



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



**USO DE CARGAS NANOMÉTRICAS NA MODIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DE
RESINAS ODONTOLÓGICAS**

Nadja Maria da Silva Oliveira

Campina Grande
Junho/2013

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

**USO DE CARGAS NANOMÉTRICAS NA MODIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DE
RESINAS ODONTOLÓGICAS**

Nadja Maria da Silva Oliveira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Junho/2013

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

USO DE CARGAS NANOMÉTRICAS NA MODIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DE
RESINAS ODONTOLÓGICAS

Nadja Maria da Silva Oliveira

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48u Oliveira, Nadja Maria da Silva.
Uso de cargas nanométricas na modificação e preparação de resinas
odontológicas / Nadja Maria da Silva Oliveira. – Campina Grande, 2013.
165f. : il. Color.
Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
"Orientação: Prof^a. Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva".
Referências.
1. Nanocompósitos. 2. Argila. 3. Resinas Compostas. I. Silva, Suédina
Maria de Lima. II. Título.

CDU 666.322(043)

**USO DE CARGAS NANOMÉTRICAS NA MODIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DE
RESINAS ODONTOLÓGICAS.**

Nadja Maria da Silva Oliveira

Tese Aprovada em 27/06/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



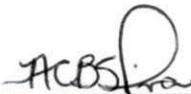
Dr. Marcelo Silveira Rabello
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
(Examinadora Interna)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Itamara Farias Leite
(Examinadora Externa)
DEMa/UFPB



Dr^a. Andréa Cristina Barbosa da Silva
(Examinadora Externa)
Departamento de Odontologia/UEPB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

A Gustavo Henrique, meu filho, um anjo da guarda, fonte de toda minha inspiração, dedicação e amor, que tem seis anos de vida, exatamente o tempo que precisei de sua compreensão para que finalizasse essa etapa da minha vida (mestrado e doutorado). A ti querido filho, meu maior e melhor amor.

A Gustavo, companheiro de todas as horas que em tudo que faço tenho seu apoio incondicional. Sua participação, compreensão, incentivo, amor e cumplicidade foram determinantes nessa minha conquista na busca desse sonho.

Aos meus pais, que com seus ensinamentos me fizeram a pessoa que sou hoje. A palavra que resume meu sentimento é GRATIDÃO. Muito obrigada por ter o privilégio de ser filha de vocês.

Aos meus irmãos, irmãs, sobrinhos, sobrinhas, cunhados, cunhadas e demais familiares pelas contribuições diretas e indiretas, nas situações mais inusitadas para que alcançasse meu objetivo.

VITAE DO CANDIDATO

- Odontóloga graduada pela UEPB (2004)
- Especialista em Dentística Restauradora pela ABO-PB (2006)
- Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais (2009)
- Professora efetiva do componente curricular Materiais Dentários do Departamento de Odontologia UEPB (2013).
- Coordenadora do laboratório de Tecnologias 3D do Núcleo de Tecnologias Estratégicas em Saúde (NUTES/UEPB) (2013).

AGRADECIMENTOS

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

À minha orientadora Professora Suédina, meu mais sincero agradecimento. Obrigada por ter tido o prazer de ser sua aluna por esses seis anos e desfrutar de tanto conhecimento, de tanta capacidade. Acho que de mim, deixei um pouco com você, e de você, vou levando MUITO. Considero-me hoje, uma dentista engenheira.

Ao professor João Batista do laboratório de Engenharia Mecânica da UFCG pela enorme disponibilidade e por sempre permitir que utilizasse os equipamentos para caracterização mecânica.

Ao professor Marcus Vinicius Lia Fook por sempre deixar as portas do Certbio abertas para que eu fizesse as caracterizações necessárias.

Ao grupo de Biomateriais da UEPB/FOP-PE (Darlene, Belinha, Prof. Rodivan) por ter sido extremamente importante para metodologia dos ensaios *in vitro*.

Ao professor Demétrios e sua aluna Gláucia do Cbiotec/UFPB pela presteza em permitir que realizasse os ensaios de citotoxicidade.

Aos colegas Albaniza, Carla Ramalho, Daniela Andrade, Daniele, Emanuel, Rômulo, a Zoroasto, pelo auxílio nas caracterizações no Laboratório de Técnicas de Caracterização/UFCG, meu muito obrigado.

