
3.4.5. Análise por adsorção-dessorção de N ₂ (BET).....	55
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
3.4.7 Análise das propriedades mecânicas	
3.4.7.1 Resistência à Compressão.....	58
3.4.7.2 Resistência à Tração Diametral.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1. Difração de Raios-X.....	63
4.2. Análise térmica (TG-DTA).....	66
4.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	70
4.4. Ensaio de Distribuição do Tamanho de Partículas.....	73
4.5. Análise por adsorção-dessorção de N ₂ (BET).....	80
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	83
4.7. Análise das propriedades mecânicas.....	89
4.7.1 Resistência à Compressão.....	91
4.7.2 Resistência à Tração Diametral.....	93
4.7.3 Considerações a respeito das propriedades mecânicas avaliadas.....	94
5. CONCLUSÕES	98
6. TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXOS	113

1.1 Considerações iniciais

Atualmente, o material restaurador resina composta atende a uma grande demanda na prática odontológica após ter passado por diversas evoluções desde seu advento com Bowen em 1963 [1]. Para suprir esse mercado cada vez mais competitivo tornou-se necessário o estudo e aperfeiçoamento do material em questão.

Em geral, as resinas compostas são constituídas por cinco elementos básicos: carga inorgânica, matriz orgânica, agente de união, sistemas iniciadores e pigmentos. Apesar de a resina composta ser um material bastante satisfatório e com excelentes propriedades, algumas melhorias ainda podem ser feitas. Estudos com o intuito de reduzir a contração de polimerização e permitir a aplicação de camadas mais espessas de resina composta aumentariam ainda mais a aplicabilidade e o bom desempenho do material. Para que se atinja o objetivo acima explicitado, a carga inorgânica presente na resina composta é de fundamental importância.

Embora a carga inorgânica utilizada na fabricação da resina composta varie de composição de acordo com o fabricante, a maioria utiliza os mesmos precursores como pode ser analisado na Tabela 1. Partículas de vidro são empregadas como carga inorgânica em resinas compostas e serão o alvo de nossos estudos.

O método de mistura e aquecimento de pós, tradicionalmente utilizados na obtenção de vidros apresenta limitações no que diz respeito ao controle da homogeneidade, de aglomerações no material resultante e a necessidade de altas temperaturas de síntese. Pelo método convencional em que é utilizada a fusão e resfriamento, há a necessidade de temperaturas que chegam até 1400°C [2, 3].

A carga inorgânica sintetizada nesse trabalho consiste em partículas de vidro aluminoboro-silicato que irão influenciar em fatores como a radiopacidade, resistência à abrasão e coeficiente de expansão térmica da resina composta. Diversos estudos em relação a essas cargas foram realizados nas últimas décadas comprovando a importância desse item na composição do material [4, 5, 6, 7].

Tabela 1: Composição de algumas marcas comerciais de resina composta.

Material	Fabricante	Matriz orgânica	Partículas inorgânicas Tamanho médio das partículas	Carga inorgânica em volume (%)
HerculiteXRV	Kerr	Bis-GMA e TEGDMA	Vidro de borossilicato de alumínio e sílica coloidal – 0,6 µm.	59
Tetric Ceram	Ivoclar Vivadent	Bis-GMA, UDMA e TEGDMA	Bário-alumínio-borossilicato, Sílica– 5 µm.	60
Durafill VS	Heraeus Kulzer	Bis-GMA, UDMA e TEGDMA	Dióxido de silício (0,02-0,07 µm). Partículas pré-polimerizadas (10-20 µm).	43
Charisma	Heraeus Kulzer	Bis-GMA e TEGDMA	Vidro bário alumínio fluoretado (0,02-2 µm). Dióxido de silício (0,02-0,07 µm).	60
Filtek Z250	3M-ESPE	Bis-GMA, UDMA e TEGDMA	Zircônia/Sílica Tamanho: 0,01 a 3,3 µm. Tamanho médio: 0,6 µm.	60
Esthet-X	Caulk /Dentsply	UDMA, Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA	Vidro de silicato de Bário Boro Fluoralumínio (0,6–0,8 µm) e nanopartícula de sílica (0,04 nm)	60
Grandio	VOCO	Bis-GMA, TEGDMA	Dióxido de silício esférico de 20-50 nm e partículas finas de vidro cerâmico.	72
4 Seasons	Ivoclar Vivadent	Bis-GMA, TEGDMA, UDMA	Vidro de bário, vidro de Ba-Al-fluorsilicato e sílica dispersa com partículas de carga de tamanho de 0,04–3 mm. Tamanho médio de 0,6 mm.	76
Filtek Supreme	3M-ESPE	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA	Combinação de nanoaglomerados de zircônia/silica (5-20 nm) e sílica não aglomerada (20 nm.)	70

Utilizando o método sol-gel é possível a obtenção de partículas vítreas com baixa temperatura de síntese, maior controle nas etapas de preparação e controle de uma série de variáveis [3, 8]. Diante das vantagens apresentadas optamos, neste trabalho, em utilizar o método sol-gel na síntese das partículas de vidro que serão empregadas como carga inorgânica em resina composta.

As partículas de vidro sintetizadas neste trabalho abrem espaço para uma formulação baseada nas cargas inorgânicas já existentes na literatura e em materiais comercialmente disponíveis no mercado [9, 10, 11, 12, 13], porém propõe-se um método químico para sintetizar as partículas concedendo maior controle nas etapas de fabricação das mesmas. Com esse controle podemos obter o material resultante com características e propriedades pré-planejadas além de fazer modificações durante o processo de síntese, como a incorporação de outros compostos.

A formulação e método de preparo utilizado nesse trabalho já são existentes na literatura, porém para outras aplicações ou para empregos não especificados [14]. Propomos a incorporação das partículas vítreas em matriz orgânica dando origem à resina composta utilizando um método químico, diferenciando-se assim do método tradicional com esta formulação [15].

O presente trabalho visa a síntese de carga inorgânica de resina composta pelo método químico sol-gel para aplicação odontológica.

1.2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de partículas vítreas (alumino-boro-silicato) pelo método de síntese sol-gel para incorporação em material odontológico. Pretende-se assim a utilização de menor temperatura de síntese de partículas de vidro (em relação ao método de fusão tradicionalmente utilizado) com controle estequiométrico, além de aumentar a homogeneidade do material.

Além disso, deseja-se que o conhecimento das etapas de síntese do compósito desenvolvido permita a incorporação em trabalhos futuros de outros materiais à sua estrutura durante o processo de fabricação, de modo a melhorar o compósito denominado resina composta em suas propriedades tornando este material cada vez mais aprimorado.

1.3 Motivação

A crescente demanda por materiais restauradores estéticos na Odontologia incentiva continuamente as pesquisas nessa área. Técnicas restauradoras modernas visam, além da reabilitação da função mastigatória do paciente, a recuperação do fator estético (Figura 1).

A busca por um material que restaure a porção perdida do elemento dental, aproximando-o da forma natural, tem sido alvo de pesquisas. Desde que Bowen (1962), formulou o Bis-GMA, profissionais e pesquisadores expandem a aplicação das resinas compostas em restaurações cada vez mais extensas [16, 17, 18].

A motivação do trabalho apresentado é a utilização de um processo que permita a obtenção de cargas com a utilização de temperatura e condições mais amenas quando comparadas aos métodos tradicionalmente utilizados. Com isso, podem-se adquirir materiais com as características e propriedades pré-planejadas, como: composição química, homogeneidade, viscosidade e porosidade.



Figura 1: Aspecto clínico da substituição de restaurações de amálgama (A) por material restaurador estético resina composta (B) [19].

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Compósitos

Compósitos são materiais constituídos pela mistura de uma matriz (componente em maior quantidade) e cargas. Essas cargas podem ser ativas, designadas como reforço e que são introduzidas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito ou cargas inertes, que têm a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem. Tem sido descrito o uso de carbetos de silício, sílica, óxido de alumínio e argilas como cargas ativas em compósitos de matriz polimérica, conferindo maior resistência mecânica e estabilidade térmica [20, 21]. O processo sol-gel tem sido usado para preparar diferentes compósitos em matrizes de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos [22, 23, 24, 25].

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido erroneamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinadas em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%) [26, 27].

Híbridos são materiais compostos que são formados mediante o uso de vários tipos de reforços diferentes [28]. Em materiais híbridos, a dispersão ou mistura dos componentes ocorre em nível molecular, resultando em um material com um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de dispersão e homogeneidade. As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânica-inorgânica, a qual tem sido empregada para classificar estes materiais em duas classes:

Classe 1 – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas;

Classe 2 – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas [29].

Assim, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes; além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos [30].

O principal objetivo da produção de compósitos é combinar diferentes materiais para produzir um único material com propriedades superiores às dos componentes unitários. Assim, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, opto-eletrônicas, químicas e outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas.

As propriedades do compósito é uma função de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também da compatibilidade interfacial entre os componentes da mistura. A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes ou forças de van der Waals. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica enquanto que o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica [31].

A resina composta é um exemplo de material compósito utilizado em Odontologia Restauradora. Como já mencionado acima, além de outros elementos, a resina é constituída por uma matriz orgânica e cargas inorgânicas cada qual contribuindo a seu modo para o bom desempenho das características finais desse material restaurador.

2.2 Vidros

Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros. Em 1932, Zachariasen [32] publicou seu trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society. Em 1960, Turnbull e Cohen propuseram um modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento[33].

Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, já que até então os vidros eram preparados unicamente por fusão e resfriamento. Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra a cristalização” [34].

Ao se esfriar um líquido a baixas temperaturas, sem que ocorra a cristalização, a mobilidade molecular própria do estado líquido é perdida e o líquido subresfriado se

transforma em um sólido rígido e indeformável que necessita do ordenamento próprio dos cristais. Considera-se que o sólido aparentemente desordenado e sem mobilidade molecular está em um estado denominado estado vítreo.

Levando-se em consideração as diferentes proposições a respeito destes materiais, pode-se definir vidro como sendo “um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado por qualquer técnica de preparação” [35].

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma temperatura característica dos vidros e define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Quando se aquece um vidro acima da T_g se inicia o comportamento viscoelástico devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Desse modo, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas faz com que estas retornem elasticamente à situação inicial com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. As cerâmicas e os vidros apresentam um típico módulo de alta elasticidade e uma baixa resistência à fratura apesar da excelente resistência à compressão.

As pesquisas e utilização basearam-se durante muitos anos nos vidros à base de óxidos obtidos por processos tradicionais de fusão [36]. Nos últimos anos foram desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros, como o método sol-gel e os processos baseados na deposição química de vapor, além da irradiação de nêutrons e spray-pirólise.

O método convencional de fusão e resfriamento envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido se altera de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. A velocidade de resfriamento necessária depende das cinéticas de nucleação e crescimento. A formação do vidro pode ser considerada uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento.

O termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A nucleação consiste no momento em que o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, denominados núcleos. Essa etapa é muito importante, pois se não houvesse núcleos presentes a cristalização jamais ocorreria. O impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material em termos práticos ainda poderá ser considerado um vidro. Assim,

as velocidades de nucleação e crescimento juntamente com a taxa de resfriamento determinam se um vidro será ou não formado.

Os componentes de um vidro podem ser divididos em cinco categorias de acordo com a função que desempenham: formador, fundente, agente modificador, agente de cor e agente de refino. A alumina (Al_2O_3), por exemplo, atua como formador em vidros aluminatos e como um modificador na maioria dos vidros silicatos.

Os principais formadores de vidro são SiO_2 (Figura 2), B_2O_3 e P_2O_5 e são os responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória.

Os fundentes têm a função de reduzir a temperatura de processamento para valores inferiores a 1600°C e os mais comuns são os óxidos de metais alcalinos. Os agentes modificadores controlam a degradação das propriedades, como a durabilidade química e os principais representantes são óxidos de metais de transição e de terras-raras. Os agentes de refino promovem a remoção de bolhas geradas no fundido e estão incluídas nessa categoria óxidos de antimônio e arsênio. Já os agentes de cor, como o próprio nome diz, conferem cor aos vidros.

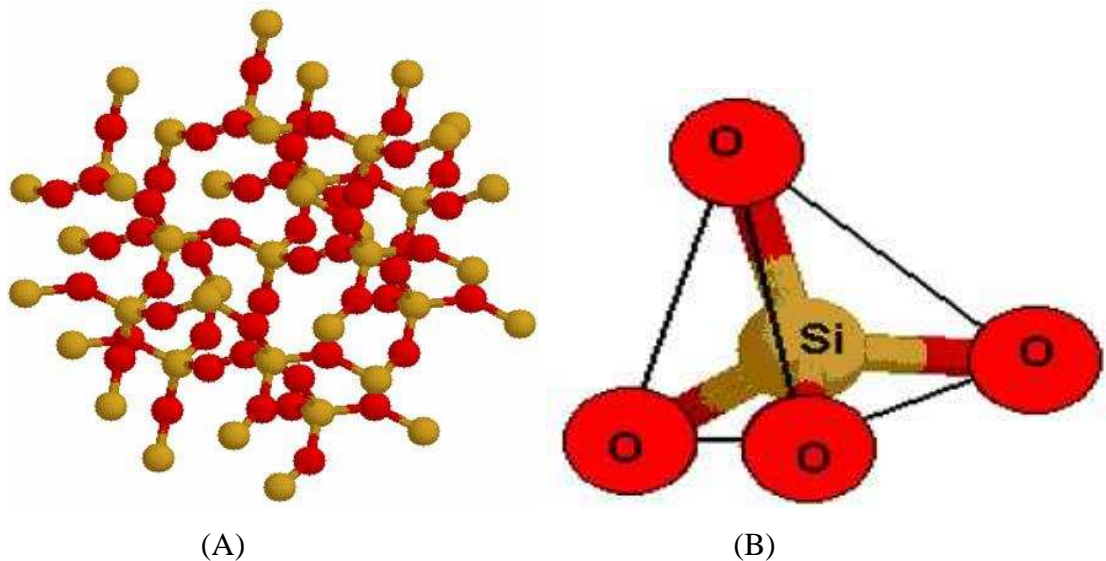


Figura 2: Estrutura aleatória de uma rede de SiO_2 (A) e de uma unidade estrutural de SiO_4 (B).

2.3 Método Sol-gel

O interesse pelo processo sol-gel começou por volta de 1800 e chegou ao auge após a Segunda Guerra Mundial, com a sua aplicação na produção de pastilhas nucleares. Ebelman e

Graham deram início aos estudos sobre a sílica gel e notaram que a hidrólise do TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), quando em condições ácidas, produzia um material semelhante ao vidro [37].

Em 1939, a Schott Glass empregou pela primeira vez o método sol-gel em escala industrial. No mesmo período Kistler provou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é realizada em condições planejadas. Alguns anos depois Iler desenvolveu o primeiro trabalho sobre a química da sílica que originou o pó de sílica coloidal [37].

Na década de 60, Dislich demonstrou que é possível o preparo de vidros com vários componentes, controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Nos anos 80, na Alemanha, ocorreu um grande avanço nessa área através da síntese de materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas [38].

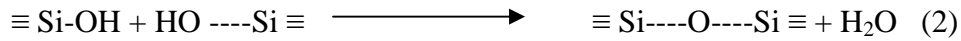
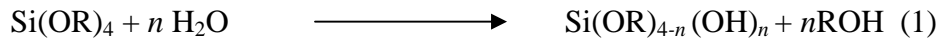
O processo sol-gel tem sido bastante utilizado como alternativa no processamento de vidros e cerâmicas. Sol é um tipo de colóide formado por partículas sólidas (dimensão entre 1 e 100 nm.) finamente divididas, dispersas em um meio líquido. Gel é um colóide em que o meio disperso é um líquido e o meio dispersante é um sólido, sendo que ambas as fases (dispersa e dispersante) se distribuem de maneira uniforme pelo sistema [39].

O método de síntese sol-gel é um processo relativamente complexo, pois envolve diversas variáveis, como tempo e temperatura de reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, entre outras. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, entre outras [26].

O método químico sol-gel é empregado na síntese de materiais inorgânicos, através das reações de hidrólise e condensação com precursores moleculares (alcóxidos e sais metálicos) e subsequente secagem e envelhecimento do gel. Uma das importâncias desse processo é a possibilidade de desenvolver novos materiais (Figura 3) controlando sua evolução estrutural desde os estágios iniciais de sua produção [40]. O controle das etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto desejado concede um melhor domínio de todo o processo.

O método sol-gel permite a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica. Os componentes inorgânicos e orgânicos desejados podem, então, ser combinados em escala nanométrica, originando os híbridos inorgânico-orgânicos. Esse processo é dividido em dois estágios: hidrólise do alcoóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas (Equação

1) e policondensação dos mesmos com os grupos alcoóxido remanescentes (Equação 2), podendo estas reações ocorrerem tanto em meio ácido como básico.



ou



Dentre os compostos utilizados para a preparação de novos materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, sendo mais conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio. Alcóxidos têm sido empregados nas sínteses de materiais cerâmicos, principalmente, devido à elevada pureza dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização. Os alcóxidos de silício mais estudados são os compostos formados a partir do metanol (TMOS) e etanol (TEOS), pois através do polímero tridimensional formado pode-se adicionar o silício na forma de óxido, o qual pode estar acompanhado de outros elementos desejados na mesma matriz [42].

O interesse cada vez maior pelo método sol-gel deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este processo permitem o controle de uma série de variáveis, como homogeneidade, porosidade, o estado físico, a composição química, a viscosidade e a resistência mecânica, além de temperaturas de processamento muito inferiores quando comparados a aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas [41, 42]. O emprego de baixas temperaturas possibilita maior controle na manipulação do material, até mesmo em escala nanométrica. Isso permite incorporar à estrutura diversos tipos de materiais, inclusive orgânicos, para diferentes aplicações.

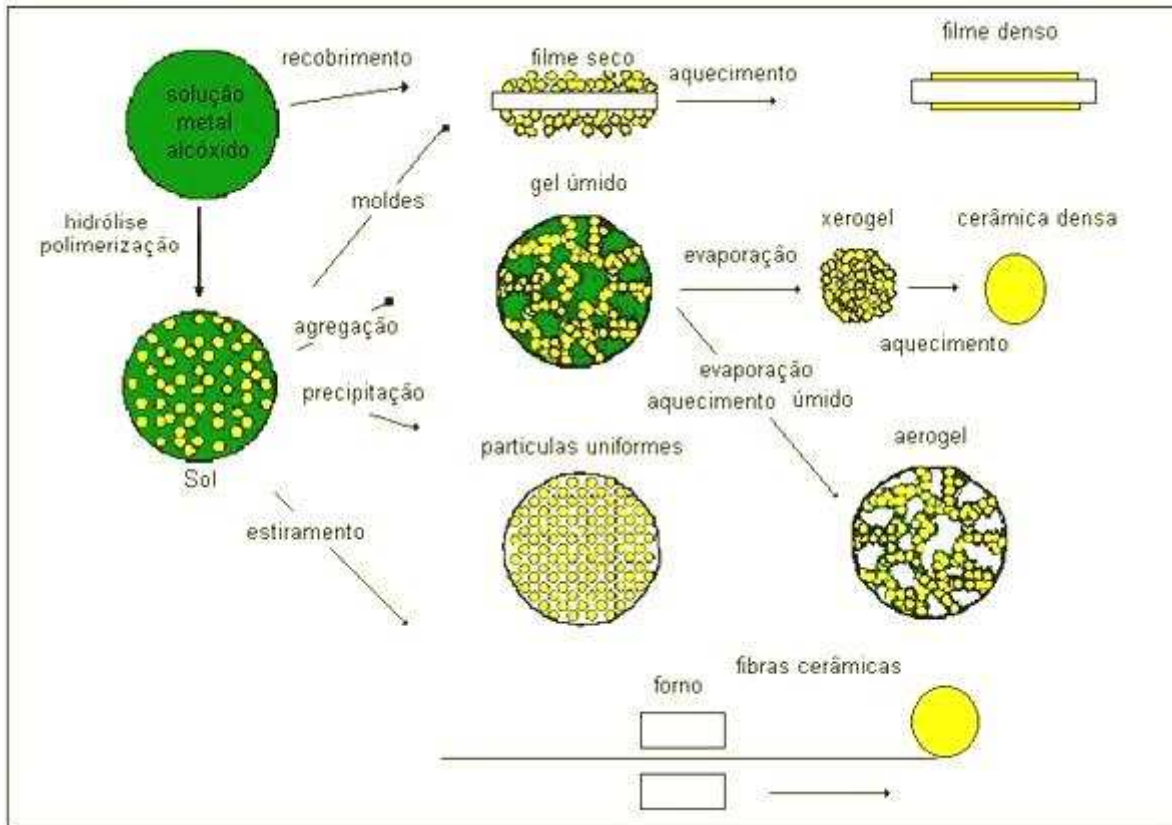


Figura 3: Esquema apresentando as possibilidades para a obtenção de materiais pelo método sol-gel com propriedades e características pré-planejadas [43].

De maneira mais didática o processo sol-gel pode ser dividido basicamente em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação.

Formação do sol

Nessa etapa todos os componentes são misturados a fim de formar uma solução ou sol límpido. Precipitação ou turvamento podem indicar a segregação indesejável de um dos componentes. O sol pode ser obtido em meio aquoso ou não, dependendo do precursor. Com o TEOS, por exemplo, a água reage preferencialmente levando à precipitação precoce do precursor. Nesse caso, a reação de formação do sol acontece em meio alcoólico.

Gelificação

O processo sol-gel pode ser de dois tipos:

Sol-gel coloidal: sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. A união entre

as partículas (Figura 4), pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados [44].

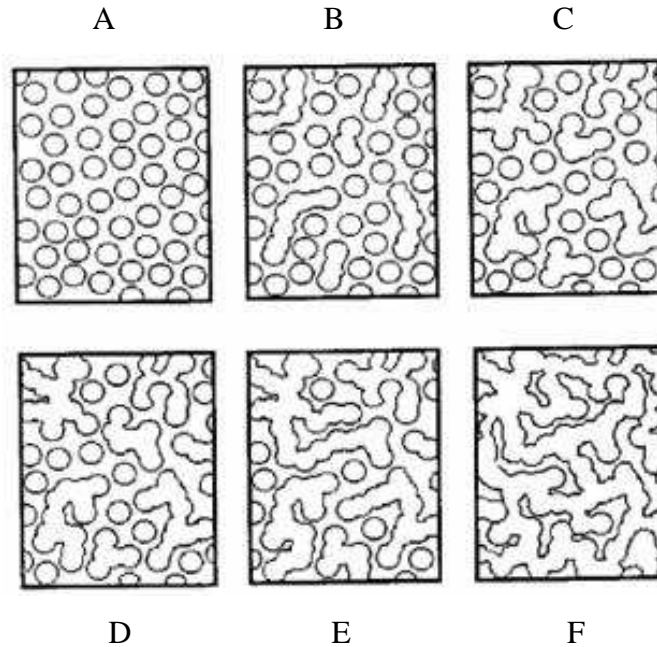


Figura 4: Representação bidimensional da passagem de um sol (A) para gel (F) [45].

Sol-gel polimérico: nesse tipo de processo sol-gel, o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas, resultantes da polimerização de um monômero disperso em um solvente. Os óxidos, que darão origem às cerâmicas, são formados a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: solução de alcóxidos metálicos ou solução de alcóxido de silício com sais inorgânicos [45].

Um sol pode sofrer a transição para o estado gel através de uma série de fatores, como: concentração do sol, adição de agentes e controle de pH. Nessa etapa o produto é constituído por duas fases: a rede tridimensional do óxido e a fase solvente no interior dos poros. A transição sol-gel pode ser observada claramente quando há um aumento súbito na viscosidade do sistema.

Um entendimento das interações físico-químicas envolvidas na formação de géis coloidais e poliméricos é decisiva para a compreensão e o controle das sínteses por processamento sol-gel, pois estas interações influenciam no grau de homogeneidade dos precursores, na formação de intermediários e, conseqüentemente, na temperatura necessária para a obtenção da cerâmica.

Envelhecimento

Consiste na etapa de repouso do gel antes da secagem. Durante o envelhecimento dos géis ocorre a hidrólise, que leva à quebra das cadeias e diminuição do seu tamanho médio.

Secagem

É o processo onde há a evaporação de solvente do interior dos poros. É uma das etapas mais difíceis do processo sol-gel que, se não realizada adequadamente, pode causar tensões residuais que levam a trincas ou deformações no produto final. O tipo de gel obtido após a secagem pode ser:

Aerogel: a porosidade desse material é em torno de 95% e este produto é conseguido quando se elevam a temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente.

Xerogel: é mais denso e de preparo mais simples que o aerogel. É obtido pela evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera.

Sonogel: a solução é submetida a ultra-som antes da secagem em autoclave.

Criogel: géis são secos em um aparelho de congelamento a seco. Produz pós finos e não peças monolíticas.

Vapogel: o gel obtido é seco e se adquire um xerogel através da injeção de SiCl_4 para rápida formação do gel.

Densificação

Nessa fase há uma grande perda de massa decorrente da desidratação profunda e da combustão de materiais orgânicos utilizados na síntese. Essa etapa requer elevadas temperaturas.

Através do processo sol-gel é possível produzir diferentes tipos de materiais vítreos e cerâmicos em diferentes morfologias, como fibras, filmes, pós, corpos monolíticos densos e porosos, entre outras possibilidades [46].

2.4 Resina Composta

Com o advento da técnica do condicionamento ácido do esmalte, preconizado por Buonocore [47] e o desenvolvimento das resinas compostas por Bowen [1], começou uma nova fase na Odontologia restauradora já que a partir deste momento o profissional tinha a sua disposição materiais que poderiam ficar aderidos nas cavidades.

O cirurgião-dentista norte-americano Raphael Lee Bowen foi o maior representante dos pesquisadores que seguiram a linha de pesquisa baseada em resinas compostas fotopolimerizáveis [48, 17]. Com o passar dos anos, este compósito, patenteado em 1962 [49] foi alvo dos estudos de Bowen e seus colaboradores [50, 51].

Em torno de 1950, Bowen observou que havia dois problemas básicos a serem resolvidos com as resinas metil metacrilato (Figura 5) que até então eram os materiais utilizados: a alta contração de polimerização e a dificuldade de incorporação de partículas de carga.

Bowen desenvolveu um composto formado pelo Bis-GMA (matriz orgânica com partículas de carga silanizadas) que apresentava vantagens como o peso molecular maior e menor contração de polimerização. Porém, inicialmente ainda havia muitos problemas como o alto índice de infiltração marginal e recidiva de cárie juntamente com pouca estabilidade de cor e resistência mecânica e com isso houve um período de descrédito, principalmente em relação ao uso em dentes posteriores [52].

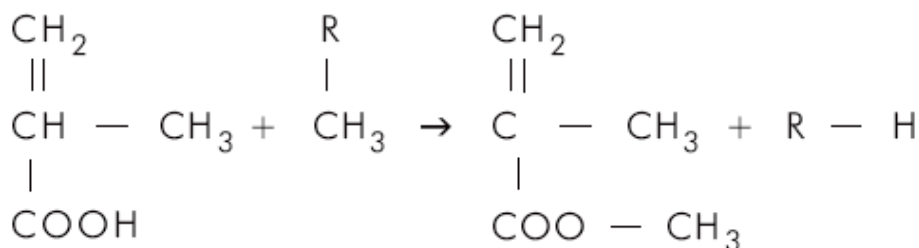


Figura 5: Reação de formação do metacrilato de metila [53].

Assim, Bowen objetivava obter uma resina que permitisse menor infiltração marginal e apresentasse maior resistência mecânica. Para se conseguir uma matriz satisfatória para as resinas vários obstáculos tiveram que ser vencidos e outras resinas sintéticas além da acrílica foram pesquisadas.

Bowen escolheu a resina epoxídica (Figura 6) para seus estudos, sendo que uma molécula epoxídica é representada pelo éter diglicídico do bisfenol A e pertence a uma família de resinas de moléculas maiores. Assim, é mais espessa e possui menor contração de polimerização por unidade de volume. Tem adesividade razoável para a maioria dos sólidos e o anel benzênico de sua fórmula encontra-se em uma condição instável, podendo abrir-se para combinar com outros compostos que tenham disponibilidade de hidrogênio [17].

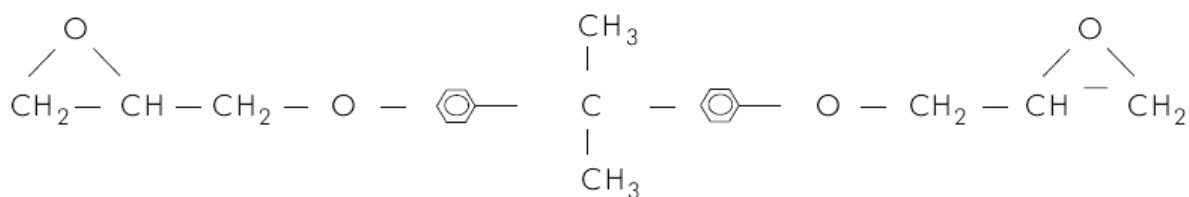


Figura 6: Resina epoxídica [17].

A resina epoxídica foi utilizada com a adição de partículas de quartzo fundido ou porcelana que era polimerizada pelo calor. Porém, logo este sistema foi abandonado devido à falta de estética e lento endurecimento.

A resina ideal para ser utilizada como material restaurador deveria apresentar a baixa alteração dimensional da resina epoxídica e menor velocidade de polimerização, como a resina acrílica. Ao unir a resina acrílica com a parte central da resina epoxídica Bowen obteve uma molécula de monômero 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano. Este monômero é conhecido pela sigla Bis-GMA (Figura 7) e foi preparado a partir do bisfenol A e glicidil metacrilato e, posteriormente, do éter diglicidil do bisfenol A e ácido metacrílico. Este composto difere da resina epoxídica porque os grupamentos epóxicos são substituídos pelos grupamentos metacrílicos [17, 54].

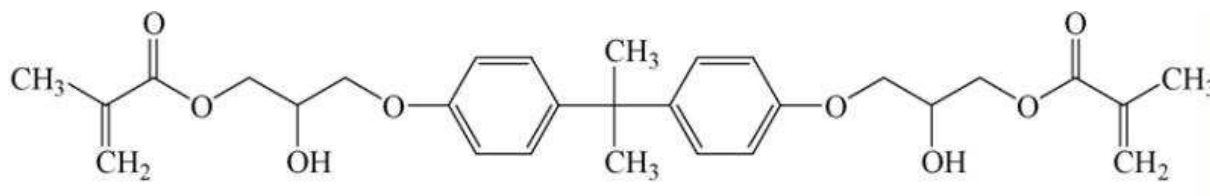


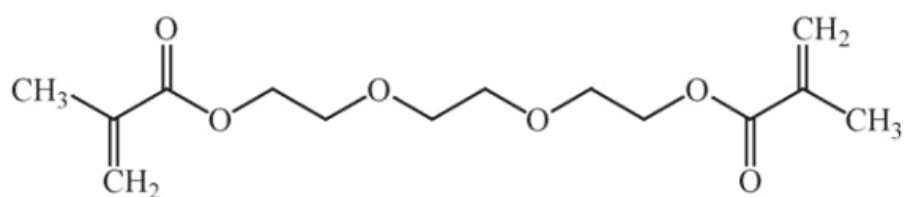
Figura 7: Fórmula estrutural do Bis-GMA.

Esse monômero Bis-GMA apresentava uma viscosidade muito alta, o que dificultava o seu uso clínico. Com o objetivo de diminuir esta viscosidade foram acrescentados à matriz outros tipos de monômeros com pesos moleculares menores e com o mesmo sistema de polimerização. Para isso foram utilizados dimetacrilatos não-aromáticos como o EGDMA (dietileno glicol metacrilato) e o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato) [55]. A viscosidade (η) do Bis-GMA é de aproximadamente 1369 Pa.s e a do TEGDMA é de 0,05 Pa.s [56, 57, 58]. Podem também ser utilizados como diluentes os dimetacrilatos aromáticos como o BISMA (bisfenol dimetacrilato) ou o MMA (metil metacrilato) ou o EDMA (etilenoglicol dimetacrilato).

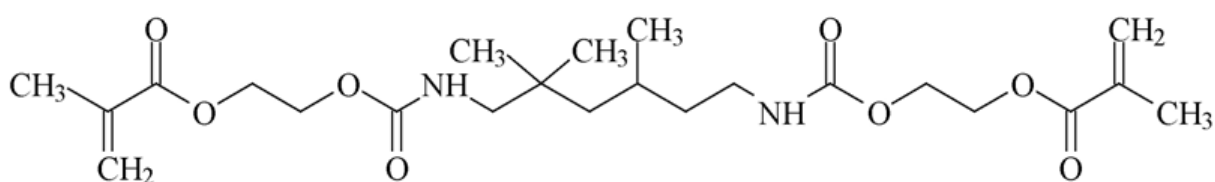
O diluente TEGDMA é o mais comumente utilizado, porém seu baixo peso molecular aumenta a contração de polimerização da mistura. Visando diminuir esse problema, outros monômeros de baixa viscosidade, porém com alto peso molecular como o UDMA (metacrilato de dimetil uretano) e o Bis-EMA (metacrilato etoxilado de bisfenol A) estão sendo empregados em algumas formulações comerciais [59, 60]. As fórmulas estruturais de alguns dos monômeros utilizados são apresentadas na Figura 8.

O Bis-GMA é empregado como base em vários materiais odontológicos, tais como: material restaurador para técnica direta, material restaurador para técnica indireta, selantes de cicatrículas e fissuras, componente integrante do sistema adesivo de restaurações em resina composta, forramento (resina flow) e agentes cimentantes para restaurações [61].

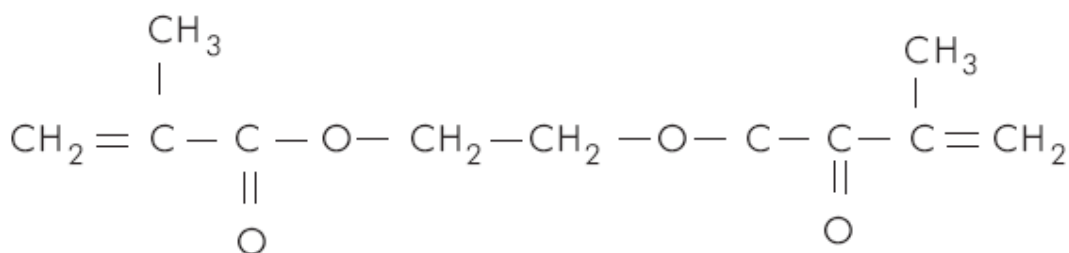
De acordo com a American Dental Association (ADA), um material restaurador deve atender aos seguintes requisitos: apresentar alta resistência ao desgaste e à abrasão; boa adaptação marginal; ser resistente à degradação pela água e outros solventes; ser radiopaco e de fácil execução (aplicação) [62].



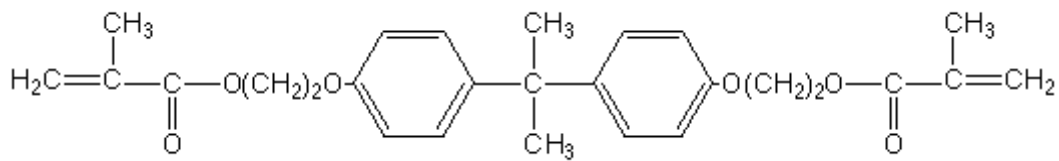
TEGDMA



UDMA



EGDMA



Bis-EMA

Figura 8: Fórmula estrutural de alguns dos monômeros utilizados como matriz orgânica.

Para que seja realizada uma restauração dentária em resina composta devem-se seguir as etapas descritas adiante. Inicialmente é feita a seleção da cor baseada na escala VITA (Figura 9). Posteriormente é colocado o isolamento absoluto do campo operatório (controle da umidade). Em seguida a técnica adesiva é criteriosamente executada: condicionamento com ácido fosfórico 37% por 30 segundos (promove ataque micromecânico), aplicação do sistema adesivo com auxílio de um microbrush seguido de fotoativação por 30 segundos, formando assim a camada híbrida, já descrita em 1982 por Nakabayashi [63].

A resina composta é inserida em incrementos de no máximo 2 mm. a fim de evitar a contração de polimerização (Figura 10). Oito dias após, o acabamento da restauração é realizado através do uso da broca multilaminada montadas em alta rotação e pontas siliconizadas. O brilho da superfície é conseguido através do polimento realizado com discos de feltro montado em baixa rotação, obtendo assim uma restauração compatível com a estética dental do paciente.

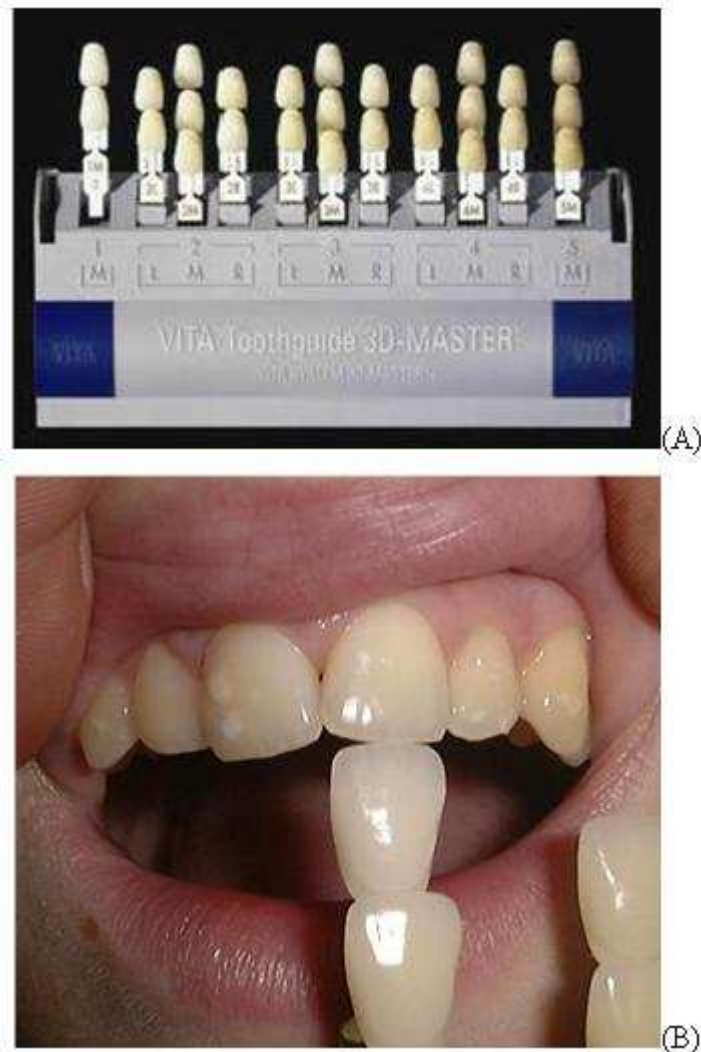


Figura 9: Escala Vita utilizada para seleção de cor (A) e comparação do dente natural à escala para que seja selecionada uma resina composta para restauração(B).

Para desencadear a reação de polimerização existem os iniciadores. A amina terciária (ativador) segmenta o peróxido de benzoíla (iniciador) dando início ao processo (nas resinas quimicamente ativadas). Já nas resinas fotopolimerizáveis a luz que tem um comprimento de onda de 470 nanômetros ativa a canforoquinona (iniciador) gerando a interação reativa com as aminas terciárias. A exposição do sistema iniciador canforoquinona a um campo de luz libera radicais que afetam a polimerização dos monômeros.

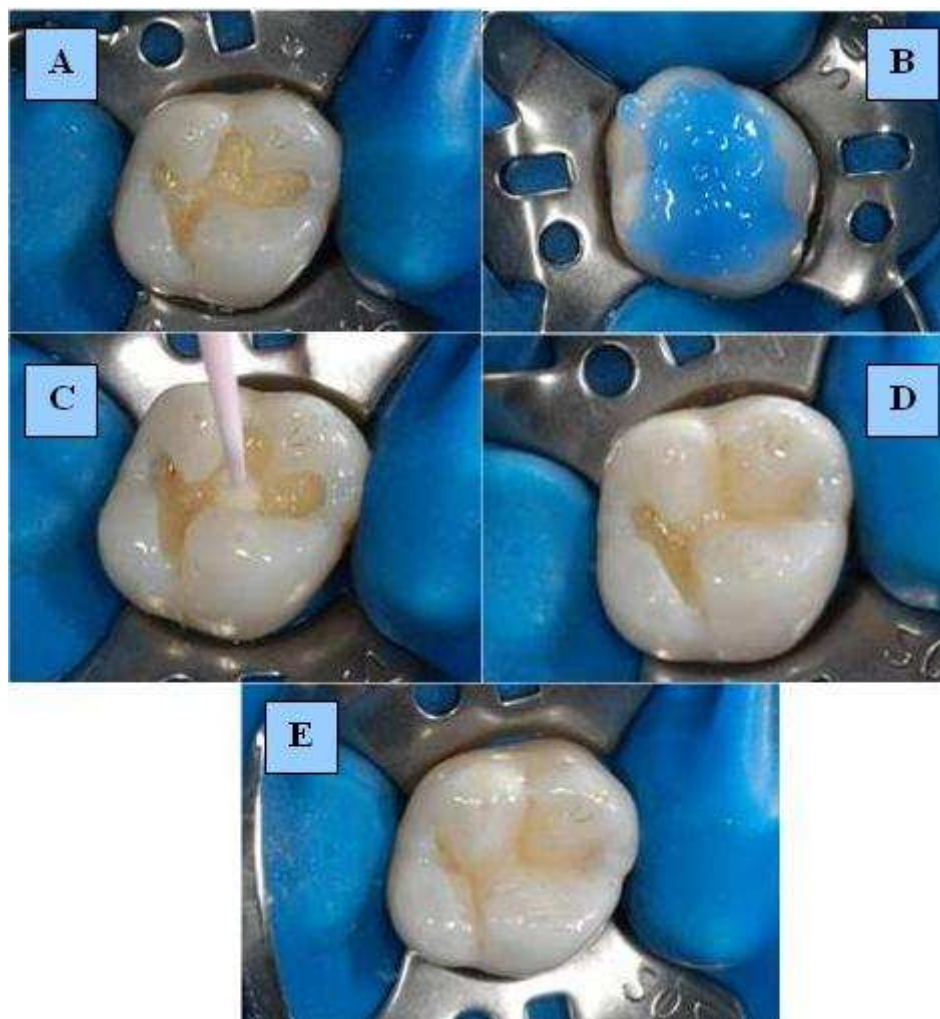


Figura 10: Etapas da confecção de uma restauração em resina composta. Cavidade (dente com isolamento absoluto e grampo) (A); condicionamento da cavidade com ácido fosfórico a 37% (B); aplicação do sistema adesivo com auxílio de microbrush (C); resina composta sendo inserida em incrementos (D); restauração finalizada com desenho da escultura definido (E).

As resinas compostas eram inicialmente aplicadas somente como material restaurador para dentes anteriores. A crescente demanda por parte dos pacientes por materiais restauradores estéticos e a preocupação com ligas contendo mercúrio e sujeitas à corrosão promoveram a resina composta como substituta ao amálgama de prata para restaurações em dentes posteriores [64, 65]. As vantagens apresentadas por esses materiais quando comparados ao amálgama de prata são: preservação de tecidos dentários hígidos, possibilidade de reparo durante o acompanhamento e excelente resultado estético [66].

As resinas compostas fotopolimerizáveis são produzidas com pelo menos cinco componentes (Figura 11). O componente em maior quantidade é a carga inorgânica, correspondendo a aproximadamente 70% da massa total da mistura, constituída de dióxido de

silício, vidros bário-silicato, alumino-silicato, entre outros óxidos inorgânicos. Em seguida, com aproximadamente 26% da massa total, têm-se a matriz orgânica, constituída principalmente de dois ou mais polímeros orgânicos, formados a partir de monômeros derivados de ésteres metacrílicos. Como já descrito acima (Figura 8), os principais monômeros utilizados são o Bis-GMA; UDMA; Bis-EMA e TEGDMA. Outros componentes, como sistemas iniciadores (como a canforoquinona), agentes de união (silano) e pigmentos (que podem ser orgânicos ou inorgânicos), constituem os 4% restantes [67].

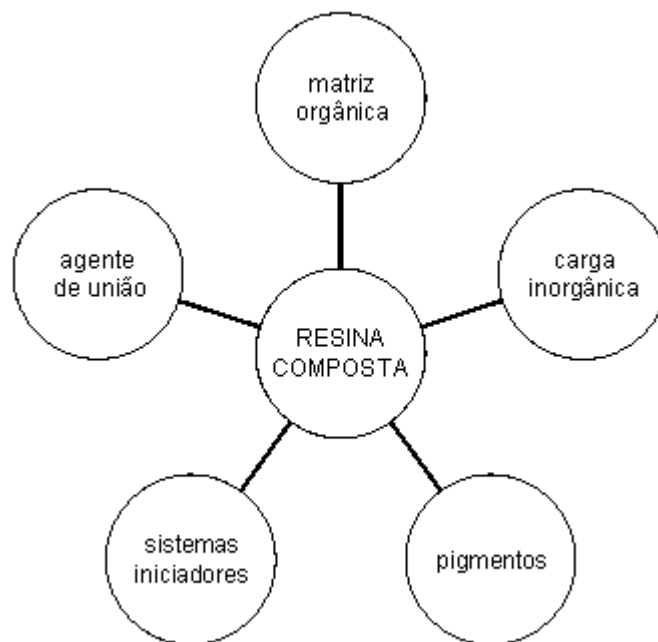


Figura 11: Diagrama com os componentes básicos da resina composta.

O tratamento das cargas com organossilano não só melhora as propriedades físicas do compósito resultante como também sua resistência à degradação hidrolítica. A quantidade de silano adsorvida pela superfície das partículas deve ser adequada, pois uma cobertura incompleta de silano na superfície das partículas leva a uma união insuficiente destas à matriz orgânica contribuindo para uma dispersão não-uniforme da carga, aumento da viscosidade e propriedades mecânicas inferiores do compósito final. Do mesmo modo, uma quantidade excessiva de silano pode levar à deterioração das propriedades mecânicas [68].

Apesar do desenvolvimento da fase orgânica nas últimas décadas, as partículas inorgânicas são, por sua técnica de fabricação, composição química e tamanho médio, o principal item de classificação das resinas compostas. Muitas categorias para classificação são apresentadas na literatura, entre elas: macropartículas tradicionais; micropartículas (sílica

pirogênica) e complexos à base de micropartículas, subdivididas em complexos de lascas microparticuladas pré-polimerizados, complexos esféricos microparticulados à base de polímeros e complexos aglomerados microparticulados. Há também os compósitos híbridos como uma combinação de partículas tradicionais com microparticulados, indicados para região anterior com elevada exigência estética.

A principal falha clínica das resinas compostas está relacionada à ocorrência da cárie secundária, que pode ser consequência da presença de fendas marginais, resultantes da contração de polimerização e da diferença do coeficiente de expansão térmica entre a estrutura dental e o compósito [69].

A contração de polimerização leva a algumas manifestações clínicas, tais como: formação de fendas na interface dente-restauração; manchamentos; sensibilidade pós-operatória e cáries recorrentes. Outro aspecto de fundamental importância é a resistência mecânica dos materiais restauradores, principalmente quando indicados para dentes posteriores [70, 71, 72, 73, 74].

As principais causas das substituições de restaurações em resina composta estão relacionadas ao manchamento na interface, manchamento no corpo da restauração, reincidência de cárie, contorno e anatomia deficientes, entre outros. Embora muito discutida, a durabilidade das resinas vêm sendo pesquisada e exibindo resultados satisfatórios [75].

2.4.1 Polimerização

A polimerização é o processo de endurecimento das resinas decorrente da conversão de monômeros em polímeros. Esse processo, ilustrado na Figura 12, tem início (nas resinas fotopolimerizáveis) quando ocorre uma sensibilização pela luz de uma molécula fotoativadora presente na massa resinosa. Geralmente essa molécula consiste em uma alfa-diquetona (canforoquinona) que, quando exposta à luz visível resulta numa reação da canforoquinona (CQ) com as moléculas de amina terciária produzindo radicais livres. Através desses radicais ocorre a quebra das duplas ligações de carbonos dos monômeros, iniciando uma reação em cadeia, a polimerização em si.

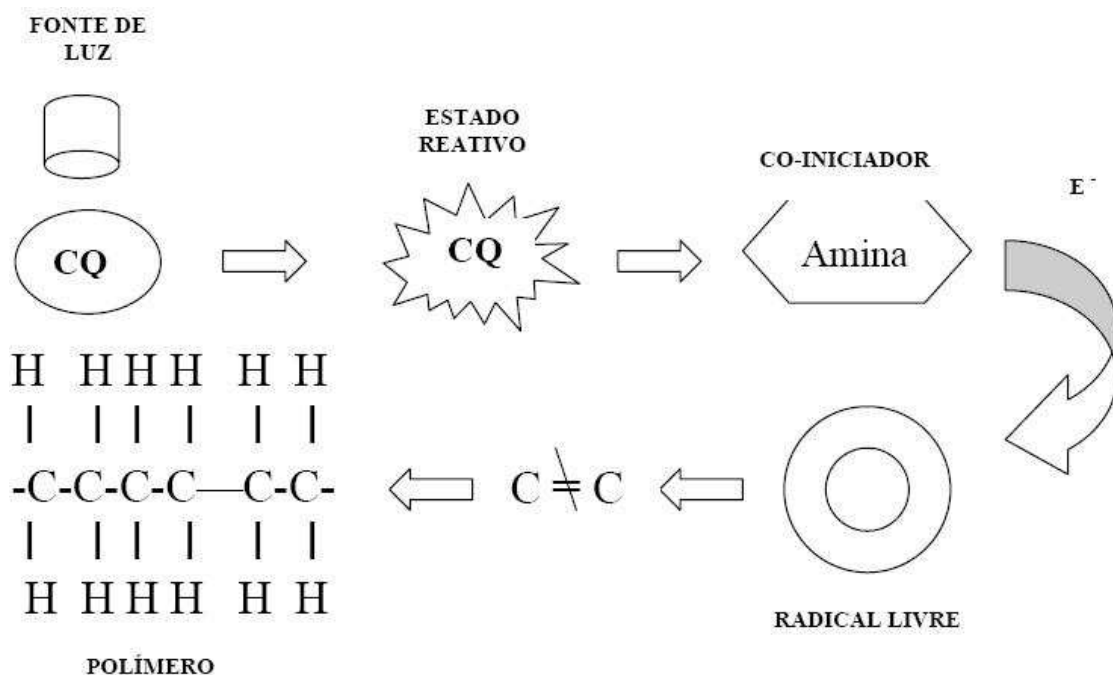


Figura 12: Reação química de polimerização de um compósito resinoso fotoativado.

A reação de polimerização dos dimetacrilatos é uma reação difuso-controlada. Assim, a taxa de propagação, terminação e grau de conversão são determinados pela capacidade dos monômeros de se movimentarem no meio em que ocorre a reação. Ativando-se os iniciadores inicia-se a formação de uma rede polimérica tridimensional causadora do aumento da viscosidade do sistema que conseqüentemente restringe a movimentação dos radicais. Devido a isso a taxa de terminação da reação é reduzida e há um aumento na velocidade de propagação (auto-aceleração). Conforme a reação ocorre, a mobilidade do meio se torna menor, de modo que a propagação passa a ser difuso-controlada levando à redução da velocidade da reação. A velocidade de polimerização do sistema é definida pela relação entre a velocidade de propagação e a de terminação [57, 58].

Durante a reação há dois momentos importantes no que se refere ao desenvolvimento de tensões de polimerização: o ponto gel e o ponto de vitrificação. O ponto gel pode ser entendido como o grau de conversão no qual se forma uma rede de ligações cruzadas densa, causando um aumento da viscosidade [76]. O ponto de vitrificação surge após o ponto gel e representa a etapa de formação do polímero no qual sua temperatura de transição vítrea (T_g) ultrapassa a temperatura da reação. Assim, o polímero passa do estado borrachóide para o estado vítreo no qual monômeros residuais duplas ligações pendentes e radicais livres ficam imóveis na matriz. Alguns autores alegam que as tensões originadas na fase pré-gel são aliviadas pela deformação plástica (escoamento) do compósito [77].

A velocidade de polimerização é influenciada pela concentração e qualidade dos monômeros presentes no sistema. O Bis-GMA devido ao seu alto peso molecular, rigidez estrutural e presença de radicais hidroxilas é um composto bastante viscoso. A sua capacidade de formar pontes de hidrogênio o leva a atingir a etapa de auto-aceleração muito rapidamente já que em sistemas de maior viscosidade a limitação da movimentação dos macrorradicais ocorre em menor tempo [59].

De outro modo, O TEGDMA devido ao seu baixo peso molecular e menor viscosidade atinge o estágio de auto-aceleração em graus de conversão relativamente altos [78]. A contração volumétrica apresentada pela matriz resinosa é consequência do surgimento de ligações covalentes entre monômeros, diminuindo a distância interatômica de 4Å (reativo a interações secundárias do tipo Van der Waals) para 1,5 Å. Monômeros com baixos pesos moleculares, por apresentarem maior número de grupos vinílicos por unidade de volume, apresentam maior contração [59, 60].

O TEGDMA apresenta contração volumétrica de 19,9% (a 60°C, correspondente a um grau de conversão de 68%). Já o Bis-GMA tem uma contração volumétrica de 5,2% (65°C, grau de conversão de 55%). Em formulações comerciais a contração é reduzida pela incorporação de partículas de carga, alcançando valores entre 1,5 e 5% [79].

Juntamente com a composição, o grau de conversão é determinante na contração volumétrica. Em misturas de Bis-GMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA o aumento da concentração de TEGDMA causa aumento do grau de conversão e conseqüente aumento da contração de polimerização.

Os fenômenos de contração e relaxação dependem de dois fatores principais: a formulação do material (conteúdo da carga inorgânica; interação carga/matriz; tipo/concentração do agente iniciador) e parâmetros clínicos (fator C; espessura da camada de adesivo; técnica incremental; modo de cura) [80, 81, 82].

O fator C pode ser entendido como a relação entre a área total de adesão e a área total de faces livres. Assim, quanto menor a área livre, menor a possibilidade de escoamento da resina e maior a tensão gerada na área de adesão. Alguns autores defendem que quanto mais rápida a polimerização maior é a tensão gerada, pois o estado pré-gel é muito curto, havendo pouco escoamento. A expansão volumétrica propiciada pela sorção de água tem papel importante na redução da tensão induzida. Porém, essa absorção é lenta, enquanto a contração de polimerização é rápida, além de estar relacionada, também, com a configuração da

cavidade. Além disso, quanto maior a concentração de matriz orgânica, maior a sorção de água. [83].

Equipamentos com diferentes fontes de luz e técnicas de ativação surgiram no mercado nos últimos anos. Os aparelhos de luz halógena surgiram para amenizar os inconvenientes que a luz ultravioleta representava para a saúde dos olhos e pele do profissional dentista e do paciente, além de uma profundidade limitada de polimerização [84, 85].

A luz halógena é composta por uma lâmpada de filamento de tungstênio (bulbo e refletor), filtro, sistema de refrigeração (ventilação) e fibras ópticas para condução de luz. Geralmente os aparelhos de luz halógena operam dentro de uma faixa de 450-500 nm., referente ao espectro da luz emitida, porém com valores de densidade de potência variando desde 300mW/cm² a 1000mW/cm².

Atualmente, outros aparelhos para desencadear a reação de polimerização estão sendo empregados no uso clínico, tais como: luz emitida por arco de plasma de xenônio e luz de laser de argônio. Um dos mais recentes aparelhos lançados no mercado é o que apresenta um LED (diodo emissor de luz), cuja fonte são diodos que emitem luz fria numa faixa estreita próxima de 470 nm. (ideal para canforoquinona). Entre as vantagens desse aparelho estão o fato de serem pequenos, compactos e sem ruídos devido ao fato de não possuírem sistema de ventilação, não gerar calor, baixo consumo de energia, dispensar o uso de filtros, além de ter maior durabilidade que os aparelhos de luz halógena convencionais.

Durante a contração volumétrica, a resina compete com o sistema adesivo, criando um sistema de forças que tende a arrancá-la do contato com as paredes da cavidade. Isso acontece porque parte da resina contrai em direção à luz enquanto outra parte, mais interna que fica em contato com o adesivo, permanece aderida ao mesmo gerando uma competição vetorial de tensões que acabam por se concentrar na interface adesiva. Uma polimerização insuficiente ocasiona um comprometimento estético já que há maior probabilidade de manchamento e infiltração, além da perda das propriedades físico-mecânicas como baixa resistência e menor retenção[86, 87].

A contração de polimerização da resina composta varia em 2 a 6% do volume, entretanto os fabricantes esperam que futuramente existam matrizes resinosas com mínima contração de polimerização [88].

Alguns artigos sugerem a adição de alguns materiais para minimizar o problema da contração de polimerização, tais como os dendrímeros (molécula de polímero poliéster

metacrilato aromático hiper-ramificada). O dendrímero (representado na Figura 13) é composto por três unidades estruturais: centro, braços e grupos terminais. Esses últimos podem ser de 4 a 128 grupos funcionais. Esses materiais possuem aplicações em nanotecnologia e um dos seus maiores atrativos é a relativa facilidade em controlar sua composição, tamanho e reatividade química [67].

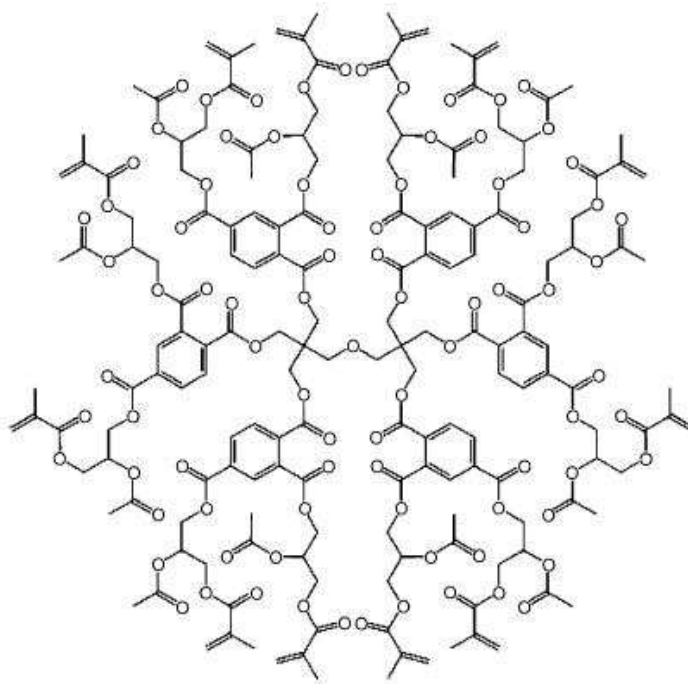


Figura 13: Representação estrutural da molécula de dendrímero.

2.4.2 Carga inorgânica

As partículas inorgânicas, responsáveis pela melhoria das propriedades físicas, são compostas por quartzo, sílica ou vidro, tendendo a ser duras, inertes e a apresentar índice de refração e translucidez semelhante à da estrutura dental. Além disso, muitas propriedades melhoram com o aumento da quantidade de partículas de carga, principalmente a resistência à fratura e ao desgaste e a contração de polimerização. Assim, é importante conhecer o nível do conteúdo de carga, assim como o tamanho e a composição das partículas [89]. Para obter o máximo de incorporação de carga inorgânica na matriz resinosa, é necessário usar partículas com distribuição de tamanho, de modo que os espaços entre as maiores sejam preenchidos pelas menores.

Analisando a Figura 14 podemos notar o desenvolvimento das resinas compostas fotopolimerizáveis com o passar dos anos considerando a diminuição no tamanho das partículas da carga inorgânica. A redução no tamanho médio das partículas, modificações na morfologia desse componente e alterações na sua composição têm melhorado as propriedades mecânicas e a estética das resinas quando comparadas aos materiais resinosos mais antigos.