À UAEMA pela utilização de seus equipamentos. À Márcia, André e Mila pela atenção e presteza. A Sr. Fernandes, que infelizmente não está mais entre nós, mas que sempre foi muito solícito nos laboratórios Nanopol 1 e Nanopol 2.

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

À CAPES pelo fomento para que pudesse realizar a pesquisa satisfatoriamente.

À UEPB, pela compreensão de que minhas ausências eram em busca de conhecimento para poder oferecer um melhor trabalho acadêmico.

A toda minha família, pelo grande apoio em tudo que busco fazer. Enfim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente caminharam ao meu lado para que alcançasse esse objetivo.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser, mas Graças a Deus, não somos o que éramos.”

(Martin Luther King)

USO DE CARGAS NANOMÉTRICAS NA MODIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DE RESINAS ODONTOLÓGICAS

RESUMO

Neste estudo, uma argila organofílica foi usada na modificação de uma resina odontológica microhíbrida comercial e na preparação de resinas odontológicas nanohíbridas com sílica visando obter um material restaurador com propriedades morfológicas, mecânicas, biológicas e estéticas semelhantes às dos nanocompósitos odontológicos comerciais. A modificação da resina Z100 foi feita através da mistura mecânica, em amalgamador digital, desta resina com 1,7 pcr de Cloisite 20A (C20A). Na preparação das resinas odontológicas, o monômero empregado foi o bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) que foi misturado com diluente, agente de acoplamento, s e agente fotoiniciador da polimerização. Dois grupos de amostras foram sintetizados com este sistema monômero/diluente/agente fotoiniciador da polimerização/agente de acoplamento (matriz polimérica odontológica). Um grupo foi preparado pela mistura mecânica da matriz polimérica com 10, 20 e 30 pcr de argila organofílica C20A e outro grupo foi preparado pela mistura mecânica da matriz polimérica com duas cargas (C20A e sílica), na proporção de 1:1, com teores da mistura das cargas correspondentes a 10, 20 e 30 pcr. A resina modificada e as resinas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microdureza Vickers (HV), ensaio de flexão três pontos, microtração, microcisalhamento, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia no ultravioleta (UV-vis) e citotoxicidade. Os difratogramas evidenciaram que a incorporação de 1,7 pcr de C20A à resina Z100 não resultou na formação de nanocompósito. No entanto, a incorporação da C20A e a da mistura de C20A e sílica na matriz a base de Bis-GMA sugeriu a formação de nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada. Os valores de HV apresentados pela resina odontológica contendo apenas C20A como carga foram inferiores aos da resina Z100. Os resultados de resistência à flexão foram inferiores para o nanohíbrido modificado (Z100C1,7) quando comparados à resina Z100. Todavia, nas demais propriedades mecânicas avaliadas (microtração, cisalhamento e microcisalhamento), este nanohíbrido Z100C1,7 e os nanohíbridos R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si obtiveram resultados semelhantes a Z100 e Supreme. As micrografias em MO e MEV demonstraram que essa incorporação possibilitou uma morfologia semelhante entre os nanohíbridos preparados e os comerciais Z100 e Supreme, assim como a C20A não alterou a cor dos nanohíbridos preparados, como ficou comprovado pelos espectros em UV-vis. Pelo ensaio de MTT ratificou-se que os nanohíbridos preparados apresentaram citotoxicidade consideravelmente inferior aos compósitos Z100 e Supreme. Portanto, fica evidenciado que é possível preparar resinas odontológicas nanoparticuladas a partir de uma resina microhíbrida comercial utilizando um diluente previamente para poder incorporar a nanocarga na matriz orgânica do híbrido, assim como também é possível preparar resinas odontológicas com propriedades mecânicas, morfológicas e biológicas semelhantes às resinas comerciais por um método simples de preparação, com argila organofílica e sílica, incorporadas ao monômero Bis-GMA, com um custo baixo, tornando-as comercialmente mais competitivas.