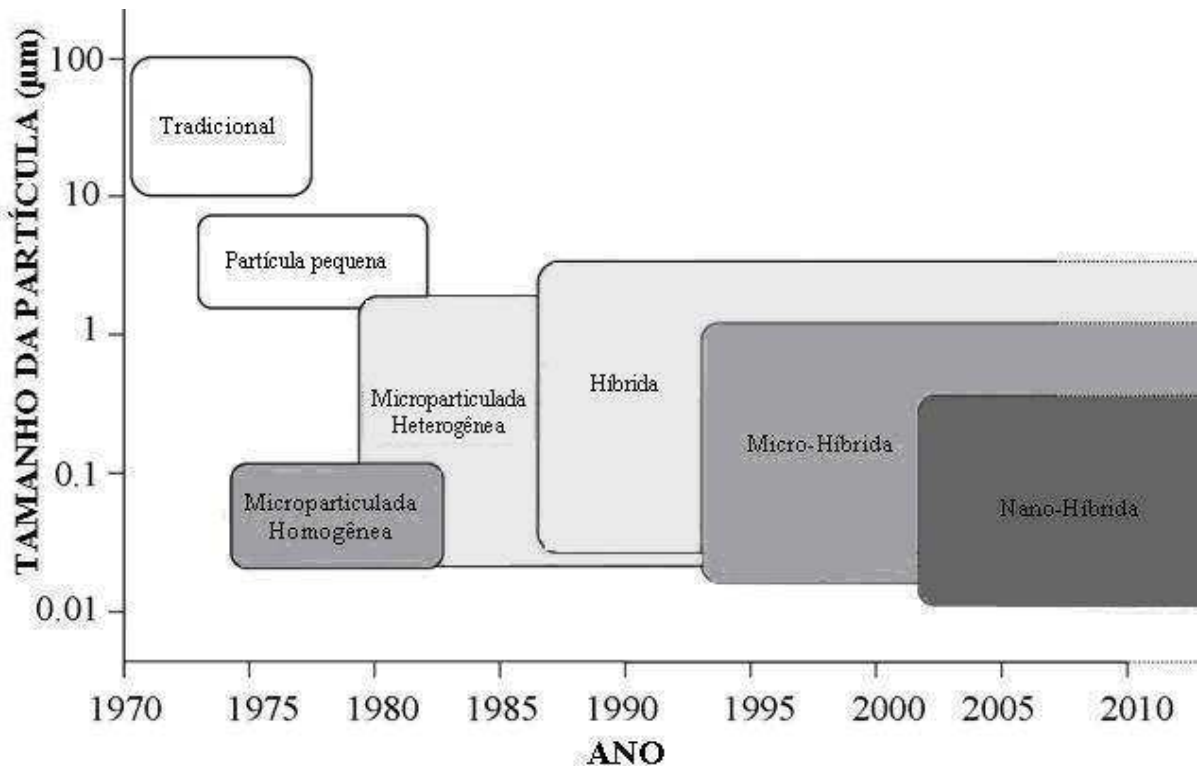


Figura 14: Desenvolvimento no tamanho das partículas inorgânicas com o passar dos anos [90].

As resinas atuais apresentam um maior volume percentual de carga e menor tamanho das partículas, o que diminuiu o desgaste oclusal, antes considerado um dos inconvenientes desse material. Outro benefício proporcionado pela adição de partículas inorgânicas nanométricas é a melhor capacidade de simulação cromática do esmalte e dentina natural (estes últimos ilustrados na Figura 15), o que, conseqüentemente, melhora o polimento superficial. As propriedades mecânicas do material restaurador são em grande parte determinadas pela origem da carga inorgânica, como esta é obtida e a quantidade de carga presente no material [91, 92].

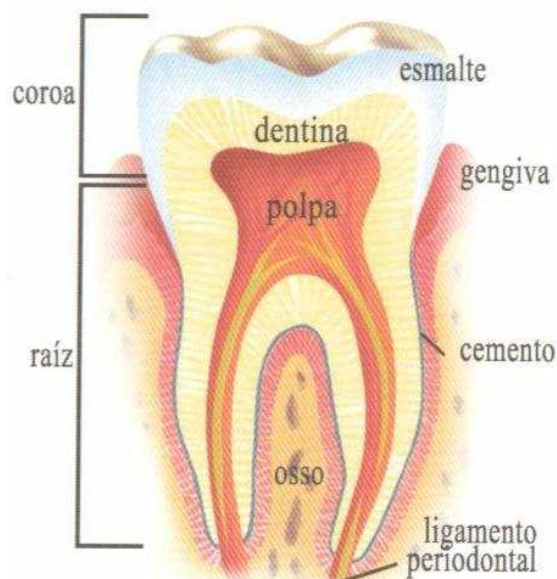


Figura 15: Anatomia do dente saudável.

As resinas compostas podem ser classificadas quanto ao tamanho das partículas inorgânicas, existindo as macropartículas (partículas com tamanho entre 15 e 100 micrômetros, sendo denominadas tradicionais); micropartículas (partículas possuem tamanho médio de 0,04 micrômetros); híbridas (são compostas por macro e micropartículas com tamanho entre 1 e 5 micrômetros); micro-híbridas (são uma combinação entre micropartículas-0,04 micrômetros- e partículas maiores de no máximo 2 micrômetros, com tamanho médio de 0,6 e 0,8 micrômetros).

As nanopartículas são materiais mais recentemente desenvolvidos e possuem dimensões menores, com tamanho entre 0,1 e 100 nm. Na Figura 16 estabelece-se uma comparação em relação à diferença de dimensões entre as nanopartículas, nanoaglomerados e as cargas convencionais.

A maneira pela qual as nanopartículas podem influenciar nas propriedades do material pode ser explicada através do grande aumento da área de superfície específica. Mantendo-se o volume de carga constante, consegue-se aumentar em 1000 vezes o número absoluto de nanopartículas se o tamanho das mesmas for dividido por 10, por exemplo, de 1 μm . para 100nm. Esse aumento da área superficial produz um material com novas características, determinadas pelas interações na interface, oferecendo propriedades únicas e uma nova classe de material [93].

Nessa nova classe de material ocorre a sintetização de dois tipos de cargas de nanopartículas: as partículas nanométricas monodispersas não-agregadas e não-aglomeradas e

partículas nanométricas aglomeradas denominados “*nanoclusters*”. Essas nanopartículas como os “*nanoclusters*” quando submetidos aos ensaios de desgaste tendem a ser arrancados produzindo irregularidades (vazios) e aumento da taxa de rugosidade no compósito. Tais materiais sob estresse tendem a assumir o comportamento de um compósito microparticulado [94].

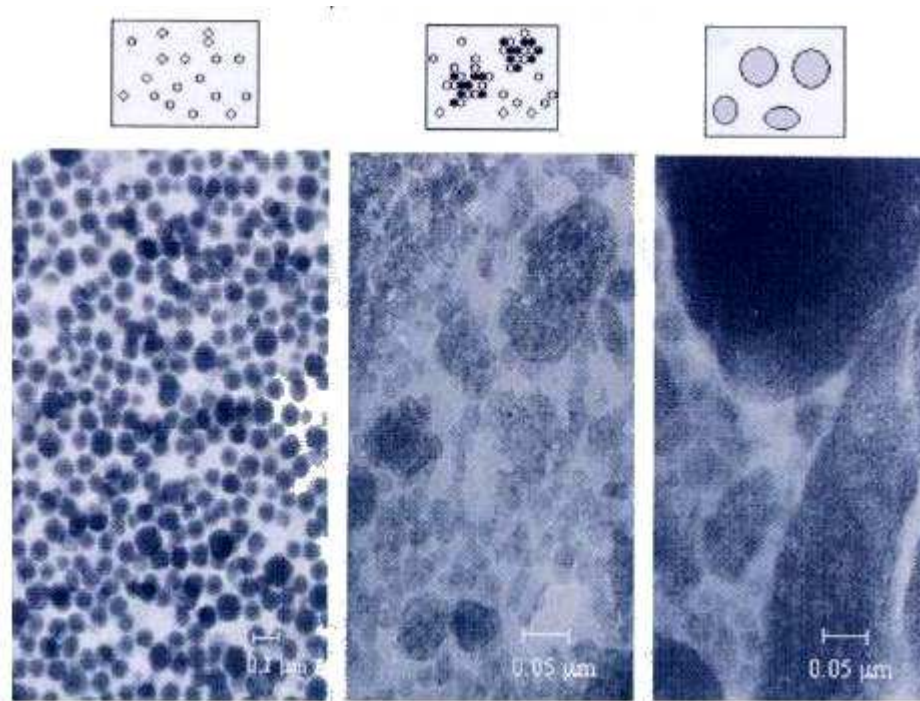


Figura 16: Tecnologia de nanopartículas. Da esquerda para direita: Nanométricas; Nanoaglomerados; Cargas convencionais [95].

A quantidade de carga inorgânica nas resinas compostas influencia em vários fatores, tais como a radiopacidade, resistência à abrasão, coeficiente de expansão térmica, reduz a contração de polimerização e aumenta o caráter hidrofóbico. [96, 97, 98].

3. Materiais e Métodos

3.1. Síntese das partículas de vidro

A escolha pelas partículas de vidro alumino-boro-silicato como carga inorgânica baseou-se no fato de que a grande maioria das resinas compostas comerciais analisadas (Tabela 1 Capítulo 1) utiliza como precursores o Silício, Boro e Alumínio.

Assim, foram preparadas soluções individuais de cada um desses precursores. Na Tabela 2 são apresentados os reagentes utilizados, a fórmula molecular, peso molecular e seu fabricante. Para as sínteses das partículas foram adotadas duas proporções distintas: uma consistindo na proporção $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (2SiAlB) e outra empregando a proporção $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3$ (2SiAl0,5B).

O TEOS, utilizado como precursor do Silício, foi adicionado ao etanol em um béquer na proporção 1:20. Esta solução foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a 40°C em agitador magnético (marca Biomixer) por 20 minutos.

Separadamente em um béquer, pesou-se o acetato de alumínio (balança analítica da marca Mettler AE 240) e este foi dissolvido em ácido nítrico. Em outro béquer, pesou-se, ácido bórico e sua dissolução foi feita em água destilada. As soluções foram mantidas sob agitação magnética e aquecimento a 40°C por 40 minutos até total dissolução.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese das partículas de vidro.

Reagente	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
acetato de alumínio	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{AlOH}$	162,08	CRQ
ácido bórico	H_3BO_3	61,78	Reagen
ácido nítrico	HNO_3	63,01	Impex
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	Impex
TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	Hergrand

Após completa dissolução do acetato de alumínio e do ácido bórico, estes foram misturados e mantidos sob agitação e aquecimento a 60°C até total evaporação do ácido acético, sendo verificado nessa etapa o odor característico desse componente.

Com a união do acetato de alumínio, ácido bórico e o TEOS em um único béquer obteve-se um único sol que foi mantido sob agitação magnética e aquecimento a 60°C durante aproximadamente duas horas até evaporação do etanol e surgimento do xerogel (Figura 17).



Figura 17: Xerogel obtido após agitação magnética e aquecimento a 60°C.

O xerogel resultante foi então calcinado (forno Caal) a diversas temperaturas. As amostras de composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ foram calcinadas a 100°C, 250°C, 400°C, 550°C, 600°C e 790°C durante três horas. As amostras de composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3$ foram calcinadas a 100°C, 250°C, 400°C e 550°C também pelo período de três horas. Em seguida, o pó obtido após cada calcinação foi moído manualmente em almofariz de ágata durante 30 minutos para diminuir o tamanho das partículas.

Na formulação inicial das partículas de vidro o componente Bário (utilizado como precursor o acetato de bário) foi incorporado ao material com o objetivo de conferir radiopacidade à resina composta. Durante a fase sol a adição de íons Ba^{2+} provocou a formação de precipitado no fundo do béquer. Assim, a incorporação do Bário pelo método sol-gel foi descartada.

A Figura 18 apresenta um fluxograma com o esquema de preparação das partículas de vidros utilizadas neste trabalho.

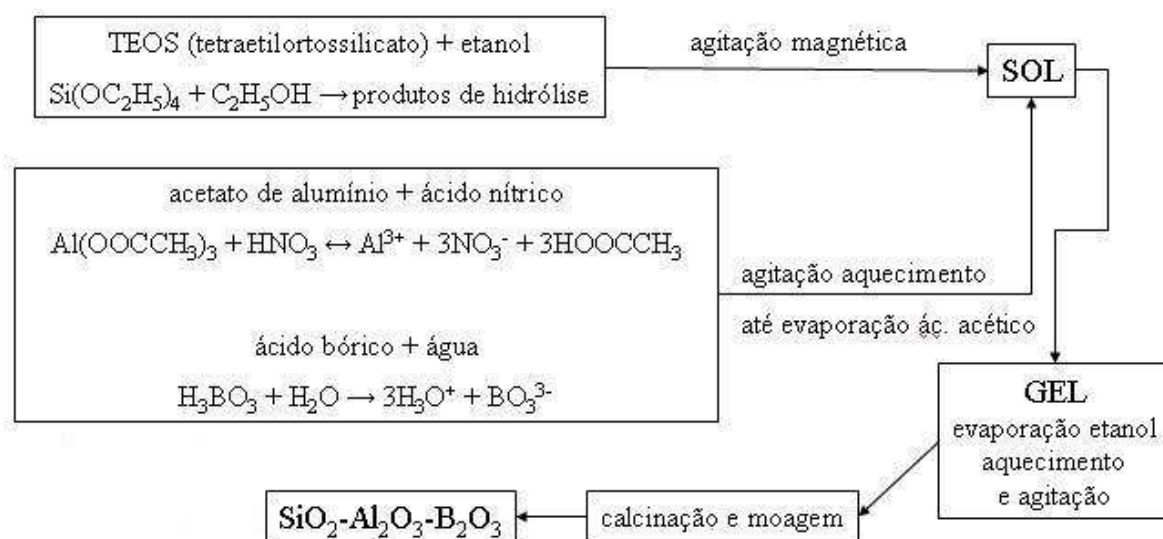


Figura 18: Fluxograma com as etapas do processo de síntese de partículas aluminoborosilicadas.

As partículas vítreas obtidas foram caracterizadas por Difração de raios-X (DRX), Análise térmica (TG-DTA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Distribuição do tamanho de partículas (DTP), Análise por adsorção-dessorção de N₂ (BET) e Ressonância magnética nuclear (RMN).

3.2. Síntese da resina composta

Para sintetizarmos a resina composta experimental incorporamos as partículas de vidro silanizadas à matriz orgânica (Bis-GMA e TEGDMA) e ao iniciador canforoquinona. A silanização das partículas de vidro foi efetuada pela mistura mecânica com agente silanizante. Esta etapa foi realizada em colaboração com uma indústria de materiais odontológicos.

Na Tabela 3 pode-se verificar a fórmula molecular, peso molecular e fabricantes utilizados.

Inicialmente o diluente TEGDMA foi pesado em recipiente plástico com auxílio de uma pipeta descartável. O monômero Bis-GMA foi pesado utilizando uma espátula plástica. Em seguida, a canforoquinona foi pesada em papel impermeável assim como as partículas de vidro.

O monômero Bis-GMA foi adicionado ao diluente TEGDMA e estes foram agitados com o auxílio de um bastão de vidro durante alguns minutos até obtermos um aspecto homogêneo.

Em seguida, o iniciador canforoquinona foi incorporado aos componentes acima. As partículas vítreas foram as últimas a serem adicionadas. As partículas foram sendo agregadas aos poucos promovendo uma boa incorporação ao material. O material obtido foi misturado rigorosamente e seu aspecto inicial pode ser visto na Figura 19. Os compósitos resultantes foram armazenados em bisnagas plásticas isentas de iluminação.

Tabela 3: Materiais utilizados na síntese do compósito.

Componente	Fórmula molecular ou empírica	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA)	$C_{29}H_{36}O_8$	512,59	Aldrich
trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA)	$C_{14}H_{22}O_6$	286,32	Aldrich
canforoquinona	$C_{10}H_{14}O_2$	166,22	Aldrich



Figura 19: Aspecto inicial do compósito durante a manipulação.

Foram sintetizados quatro tipos de resinas experimentais cujas composições se encontram especificadas na Tabela 4. Na síntese da RCE 1, por exemplo, utilizamos 70% de

carga inorgânica na composição e os 30% restantes foram subdivididos conforme mostrado na Tabela abaixo.

A síntese dos compósitos experimentais foi realizada em ambiente isento de iluminação artificial. A determinação das massas dos componentes também foi realizada em balança analítica com precisão de 0,001g. (marca Mettler AE 240).

Utilizamos como grupo controle para fins de comparação a resina composta comercial microparticulada Durafill VS (Heraeus Kulzer) cor A2.

Tabela 4: Composição e rótulos dos compósitos resinosos estudados.

Amostra	Rótulo	Bis-GMA (%)	TEGDMA (%)	Canforoquinona (%)	Carga inorgânica (%)
Experimental	RCE 1	70	30	0,5	70
Experimental	RCE 2	70	30	0,5	50
Experimental	RCE 3	70	30	0,2	70
Resina Durafill®/ Hereaus Kulzer	RCC 1	57*	*	*	43
Resina Masterfill®/ Biodinâmica	RCC 2	21*	*	*	79

* os dados referentes à porcentagem de cada monômero e iniciador radicalar na composição não foi encontrado nas informações disponibilizadas pelo fabricante.

**em relação a massa de monômeros utilizada (Bis-GMA e TEGDMA).

Após a síntese e armazenamento dos compósitos, estes foram analisados em relação às suas qualidades de manipulação clínica.

A RCE 1 apresentou uma textura não muito satisfatória para a aplicação clínica, diferenciando-se da resina comercial utilizada como grupo controle. A RCE 2 resultou em um compósito um tanto fluído, não desejável para a resina composta. Sendo assim, esse sistema foi excluído de nosso estudo. Já a RCE 3 apresentou um bom resultado quanto à sua manipulação, aproximando-se da resina comercial.

Assim, a RCE 3 foi refeita aumentando o tempo de mistura. Visamos melhorar a textura do compósito e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. Nomeamos essa resina como RCE 4.

3.3. Confeção das amostras para caracterização mecânica

Anteriormente aos ensaios mecânicos de tração diametral e compressão foi necessária a confecção de dois moldes de politetrafluoretileno (teflon) com o interior perfeitamente liso e um anel metálico para a obtenção dos corpos-de-prova (cdp). Nesses moldes, o anel metálico foi utilizado como fixador para a matriz de teflon bipartida na qual foram confeccionados os corpos-de-prova, conforme pode ser visualizado na Figura 20. A resina foi inserida no orifício existente dentro do anel de teflon que estava inserido no anel metálico.



Figura 20: Moldes utilizados (esquerda) e etapa de confecção dos corpos-de-prova (direita).

As amostras ($n=5$) foram confeccionadas com o auxílio de uma espátula de Thompson nº 6 para a inserção da resina composta em incrementos de, no máximo, 2 mm. de espessura no molde de teflon cilíndrico bipartido com 3mm. de diâmetro e 6mm. de altura. Uma tira de poliéster foi colocada abaixo da matriz com o intuito de evitar o escoamento da resina composta. Após o material ter sido inserido, um condensador foi utilizado a fim de comprimir o material e promover uma superfície plana. O tempo de polimerização em cada incremento de resina foi de 40 segundos utilizando um aparelho fotopolimerizador da marca Kondortech modelo CL-K200 (lâmpada halógena; faixa de frequência de 400 a 600 nm) como visualizado na Figura 21.

Os excessos de resina composta foram removidos com o auxílio de uma lâmina de bisturi nº 12. Todas as amostras, após a confecção, foram armazenadas em recipientes

plásticos individuais pelo período de 24h à 37°C em uma estufa aguardando a conversão de monômeros residuais [99].

Para o teste de resistência à compressão foi empregada a metodologia de Kidal e Ruyter [100].



Figura 21: Fotopolimerização das amostras com aparelho fotopolimerizador da marca Kondortech.

Para o teste de resistência à tração diametral foi seguida especificação número 27 da ADA para resinas restauradoras diretas (1977) [101].

Utilizamos uma espátula de Thompson nº 6 para a confecção dos corpos-de-prova (n=5). A resina foi inserida em incrementos com 2 mm. de espessura no molde cilíndrico de teflon bipartido. Para este teste foi utilizado um molde com 6mm. de diâmetro e 3mm. de altura. Para evitar o escoamento da resina uma tira de poliéster foi posicionada sob a matriz metálica. Os incrementos de resina foram polimerizados durante 40 segundos com o aparelho fotopolimerizador da marca Kondortech. Todas as amostras, após a confecção (Figura 22), foram armazenadas em recipientes plásticos individuais pelo período de 24 h à 37°C em estufa aguardando a conversão de monômeros residuais [99].



Figura 22: Corpos-de-prova finalizados.

3.4. Métodos de Caracterização

3.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

Em 1912, William Bragg demonstrou a relação que passou a ser conhecida como lei da difração de Bragg (Equação 3):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad \text{Equação 3}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente de raios-X, d_{hkl} é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo entre o feixe de raios-X incidentes e o plano cristalográfico de incidência, conforme ilustra a Figura 23.

Para que seja feita a caracterização da amostra no difratômetro de raios-X, esta é girada de um ângulo θ e incidida pela radiação. Se o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) satisfizerem a lei de Bragg, registra-se um pico no difratograma de raios-X.

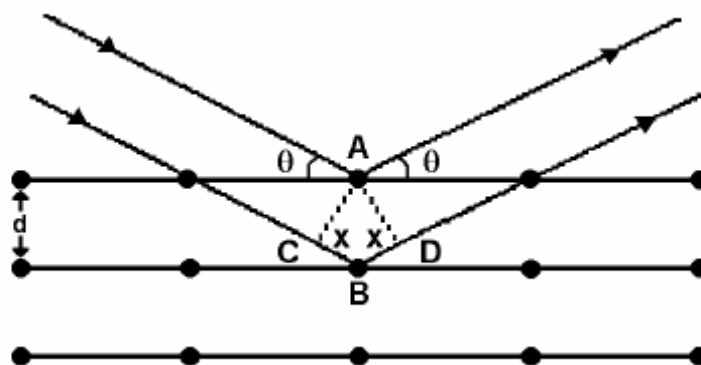


Figura 23: Condição para ocorrência da difração de raios-X.

Neste trabalho as partículas de vidro alumino-boro-silicato foram caracterizadas por difração de raios-X com o objetivo de verificar a ausência de picos cristalinos, o estado amorfo do material sintetizado, característico de vidros.

Para isso, os pós calcinados foram submetidos à análise no difratômetro de raios-X com ânodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rint 2000 (Instituto de Química da UNESP-Araraquara). Foram empregadas as seguintes condições experimentais: radiação $\text{CuK}\alpha$, $20^\circ < \theta < 80^\circ$, tempo de contagem por ponto: 0,1s.; tensão do filamento 42kV; passo de $0,02^\circ$. A análise qualitativa dos DRX foi feita por comparação aos padrões do JCPDS do ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.4.2. Análise térmica (TG-DTA)

A termogravimetria (TG) fornece informações das variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. Na técnica de caracterização de análise térmica diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre a amostra analisada e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Mudanças de temperatura na amostra relacionadas aos fenômenos de fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação no calor específico da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

As técnicas simultâneas de caracterização térmica são largamente utilizadas devido à sua natureza complementar. A TG permite estudar processos que estão relacionados à

variação de massa da amostra, enquanto a DTA é mais versátil e permite identificar qualquer processo que produza variação de energia.

Nesse trabalho, foi utilizada a técnica TG associada à DTA para caracterizar as partículas vítreas alumino-boro-silicato. Nos resultados do presente estudo os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes, os endotérmicos.

A curva TG/DTA foi obtida em um DTA usando 0,052 g de amostra, razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de O₂ no equipamento da NETZSCH STA. A curva DTG foi obtida fazendo-se a perda de massa em função da temperatura (dm/dT) versus a temperatura (T). O ensaio foi realizado no Instituto de Química da UNESP-Araraquara.

3.4.3. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é considerada a técnica mais importante para a investigação a nível molecular, permitindo obter informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria. É um método decisivo na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado líquido [102].

Ressonância magnética nuclear (RMN) é o estudo de transições entre os níveis de energia do núcleo quando submetido a um campo magnético. O núcleo do átomo é composto por prótons e nêutrons. O princípio da técnica se baseia no fato de que núcleos com número ímpar de prótons, nêutrons ou ambos terão um spin nuclear intrínseco, ou seja; tem momento angular.

Para que se obtenha o espectro RMN de uma amostra, esta é colocada no campo magnético no espectrômetro e um campo de radiofrequência é aplicado, passando-se uma corrente por uma espira que envolve a amostra. O campo magnético é aumentado aos poucos e a excitação ou oscilação dos núcleos de uma orientação para outra é detectada como uma tensão induzida, resultando na absorção de energia do campo de radiofrequência. Portanto, um espectro de RMN é um gráfico de voltagem induzida contra a varredura do campo magnético. A área sob o pico depende do número total de núcleos que estão oscilando.

A energia absorvida por um núcleo pode ser liberada por relaxamento spin-spin, no qual a energia de spin é transferida a um núcleo vizinho, ou por relaxamento spin-rede, em que a energia do spin é convertida em energia térmica. Os núcleos são, deste modo, excitados do estado de spin mais baixo ao mais alto por um campo de radiofrequência. Eles retornam

espontaneamente ao estado de energia mais baixo para serem excitados novamente e assim por diante [103].

Neste trabalho, as partículas de vidro 2SiAlB foram caracterizadas usando INOVA 300-Varian spectrometer do Instituto de Química da UNESP-Araraquara.

3.4.4. Ensaio de Distribuição de Tamanho de Partículas

O espalhamento de luz laser a baixo ângulo (LALLS – Low Angle Laser Light Scattering) ou técnica de difração de laser possui uma faixa aplicável entre 0,1-3000 μm . O método consiste no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Assim, é possível determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas.

Para a realização da análise, uma pequena quantidade da amostra foi dispersa em um béquer de 1000 mL contendo água destilada. Com o auxílio de uma bomba, motor de agitação mecânica e ultrassom, a dispersão foi recirculada através da cela para suspensões de um analisador de tamanho e distribuição de tamanho de partículas do tipo LALLS, marca Malvern (modelo MasterSizer Micro), que calcula o tamanho das partículas em uma faixa de 0,3-300 μm pela teoria de Mie. A quantidade exata utilizada do pó não é importante, pois o próprio analisador indica o nível ideal de obscurecimento do feixe de luz, através de um código de cores seqüencial.

Cada histograma representa uma média de 2000 leituras do conjunto de fotodetectores do equipamento. Cada fotodetector tem sensibilidade máxima para uma faixa de tamanho de partícula e a intensidade de luz detectada é proporcional à quantidade de partículas daquela classe de tamanho.

A caracterização foi realizada no Instituto de Ciências Exatas (ICE) UNIFEI-Itajubá.

3.4.5. Análise por adsorção-dessorção de N₂ (BET)

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

A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluído” depende diretamente da área específica do reagente sólido.

Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química. Além destes modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Este modelo é comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica.

A medida da superfície interna de materiais sólidos pelo conhecido método Brunauer, Emmett e Teller (BET) [104] é baseada na determinação de isotermas de adsorção de gás nitrogênio em baixas temperaturas e pressões. Estes autores observaram que o início do trecho linear das isotermas de adsorção corresponde à cobertura da superfície do adsorvente (sólido) com uma camada monomolecular do gás adsorvido e calcularam a superfície BET a partir destes pontos.

A área superficial de pó pode ser calculada pelo volume de gás adsorvido na superfície do sólido. A área a ser medida, inclui toda a superfície acessível ao gás interna e externamente. Em geral, os sólidos adsorvem gases fracamente devido à presença somente das forças de Van der Waals. Para que os gases sejam suficientemente adsorvidos no sólido a fim de mensurar sua área superficial, os sólidos devem ser resfriados – normalmente até o ponto de ebulição dos gases. O nitrogênio é o gás mais usado e as partículas são resfriadas em nitrogênio líquido a -200° C. A adsorção é contínua até que a quantidade de N_2 adsorvida esteja em equilíbrio com a concentração da fase gasosa. Esta quantidade é próxima da necessária para cobrir toda a superfície usando uma pequena amostra.

No experimento, a isoterma é traçada medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores de pressão crescentes, até atingir a saturação. A isoterma de dessorção é obtida fazendo-se o caminho inverso. Em muitos casos essas curvas não coincidem, resultando em uma histerese, cuja forma é determinada pela geometria dos poros.

O conhecimento das características porosas de um material é importante para a fabricação, aplicação e conservação desses materiais. Segundo a IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados de acordo com seu tamanho de poro: microporosos (diâmetro de poro de até 2 nm.); mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm.) e macroporos (diâmetro de poro maior que 50 nm.) [105].

Neste trabalho, a amostra foi analisada utilizando um medidor de superfície específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2010 (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica LIEC - UFSCar - São Carlos).

3.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV é um dos mais versáteis equipamentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Dentre as várias características desse instrumento tão utilizado na área de materiais, podemos citar a alta resolução (na ordem de 2 a 5 nm); a facilidade de preparação das amostras; a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química. Esses fatores contribuem para o amplo uso desta técnica de caracterização que permite que a imagem obtida possa ser ampliada em até 300.000 vezes.

A técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia que varre a superfície da amostra. A interação dos elétrons com a superfície da amostra faz com que parte do feixe eletrônico sofra reflexão. Este sinal é coletado por um detector que o converte em uma imagem de elétrons retroespalhados (ERE). Na interação, ainda ocorre a emissão de elétrons pela amostra (elétrons secundários), produzindo a imagem de elétrons secundários (ES), conforme ilustrado na Figura 24 [34].

O feixe eletrônico é controlado mediante uma diferença de potencial variável existente entre dois eletrodos. A variação da voltagem permite uma mudança na aceleração dos elétrons, conseguindo assim, imagens mais ou menos profundas da amostra. No momento dessa interação do feixe de elétrons com a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para seu nível energético inicial, eles liberam a energia adquirida, sendo emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X.

As micrografias foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura Topcon (Paramus, NJ, USA) do Instituto de Química da UNESP - Araraquara.

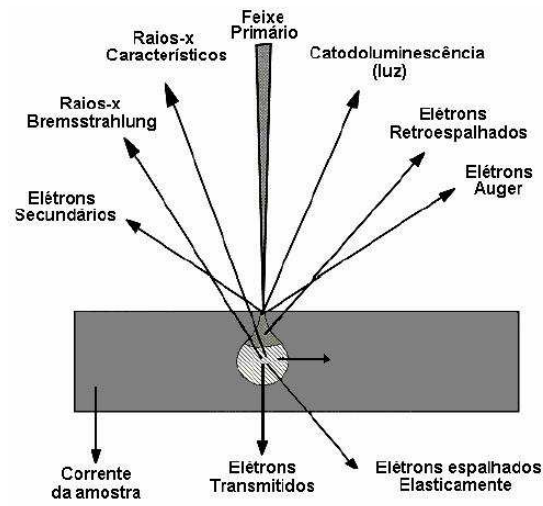


Figura 24: Volume de interação e origem de alguns sinais.

3.4.7 Análise das propriedades mecânicas

3.4.7.1 Ensaio de Compressão

De modo geral, compressão é definida como um esforço axial que tende a provocar um encurtamento do corpo submetido a este esforço (Figura 25). Nos ensaios de compressão, os corpos de prova são submetidos a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal do corpo de prova. Assim, é importante que a força seja aplicada em toda área da amostra.

O ensaio de compressão pode ser executado na máquina universal de ensaios com a adaptação de duas placas lisas (uma fixa e outra móvel). O corpo de prova é apoiado entre elas e mantido firme durante a compressão.