USE OF THE NANOFILLERS MODIFICATION AND PREPARATION OF DENTAL RESIN

ABSTRACT

In this study, organophilic clay was used in the modification of a commercial microhybrid dental resin to prepare nano hybrids dental with silica nanoparticles, with the purpose to obtain a restorative material with morphological, mechanical, biological and aesthetic properties similar to commercial dental nanocomposites. The modification of the resin Z100 was performed by the mechanical mixing this resin in digital amalgamator with 1.7 phr of Cloisite 20A (C20A). The monomer bisphenol A glycidyl methacrylate (Bis-GMA) was used in the preparation (synthesis) of dental resins, which was mixed with the diluent Single Bond 1:1. The silane coupling agent and the agent of the polymerization photoinitiator camphorquinone were added to this mixture. Two groups of samples were synthesized with this system monomer / diluent / photoinitiator of polymerization agent / coupling agent (dental polymeric matrix): one group was prepared by mechanically mixing the polymer matrix with 10, 20 and 30 phr of C20A whilst another organoclay group was prepared by mechanical mixing of two polymeric fillers (silica and C20A) in 1:1 ratio, mixing the contents with corresponding loads 10, 20 and 30 phr. Both the modified resin and the resins synthesized were characterized by X-ray diffraction (XRD), Vickers hardness (HV), three-point flexural strength, microtensile microshear, optical microscopy (OM), electron scanning microscopy (ESM), spectroscopy Infrared (IR) and ultraviolet spectroscopy (UV-VIS) and cytotoxicity (MTT). The XRD patterns showed that the incorporation of 1,7 phr of the resin C20A Z100 did not result in the formation of nanocomposites. On the other hand, incorporation of the mixture of C20A and C20A and silica-based matrix Bis-GMA suggest the formation of nano composites mainly with intercalated morphology. Because microhardness values presented by dental resin containing only C20A cargo were much lower than those of the resin Z100 they have not been evaluated for other mechanical properties. The results of flexural strength were lower for the modified nano hybrid (Z100C1,7) compared to the Z100 resin. However, in other mechanical properties evaluated (microtensile, shear and microshear), this nanohybrid modified resin and nanohybrids R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si were similar to Z100 and Supreme. The micrographs in OM and SEM revealed that this incorporation allowed a similar morphology between nanohybrid composites and commercial Z100 and Supreme, and this load did not change the color of the nano hybrid composites, as evidenced UV-vis spectra. MTT assay proved that the nanohybrids showed cytotoxicity significantly higher than Z100 and Supreme composites. Therefore, it is evident that it is possible to prepare nanoparticulate dental resins from a commercial microhybrid using a diluent prior to entering the power nanocarga in the organic matrix of the hybrid, as well as dental resins can be prepared with similar mechanical properties to biological and morphological commercial resins by a simple method of preparation with organoclay and silica incorporated into the monomer Bis-GMA, with a low cost, making them more commercially competitive.

SÍMBOLOS E ABREVIações

A - Área transversal da interface adesiva.

ANOVA - Análise de Variância.

ASTM D790- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS ASTM D 790 Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. International Organization for Standardization.

Å - Angstrom.

B - Espessura da amostra em mm.

BAPO -Óxido de bis-acilfosfina.

Bis-GMA - Bisfenol A-glicidil metacrilato.

Bis-EMA - Bisfenol A polietileno glicol dieterdimetacrilato.

CTC- Capacidade de troca de cátions.

°C - Unidade de temperatura grau Celsius.

CQ – Canforoquinona.

C–C - ligação simples de carbono.

C=C - dupla ligação de carbono.

CO₂ - Dióxido de carbono.

CuK α - Comprimento de onda K α do cobre.

C20A - Cloisite 20A.

d₀₀₁ - Distância interplanar basal.

DRX - Difração de Raios X.

DMEM - Meio de Eagle Modificado por Dulbecco.

d - comprimento médio das diagonais.

D - Largura da amostra em mm.

EDTA - etilenodiaminotetracético.

E - Módulo de elasticidade em flexão.

et al. - é uma expressão latina que significa "e outros".

EUA - Estados Unidos da América.

F - carga aplicada.

FBS - Soro fetal bovino.

FTIR - Espectroscopia no infravermelho.

GC - Grau de conversão de monômeros em polímeros.

g/mol - grama por mol.

g/mL - grama por mililitro.

HCl - ácido clorídrico.

HEMA - Hidroxietyl metacrilato.

IV - Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

ISO/TS 11405 - International organization for standardization .Dentistry –resin-based filling materials.

J/cm² - Joule por centímetro ao quadrado.

kV – Kilovolts.

Kgf - Kilograma força.

L - Distância entre os suportes em mm.

L929 - Fibroblastos murinos.

LED - Diodos emissores de luz.

MAPO - Óxido de monoacilfosfina.

MDP - Ácido fosfórico 10-metacrilóiloxidecametileno.

MMT - Montmorilonita.

MTT - (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolium brometo).