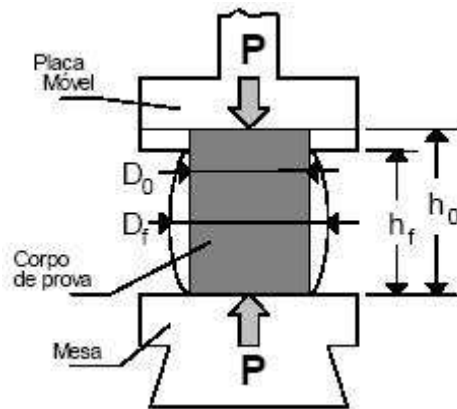


Figura 25: Esforço axial que tende a encurtar a amostra; onde P é a força aplicada e h é a altura.

Um corpo de prova submetido a compressão sofre uma deformação elástica e a seguir uma deformação plástica. Na fase de deformação elástica, o corpo volta ao tamanho original quando se retira a carga de compressão. Na fase de deformação plástica, o corpo retém uma deformação residual depois de ser descarregado (Figura 26).

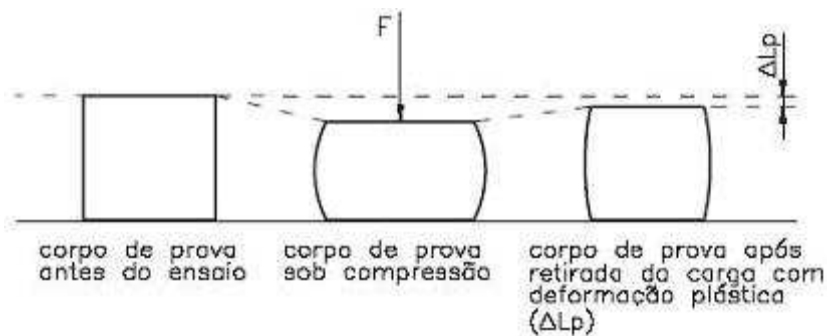


Figura 26: Deformação plástica em uma peça após ensaio de compressão.

O ensaio de compressão é mais utilizado para materiais não dúcteis, sendo que a única propriedade mecânica que é avaliada no ensaio é o seu limite de resistência à compressão. Esse limite é calculado pela carga máxima dividida pela seção original do corpo de prova.

Na Figura 27 observamos a amostra durante o ensaio de compressão. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados na máquina de testes universal EMIC DL-2000 do Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

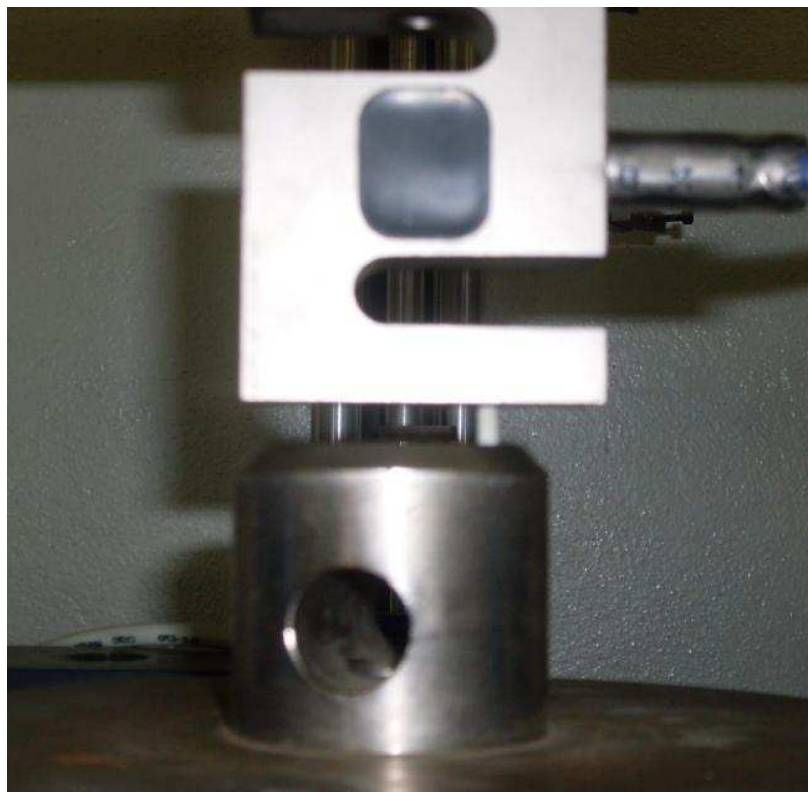


Figura 27: Amostra durante o ensaio de compressão.

Os resultados serão expressos como média \pm erro padrão da média (EPM) de pelo menos 5 corpos de prova por grupo. A análise de variância (ANOVA ONE-WAY) foi realizada para comparar os grupos. Em caso de significância será feito o pós-teste de Turkey. O nível de significância será ajustado em $P < 0.05$.

3.4.7.2 Ensaio de Tração Diametral

Segundo Ban e Anusavice, as propriedades mecânicas representam importante fator que controla o desempenho e o sucesso clínico das restaurações dentárias. Normalmente, estresses complexos e simultâneos de compressão, tração e cisalhamento, induzidos pelas forças da mastigação, são desenvolvidos na estrutura dos materiais. Tais esforços, entretanto, podem ser mais facilmente compreendidos e interpretados, quando estudados isoladamente, a partir de ensaios laboratoriais. Para se avaliar a resistência limite dos materiais indicados para infra-estrutura, os testes de resistência à flexão e à tração diametral podem ser bastante

adequados, pois reproduzem o modelo mecânico de estresses de compressão com resultantes internas de tração [106].

A resistência à tração diametral é uma propriedade mecânica utilizada para entender o comportamento de materiais frágeis, quando expostos à tração, comumente observada em restaurações anteriores.

Nos ensaios de resistência à tração diametral, o corpo-de-prova (em forma de disco) apresenta ponto de apoio na região inferior, diametralmente oposto à aplicação da força, concentrando internamente as resultantes de tração.

A tensão máxima de fratura foi obtida segundo a fórmula abaixo:

$$T_s = \frac{2P}{\pi DT}$$

Onde: T_s é a resistência à tração diametral, P é a força máxima obtida (N), D é o diâmetro (mm) e T é a espessura (mm).

Na Figura 28 a amostra está sendo submetida ao ensaio de tração diametral. Os ensaios de resistência à tração diametral foram realizados na máquina de ensaio Universal EMIC DL-2000 com velocidade de carregamento de 1 mm/min, no sentido de compressão vertical ao longo do diâmetro do corpo-de-prova até que ocorra a ruptura da amostra. A caracterização foi realizada no Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

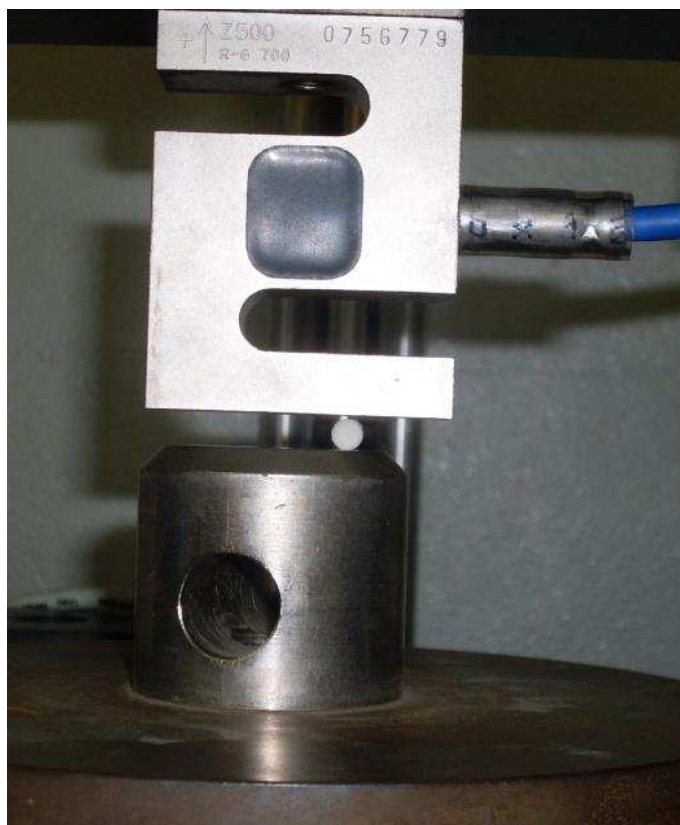


Figura 28: Amostra durante o ensaio de tração diametral.

Os resultados serão expressos como média \pm erro padrão da média (EPM) de pelo menos 5 corpos de prova por grupo. A análise de variância (ANOVA ONE-WAY) foi realizada para comparar os grupos. Em caso de significância será feito o pós-teste de Turkey. O nível de significância será ajustado em $P < 0.05$.

4. Resultados e Discussões

4.1 Difração de raios-X

Em um sólido, os átomos podem estar distribuídos no espaço de três maneiras: periodicamente arranjados, o que corresponde ao estado cristalino; num arranjo quase periódico, chamado de quasicristal; e num arranjo completamente aleatório, sem nenhuma ordem a longo alcance, o qual corresponde ao estado amorfo. A capacidade que os materiais apresentam em atingir o estado amorfo depende do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química.

O estado amorfo é bem caracterizado por difração de raios-X, pois como não há ordenamento atômico a longo alcance, a difração de raios-X ocorre de forma difusa na amostra, apresentando um difratograma específico no qual existe um halo para baixo ângulo de difração e radiação de fundo (background) acentuada para todas as posições de 2θ (θ = ângulo de incidência dos Raios-X)

As amostras de gel úmido calcinado a 100°C, 250°C, 400°C, 550°C, 600°C e 790°C por 3 horas para sistemas vítreos de composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (2SiAlB) foram caracterizadas por difração de raios-X. Amostras de gel úmido calcinados a 100°C, 250°C, 400°C e 550°C durante 3 horas para o sistema composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3$ (2SiAl0,5B) também foram caracterizados por difração de raios-X empregando as mesmas condições experimentais do sistema 2SiAlB.

Nesta etapa estudou-se possíveis variações na formação de vidros com composições $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método sol-gel em função da temperatura de calcinação em atmosfera oxidante (ar). Sabe-se que durante a evaporação do álcool e água, nas etapas de hidrólise e condensação do gel, podem-se formar núcleos de cristalização, resultando na presença de material cristalino formando um composto vitro-cerâmico após a secagem do gel úmido (wet gel) [42].

Analisando os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 29, nota-se que para o sistema 2SiAlB o gel seco a 100°C apresentou pico em $2\theta = 28^\circ$ referente a reflexão do plano (310) como também pico difuso em $2\theta = 41,5^\circ$, ambos referentes a estrutura cúbica de óxido

de Boro, ou a presença de traços de ácido bórico cristalizado, o que é mais provável devido a baixa temperatura de secagem [107].

Ao aumentar a temperatura de secagem do gel úmido percebe-se que há formação de um halo entre $20 < 2\theta < 32^\circ$ e que o perfil de difração apresenta grande radiação de fundo, perfil típico ao observado em materiais vítreos. A energia fornecida ao sistema, ao aumentar a temperatura de tratamento térmico permite a saída e evaporação dos voláteis (alcoóis e água) como também a estruturação da rede vítrea devido à presença de óxidos formadores de rede, tais como SiO_2 , B_2O_3 e Al_2O_3 . A presença de grupos $-\text{[SiO}_2\text{]}-$ confirmada por estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ($^{29}\text{Si-NMR}$), apresentados adiante, confirmam a hipótese da formação de uma rede de grupos silicatos polimerizados e intercalados provavelmente por ligações tipo $-\text{Si-O-Al}-$. As redes tridimensionais de silicato e formação de um vidro com estrutura amorfa típica são observadas para todos os difratogramas obtidos.

Na temperatura de calcinação de 790°C há a presença de alguns picos difusos evidenciando início de cristalização. Este material pode ser considerado um vitro-cerâmico, no qual se iniciou o processo de cristalização termodinamicamente irreversível.

Desta forma, pode-se dizer que a formação de estrutura amorfa (vidro) no sistema 2SiAlB pelo método sol-gel ocorre quando o gel é seco em temperaturas acima 250°C até temperatura de 600° . Desta forma, o sistema 2SiAlB obtido por sol-gel calcinado a 600° foi empregado como carga de vidro na formulação do resina composta (experimental), já que este sistema na temperatura de calcinação 600° apresenta um vidro amorfo sem presença de fases cristalinas e isento de resíduos orgânicos remanescentes da síntese do vidro por sol gel.

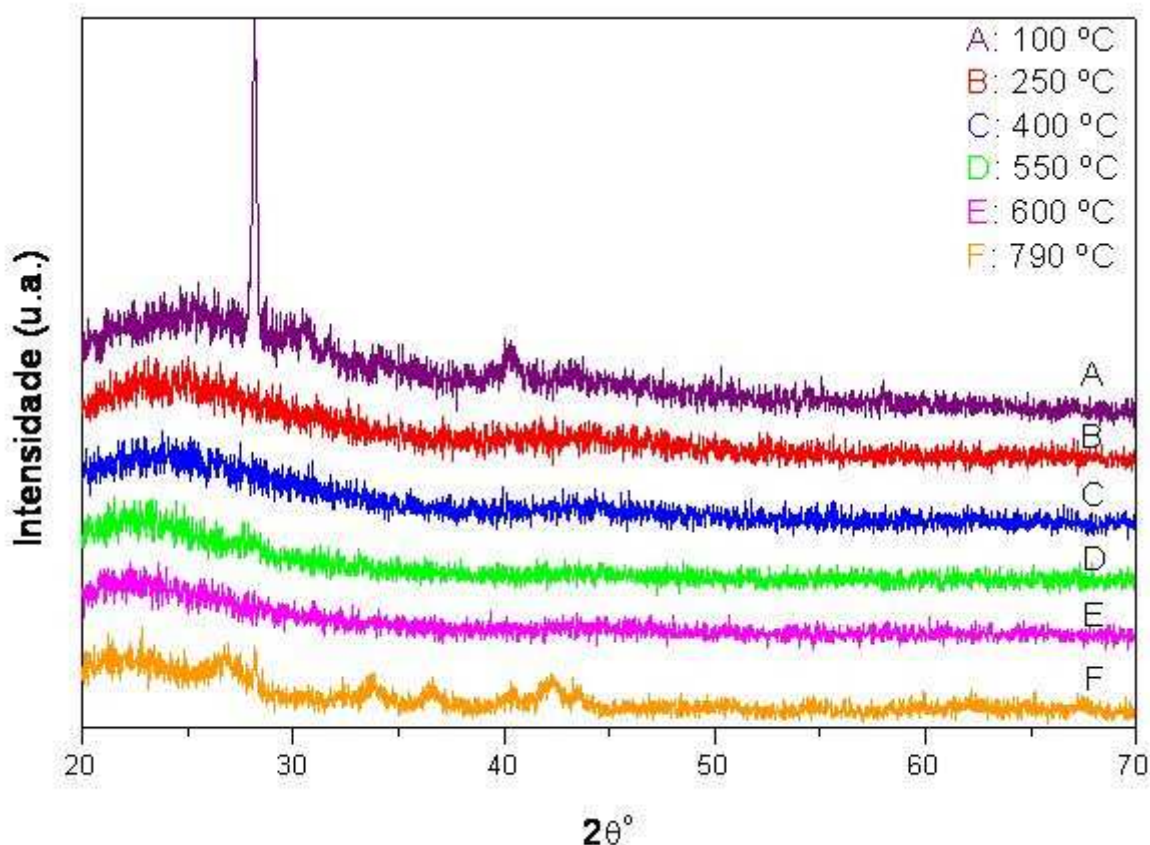


Figura 29: Difratogramas de raios-X das partículas de vidro de composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Observando os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 30, nota-se que o sistema $2\text{SiAl}_{0,5}\text{B}$ calcinado a 100°C também apresentou pico em $2\theta=28^\circ$ provavelmente devido a presença de alguma fração cristalina na amostra, mas não é observado a presença de pico na região $2\theta = 42^\circ$ o que reforça a hipótese de cristalização de H_3BO_3 na formação do xerogel, já que ao aumentar a concentração em boro no sistema 2SiAlB observa-se a pico nesta região.

Conforme mostra o difratograma de raios-X, verificou-se a presença de um halo, característica de um sistema vítreo. Diante deste resultado ocorre a formação de vidro para o sistema $2\text{SiAl}_{0,5}\text{B}$ preparado por método sol gel, quando calcinados em temperaturas superiores a 250°C .

Embora Huang e colaboradores [108] tenham demonstrado que existe segregação de alumina e sílica no precursor xerogel para sínteses em pH básico e reação de multização a temperaturas amenas (abaixo 1000°C) para misturas moleculares de Si/Al, não foi observada formação de mulita nos difratogramas de raios-X apresentados. Este achado pode ser

atribuído a presença do Boro, já que mesmo em condições ácidas e temperaturas amenas (450°C) Huang identificou reflexões referentes à fase mulita. Desta forma, pode-se dizer que houve intercalação nas ligações alumínio silicato (-Si-O-Al-) com ligações boro-silicato, já que a formação de redes alumino-silicato fatalmente iriam conduzir a traços de mulita nos pós tratados a 600 – 790°C.

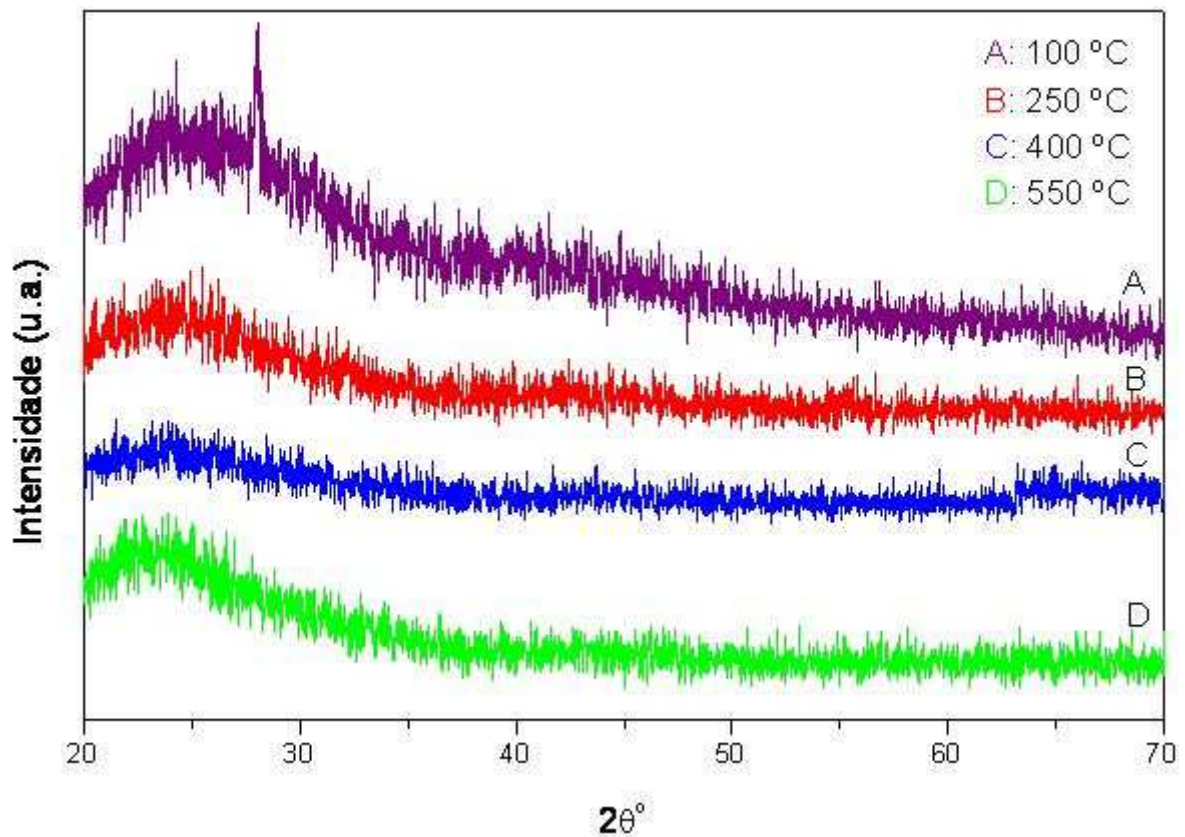


Figura 30: Difractogramas de raios-X das partículas de vidro de composição $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3$.

4.2 Análise térmica (TG-DTA)

Para comprovar a natureza vítrea das partículas sintetizadas, fez-se a caracterização térmica da amostra pela obtenção de curvas TG-DTA, pois esta técnica permite a obtenção de transições específicas para materiais vítreos, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c).

Analisando a comportamento térmico do material representado pelas curvas TG/DTG na Figura 31 nota-se que a amostra perde massa até a temperatura de 700°C. A maior taxa de perda de massa, evidenciada pela curva DTG ocorre na temperatura de 123°C, coincidindo com a temperatura do pico endotérmico da DTA. A perda de massa, entre as temperaturas ambiente até 123°C deve-se a perda de etanol e água adsorvida. Em temperaturas maiores (123 a 350°C) ocorre perda de água ocluída nas partículas do gel seco. Neste intervalo a massa total perdida é de 8,9%. Ao aumentar a temperatura, nota-se na DTG outro comportamento de perda de massa, no intervalo de 383 a 820°C, devido à decomposição de material carbonáceo da estrutura do alcoóxido de Silício polimerizado durante a síntese. A perda de massa devido ao material carbonáceo corresponde a 3,17% em massa, é acompanhada de um pico exotérmico em 568°C (Tabela 5). A perda total de massa para o xerogel obtido a 250°C para o sistema 2SiAlB, é de 12,6, correspondendo a metade da perda de massa obtida para o sistema 2SiAl0,5B calcinado nas mesmas condições. Este resultado demonstra que a saída de água do xerogel calcinado em temperaturas superiores a 250°C é devido à água ocluída resultante da condensação dos grupos silanol, já que no sistema 2SiAlB a razão Si/B é a metade da encontrada para o sistema 2SiAl0,5B.

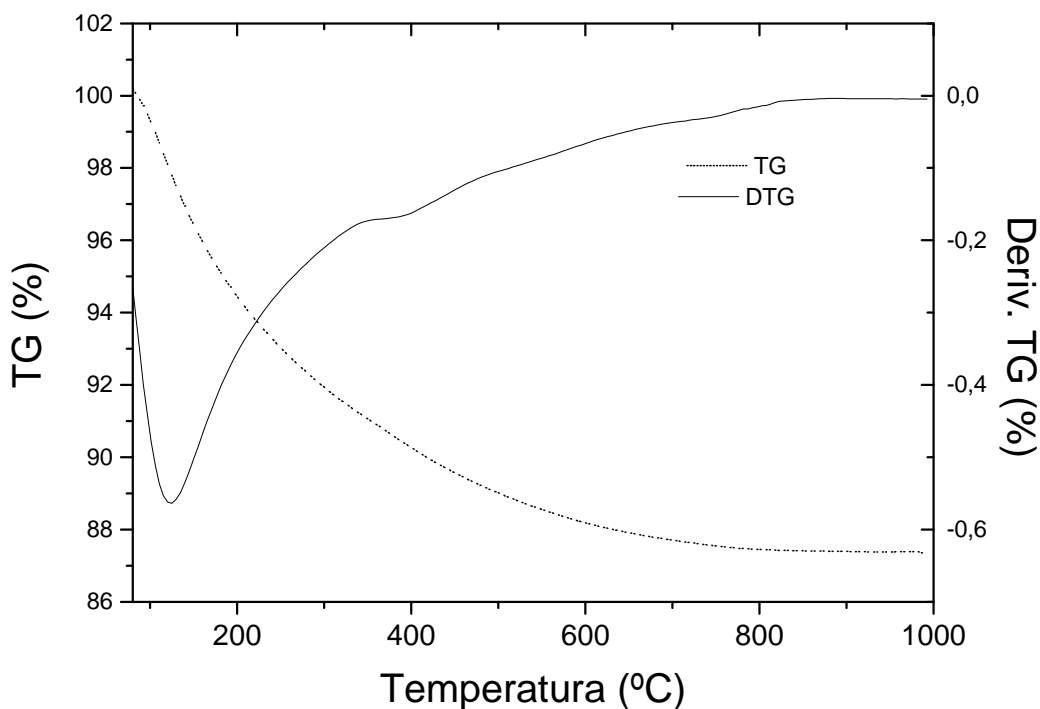


Figura 31: Curvas TG-DTG da amostra 2SiAlB calcinada a 250°C durante 3 horas.

Analisando a curva DTA (Figura 32), notou-se uma mudança na linha base na faixa de 780 a 800° C. Observou-se que nesta mesma região de temperatura na curva TG e DTG (Figura 31) não houve alteração de massa. Associando os resultados do difratograma de raios-X da amostra 2SiAlB calcinada a 790°C e da curva DTA pode-se notar que a essa temperatura há ainda ausência de picos de cristalinidade definidos, porém com um aspecto diferente das demais temperaturas. Supõe-se assim através da curva DTA que a 790°C localizamos a temperatura de cristalização (T_c) do material.

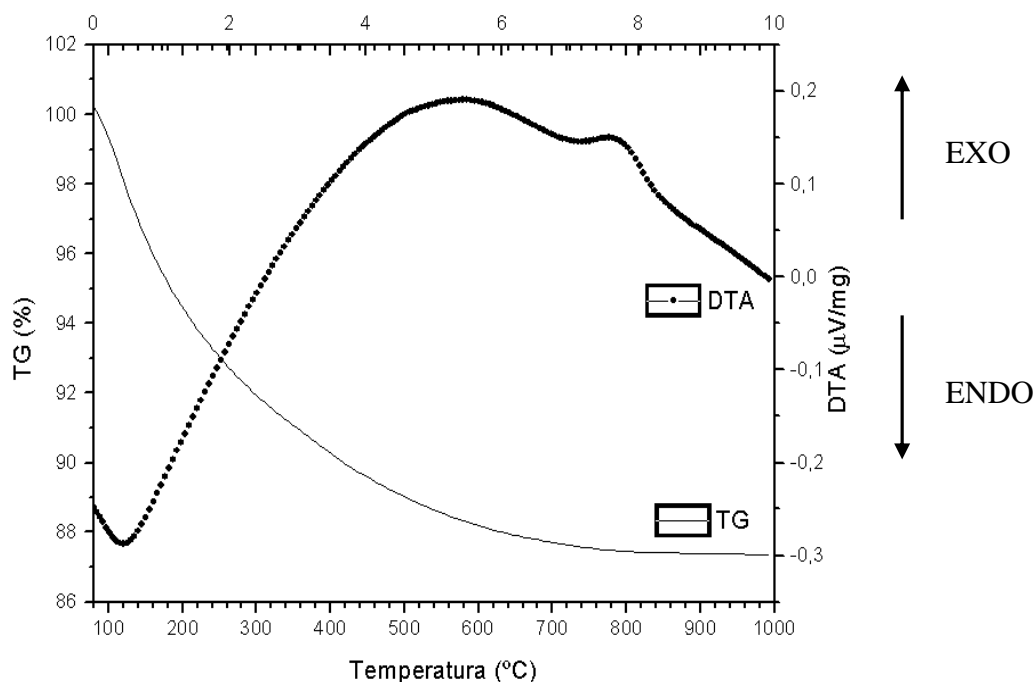


Figura 32: Curvas TG-DTA das partículas do pó de composição 2SiAlB obtido por calcinação do gel a 250°C. Massa de amostra 0,052 g; razão de aquecimento de 10 °C/min; atmosfera de O₂.

Tabela 5: Dados dos principais picos e transições observadas nas curvas TG/DTA.

Temperatura de Calcinação do Xerogel (°C)/Sistema	Perda Massa (%)	Temperatura picos DTA (°C)
100/2SiAl0,5B	49,7 (512 °C)	ENDO: 134; 159; 191 EXO: 318; 662; 889
250/2SiAl0,5B	25,1 (512 °C)	ENDO: 135; EXO: 403; 791; 843
250/2SiAlB	12,6 (785 °C)	ENDO: 123; EXO: 568; 781
400/2SiAl0,5B	15,5 (560 °C)	ENDO: 135 EXO: 745; 858
550/2SiAl0,5B	13,3 (490 °C)	ENDO: 122 EXO: 797; 844

Analisando os dados da Tabela 5 e as curvas ilustradas na Figura 33 referente ao sistema 2SiAl0,5B nota-se que ao aumentar a temperatura de calcinação do gel úmido resulta em menor perda de massa nos ensaios térmicos como era de se esperar. O xerogel que apresentou maior perda de massa (49,7%) foi o seco a 100°C. A perda de massa ocorre em duas regiões de difícil distinção analisando a curva de TG. A primeira região está relacionada à perda de água e álcool adsorvido na superfície das partículas, os quais não foram eliminados durante o tratamento a 100°C. A perda nesta primeira região é menos acentuada para o xerogel obtido em temperaturas superiores decorrentes, mas mesmo assim ocorre perdas de massa durante o aquecimento até a temperatura de 200°C, para todas temperaturas de calcinação, evidenciando que moléculas adsorvidas em estruturas porosas (mesoporosas ou microporos) fechadas.

Apesar do comportamento térmico do xerogel obtido a 100°C ser próximo ao xerogel obtido por Touati; Seridi e Gharbi (2007) [107] a perda de massa obtida por estes autores é menor (36,5%). Este fato se deve a relação estequiométrica de Si/B que neste sistema é de 1/4, enquanto que no trabalho citado a relação foi de 0,5. Desta forma é esperado que exista mais água ocluída no sistema com maior proporção em Si, devido a condensação das ligações –Si-OH---HO-Si-OH.

Em todas as temperaturas empregadas para obtenção do xerogel observa-se na curva TG que a perda de massa ocorre até temperaturas entre 490 a 512°C. Para o xerogel obtido a 400 e 500°C não é observado pico endotérmico na região de 300 a 400°C, indicando que a perda de massa para estes xerogeis ocorre unicamente devido a água adsorvida em estruturas fechadas. Para xerogeis obtidos a 100 e 250°C ocorre uma região exotérmica, com máximo em 318 e 403°C, referente à clivagem e degradação de moléculas orgânicas formadas durante a hidrólise do TEOS. Para temperaturas superiores a 400°C, a matéria orgânica é decomposta durante a calcinação do xerogel.

Em todas as curvas de DTA é possível observar seqüência de picos exotérmicos referentes à temperatura de transição vítrea – T_g - (662, 791, 745, 797°C para calcinação em 100, 250, 400 e 550° respectivamente). Para temperaturas acima de 840°C é observada uma transição exotérmica referente à formação de mulita [108] silicatos de alumínio e silicato de boro, devido às condições de acidez a qual a gelatinização ocorreu durante a síntese. Nestas temperaturas ocorre a formação dos primeiros cristais – T_c – e o material passa de amorfo para um material vitrocerâmico, o qual não é indicado para uso em materiais para restauração. Devido este achado não foram empregados, na formulação de resinas, vidros sintetizados em

temperaturas de calcinação superiores a 600°C. Este resultado está de acordo com o DRX obtido para vidro calcinado a 790°C, onde se observa a formação de fases cristalinas.

Os picos referentes à T_g e T_c são mais definidos para o xerogel calcinado a 600°C, já que nesta temperatura as redes vítreas estão mais definidas e mais ramificadas devido à estabilização dos grupos boro-siloxano (e ligações B-Si-O) quando a água é liberada em altas temperaturas (proveniente da policondensação grupos silanol e boroxil (B-OH) [109].

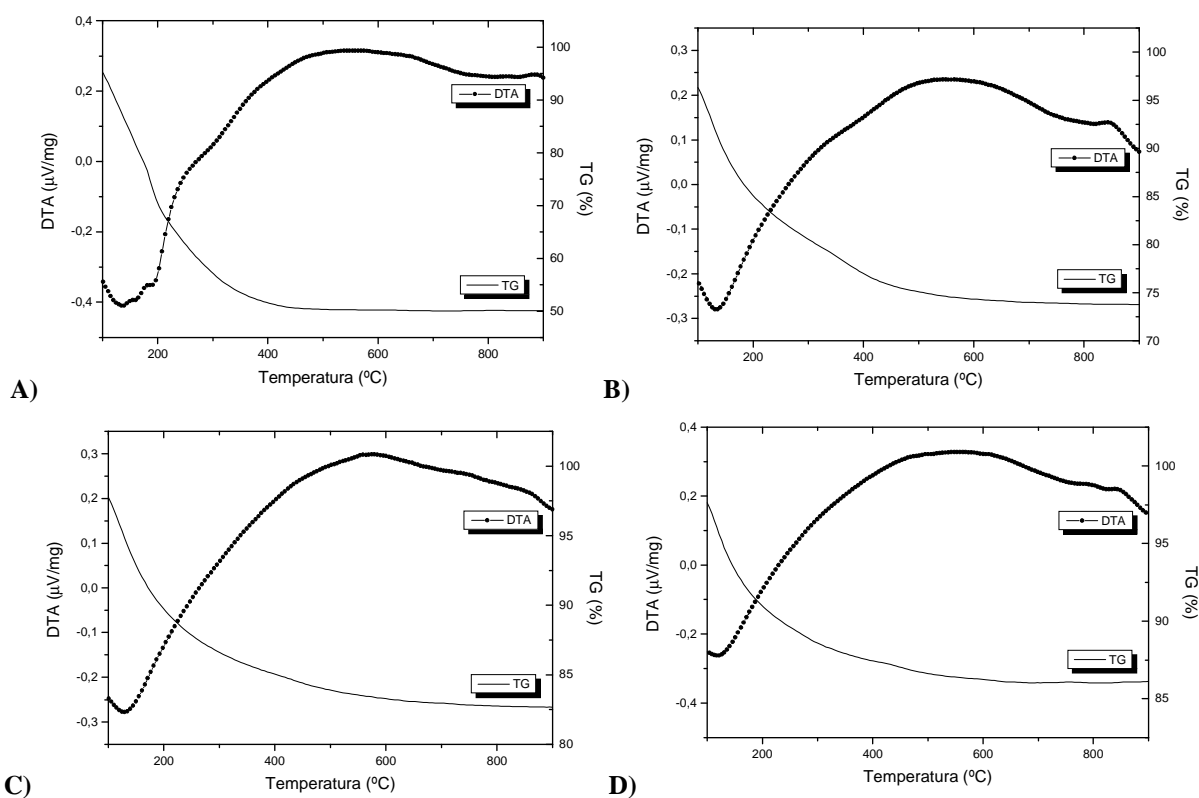


Figura 33: Curvas TG-DTA das partículas do pó de composição 2SiAl_{0,5}B obtido por calcinação do gel a: A)100°C; B)250°C; C)400°C; D)550°C.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear modo *Magic Angle Spinning* (MAS-RMN) para os pós de vidro sistema 2SiAlB obtidos por sol-gel e calcinados a 600°C em atmosfera oxidante estão ilustrados nas Figuras 34 e 35.

Analisando o espectro de MAS-RMN de ²⁹Si (Figura 34) pode-se notar um pico em torno de -90ppm (em relação ao padrão de tetrametilsilano - TMS) atribuído ao arranjo Q² do

silício tetraédrico, o qual faz duas ligações com o átomo de oxigênio ligado a outros 2 átomos de silício da rede ($-\text{Si}(\text{OSi})_2-$), conforme Figura 36.

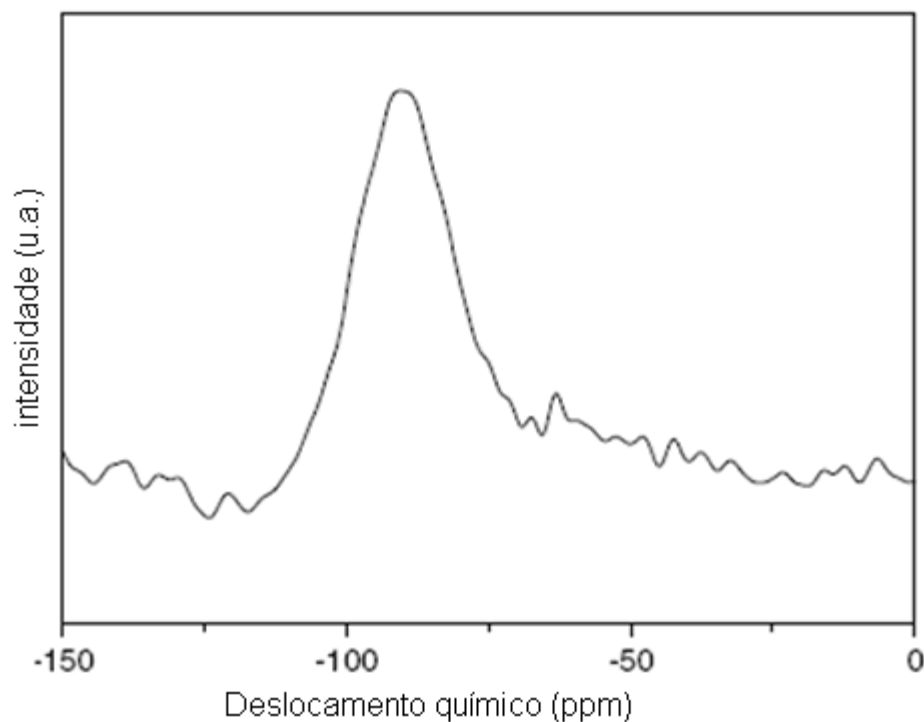


Figura 34: Espectro de ressonância magnética nuclear (MAS-RMN) de ^{29}Si do pó de vidro sistema 2SiAlB calcinado a 600°C .

Analisando o espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 35) nota-se 2 picos de maior intensidade com deslocamento químico de 8 e 56 ppm, referentes aos sítios de alumínio hexa (Al^{VI}) e tetracoordenados (Al^{IV}) respectivamente. Espectros semelhantes foram obtidos por Huang e colaboradores (1997) para mulitas obtidas pelo método sol gel [108].

A existência de sítios Q^2 do silício e a presença de 2 sítios (Al^{VI} e Al^{IV}) para o alumínio sugere que a condensação de grupos siloxanos resultou na formação de redes com alumínio (tetracoordenado) e boro, conforme observado por Touati e cols. (2009), em vidro boro-silicato. Também deve ocorrer a formação de redes de mulita não cristalina dada possivelmente a polimerização de grupos $-\text{Si}(\text{AlO}_4)\text{Si}-$ (Figura 36), dado observação de sítios de Al^{VI} . Um possível mecanismo de condensação é apresentado na Figura 36, bem como modelo da rede do vidro aluminoborosilicato.

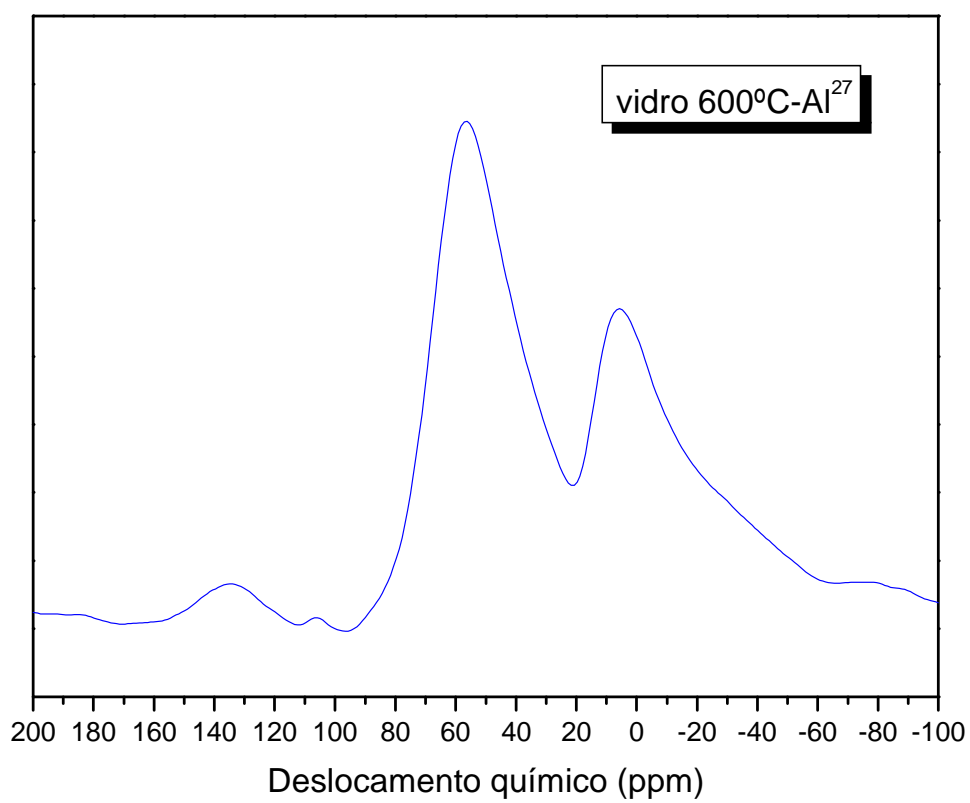


Figura 35: Espectro de ressonância magnética nuclear (MAS-RMN) de ^{27}Al do pó de vidro sistema 2SiAlB calcinado a 600°C.

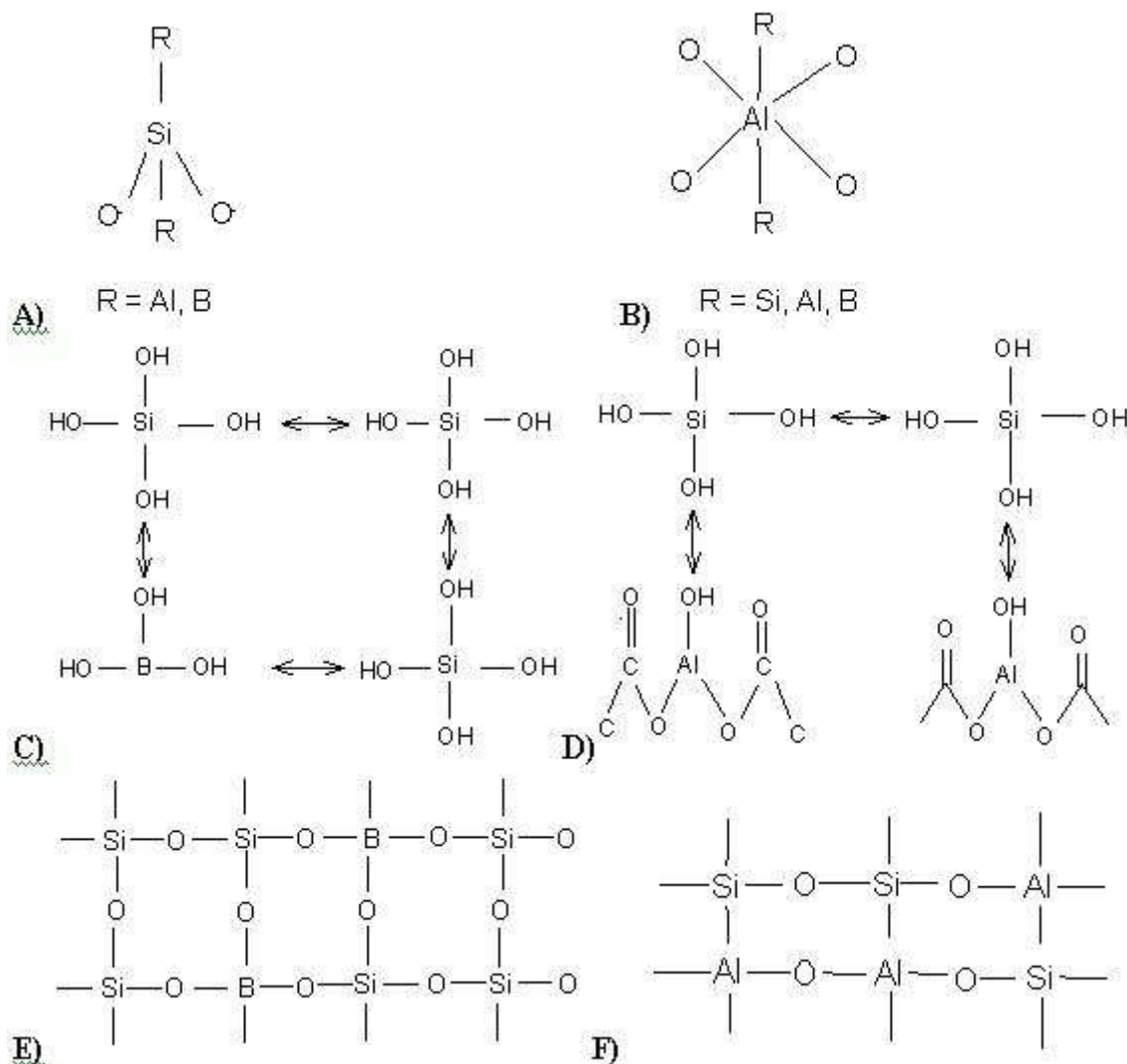


Figura 36: A) Sítio Q² do silício; B) representação do alumínio hexacoordenado (Al^{VI}); C) Reação de condensação de silanol com ácido bórico; D) Condensação de grupos silanol com acetato de alumínio; E) Representação da rede de borossilicato; F) representação da rede de vidro aluminossilicato com alumínio tetracoordenado.

4.4 Ensaio de Distribuição de Tamanho de Partículas

Nos ensaios para determinar a distribuição de tamanhos de partículas foi utilizado um aparelho de análise de tamanho de partículas por espalhamento de luz laser a baixo ângulo da marca Malvern (modelo MasterSizer Micro). Este equipamento que emprega o espalhamento de luz laser a baixo ângulo (LALLS – Low Angle Laser Light Scattering) permite detecção de

partículas entre 0,1-3000 μm , ou seja, pelo observado na microscopia FEG o limite de detecção do equipamento Malvern permite a determinação do tamanho de partícula dentro da faixa prevista. Nas Figuras 37a a 37f estão apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas, nas quais a porcentagem em volume é expressa para distribuição cumulativa e diferencial, assumindo que as partículas são esféricas. Em Anexos são apresentados os dados destes histogramas organizados na forma de tabelas.

Analisando os histogramas nota-se que a distribuição de tamanho de partículas para o pó experimental – sistema 2SiAlB – sintetizado por sol-gel apresenta distribuição unimodal enquanto pós comercial (Glass powder e Glass powder S - SCHOTT AG, Landshut, Alemanha) comumente empregados como carga inorgânica na resina comerciais, apresenta distribuição bimodal, sugerindo que este vidro comercial deve conter mistura de pelo menos 2 tipos de pós com tamanho médio (moda) de partículas diferentes.

Analisando as curvas expressas em porcentagem de volume (Figuras 37a a 37f) e Tabela 6 revelam que os pós comerciais apresentam faixa de distribuição de partículas mais estreita que os experimentais, variando entre 0,3 a 55 μm para Glass Powder e entre 0,3 a 70 μm para Glass Powder S, contra 1,5 a 300 para sistema 2SiAlB e 1,5 a 200 μm para vidro 2SiAlB moído no planetário.

Confrontando a distribuição de tamanho de partículas dos pós de vidro experimentais com as micrografias de MEV, pode-se afirmar que devido à metodologia empregada na dispersão das partículas para ensaios no MEV, a qual, empregou sonda de ultra som de alta potência (model VCX 750, Sonics and Materials, USA), promoveu a quebra de grandes aglomerados de partículas, pois não foram observados aglomerados maiores que 25 μm para pós experimentais.

Pode-se dizer que a distribuição de partículas levantada no equipamento Malvern é condizente com as condições experimentais utilizadas na preparação da resina composta que envolve mistura apenas mecânica da resina (Bis-GMA), diluente (TEGDMA) e carga (pó de vidro 2SiAlB).

A distribuição volumétrica de tamanho de partículas revelou os valores de moda de 71, 130 e 52 para vidro 2SiAlB, 2SiAlB silanizado e 2SiAlB silanizado moído, respectivamente. Desta forma, pode-se dizer que a moagem em moinho planetário reduziu o tamanho dos aglomerados de partículas e alargou a base da distribuição, aumentando a fração volumétrica de aglomerados e partículas menores. Por exemplo, a faixa de partículas com tamanho até 10 μm aumentou para cerca de 14% em volume para o vidro 2SiAlB moído (Figura 37c)

enquanto foi de apenas cerca de 2,5% em volume para o mesmo vidro silanizado (Figura 37b).

Assim, o pó de vidro silanizado 2SiAlB desaglomerado em moinho planetário pode ser caracterizado como uma grande fração de partículas finas (submicrométricas) com uma pequena fração de aglomerados micrométricos os quais são volumetricamente expressivos, resultando em distribuição unimodal, conforme observado na distribuição de tamanho de partículas apresentada na Figura 37f. Apesar da moda deste pó de vidro estar acima dos comerciais (52 μm contra 18~23 μm , respectivamente), a distribuição por número de partículas revela que 63% das partículas apresentam tamanho de partícula na faixa de 0,2 a 0,8 μm , ou seja, o pó experimental apresenta partículas extremamente finas sedimentadas sobre grandes aglomerados, conforme pode ser observado por MEV. Isto sugere que, para diminuir a faixa de distribuição de partículas, métodos efetivos de desaglomeração (tais como sonicação), secagem, ou separação por sedimentação devem ser empregados.

Analisando a distribuição volumétrica de tamanho de partículas para pós comerciais nota-se que estes apresentam expressivo número de partículas submicrométricas com moda de 0,5 e 0,6 μm , para Glass powder S e Glass powder respectivamente, e partículas micrométricas com moda de 18 e 23 μm para (Glass powder S e Glass powder, respectivamente), resultando uma distribuição bimodal provavelmente devido à mistura de pós micrométricos e submicrométricos. Muitas resinas compostas empregam mistura de partículas coloidais (tamanhos até 0,1 μm para melhorar a viscosidade da pasta, reduzir a sedimentação de partículas, como também para melhorar a condensação das restaurações [27].

Os pós comerciais apresentam partículas mais finas que o experimental, pois, segundo sugere dados da Tabela 6, 90% das partículas (porcentagem volumétrica) apresentam partículas menores que 27 μm (Glass Powder S) e 33 μm (Glass Powder), enquanto que apenas 50% das partículas apresentam partículas menores que 27 μm para o pó experimental mais fino (2SiAlB silanizado e moído). Apesar das partículas de vidro no pó comercial ser mais finas, conforme observado na Figura 38, a distribuição volumétrica de tamanho de partículas para pós experimentais é mais homogênea. Assim, os compósitos obtidos por ambos os pós podem ser classificados como compósitos híbridos, os quais favorecem obtenção de superfícies mais fáceis de serem polidas.

O pó de vidro silanizado do sistema 2SiAlB moído em planetário foi empregado na síntese do compósito dentário experimental avaliado neste trabalho, pois foi o que apresentou distribuição de partículas mais próximo ao comercial entre os pós experimentais sintetizados.

Tabela 6: Dados da distribuição de tamanho de partículas para pós experimentais (sistema 2 SiAlB, silanizado e moído em moinho planetário) e pó de vidro comercial Glass Powder e Glass powder “S”.

Amostra	Moda (µm)	Tamanho de partícula			Faixa distribuição tamanho de partícula (µm)
		10% em volume	50% em volume	90% em volume	
2SiAlB	71	7,1	53,5	132	1,5 - 300
2SiAlB silanizado	130	19	81	212	2 - 300
2SiAlB silanizado moído atritor	52	2,52	26,5	89,8	0,3 - 250
Glass powder	23 0,6	0,82	14,5	33,3	0,3 - 55
Glass powder “S”	18 0,5	1,03	12,44	26,94	0,3 - 70

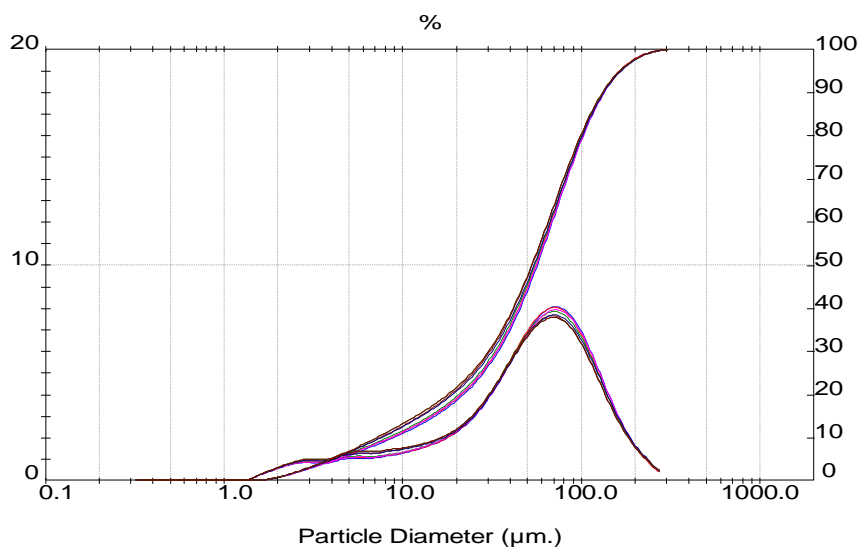


Figura 37a: Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C. Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa

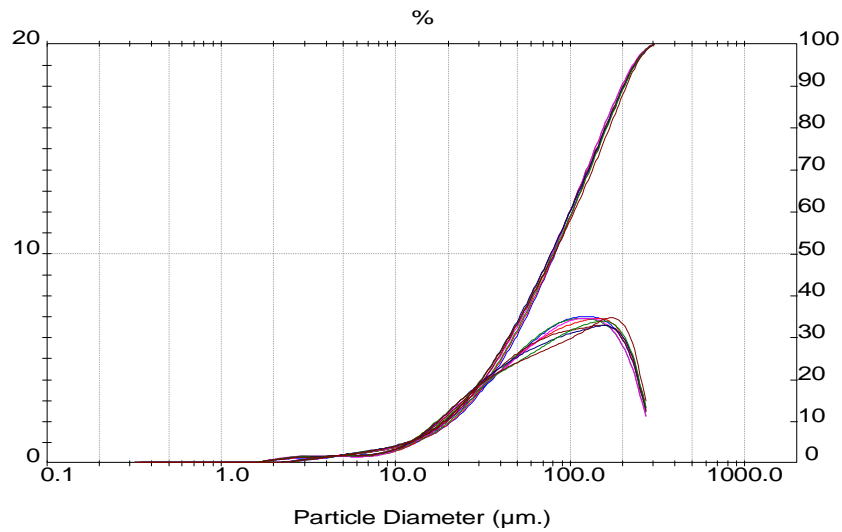


Figura 37b: Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro do sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo). Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa

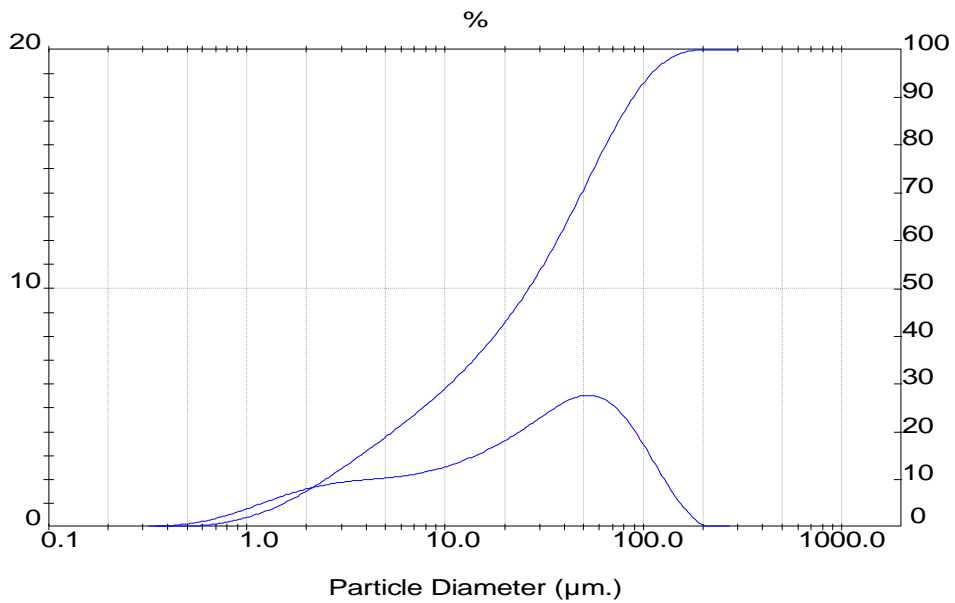


Figura 37c: Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro do sistema 2SiAlB, calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo) e moído em moinho de alta energia (planetário) durante 4h. Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa.

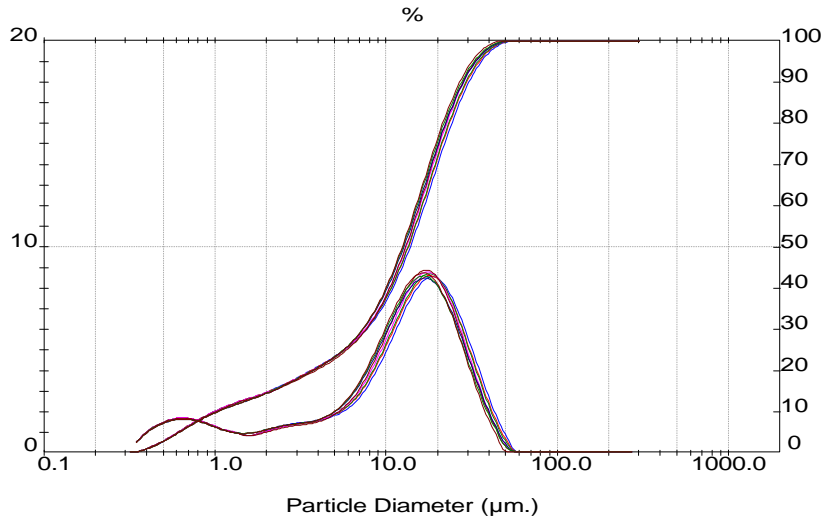


Figura 37d: Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para pó de vidro comercial - Glass powder "S" (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha). Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa.

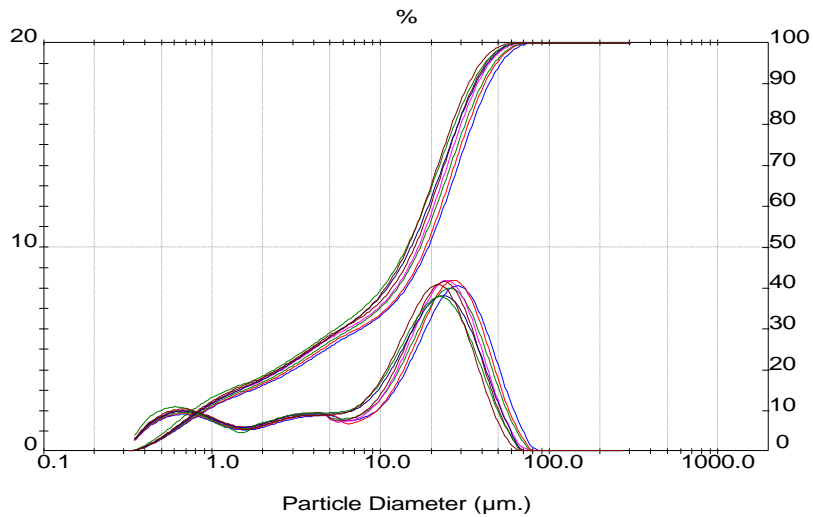


Figura 37e: Distribuição do tamanho de partícula em função porcentagem em volume para o Glass powder. (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha). Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa.

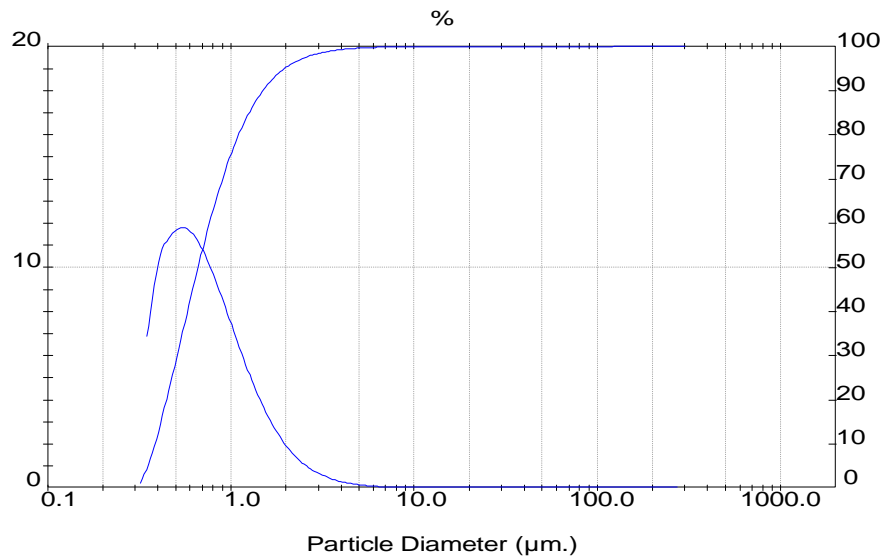


Figura 37f: Distribuição do tamanho de partícula em função da porcentagem de partículas para pó de vidro do sistema 2SiAIB calcinado a 600°C, tratado com agente silanizante durante 24 horas (em refluxo) e moído em planetário. Eixo esquerdo: histograma. Eixo direito: curva cumulativa.