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

MO - Microscopia ótica.

MV - Microdureza Vickers.

MPa – Mega Pascal.

mg – miligrama.

mm - milímetro.

mW/cm² - Mili Watts por centímetro ao quadrado.

N- Newton.

N/cm² - Newton por centímetro ao quadrado.

η – viscosidade.

Na⁺ - Sódio.

nm - Nanômetro , unidade de medida de comprimento.

OCH₃ - grupamentos metoxi (**-OH**) Grupo hidroxila.

P - Carga máxima suportada pela amostra em N.

Pa·s - Pascal segundo é a unidade do Sistema Internacional de viscosidade dinâmica.

pcr - Parte por cem da resina.

PPD – Fenilpropanediona.

PVC – Poli(cloreto de vinila).

PAC - Polimerizadores de arco de plasma.

QTH - Lâmpada halógena de quartzo-tungstênio.

R10C - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 10 pcr de C20A.

R20C - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 20 pcr de C20A.

R30C - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 30 pcr de C20A.

R30Si - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 30 pcr de sílica.

R5C5Si - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 5 pcr de C20A e 5 pcr de sílica.

R10C10Si - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 10 pcr de C20A e 10 pcr de sílica.

R15C15Si - Nanohíbrido a base de BisGMA e com 15 pcr de C20A e 15 pcr de sílica.

rpm - Rotação por minuto.

s – Segundos.

spam – Espaçamento.

SAXs – difração de raios X em baixos ângulos.

SiO₂ - Óxido de silício.

SDS – Solução de duodecil sulfato de sódio a 10%.

T - Resistência à microtração.

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato.

TG – Termogravimetria.

Tg - temperatura de transição vítrea.

TiO₂ - Dióxido de titânio.

UEDMA - Uretano dimetacrilato.

UV-vis - Espectroscopia no ultravioleta.

UVA - Região ultravioleta.

Z100 - Resina odontológica microhíbrida do fabricante 3M do Brasil.

3M/ESPE - Empresa de Mineração e Manufatura de Minnessota (EUA), fabricante das resinas odontológicas Z100 e Filtek Supreme.

4-META - 4-metacriloxietil-trimetílico anidro.

µm – Micrômetro.

> - Maior que.

< - Menor que.

% - símbolo para indicar percentagem.

Σ - Resistência a flexão em MPa.

mA - Miliamper.

λ - Comprimento de onda.

θ - Teta/ângulo.

$^{\circ}/\text{min}$ – Grau por minuto.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1	COMPÓSITOS	22
3.1.1	<i>Fase Matriz</i>	23
3.1.2	<i>Fase Dispersa</i>	25
3.2	COMPÓSITOS DENTAIS	25
3.2.1	<i>Matriz Polimérica</i>	27
3.2.2	<i>Agentes de União</i>	32
3.2.3	<i>Cargas Inorgânicas</i>	33
3.3	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	36
3.4	UNIDADES FOTOPOLIMERIZADORAS	40
3.5	CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS DENTAIS	44
3.5.1	<i>Nanocompósitos Odontológicos</i>	47
3.6	NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS	49
3.7	CARGA INORGÂNICA – ARGILA – MONTMORILONITA (MMT)	52
3.8	CARGA INORGÂNICA – SÍLICA COLOIDAL	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	MATERIAIS	58
4.1.1	<i>Resinas Compostas Odontológicas Comerciais</i>	58
4.1.2	<i>Monômero</i>	60
4.1.3	<i>Diluente</i>	61
4.1.4	<i>Agente de Acoplamento</i>	62
4.1.5	<i>Carga</i>	63
4.1.6	<i>Agente Fotoiniciador da Polimerização</i>	64
4.2	MÉTODOS	65
4.2.1	<i>Modificação da Resina Composta Microhíbrida Z100</i>	65
4.2.2	<i>Preparação das Resinas Compostas Odontológicas</i>	67
4.3	CARACTERIZAÇÃO	71
4.3.1	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	72
4.3.2	<i>Microdureza Vickers (HV)</i>	73
4.3.3	<i>Resistência à Flexão</i>	75
4.3.4	<i>Microtração</i>	78
4.3.5	<i>Microcisalhamento</i>	83
4.3.6	<i>Microscopia Ótica (MO)</i>	86
4.3.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	87
4.3.8	<i>Espectroscopia no Infravermelho (IV)/ Grau de Conversão (GC%)</i>	89
4.3.9	<i>Espectrofotometria de Absorção no UV-Visível (UV-vis)</i>	91