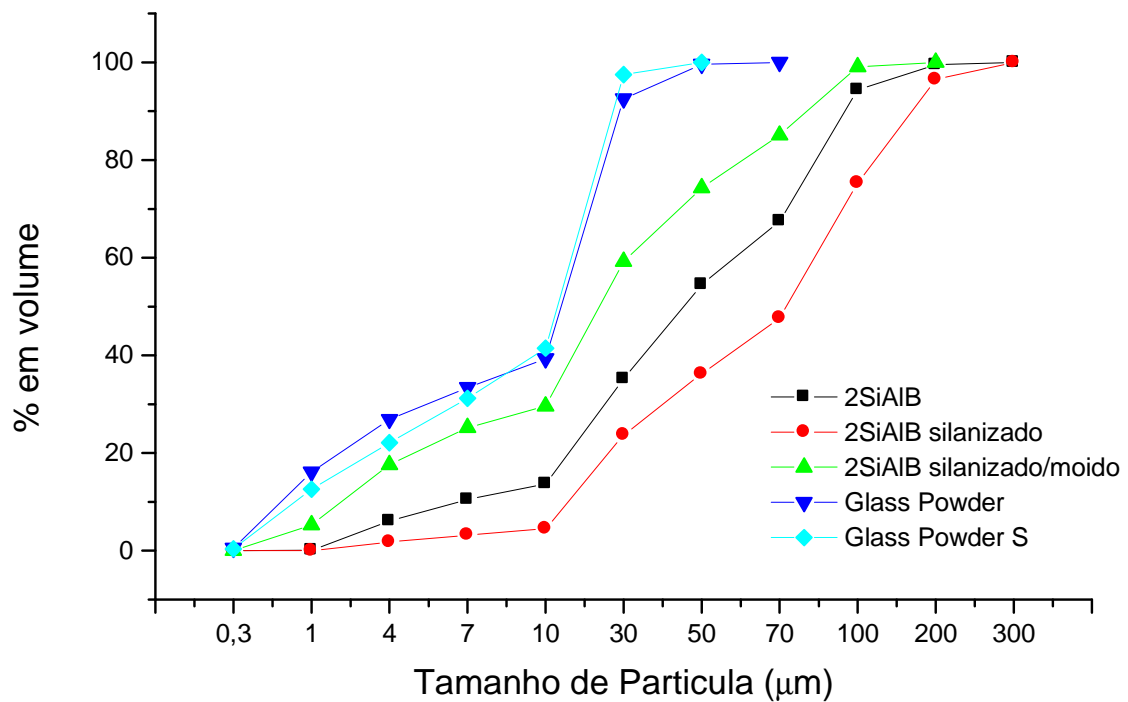


Figura 38: Gráfico representativo da distribuição volumétrica de tamanho de partículas e aglomerados para pós experimentais (sistema 2 SiAIB) e pós comerciais (Glass Powder).

4.5 Análise por adsorção-dessorção de N₂ (BET)

Ao observar isoterma de sorção de N₂ do pó de vidro sistema 2SiAlB moído e silanizado (Figura 39), é possível identificar que trata-se de isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [110].

Isotermas do tipo IV são marcadas essencialmente pela condensação capilar do adsorbato indicando que o material sólido (vidro 2SiAlB) apresenta mesoporos (entre 2 e 50nm), comuns para materiais sinterizados com calor de praticamente nulos envolvendo pequeno volume de gás e baixa área específica [111].

Desta forma, a curva de histerese obtida para pó de vidro 2SiAlB com ocorrência de condensação capilar indica a presença de poros abertos (tipo O) e poros de transporte (tipo t), conforme a ilustração apresentada na Figura 40.

Os resultados de textura do pó 2SiAlB (obtidos pelo software do ASAP2000, v. 3.03, Micromeritics Instrument Corporation) indicam que a área superficial é de $47,2 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, calculada pelo método BET. O diâmetro médio de poro é de 4,8 nm obtido pelo método BET e 4,1 nm pelo método BJH.

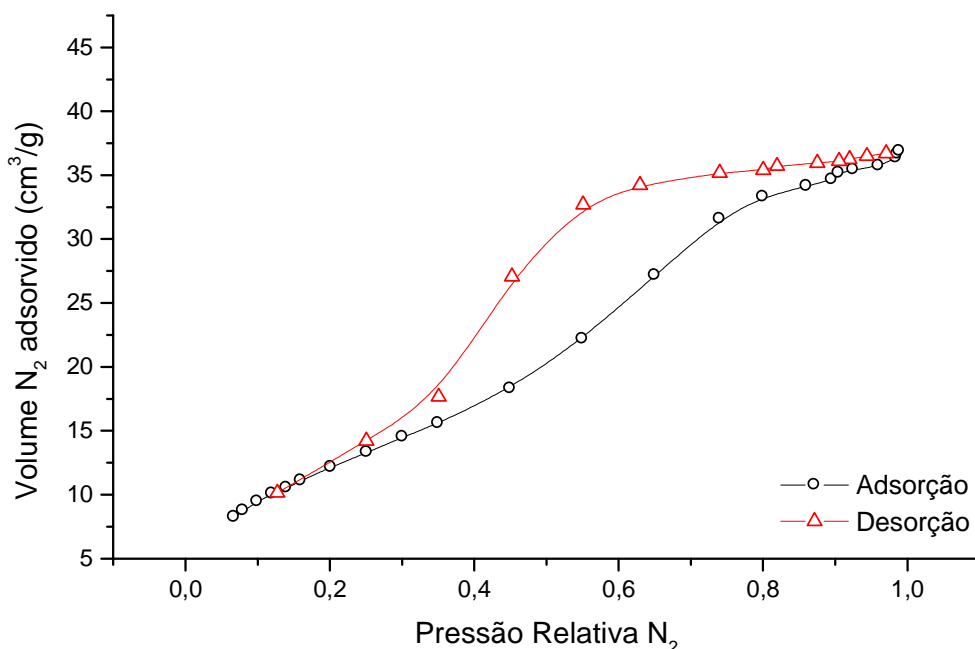


Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para pó de vidro silanizado sistema 2SiAlB moído em moinho planetário durante 4 horas.

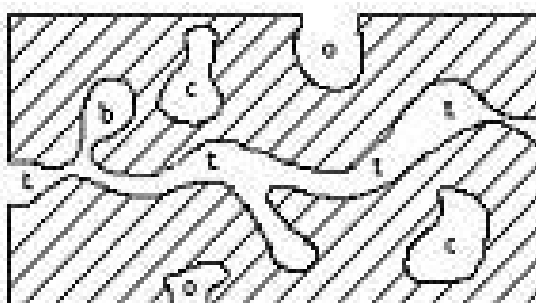


Figura 40: Tipos de poros. O – poros abertos, c – poros fechados, t – poros de transporte, b – poros de ligação.

Analisando as isotermas de sorção de N₂ para fragmentos do compósito experimental fotopolimerizado e compósito comercial fotopolimerizado (Master Fill - Biodinâmica), Figuras 41 a 43, nota-se baixo volume de nitrogênio adsorvido sem formação de histerese para compósitos experimentais (Figuras 41 e 42). O baixo volume de N₂ adsorvido nestas isotermas, quando comparado a isotermas de material particulado, é devido ao fato de apenas na superfície do fragmento (com cerca de 2mm) ocorrer a adsorção de gás. Devido a isso a área superficial BET destes fragmentos é muito baixa e imprecisa: 4,0±1,0; 7±6; 2,4±0,4 m³/g para compósito RCE1, RCE2, RCC1.

A histerese tipo IV (IUPAC) observada para o compósito comercial (RCC1) indica a presença de mesoporos na superfície do fragmento devido, provavelmente, a poros deixados por partículas da carga inorgânica (vidro) arrancadas durante a fragmentação do material.

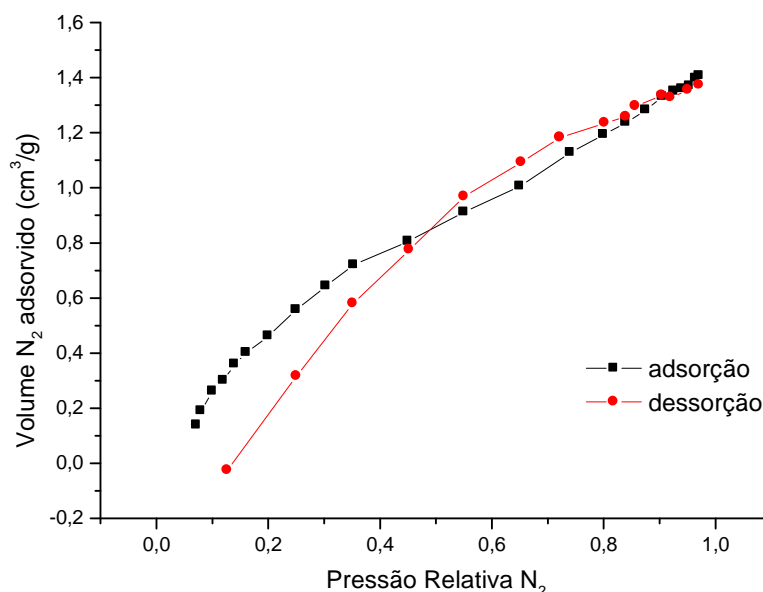


Figura 41: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para fragmento do compósito dentário experimental fotopolimerizado de composição Bis-GMA/TEGDMA 70/30 (% massa) contendo 70% em volume vidro 2SiAlB e 0,5% em massa de canforoquinona.

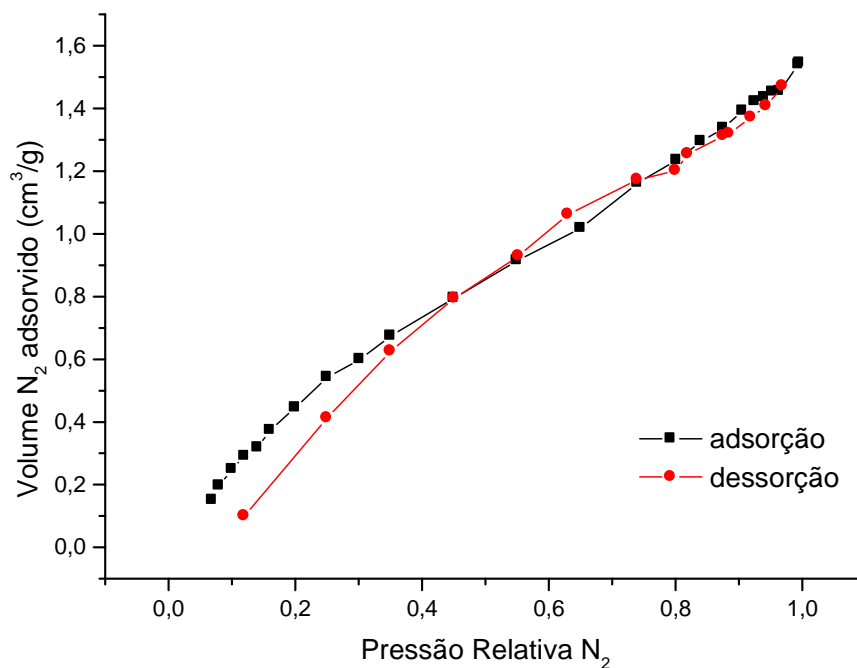


Figura 42: Isotermas de adsorção-desorção de N₂ para fragmento do compósito dentário experimental fotopolimerizado de composição Bis-GMA/TEGDMA 70/30 (% massa) contendo 70% em volume vidro 2SiAIB e 0,2% em massa de canforoquinona.

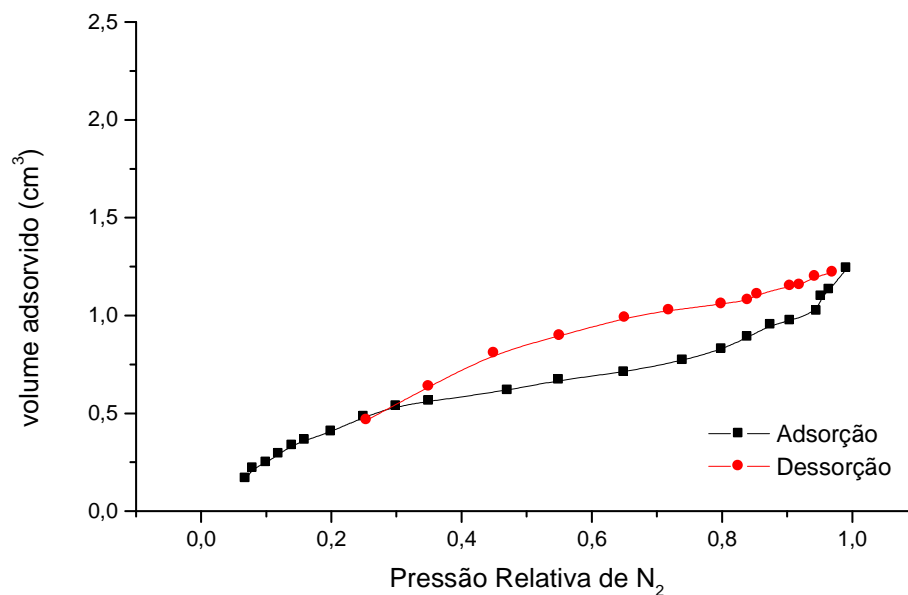


Figura 43: Isotermas de adsorção-desorção de N₂ para fragmento do compósito dentário comercial fotopolimerizado.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observando as micrografias de MEV obtidas por emissão de elétrons secundário com aumento de 1000 vezes observamos que as partículas formaram grandes aglomerados nos pós calcinados em temperaturas inferiores a 250°C. Isto se deve a quebra da estrutura do xerogel ao aumentar a temperatura de calcinação do gel úmido, já que este apresenta uma estrutura semi-rígida em forma de placas quando seco a temperatura ambiente. Este efeito torna-se mais nítido analisando as micrografias com aumentos de 5kX e 10kX, na qual observa-se a formação de grandes aglomerados de partículas para temperaturas até 250°C. Nas amostras secas a 100°C observa-se que para o sistema 2SiAlB a formação de placas, aspecto típico de vidro amorfo, enquanto o mesmo não é observado para o sistema 2SiAlB_{0,5}.

Para esta temperatura de calcinação, em ambos os sistemas é possível observar aglomerados porosos formados por partículas submicrométricas-nanométricas.

Notam-se nas micrografias de aumento 10k (Figura 46) que a calcinação do xerogel apresenta inúmeros arranjos em forma de aglomerados formados por partículas nanométricas para o xerogel seco a 250°. Estes aglomerados altamente porosos são formado por partículas nanométricas e submicrométricas (entre 50 a 200 nm) evidenciando a alta reatividade superficial de pós obtidos pelo método sol gel. A homogeneidade e possibilidade de formação de redes vítreas a baixa temperatura favorece a micro-nucleação partículas resultando em pó extremamente fino.

A estrutura lamelar do xerogel seco a 100°C é semelhante aos achados de Touati, Seridi, e Gharbi (2007) [112]. Ao aumentar a temperatura de calcinação do xerogel conduz a formação de rachaduras no estrutura, nucleação das partículas nanométricas e submicrométricas. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 400°C, o pó torna-se mais grosso com partículas entre 1,0 a 1,5 microns para sistema 2SiAl_{0,5}B, e para sistema 2SiAlB as partículas apresentam tamanho entre 300nm a 1,0 micron (Figura 46 – aumento 10kx) [113].

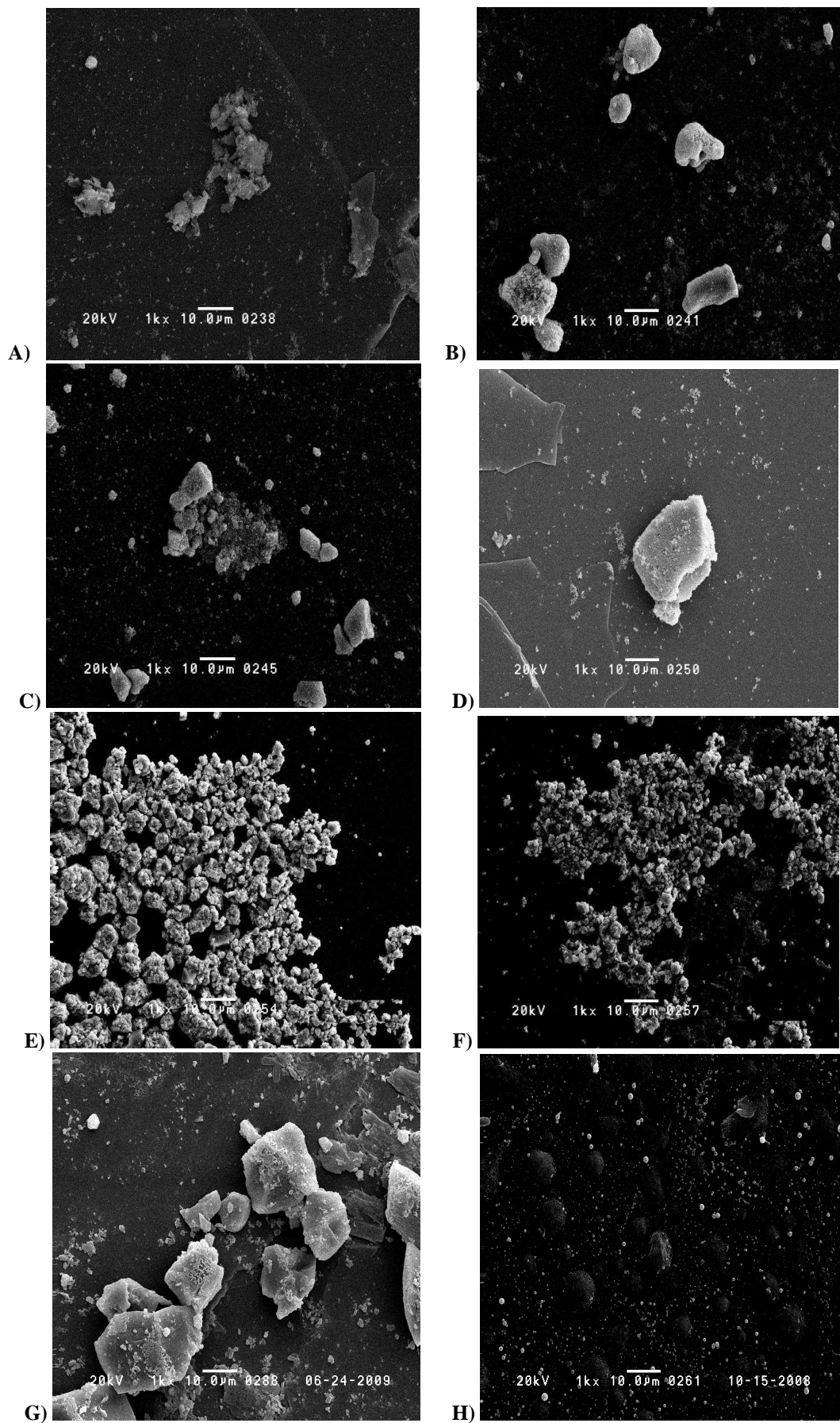


Figura 44: Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 1kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C; G) 600°. Sistema 2SiAlB0,5: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C; H) 550°C

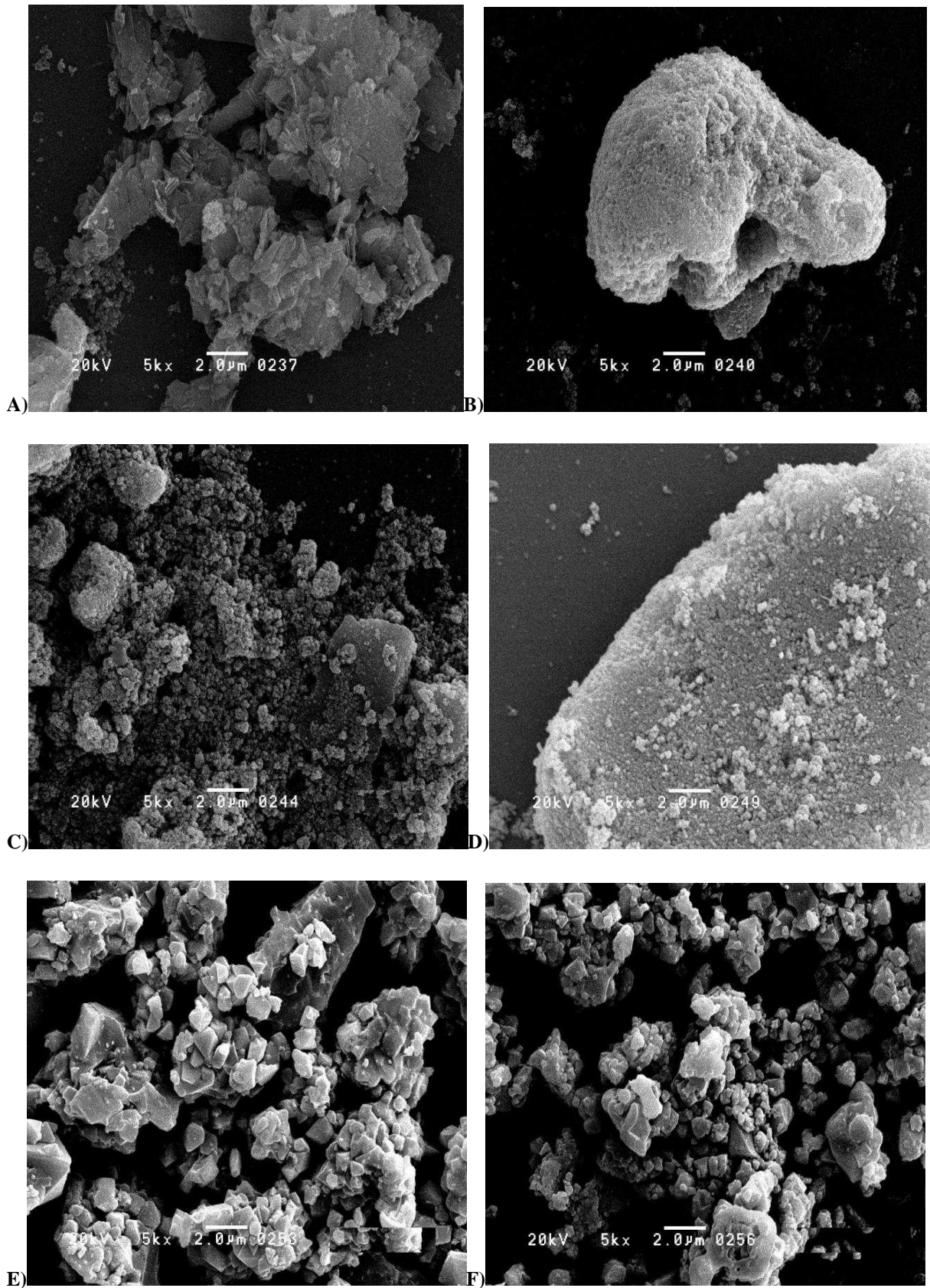


Figura 45: Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 5kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C. Sistema 2SiAlB0,5: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C.

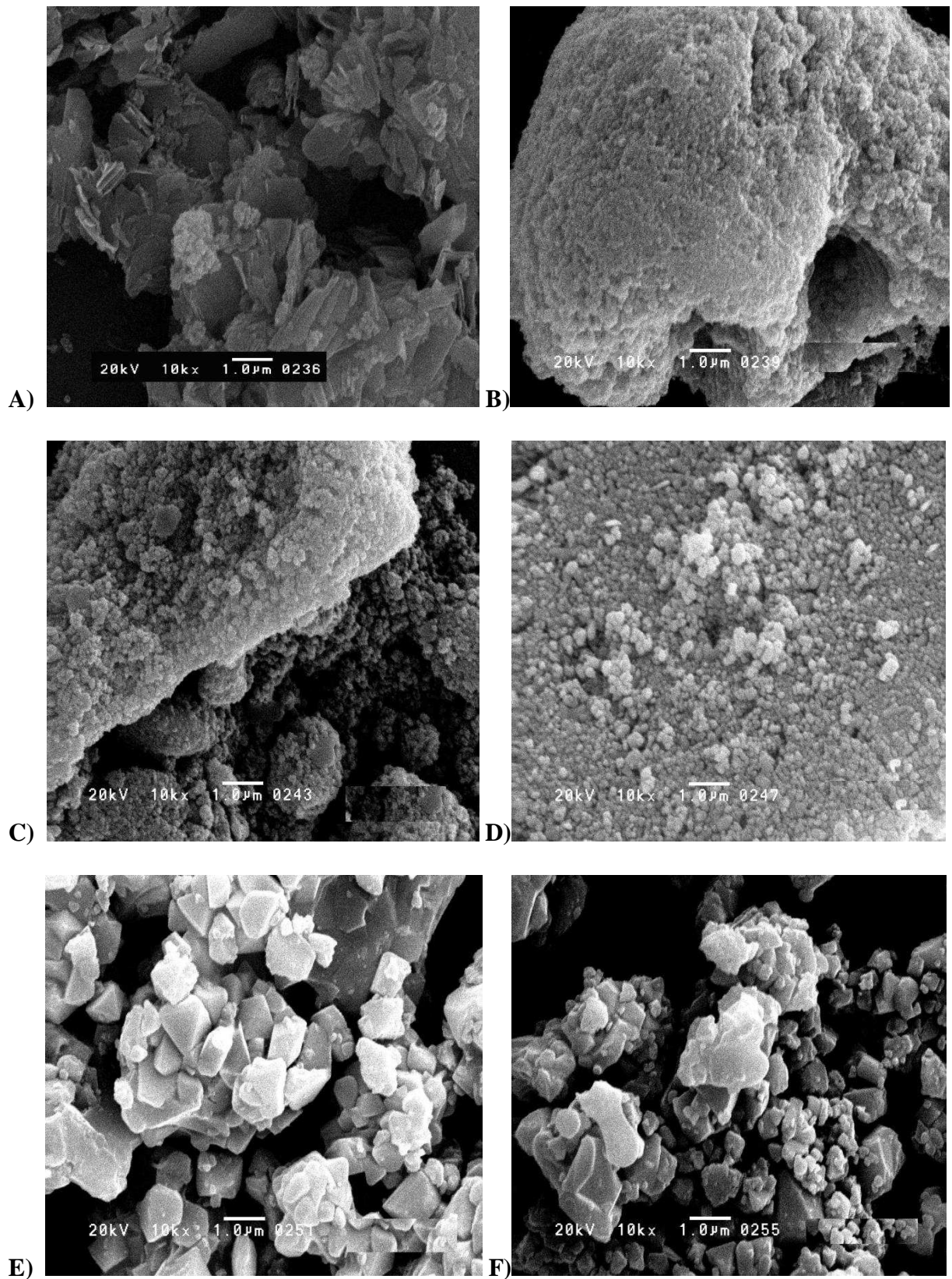


Figura 46: Micrografias de MEV, imagens obtida por elétrons secundários com aumento de 10kX. Sistema 2SiAlB: A) 100°C; C) 250°C; E) 400°C. Sistema 2SiAlB_{0,5}: B) 100°C; D) 250°C; F) 400°C.

O pó calcinado a 400°C é altamente reativo, pois quando este pó é submetido a temperaturas mais altas (550 e 600°C) ocorre a formação de fortes aglomerados de partículas que solidificam em planos regulares, com a formação de fase líquida, conforme pode ser observado na imagem de microscopia FEG (Figura 49 B) onde partículas nanométricas devem ter solidificado sobre a superfície do aglomerado.

O pó calcinado a 600°C é formado por aglomerados coesos de partículas que, mesmo após com moagem manual em almofariz de ágata, não foram rompidos, sendo necessária moagem em moinho de alta energia tipo planetário de bolas (Fitsch, Alemanha) para reduzir os aglomerados entre 3 a 15 µm (moagem manual – Figura 48) em partículas menores submicrométricas entre 100 a 300 nm (moagem em planetário – Figura 47).

Não foi observado para nenhuma temperatura de tratamento térmico empregado aspecto amorfo e vítreo típico de xerogel, pois o xerogel foi desagregado manualmente em almofariz a cada etapa de tratamento térmico, permitindo a obtenção de partículas mesmo em baixas temperaturas de tratamento. O processamento de moagem seguida de tratamento térmico durante a secagem e calcinação do xerogel teve por objetivo obtenção de um vidro fino com partículas submicrométricas, e sem cavidades em sua superfície para facilitar o molhamento das partículas durante a preparação do compósito dentário, devido à alta viscosidade do sistema Bis-GMA e TEGMA.

Pós extremamente finos (submicrométricos entre 100 a 300 nm) foi possível obter empregando o sistema 2SiAlB preparado por sol-gel e calcinado a 600°C, moído em sistema planetário durante 4 horas.

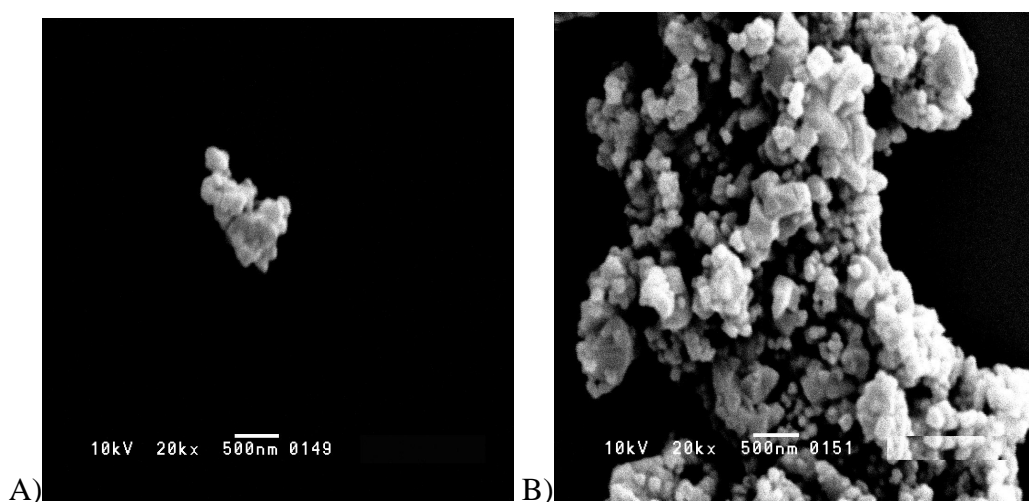


Figura 47: Micrografias das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas em moinho tipo planetário. Aumento de 20 kx (A) e (B).

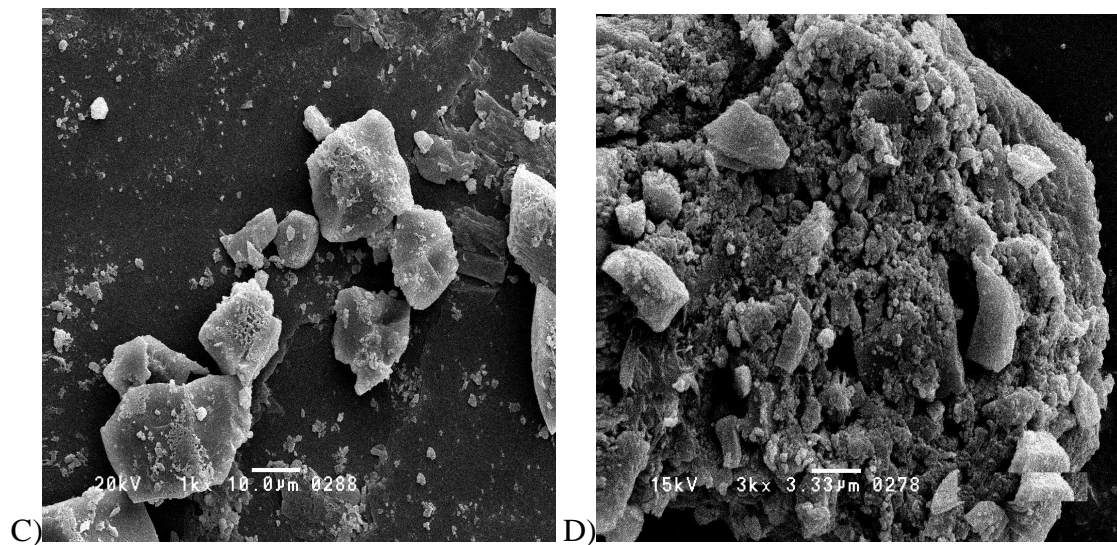


Figura 48: Micrografias das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas a em almofariz. Aumento de 1 kx (C) e de 3 kx (D).

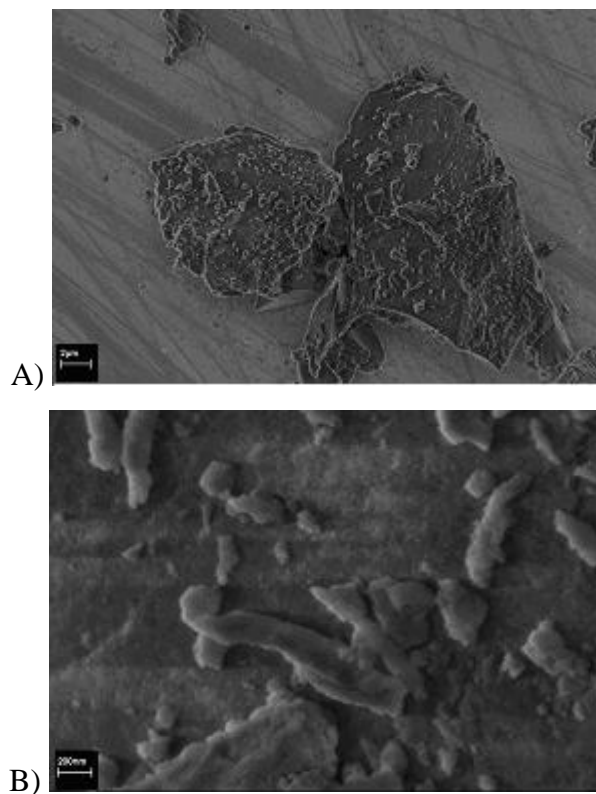


Figura 49: Micrografias eletrônica por emissão de campo (FEG) das partículas de vidro 2SiAlB calcinadas a 600°C e moídas manualmente em almofariz. A) aumento 9 kX; B) aumento 101 kX.

4.7 Análise das Propriedades Mecânicas

As diferentes composições das resinas compostas, tanto em relação à matriz orgânica quanto à composição, tamanho de partícula e fração volumétrica da carga inorgânica influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, polimento e estética das resinas compostas [27].

Considerando que a distribuição de tamanho de partículas, composição e estrutura cristalina da carga inorgânica utilizada (vidro boroaluminossilicato) apresentaram valores obtidos em função dos parâmetros de síntese envolvidos, não sendo “moldados” pelo retrabalho destes pós obtidos na tentativa de igualar com alguma carga presente em resinas compostas comerciais, dado a vasta gama de composição e propriedades conforme ilustrado na Tabela 7.

No entanto, buscou-se utilizar na resina composta experimental uma quantia de carga inorgânica de 70% em massa, ou seja, dentro da faixa de 40-65 % em volume, e 53-80% em massa, conforme dados colhidos na literatura [114,115, 12, 113]. A quantia de carga inorgânica empregada neste trabalho é adequada pelas características dos pós utilizados (partículas com moda de 53 μ m para pós moídos), como também está abaixo de 80%, considerada pela literatura um limite, para não haver comprometimento das propriedades mecânicas pela produção de um material friável [116]. A adição de 70% de carga também tem por objetivo reduzir a contração de polimerização da matriz polimérica.

Na preparação da resina composta a incorporação de 70% em carga inorgânica (vidro sistema 2SiAlB silanizado) – RCE3 e RCE4 - resultou em um compósito com textura adequada a manipulação. No entanto, a composição utilizada na RCE2 apresentou uma textura não satisfatória para a aplicação clínica, diferenciando-se da observada para resina comercial utilizada como grupo controle, não desejável para Dentística restauradora. Para facilitar o entendimento a Tabela 4 (próxima página).

Tabela 7: Composição de algumas resinas compostas. Dados fornecidos pelo fabricante. Em destaque produtos comerciais avaliados neste trabalho.

Marca/Fabricante	Classificação Comercial	Composição Inorgânica	Teor de Carga
Charisma/Hareaus Kulzer	Resina Composta Microhíbrida	Vidro de bário-alumínio com fluoreto e dióxido de silício	64% (volume)
Concept Advanced/Vigodent	Resina Nanoparticulada	Vidro aluminosilicato de bário	75% (massa)
Durafill VS/Hereaus Kulzer	Resina Composta Microparticulada	SiO ₂ , e partículas de vidro pré-polimerizadas	43% (volume)
Esthet X/Dentsply	Resina Composta Microhíbrida	Vidro borossilicato de flúor, alumínio e bário silanizados. Sílica coloidal e nanométrica	83% (volume)
Filtek Z350/ 3M-Espe	Resina Composta Microhíbrida	Agregado de zircônia/itria e sílica nanométrica	84,5% (volume)
Master Fill/Biodinamica	Resina Composta Microhíbrida	Vidro de bário boro e silicato, SiO ₂ , TiO ₂ , e óxido de ferro	79% (volume)
4 Seasons/ Ivoclar Vivadent	Resina Composta Microhíbrida	vidro de bário, trifluorítérbio, vidro de Ba-Alfluorsilicato e sílica dispersa tamanho médio de carga de 0.6 mm.	76% (massa)

Tabela 4: Composição e rótulos dos compósitos resinosos estudados.

Amostra	Código	Bis-GMA (%)	TEGDMA (%)	Canforoquinona (%)	Carga inorgânica (%)
Experimental	RCE 1	70	30	0,5	70
Experimental	RCE 2	70	30	0,5	50
Experimental	RCE 3	70	30	0,2	70
Resina Durafill®/Hereaus Kulzer	RCC 1	57*	*	*	43
Resina Masterfill®/Biodinâmica	RCC 2	21*	*	*	79

* os dados referentes à porcentagem de cada monômero e iniciador radicalar na composição não foi encontrado nas informações disponibilizadas pelo fabricante.

**em relação à massa de monômeros utilizada (Bis-GMA e TEGDMA).

As resinas compostas acondicionadas em seringas adequadas com proteção contra luz apresentaram boa estabilidade química, já que a textura e a cor não alteraram com o tempo de armazenagem.

Os resultados apresentados a seguir são referentes ao valor médio de 5 corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de resistência à compressão e resistência à tração diametral. As comparações das médias para tais propriedades foram realizados por Análise de Variância (ANOVA) de fator único, na qual se considerou que grupos comparados com índice $p > 0,01$ estatisticamente diferentes.

A resina composta RCE 2 não foi utilizada na confecção de corpos de prova, considerando que a mesma apresentava reologia inadequada, sendo muito fluída. A RCE3 que apresenta mesma composição de RCE4 apresentou valores de tração diametral e compressão mais baixos que RCE4, em função do vidro empregado em RCE4 ter partículas menores, já que na formulação da RCE4 foi utilizado vidro sistema 2SiAIB silanizado e moído em planetário, enquanto a resina composta RCE3 utilizou vidro 2SiAIB sinalizado com moagem manual.

4.7.1 Ensaio de Compressão

A resistência à compressão das resinas compostas experimentais RCE1 e RCE4 foram estatisticamente iguais quando comparadas com resina comercial RCC 2 (Master Fill®), conforme pode ser verificado pelos dados apresentados na Tabela 8 e Figura 50. Entretanto, a resina comercial RCC1 apresentou maior resistência à compressão quando comparada com as resinas compostas experimentais RCE1 e RCE4 (expressos na Tabela 9).

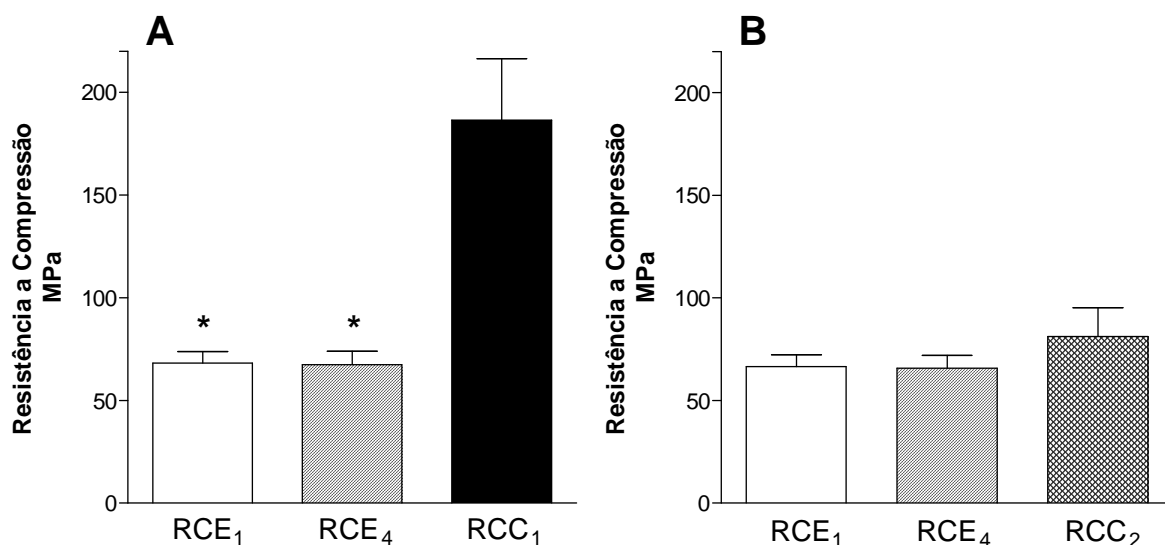


Figura 50: Resistência à compressão de resinas compostas experimentais e comerciais. No painel A os corpos de prova RCE₁ e RCE₄ e a resina comercial Durafill® foram testados utilizando a máquina de teste universal (EMIC DL-2000). No painel B os corpos de prova das RCE₁ e RCE₄ e a resina comercial MasterFill® também foram testados utilizando a máquina de teste universal (EMIC DL-2000). A resistência à compressão das resinas compostas experimentais e comerciais foram expressas pela média (\pm EPM) de 5 corpos de prova por grupo. *P<0.05 quando comparado com a resina comercial Durafill® (One way ANOVA, seguida de Tukey).

Tabela 8: Dados de resistência a compressão (expresso em MPa), de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Master Fill® (Biodinâmica).

	RC 1	RC 4	RCC 2
média	66,51	65,754	81,188
desvpad	12,86484	14,02057	31,31144

Anova (fator único) p = 0,453251

Tabela 9: Dados de resistência a compressão (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Durafill VS.

	RC 1	RC 4	RCC 1
média	66,51	65,754	186,658
desvpad	12,86484	14,02057	66,47553

Anova (fator único) p= 0,000515

4.7.2 Ensaio de Tração Diametral

Os resultados demonstraram que as resinas analisadas têm diferentes resistências à tração diametral, sendo que $RCC\ 1 > RCE\ 4 > RCE1$ (Tabela 10). Desta forma, a resina composta RCC 1 foi mais resistente à tração diametral que as resinas compostas experimentais. No entanto, quando comparamos somente RCE 4 com RCC 1 e RCC 2 (Tabela 12) observamos que não houve diferença entre os compósitos no que concerne a resistências a tração diametral.

Comparando RCE 1, RCE 4 com a resina comercial RCC 2 (Tabela 11) observamos que existe diferença estatística entre as resinas, sendo $RCC\ 2 > RCE\ 4 > RC1$.

A resina composta experimental RCE 4 apresentou resultados de resistência à tração diametral superior dos outros materiais estudados.

Tabela 10: Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Durafill VS®.

	RCE 1	RCE 4	RCC 1
média	10,968	18,8375	25,214
desvpad	2,48703	4,62	3,338784

Anova (fator único) $p=0,000175$

Tabela 11: Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de 2 composições de resina composta experimental e resina comercial Master Fill® (Biodinâmica).

	RCE 1	RCE 4	RCC 2
média	10,968	18,837	26,45
desvpad	2,48703	4,62	2,440912

Anova (fator único) $p=3,93 \times 10^{-5}$

Tabela 12: Dados de resistência a tração diametral (expresso em MPa) de resina composta experimental RCE 4 e 2 marcas de resina comercial.

	RCE 4	RCC 1	RCC 2
média	18,837	25,214	26,45
desvpad	4,62	3,338784	2,440912

Anova (fator único) $p=0,017593$

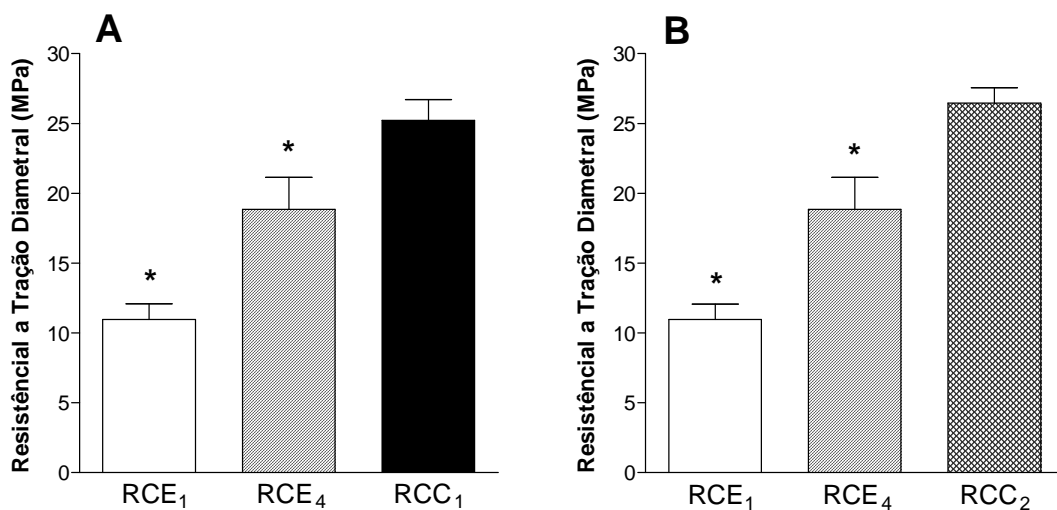


Figura 51: Resistência à tração diametral de resinas compostas experimentais e comerciais. No painel A os corpos de prova das RCE₁ e RCE₄ e a resina comercial Durafill® foram testados utilizando a máquina de teste universal (EMIC DL-2000). No painel B os corpos de prova das RCE₁ e RCE₄ e a resina comercial MasterFill® também foram testados utilizando a máquina de teste universal (EMIC DL-2000). A resistência à tração diametral das resinas compostas experimentais e comerciais foram expressas pela média (\pm EPM) de 5 corpos de prova por grupo. * $P < 0.05$ quando comparado com a resina comercial Durafill® (One way ANOVA, seguida de Turkey).

4.7.3 Considerações a respeito das propriedades mecânicas avaliadas

Desde as primeiras formulações de resinas composta por Bowen, houve constante melhora nas propriedades estruturais, mecânicas, estéticas e principalmente na redução da contração de polimerização deste tipo de material. Atualmente, é o material mais utilizado em restaurações estéticas diretas, tanto em dentes anteriores quanto em dentes posteriores [117]. Desta forma, a avaliação da resistência à compressão em um novo material candidato a aplicação em restaurações é de suma importância, já que esta propriedade indica a habilidade demonstrada por um material de suportar estresses verticais durante o ato mastigatório. A resistência à compressão do esmalte (~380 MPa), da dentina (~300 MPa) [118] e a resistência à fratura de dentes naturais (dente molar: ~300 MPa; e pré-molar: ~250 MPa) podem servir de padrão para selecionar materiais que apresentem resistência a compressão compatíveis com estas estruturas naturais.

A grande maioria dos materiais para restauração apresenta resistência à compressão ligeiramente menor que a resistência a fratura de dentes naturais (Tabela 13).

Comparando os resultados de resistência a compressão e a tração diametral obtidos aqui neste trabalho para as resinas compostas RCE1, RCE 4, RCC 1, com resultados colhidos na literatura (Tabela 13), nota-se que os valores destas propriedades estão abaixo dos citados na literatura. No entanto, a comparação direta destas propriedades com a literatura pode levar a falsas conclusões já que as diferenças metodológicas na preparação de corpos de prova e até mesmo a sensibilidade da célula de carga empregada podem afetar nos resultados. Neste trabalho, a célula de carga utilizada na máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC DL-2000) é indicada para ensaios em metais. Este fato pode ter influenciado nas propriedades mecânicas dos materiais ensaiados dado a baixa sensibilidade da célula de carga na faixa de tensão aplicada.

Tabela 13: Dados da literatura de resistência à compressão e resistência à tração diametral (ambos expressos em MPa) para diversas resinas compostas.

Produto comercial	Resistência a Compressão	Resistência a tração diametral	Referência
Herculite XRV	225	51	Cho <i>et al.</i> 1999
Prodigy	250	55	Cho <i>et al.</i> 1999
Graft LC	*	55	Brosh <i>et al.</i> 1999
Z 100 microhibrida	*	55	Brosh <i>et al.</i> 1999
Brilliant	198	*	Brosh <i>et al.</i> 1999
Pertac	300	*	Brosh <i>et al.</i> 1999
TPH Spectrum (convencional)	310	68	Cobb <i>et al.</i> 2000
Heliomolar (microhibrida)	236	94	Cobb <i>et al.</i> 2000
Alert (compactável)	*	40,1	Kelsey <i>et al.</i> 2000
Surefill (compactável)	270	45,3	Kelsey <i>et al.</i> 2000
Durafill VS micropartícula	166	50,5	Beun <i>et al.</i> 2006

* valores não informados

A resistência a compressão de resinas experimentais estatisticamente menores que a encontrada para a RCC1 (Durafill®) (RCE 1 = 66,6 MPa; RCE 4 = 65,8 MPa; RCC 1 = 186,7 MPa) sugere que distribuição de tamanho das partículas de carga inorgânica tenha influenciado neste resultado. Como a carga na resina Durafill® é composta por micropartículas de SiO₂ pré-polymerizadas acredita-se que ocorre acomodação mais

homogênea do reforço de cargas na matriz polimérica. Pelo fato de que, em geral, resinas com cargas pré-polimerizadas apresentam fraca união entre carga-matriz [27], pode-se dizer que fator determinante para baixa resistência a compressão encontrada nas resinas experimentais é devido a baixa adesão das partículas na matriz, em função do processo silanização do vidro.

A silanização do vidro 2SiAIB, a qual empregou o mesmo sistema silanizante utilizada na resina Master Fill®, não foi suficiente para promover uma forte adesão entre as partículas de vidro e a matriz polimérica, como também para promover o fechamento de mesoporos superficiais na superfície das partículas (diâmetro médio de 4,8 nm, identificados pelas isotermas de sorção de N₂) o que poderia contribuir para aumentar a performance mecânica da resina experimental.

Corroborando com este fato, a resina Master Fill® apresentou resistência à compressão inferior a resina Durafill®, provavelmente devido à fraca adesão carga-matriz. Já que a resina Master Fill® apresenta maior conteúdo de carga inorgânica, comparado com a Durafill®, pode-se afirmar que esta propriedade mecânica é afetada diretamente pela formação de ligações químicas entre o composto silanizado e o polímero.

Em relação à tração diametral, as diferenças estatísticas encontradas para esta propriedade nos compósitos experimentais RCE 1 e RCE 4 indicam que a concentração de iniciador radicalar canforoquinona de 2% favorece o processo de cura da matriz polimérica, e que a concentração de 5% pode inibir a etapa de terminação da reação de polimerização do dimetacrilado epoxídico (Bis-GMA) pela competição ávida de radicais livre gerados instantes após a ativação por luz, reduzindo desta forma o grau de polimerização da resina polimérica.

Quando comparamos apenas a resina composta RCE 4 com as comerciais RCC 1 e RCC 2 não são observadas diferenças estatísticas para a resistência de tração diametral. Estes resultados são animadores, já que testes de comparação múltipla indicam que as propriedades de resistência à tração diametral foram muito mais sensíveis na predição de diferenças entre as resinas compostas quando comparadas a resistência compressiva [119].

Vale a pena ressaltar que o tempo de fotopolimerização da resina composta experimental foi o mesmo daqueles indicados pelos fabricantes de resinas comerciais e, desta forma, a otimização das condições de fotopolimerização podem elevar os valores de resistência a compressão e tração diametral destas resinas experimentais.

Desta forma, acreditamos que a redução da faixa de distribuição de partículas por processos de moagem de alta energia para melhor acomodação na matriz polimérica, bem como o desenvolvimento de um sistema silanizante específico para o vidro 2SiAIB obtido por

sol-gel produza resinas experimentais com melhores propriedades mecânicas que as apresentadas.

5. Conclusões

- Vidros sistema alumínio-boro-silicato foram obtidos com sucesso empregando metodologia sol-gel. Calcinação de gel úmido a 600° produz um vidro amorfo sem presença de fases cristalinas e isento de resíduos orgânicos remanescentes da síntese do vidro por sol gel, constituindo um método alternativo e interessante para síntese de partículas de vidros para serem empregados na indústria de materiais odontológicos, já que o processo de síntese permite controle da estrutura e composição.
- Análise de RMN indicaram a existência 2 sítios (Al^{VI} e Al^{IV}) para o alumínio, o que sugere que a condensação de grupos siloxanos e silanol com ácido bórico e acetato de alumínio resultaram na formação de redes com Alumínio (tetracoordenado) e Boro, como também na formação de redes de mulita não cristalina.
- Temperaturas de calcinação do gel úmido acima de 400°C produziram pós com partículas entre 1,0 a 1,5 microns para sistema 2SiAl0,5B, e para sistema 2SiAlB as partículas apresentaram tamanho entre 300nm a 1,0 micron, os quais apresentam alta energia superficial e formam aglomerados fortes.
- Pós empregados na preparação de resina compostas apresentaram aglomerados com moda de 71 μ m, sendo necessários métodos de moagem e desaglomeração eficientes (sonicação e moagem em moinho planetário) para reduzir a distribuição de tamanho de partículas.
- Resina composta experimental com 70% em massa de vidro sistema 2SiAlB apresentou textura adequada para manipulação em procedimentos de restauração.
- As resistências à compressão das resinas compostas experimentais foram estatisticamente equivalentes quando comparadas com a resina comercial Master Fill®, porém as mesmas foram menos resistentes quando comparadas com a resina comercial Durafill®.
- Os valores de resistência à compressão e tração diametral inferiores das resinas experimentais quando comparados com as resinas comerciais podem ter ocorrido devido à falta de união carga-matriz, sendo necessário desenvolvimento de um sistema silanizante específico para vidros SiAlB obtidos pela metodologia sol-gel.
- Resina composta experimental RCE 4 e resinas compostas comerciais foram equivalentes estatisticamente quanto à resistência à tração diametral.

6. Trabalhos Futuros

- Aprimorar o método de moagem dos pós e desaglomeração *in situ* para reduzir a faixa de distribuição de tamanho de partículas e favorecer a acomodação das mesmas na matriz polimérica.
- Otimização do tempo de polimerização e da concentração de canforoquinona.
- Avaliação das resinas experimentais desenvolvidas quanto à contração de polimerização, resistência flexural e resistência ao cisalhamento.

Referências Bibliográficas

- [1] BOWEN, R.L., Properties of silica reenforced polymer for dental restorations. **Journal of American Dental Association**, v. 66, n.1, p.57-64, 1963.
- [2] BERTOLINI, M.J., ZAGHETE, M.A., GIMENES, R., PAIVA-SANTOS, C.O., Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. **Materials Letters**, v.59, p.3196-3199, 2005.
- [3] TAIRA, M., YAMAKI, M., Preparation of SiO₂-Al₂O₃ glass powders by the sol-gel process for dental applications. **Journal of Materials Science**, v.6, p.197-200, 1995.
- [4] KLAPDOHR, S.; MOSZNER, N., New inorganic components for dental filling composites. **Monatshefte für Chemie**, v. 136, p.21-45, 2005.
- [5] NUNES, T.G.; PEREIRA, S.G.; KALACHANDRA, S., Effect of treated filler loading on the photopolymerization inhibition and shrinkage of a dimethacrylate matrix. **Journal of Materials Science**, v.19, p.1881-1889, 2008.
- [6] CONDON, J.R., FERRACANE, J.L., In vitro wear of composite with varied cure, filler level and filler treatment. **Journal of Dental Research**, v.76, p.1405-1411, 1997.
- [7] MOHSEN, N.M., CRAIG, R.G., Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.22, p.183-189, 1995.
- [8] WEN, J., WILKES, G.L., Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v.8, p. 1667-1681, 1996.
- [9] YESIL, Z.D., et al, Evaluation of the wear resistance of new nanocomposite resin restorative materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 99, p. 435-443, 2008.
- [10] FLOYD, C.J.E., DICKENS, S.H., Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dental Materials**, v. 22, p. 1143-1149, 2006.

-
- [11] MOSZNER, N., FISCHER, U.K., et al, A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites. **Dental Materials**, v. 24, p. 694-699, 2008.
- [12] RIBEIRO, J.C.R., GOMES, P.N., et al, Shear strength evaluation of composite-composite resin associations. **Journal of Dentistry**, v. 36, p. 326-330, 2008.
- [13] LANDUYT, K.L.V., et al, Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, v. 28, p. 3757-3785, 2007.
- [14] ZHIEN, L., YING, H., JIANJUN, Y., Study of the preparation process for BaO-Al₂O₃-SiO₂ powders by a two-step method. **Journal of Materials Science**, v.30, p. 405-409, 1995.
- [15] CHUNG, C.M., et al, Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage. **Dental Materials**, v. 18, p. 174-178, 2002.
- [16] LASSILA, L.V.J., NOHRHSTRÖN, T., VALLITTU, P.K., The influence of short term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composite. **Biomaterials**, v.23, p.2221-2229, 2002.
- [17] PEUTZFELDT, A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**, v.105, p.97-116, 1997.
- [18] LEHTINEN, J., LAURILA, T., LASSILA, L.V.J., et. al, Optical characterization of bisphenol-A-glycidylmethacrylate-triethyleneglycoldimethacrylate (BisGMA/TEGDMA) monomers and copolymer. **Dental Materials**, v.24, p.1324-1328, 2008.
- [19] Disponível em: <http://www.equilibriumodontologia.com>. Acesso em 10/09/2009.

-
- [20] KUSAKABE, K., LI, Z.Y., MAEDA, H., MOROOKA, S., Preparation of supported composite membrane by pyrolysis of polycarbosilane for gas separation at high temperature. **Journal of Membrane Science**, v.103, p.175-180, 1995.
- [21] LI, Z.Y., KUSAKABE, K., MOROOKA, S., Preparation of thermostable amorphous Si--C---O membrane and its application to gas separation at elevated temperature. **Journal of Membrane Science**, v.118, p.159-168, 1996.
- [22] AHMAD, Z., SARWAR, M.I., WANG, S., MARK, J.E., Preparation and properties of hybrid organic-inorganic composites prepared from poly(phenylene terephthalamide) and titania. **Polymer**, v.38, p.4523-4529, 1997.
- [23] OCHI, M., TAKAHASHI, R., TERAUCHI, A., Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids. **Polymer**, v.42, p.5151-5158, 2001.
- [24] HU, Q., MARAND, E., In situ formation of nanosized TiO₂ domains within poly(amide-imide) by a sol-gel process. **Polymer**, v.40, p.4833-4843, 1999.
- [25] NUNES, S.P., PEINEMANN, K.V., OHLROGGE, K., ALPERS, A., KELLER, M., PIRES, A.T.N., Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica. **Journal of Membrane Science**, v.157, p.219-226, 1999.
- [26] JOSÉ, N.M., PRADO, L.A.S.A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- [27] ANUSAVICE, K.J. Phillips: materiais dentários. 10^a Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. Cap. Resinas para restauração, p.161-177.
- [28] PARDINI, L.C., NETO, F.L., Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia – Edgard Blucher, 2006.
- [29] JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C., Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity. **Journal of Material Chemistry**, v. 6, p. 511, 1996.

-
- [30] SAEGUSA, T., Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry**, v.67, p.1965-1970, 1995.
- [31] Site da internet: <http://www.fapepi.pi.gov.br/ciencia>. Acesso em 26/01/2009.
- [32] ZACHARIASEN, W.H., The atomic arrangement in glass. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [33] TURNBULL, D., COHEN, M.H., "Crystallization kinetics and glass formation," *Modern Aspects of the Vitreous State*, (London: Butterworth), v.1, p.38-62, 1960.
- [34] CALLISTER, Jr., W.D., Ciência e engenharia de materiais, 5ª Ed., LTC 2002.
- [35] HÖLAND, W., RHEINBERGER, V., APEL, E., et.al, Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. **Journal of Materials Science**, v.17, p.1037-1042, 2006.
- [36] CHOI, J., LEE, H., KIM, H., Bioactive sol-gel glasses added ionomer cement for the regeneration of tooth structure. **Journal of Materials Science**, v.19, p.3287-3294, 2008.
- [37] HENCH, L.L., WEST, J.K., The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v.90, p.33-72, 1990.
- [38] HIRATSUKA, R.S., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H., O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [39] JAFELICCI, M.J., VARANDA, L.C., O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**. n. 9, p. 9-13, 1999.
- [40] MUSANTE, L., TURALLAS, A.C., ROMANELLI, G., VÁZQUEZ, P., Synthesis and characterization of functionalized silica as fillers of polymeric systems. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.37, p.153-156, 2006.
- [41] FONSECA, M.G., AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, v.26, p.699-707, 2003.

[42] AIROLDI, C., FARIAS, R.F., Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, p.84-88, 2004.