4.3.10	<i>Ensaio de Biocompatibilidade (Citotoxicidade)</i>	92
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	95
5.1.1	<i>Argila Organofílica C20A</i>	95
5.1.2	<i>Nanosílica</i>	96
5.1.3	<i>Compósitos Dentais Comerciais</i>	97
5.1.4	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	97
5.1.5	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	99
5.2	MICRODUREZA VICKERS (MV).....	101
5.2.1	<i>Compósitos Dentais Comerciais</i>	101
5.2.2	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	101
5.2.3	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	102
5.3	RESISTÊNCIA À FLEXÃO TRÊS PONTOS E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO 104	
5.3.1	<i>Compósitos Dentais Comerciais</i>	104
5.3.2	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	106
5.3.3	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	106
5.3.4	<i>Compósitos Dentais Comerciais</i>	110
5.3.5	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	110
5.3.6	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	111
5.4	MICROCISALHAMENTO	112
5.4.1	<i>Compósitos Dentais Comerciais</i>	113
5.4.2	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	113
5.4.3	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	114
5.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)/GRAU DE CONVERSÃO (GC)	115
5.6	MICROSCOPIA ÓTICA (MO)	119
5.6.1	<i>Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A</i>	119
5.6.2	<i>Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros</i>	120
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	121
5.8	ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	125
5.9	ENSAIO DE BIOCOMPATIBILIDADE (CITOTOXICIDADE).....	127
6	CONCLUSÕES	130
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
8	ANEXOS	146

1 INTRODUÇÃO

O surgimento da odontologia e o seu desenvolvimento aconteceram concomitantemente às mais diversas tentativas de produzir materiais que fossem capazes de substituir os elementos dentários perdidos ou passíveis de restauração, quando estes fossem acometidos pela doença “cárie dentária”. Nesse contexto, a ciência dos materiais teve seu papel indiscutível dentro da ciência odontológica, pois o desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades biológicas, mecânicas, físicas, químicas e estéticas tornaram a capacidade de reabilitação restauradora do paciente cada vez mais tangível ao profissional de odontologia (Craig & Powers, 2004; Sun & Hong, 2010).

Para realizar a restauração da estrutura dentária, faz-se necessário entender que o dente é um compósito biológico constituído de proteínas e minerais, capaz de resistir aos esforços mastigatórios, com alta rigidez, dureza elevada e tolerância à fratura superior a qualquer material restaurador artificial. A magnitude das propriedades mecânicas dos tecidos que compõem os dentes, é atribuída ao arranjo histológico das partículas minerais, dispostas em lamelas, numa escala nanométrica. Assim, com base nessa disposição nanométrica dos componentes dentários é que vem se desenvolvendo materiais restauradores artificiais capazes de se assemelhar o mais próximo possível desse compósito natural biológico (dente), através da nanotecnologia aplicada à elaboração dos materiais restauradores dentários (Gao *et al.*, 2004).

Para dentística restauradora, materiais que tenham por objetivo restaurar estruturas dentárias precisam ter requisitos indispensáveis como físicos, químicos, mecânicos, biológicos e estéticos para que tenham competitividade na aplicação odontológica (Noort, 2004). Dentre os materiais restauradores diretos, em odontologia, os compósitos dentais, desenvolvidos há mais de 40 anos, têm sido amplamente empregados pelos odontólogos, para substituir os tradicionais “amálgamas dentais”. Pode-se relacionar essa tendência à transformação socioeconômica e cultural da sociedade, onde diversas modificações nos padrões de estética ocorreram e isso refletiu diretamente na Odontologia. Nos últimos anos, a estética é provavelmente a palavra mais difundida no meio odontológico.

Atualmente, nunca se falou tanto em odontologia estética e os tratamentos realizados visando o mais belo e o mais harmonioso sorriso jamais foram tão procurados (Baratieri *et al.*, 2004).

É sabido que resinas compostas odontológicas (compósitos dentais) atendem às necessidades estéticas, porém, apresentam propriedades mecânicas inferiores ao amálgama de prata (Sun & Hong, 2010). Com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas destas restaurações, esforços têm sido direcionados à síntese de nanocompósitos poliméricos (Du, *et al.*, 2004), ou seja, agregação de partículas nanoestruturadas às matrizes poliméricas formadoras das resinas compostas. Nesse sentido, cargas com dimensões nanométricas (na faixa de 0,1 a 150 nm), como zircônia, sílica, nanofibras e argila, têm sido incorporadas às matrizes poliméricas formadoras das resinas compostas odontológicas (Du, *et al.*, 2004; Oréfice *et al.*, 2007; Oliveira, 2009; Chen, *et al.*, 2011; Campos, 2012).