[43] Disponível em: <http://www.solgel.com>. Acesso em: 01/10/2009.

[44] ALVES, A.K., Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. **Dissertação de Mestrado**, PPGEM-UFRGS, 2005.

[45] SCHNEIDER, JR., S.J., **Engineered Materials Handbook**. V.4, Ceramics and Glasses, ASM International, 1991.

[46] TIBONI, A., Utilização de Vidros Porosos como Armazenadores e Liberadores de Feromônios de Insetos visando Controle de Pragas na Agricultura. **Dissertação de Mestrado**, UFPR, 2007.

[47] BUONOCORE, M.G., A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **Journal Dental Research**, v.34, p.849-853, 1955.

[48] RANDALL, R.C., WILSON, N.H.F., Clinical testing of restorative materials: some historical landmarks. **Journal of Dentistry**, v.27, p.543-550, 1999.

[49] U.S. Patent 3, 066, 112, Nov. 27, 1962.

[50] BOWEN, R.L., RAPSON, J.E., DICKSON, G. Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins. **Journal Dental Research**, v.61, p.654-658, 1982.

[51] BOWEN, R.L.; NEMOTO, K.; RAPSON, J.E., Adhesive bonding of various materials to hard tooth: forces developing in composite materials during hardening. **Journal American Dental Association**, v.106, p.475-477, 1983.

[52] PHILLIPS, R.W., **Materiais Dentários**. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1993.

[53] MOLINA, J., Cavidades para incrustaciones de resinas acrílicas. Buenos Aires: Francisco Vallard, 97p., 1944.

-
- [54] NICHOLSON, J.W., Adhesive dental materials-A review. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.18, p. 229-236, 1998.
- [55] O'BRIEN, W.J., Dental materials and their selection, 2 ed. Carol Stream, IL: Quintessence; 1997.
- [56] RUEGGERBERG, F.A., From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.87, p.364-379, 2002.
- [57] SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimetacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v.23, p.1819-1829, 2002.
- [58] DICKENS, S., STANSBURY, J., CHOI, K., FLOYD, C., Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v.36, p.6043-6053, 2003.
- [59] ATAI, M., WATTS, D.C., A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. **Dental Materials**, v.22, p.785-791, 2006.
- [60] DEWAELE, M., et. al, Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. **Dental Materials**, v.22, p.359-365, 2006.
- [61] ASMUSSEN, E., PEUTZFELDT, A., Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dental Materials**, v.14, p.51-56, 1998.
- [62] AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Concil on Dental Materials, Instruments and Equipment. Obstacles to the development of a standard for posterior composite resins. **Journal of American Dental Association**, v.118, p.649-651, 1989.

-
- [63] NAKABAYASHI, N., KOJIMA, K., MASUHARA, E., The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. **Journal Biomedical Materials Research**, v.16, p.265-273, 1982.
- [64] SABBAGH, J., et. al, Characterization of the inorganic fraction of resin composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.31, p.1090-1101, 2004.
- [65] ÖZCAN, M., et. al, Bond strength of resin composite to differently conditioned amalgam. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.17, p.7-13, 2006.
- [66] GOLDBERG, M., In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review. **Clinical Oral Investigations**, v.12, p.1-8, 2008.
- [67] 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.
- [68] KARMAKER, A., PRASAD, A., SARKAR, N.K., Characterization of adsorbed silane on fillers used in dental composite restoratives and its effect on composite properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.18, p.1157-1162, 2007.
- [69] FEILZER, A.J, DE GEE, A.J, DAVIDSON, C.L., Increased wall-to-wall curing contraction in thin bonded resin layers. **Journal of Dental Research**, v.68, p.48-50, 1989.
- [70] DAUVILLIER, B.S., AARNTS, M.P., FEILZER, A.J., Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. **Journal of Esthetic Dentistry**, v.12, p.291-299, 2000.
- [71] FERRACANE, J.L., MITCHEM, J.C., Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. **American Journal of Dentistry**, v.16, p.239-243, 2003.
- [72] TANTBIROJN, D., VERSLUIS, A., PINTADO, M.R., DELONG, R., DOUGLAS, W.H., Tooth deformation patterns in molars after composite restoration. **Dental Materials**, v.20, p.535-542, 2004.

-
- [73] VERSLUIS, A., et. al, Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration. **Dental Materials**, v.20, p.554-564, 2004.
- [74] ZHAO, L.G., WARRIOR, N.A., LONG, A.C., A micromechanical study of residual stress and its effect on transverse failure in polymer-matrix composites. **International Journal of Solids and Structures**, v.43, p.5449-5467, 2005.
- [75] RASKIN, A., et. al, Clinical evaluation of a posterior composite 10-year report. **Journal of Dentistry**, v.27, p.13-19, 1999.
- [76] STANSBURY, J.W., TRUJILLO-LEMON, M., LU, H., DING, X., LIN, Y., GE, J., Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. **Dental Materials**, v.21, p.56-67, 2005.
- [77] BOUSCHLICHER, M.R., RUEGGERBERG, F.A., Effect of ramped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. **Journal of Esthetic Dentistry**, v.12, p.328-339, 2000.
- [78] FEILZER, A.J., DAUVILLIER, B.S., Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. **Journal of Dental Research**, v.82, p.824-828, 2003.
- [79] STANSBURY, J.W., Synthesis and evaluation of novel multifunctional oligomers for dentistry. **Journal of Dental Research**, v.71, p.434-437, 1992.
- [80] HALVORSON, R.H., ERICKSON, R.L., DAVIDSON, C.L., The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dental Materials**, v.19, p.327-333, 2003.
- [81] BRAGA, R.R., HILTON, T.J., FERRACANE, J.L., Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. **Journal of American Dental Association**, v.134, p.721-728, 2003.

-
- [82] LOGUERCIO, A.D., REIS, A., BALLESTER, R.Y., Polymerization shrinkage: effects of constraint and filling technique in composite restorations. **Dental Materials**, v.20, p.236–243, 2004.
- [83] CARVALHO, R. M., et al., A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief. **Operative Dentistry**, v.21, p.17-24, 1996.
- [84] RUEGGEBERG, F.A., ERGLE, J.R., METTENBURG, D.J., Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. **Journal of Esthetic Dentistry**, v.12, p.340-349, 2000.
- [85] MUNKSGAARD, E.C., et. al, Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. **European Journal of Oral Sciences**, v.108, p.341-345, 2000.
- [86] KORAN, P., Effect of sequential versus continuous irradiation of a light-cured resin composite on shrinkage, viscosity, adhesion and degree of polymerization. **American Journal of Dentistry**, v.11, p.17-22, 1998.
- [87] KURACHI, C., et. al, Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. **Dental Materials**, v. 17, p.309-315, 2001.
- [88] LABELLA, R., LAMBRECHTS, P., VAN MEERBEEK, B., VAN HERLE, G., Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. **Dental Materials**, v.15, p.128–137, 1999.
- [89] CRISPIN, B. J., et al., Contemporary esthetic dentistry: practice fundamentals. Tokyo, Quintessence Publ., p. 60-71 1994.
- [90] CURTIS, A.R., SHORTALL, A.C., MARQUIS, P.M., PALIN, W.M., Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. **Journal of Dentistry**, v.36, p.186-193, 2008.

-
- [91] RIBEIRO, J.C.R., et. al, Shear strength evaluation of composite–composite resin associations. **Journal of Dentistry**, v.36, p.326-330, 2008.
- [92] VENHOVEN, B.A., DE GEE, A.J., WERNER, A., DAVIDSON, C.L., Silane treatment of filler and composite blending in a one-step procedure for dental restoratives. **Biomaterials**, v.15, p.1152-1156, 1994.
- [93] WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M.Q., Epoxy nanocomposite with high mechanical and tribological performance. **Composite Science and Technology**, v.63, p.2055-2067, 2003.
- [94] MAYWORM, C.D., Comparação in vitro das propriedades mecânicas de dois compósitos odontológicos com partículas nanométricas. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2005.
- [95] MITRA, S.B., WU, D., HOLMES, B.N., Application of nanotechnology in advanced dental materials. **Journal of American Dental Association**, v.6, p.351-358, 2003.
- [96] PEREIRA, S.G., OSORIO, R., TOLEDANO, M., NUNES, T.G., Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. **Dental Materials**, v.21, p.823-830, 2005.
- [97] PEREIRA, S.G., et. al, Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties. **Dental Materials**, v.23, p.1189-1198, 2007.
- [98] MUSANJE, L., FERRACANE, J.L., Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. **Biomaterials**, v.25, p.4065-4071, 2004.
- [99] RUYTER, I.E., SVENDSEN, S.A., Remaining metacrylate groups in composite restorative materials. **Acta Odontol Scand**, v. 36, n. 2, p. 75-82, 1978.

-
- [100] KILDAL, K. K., RUYTER, I.E., How different curing method affect mechanical properties of composites for inlays when tested in dry and wet conditions. **European Journal of Oral Science**, v. 105, p. 353-361, 1997.
- [101] New American Dental Association Specification n. 27 for Direct Filling Resins. **Journal of American Dental Association**, v. 94, n. 6, p. 1191-1194, 1977.
- [102] AKITT, J.W., MANN, B.E. NMR and Chemistry. **Stanley Thornes**. 265-273, 2000.
- [103] KLEIN, I. Ressonância Nuclear Magnética em Químicas, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – UNESP, 1987, disponível em <http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/nmr87/rmn87.htm>.
- [104] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E., **Journal American Chemistry Society**, v. 60, p.309-319, 1938.
- [105] MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.D., et. al, Porosity of different dental luting cements. **Dental Materials**, v. 23, p.674-678, 2007.
- [106] BAN, S., ANUSAVICE, K.J., Influence of test method on failure stress of brittle materials. **Journal of Dental Research**, v.69, n.12, p.1791-1799, 1990.
- [107] TOUATI, F., SEDIRI, F., GHARBI, N., **Materials Chemistry and Physics** 101, p.352–356, 2007.
- [108] HUANG, Y.X., SENOS, A.M.R., ROCHA, J., BAPTISTA, J.L., Gel formation in mullite precursors obtained via tetraethylorthosilicate (TEOS) pre-hydrolysis. **Journal of Materials Science**, v. 32, p.105-110, 1997.
- [109] IRWIN, A.D., HOLMGREN, J.S., ZERDA, T.W., 1987. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.89, p.191, 1987.
- [110] IUPAC J. Colloid Interface Chem.; Pure Appl. Chem., 31, 578, 1972.

-
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] SABBAGH, J. et. al, Characterization of the inorganic fraction of resin composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.31, p.1090–1101, 2004.
- [114] REGES, R.V., et. al, Análise quantitativa do conteúdo de carga inorgânica das resinas compostas. **PGRO-Pós-Grad Rev Odontol**, v.5, n.2, 2002.
- [115] MASOURASA, K., SILIKAS, N., WATTS, D.C., Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites. **Dental Materials**, v.24, p.932-939, 2008.
- [116] MOSZNER, N., SALZ, U., New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**, n.26, p. 535-76, 2001.
- [117] KREJCI, L.F., BARBAKOW, F., The importance of proximal curing in posterior composite resin restorations. **Quintessence Int.**, v.23, p.605-607., 1992.
- [118] WILLEMS, G., LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., VANHERLE, G., Composite resins in the 21st century. **Quintessence Int.**, v.24, p.641-658, 1993.
- [119] BROSH, T. et al., Analysis of strength properties of light-cured resin composites. **Dental Materials**, Copenhagen, v. 15, p. 174-179, 1999.
- [121] CHO, G.C. et al., Diametral and compressive strength of dental core materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 82, n. 3, p. 272-276, 1999.
- [122] COBB, D.S. et al., The physical properties of packable and conventional posterior resin-based composites: a comparison. **Journal of American Dental Association**, v. 131, p. 1610-1615, 2000.

[123] KELSEY, W.P. et al., Physical properties of three packable resin-composite restorative materials **Oper Dent**, v. 25, p. 331-335, 2000.

[124] BEUN, S. et al., Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. **Dental Materials**, Copenhagen, *in press*, 2006.

Tabela A1 - Dados de distribuição de tamanho de partículas, contagem por volume de partículas – Histograma Diferencial, para o sistema 2SiAIB.

Result: Histogram Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3	Run No: 12	Measured: 4/9/2009 10:46
File: EW	Rec. No: 10	Analy sed: 4/9/2009 10:47
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analy sis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 16.2 %
Presentation: 4OAD		Residual: 0.724 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0461 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.3199 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 62.98 um	D[3, 2] = 18.76 um
D(v, 0.1) = 7.06 um	D(v, 0.5) = 52.62 um	D(v, 0.9) = 130.86 um
Span = 2.353E+00	Uniformity = 7.291E-01	

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.313	0.00	1.74	0.22	9.71	0.69	54.12	3.23
0.335	0.00	1.87	0.26	10.40	0.71	57.97	3.32
0.359	0.00	2.00	0.31	11.14	0.74	62.10	3.39
0.384	0.00	2.14	0.35	11.93	0.76	66.51	3.41
0.411	0.00	2.29	0.38	12.78	0.78	71.25	3.40
0.441	0.00	2.46	0.42	13.69	0.81	76.31	3.35
0.472	0.00	2.63	0.44	14.66	0.85	81.74	3.25
0.506	0.00	2.82	0.46	15.71	0.90	87.56	3.12
0.542	0.00	3.02	0.45	16.83	0.95	93.79	2.95
0.580	0.00	3.23	0.45	18.02	1.00	100.5	2.75
0.621	0.00	3.46	0.44	19.30	1.08	107.6	2.52
0.666	0.00	3.71	0.46	20.68	1.16	115.3	2.28
0.713	0.00	3.97	0.50	22.15	1.25	123.5	2.02
0.764	0.00	4.26	0.55	23.73	1.36	132.2	1.78
0.818	0.00	4.56	0.59	25.41	1.48	141.7	1.54
0.876	0.00	4.88	0.60	27.22	1.62	151.7	1.32
0.938	0.00	5.23	0.62	29.16	1.77	162.5	1.12
1.01	0.00	5.60	0.62	31.23	1.94	174.1	0.94
1.08	0.00	6.00	0.62	33.45	2.11	186.5	0.77
1.15	0.00	6.43	0.61	35.83	2.29	199.7	0.64
1.24	0.02	6.89	0.62	38.38	2.47	213.9	0.52
1.32	0.03	7.38	0.63	41.11	2.65	229.2	0.41
1.42	0.06	7.90	0.66	44.04	2.81	245.5	0.30
1.52	0.13	8.46	0.67	47.17	2.97	262.9	0.21
1.63	0.18	9.06	0.68	50.53	3.11	281.6	0.16
1.74		9.71		54.12		301.7	

Tabela A2 - Dados de distribuição de tamanho de partículas, contagem por volume de partículas – Histograma Cumulativo, para o sistema 2SiA1B.

Result: Histogram Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3	Run No: 12	Measured: 4/9/2009 10:46
File: EW	Rec. No: 10	Analy sed: 4/9/2009 10:47
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analy sis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 16.2 %
Presentation: 4OAD		Residual: 0.724 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0461 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.3199 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 62.98 um	D[3, 2] = 18.76 um
D(v, 0.1) = 7.06 um	D(v, 0.5) = 52.62 um	D(v, 0.9) = 130.86 um
Span = 2.353E+00	Uniformity = 7.291E-01	

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.335	0.00	1.87	0.64	10.40	13.71	57.97	54.52
0.359	0.00	2.00	0.91	11.14	14.43	62.10	57.84
0.384	0.00	2.14	1.22	11.93	15.16	66.51	61.23
0.411	0.00	2.29	1.57	12.78	15.92	71.25	64.64
0.441	0.00	2.46	1.95	13.69	16.70	76.31	68.04
0.472	0.00	2.63	2.37	14.66	17.52	81.74	71.39
0.506	0.00	2.82	2.81	15.71	18.37	87.56	74.64
0.542	0.00	3.02	3.27	16.83	19.27	93.79	77.77
0.580	0.00	3.23	3.72	18.02	20.21	100.5	80.72
0.621	0.00	3.46	4.17	19.30	21.22	107.6	83.47
0.666	0.00	3.71	4.61	20.68	22.29	115.3	85.99
0.713	0.00	3.97	5.07	22.15	23.45	123.5	88.27
0.764	0.00	4.26	5.57	23.73	24.70	132.2	90.29
0.818	0.00	4.56	6.11	25.41	26.06	141.7	92.07
0.876	0.00	4.88	6.70	27.22	27.54	151.7	93.62
0.938	0.00	5.23	7.30	29.16	29.16	162.5	94.93
1.01	0.00	5.60	7.92	31.23	30.93	174.1	96.05
1.08	0.00	6.00	8.54	33.45	32.87	186.5	96.98
1.15	0.00	6.43	9.16	35.83	34.98	199.7	97.76
1.24	0.00	6.89	9.77	38.38	37.27	213.9	98.40
1.32	0.02	7.38	10.39	41.11	39.74	229.2	98.92
1.42	0.05	7.90	11.02	44.04	42.39	245.5	99.33
1.52	0.12	8.46	11.68	47.17	45.20	262.9	99.63
1.63	0.24	9.06	12.35	50.53	48.18	281.6	99.84
1.74	0.42	9.71	13.02	54.12	51.29	301.7	100.00

Tabela A3 - Dados de distribuição de tamanho de partículas, contagem por volume de partículas – Histograma Cumulativo, para o sistema 2SiAlB silanizado.

Result: Histogram Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3	Run No: 23	Measured: 4/9/2009 11:05
File: (Sample Not Saved)		Analy sed: 4/9/2009 11:05
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analys is: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 15.5 %
Presentation: 4OAD		Residual: 1.022 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0904 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.1661 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 99.20 um	D[3, 2] = 36.12 um
D(v, 0.1) = 18.92 um	D(v, 0.5) = 81.00 um	D(v, 0.9) = 210.37 um
Span = 2.364E+00	Uniformity = 7.391E-01	

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.335	0.00	1.87	0.13	10.40	4.40	57.97	38.36
0.359	0.00	2.00	0.20	11.14	4.77	62.10	40.66
0.384	0.00	2.14	0.29	11.93	5.19	66.51	43.01
0.411	0.00	2.29	0.40	12.78	5.68	71.25	45.40
0.441	0.00	2.46	0.52	13.69	6.23	76.31	47.84
0.472	0.00	2.63	0.65	14.66	6.86	81.74	50.34
0.506	0.00	2.82	0.79	15.71	7.58	87.56	52.89
0.542	0.00	3.02	0.93	16.83	8.40	93.79	55.49
0.580	0.00	3.23	1.08	18.02	9.30	100.5	58.14
0.621	0.00	3.46	1.22	19.30	10.30	107.6	60.85
0.666	0.00	3.71	1.36	20.68	11.41	115.3	63.62
0.713	0.00	3.97	1.50	22.15	12.62	123.5	66.45
0.764	0.00	4.26	1.65	23.73	13.93	132.2	69.34
0.818	0.00	4.56	1.82	25.41	15.34	141.7	72.31
0.876	0.00	4.88	2.00	27.22	16.84	151.7	75.35
0.938	0.00	5.23	2.18	29.16	18.44	162.5	78.44
1.01	0.00	5.60	2.37	31.23	20.12	174.1	81.57
1.08	0.00	6.00	2.55	33.45	21.89	186.5	84.69
1.15	0.00	6.43	2.74	35.83	23.73	199.7	87.76
1.24	0.00	6.89	2.92	38.38	25.65	213.9	90.71
1.32	0.00	7.38	3.11	41.11	27.63	229.2	93.44
1.42	0.00	7.90	3.32	44.04	29.67	245.5	95.82
1.52	0.01	8.46	3.55	47.17	31.76	262.9	97.68
1.63	0.03	9.06	3.80	50.53	33.91	281.6	98.99
1.74	0.08	9.71	4.08	54.12	36.11	301.7	100.00

Tabela A4 - Dados de distribuição de tamanho de partículas, contagem por número de partículas – Histograma Cumulativo, para o sistema 2SiAIB silanizado.

Result: Histogram Table

ID:	Run No: 27	Measured: 16/9/2009 15:40
File: CASSIA	Rec. No: 6	Analy sed: 16/9/2009 15:40
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysis: Polydisperse	Measured Beam Obscuration: 13.7 %
Presentation: 4OHD		Residual: 0.125 %
Modifications: -		

Conc. = 0.0170 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.8483 m ² /g
Distribution: Number	D[4, 3] = 37.20 um	D[3, 2] = 7.07 um
D(n, 0.1) = 0.39 um	D(n, 0.5) = 0.66 um	D(n, 0.9) = 1.49 um
Span = 1.674E+00	Uniformity = 5.761E-01	

Size (um)	Number Under %	Size (um)	Number Under %	Size (um)	Number Under %	Size (um)	Number Under %
0.335	2.92	1.87	94.29	10.40	99.94	57.97	100.00
0.359	5.90	2.00	95.24	11.14	99.95	62.10	100.00
0.384	9.66	2.14	96.03	11.93	99.96	66.51	100.00
0.411	14.21	2.29	96.71	12.78	99.97	71.25	100.00
0.441	19.13	2.46	97.27	13.69	99.97	76.31	100.00
0.472	24.20	2.63	97.74	14.66	99.98	81.74	100.00
0.506	29.41	2.82	98.13	15.71	99.98	87.56	100.00
0.542	34.71	3.02	98.46	16.83	99.98	93.79	100.00
0.580	40.02	3.23	98.73	18.02	99.99	100.5	100.00
0.621	45.25	3.46	98.95	19.30	99.99	107.6	100.00
0.666	50.34	3.71	99.13	20.68	99.99	115.3	100.00
0.713	55.25	3.97	99.28	22.15	99.99	123.5	100.00
0.764	59.94	4.26	99.41	23.73	99.99	132.2	100.00
0.818	64.35	4.56	99.51	25.41	99.99	141.7	100.00
0.876	68.46	4.88	99.59	27.22	100.00	151.7	100.00
0.938	72.28	5.23	99.66	29.16	100.00	162.5	100.00
1.01	75.78	5.60	99.72	31.23	100.00	174.1	100.00
1.08	78.95	6.00	99.77	33.45	100.00	186.5	100.00
1.15	81.82	6.43	99.80	35.83	100.00	199.7	100.00
1.24	84.38	6.89	99.84	38.38	100.00	213.9	100.00
1.32	86.64	7.38	99.86	41.11	100.00	229.2	100.00
1.42	88.63	7.90	99.89	44.04	100.00	245.5	100.00
1.52	90.37	8.46	99.90	47.17	100.00	262.9	100.00
1.63	91.88	9.06	99.92	50.53	100.00	281.6	100.00
1.74	93.18	9.71	99.93	54.12	100.00	301.7	100.00

Tabela A5 - Dados de distribuição de tamanho de partículas – Histograma Cumulativo para o pó de vidro comercial - Glass powder “S” (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).

Result: Histogram Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3	Run No: 40	Measured: 4/9/2009 11:31
File: (Sample Not Saved)		Analy sed: 4/9/2009 11:31
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 33.8 %
Presentation: 4OAD		Residual: 0.914 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0347 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 1.7337 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 13.50 um	D[3, 2] = 3.46 um
D(v, 0.1) = 1.03 um	D(v, 0.5) = 12.44 um	D(v, 0.9) = 26.94 um
Span = 2.082E+00	Uniformity = 6.302E-01	

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.335	0.21	1.87	13.96	10.40	41.66	57.97	100.00
0.359	0.43	2.00	14.45	11.14	44.67	62.10	100.00
0.384	0.76	2.14	14.98	11.93	47.91	66.51	100.00
0.411	1.20	2.29	15.53	12.78	51.38	71.25	100.00
0.441	1.72	2.46	16.11	13.69	55.03	76.31	100.00
0.472	2.30	2.63	16.71	14.66	58.83	81.74	100.00
0.506	2.93	2.82	17.32	15.71	62.72	87.56	100.00
0.542	3.61	3.02	17.95	16.83	66.65	93.79	100.00
0.580	4.32	3.23	18.59	18.02	70.56	100.5	100.00
0.621	5.06	3.46	19.24	19.30	74.40	107.6	100.00
0.666	5.80	3.71	19.91	20.68	78.09	115.3	100.00
0.713	6.53	3.97	20.60	22.15	81.57	123.5	100.00
0.764	7.25	4.26	21.33	23.73	84.81	132.2	100.00
0.818	7.95	4.56	22.11	25.41	87.75	141.7	100.00
0.876	8.61	4.88	22.95	27.22	90.37	151.7	100.00
0.938	9.24	5.23	23.87	29.16	92.66	162.5	100.00
1.01	9.82	5.60	24.89	31.23	94.61	174.1	100.00
1.08	10.36	6.00	26.01	33.45	96.22	186.5	100.00
1.15	10.86	6.43	27.27	35.83	97.50	199.7	100.00
1.24	11.33	6.89	28.68	38.38	98.49	213.9	100.00
1.32	11.77	7.38	30.28	41.11	99.21	229.2	100.00
1.42	12.20	7.90	32.08	44.04	99.71	245.5	100.00
1.52	12.62	8.46	34.11	47.17	99.97	262.9	100.00
1.63	13.05	9.06	36.38	50.53	100.00	281.6	100.00
1.74	13.49	9.71	38.89	54.12	100.00	301.7	100.00

Tabela A6 - Dados de distribuição modal de partículas para o pó de vidro comercial - Glass powder "S" (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).

Result: Derived Diameters Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3		Run No: 40		Measured: 4/9/2009 11:31	
File: (Result Not Saved)				Analysed: 4/9/2009 11:31	
Path: C:\				Source: Analysed	
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 33.8 %		
Presentation: 4OAD			Analysis: Poly disperse		
Modifications: None			Residual: 0.914 %		
Conc. = 0.0347 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A.= 1.7337 m ² /g	
Distribution: Volume		Span = 2.082E+00		Uniformity =6.302E-01	
A.S.T.M Derived Diameters (um)					
N	3	2	1	0	
D[4, N]	13.50	6.83	3.34	2.11	
D[3, N]		3.46	1.66	1.13	
D[2, N]			0.80	0.65	
D[1, N]				0.53	
Distribution Moments					
	Mean	Stan. Dev .	Skewness	Kurtosis	
Volume	13.50	9.757	0.6697	0.0294	
Surface	3.46	5.893	2.7255	8.3085	
Length	0.80	1.458	10.2262	142.3434	
Number	0.53	0.378	20.1770	837.7301	
Distribution Percentiles (um) -- Volume					
Percentile	Size	Percentile	Size		
10.0 %	1.03	80.0 %	21.46		
20.0 %	3.74	90.0 %	26.94		
50.0 %	12.44				
Distribution Modal Sizes (um)					
Mode	Size	Mode	Size		
1	16.53	2	0.65		

Tabela A7 - Dados de distribuição de tamanho de partículas – Histograma Cumulativo para o pó de vidro comercial - Glass powder (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).

Result: Histogram Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3	Run No: 52	Measured: 4/9/2009 11:45
File: (Sample Not Saved)		Analysed: 4/9/2009 11:45
Path: C:\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysed: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 22.5 %
Presentation: 4OAD		Residual: 0.723 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0197 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 1.9947 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 15.77 um	D[3, 2] = 3.01 um
D(v, 0.1) = 0.82 um	D(v, 0.5) = 14.50 um	D(v, 0.9) = 33.26 um
Span = 2.238E+00	Uniformity = 7.165E-01	

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.335	0.25	1.87	17.60	10.40	39.31	57.97	99.84
0.359	0.53	2.00	18.16	11.14	41.09	62.10	99.97
0.384	0.93	2.14	18.75	11.93	43.08	66.51	100.00
0.411	1.47	2.29	19.37	12.78	45.30	71.25	100.00
0.441	2.11	2.46	20.04	13.69	47.77	76.31	100.00
0.472	2.83	2.63	20.73	14.66	50.47	81.74	100.00
0.506	3.61	2.82	21.46	15.71	53.41	87.56	100.00
0.542	4.46	3.02	22.21	16.83	56.58	93.79	100.00
0.580	5.35	3.23	22.98	18.02	59.93	100.5	100.00
0.621	6.26	3.46	23.76	19.30	63.44	107.6	100.00
0.666	7.20	3.71	24.55	20.68	67.07	115.3	100.00
0.713	8.13	3.97	25.33	22.15	70.74	123.5	100.00
0.764	9.05	4.26	26.13	23.73	74.41	132.2	100.00
0.818	9.95	4.56	26.93	25.41	77.99	141.7	100.00
0.876	10.81	4.88	27.73	27.22	81.41	151.7	100.00
0.938	11.63	5.23	28.54	29.16	84.62	162.5	100.00
1.01	12.40	5.60	29.36	31.23	87.57	174.1	100.00
1.08	13.12	6.00	30.19	33.45	90.21	186.5	100.00
1.15	13.79	6.43	31.04	35.83	92.52	199.7	100.00
1.24	14.42	6.89	31.93	38.38	94.49	213.9	100.00
1.32	15.02	7.38	32.88	41.11	96.10	229.2	100.00
1.42	15.59	7.90	33.91	44.04	97.39	245.5	100.00
1.52	16.10	8.46	35.05	47.17	98.37	262.9	100.00
1.63	16.59	9.06	36.32	50.53	99.08	281.6	100.00
1.74	17.08	9.71	37.73	54.12	99.56	301.7	100.00

Tabela A8 - Dados de distribuição modal de partículas para o pó de vidro comercial - Glass powder (SCHOTT AG, Landshut, Alemanha).

Result: Derived Diameters Table

ID: 2SiO2-Al2O3-B2O3		Run No: 52		Measured: 4/9/2009 11:45	
File: (Result Not Saved)				Analysed: 4/9/2009 11:45	
Path: C:\				Source: Analysed	
Sampler: Internal		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 22.5 %	
Presentation: 4OAD				Residual: 0.723 %	
Modifications: None					
Conc. = 0.0197 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A.= 1.9947 m ² /g	
Distribution: Volume		Span = 2.238E+00		Uniformity =7.165E-01	
A.S.T.M Derived Diameters (um)					
N	3	2	1	0	
D[4, N]	15.77	6.89	3.28	2.07	
D[3, N]		3.01	1.49	1.06	
D[2, N]			0.74	0.62	
D[1, N]				0.53	
Distribution Moments					
	Mean	Stan. Dev.	Skewness	Kurtosis	
Volume	15.77	12.667	0.6985	-0.0517	
Surface	3.01	6.197	3.6031	14.9279	
Length	0.74	1.296	14.2461	285.6036	
Number	0.53	0.336	22.3938	1288.5588	
Distribution Percentiles (um) -- Volume					
Percentile	Size	Percentile	Size		
10.0 %	0.82	80.0 %	26.45		
20.0 %	2.45	90.0 %	33.26		
50.0 %	14.50				
Distribution Modal Sizes (um)					
Mode	Size	Mode	Size		
1	21.86	2	0.67		