A combinação de Zircônia/Sílica, com dimensões na faixa de 5-20 nm, tem sido usada como nanocarga na preparação dos nanocompósitos odontológicos comerciais. Outra classe de material que poderá ser empregada como carga potencial na preparação de tais nanocompósitos, de acordo com a literatura (Oréfice, 2007; Oliveira, 2009; Campos, 2012), são as argilas, particularmente as montmorilonitas. As montmorilonitas são naturalmente abundantes, de baixo custo e, além disso, biocompatíveis (Depan *et al.*, 2008).

Os polímeros reforçados com pequenas quantidades de argilominerais, como a montmorilonita (MMT) foram intensamente estudados, mas inicialmente seu uso chamou a atenção da indústria de plásticos, por causa do aprimoramento nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas (Fournaris *et al.*, 2001). A possibilidade de incorporação dessas argilas e compósitos, para utilização odontológica, teve a princípio o objetivo de reduzir a contração de polimerização e de tensão residual.

Novas características são obtidas através da interface entre a nanopartícula inorgânica e a matriz polimérica, devido ao aumento de superfície. Por isso, grande tem sido a valorização tecnológica desses materiais, sendo atrativos para a indústria e para a pesquisa. Segundo Fournaris *et al.*, (2001) as partículas inorgânicas são incorporadas aos polímeros, com o intuito de

maximizar o módulo de elasticidade, bem como reduzir os custos e melhorar as propriedades.

Entretanto, são poucos os trabalhos que relacionam a preparação de nanocompósitos para aplicações odontológicas tendo argilas montmorilonitas como cargas nanométricas, daí o interesse de desenvolver um estudo voltado para essa temática (Liu *et al.*, 1990; Salahuddin & Sherata, 2001; Discacciati *et al.*, 2003, Discacciati & Oréfice, 2004; Jin *et al.*, 2006; Ramos, 2006; Oréfice *et al.*, 2009; Campos, 2012).

O grande interesse deste trabalho foi usar argila montmorilonita na modificação de uma resina odontológica composta microhíbrida comercial e, na preparação de resinas compostas odontológicas (nanocompósitos odontológicos) com matriz polimérica a base de Bis-GMA, pois, acredita-se que o uso desta carga pode ser uma opção viável para preparação de novos materiais com biocompatibilidade, propriedades morfológicas, de barreira, mecânica e estética semelhantes às dos nanocompósitos odontológicos comerciais.

Portanto, avaliar outras propriedades que não somente propriedades físicas na preparação de nanocompósitos odontológicos é o principal objetivo desse estudo, já que quanto à avaliação de propriedades mecânicas, ópticas (estéticas) e biológicas são praticamente inexistentes os estudos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como principal objetivo modificar uma resina odontológica composta microhíbrida comercial com uma argila organofílica e preparar resinas compostas odontológicas nanohíbridas com uma combinação argila organofílica/ sílica nanoparticuladas, visando obter um material restaurador com propriedades morfológicas, mecânicas, estéticas e biológica semelhantes às dos nanocompósitos odontológicos comerciais.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as resinas odontológicas microhíbrida (Z100) e nanohíbrida (Supreme) da 3M/ESPE do Brasil;
- Caracterizar as nanocargas, Cloisite 20A (C20A) e sílica;
- Modificar a resina microhíbrida Z100 com a argila organofílica C20A;
- Preparar resinas odontológicas nanohíbridas a base de Bis-GMA;
- Avaliar o efeito do tipo e do teor das nanocargas (C20A e sílica) nas propriedades das resinas preparadas;
- Avaliar *in vitro* as propriedades mecânicas, químicas, óticas, morfológicas e biológica dos nanohíbridos preparados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Compósitos

Os compósitos são formados pelas mais variadas combinações de dois ou mais materiais diferentes em uma estrutura única formada em nível macroscópico (Gibson, 1994). Pode-se ainda definir como um compósito, qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação dessas propriedades (Callister, 2002). Ele é artificialmente fabricado, com as suas fases constituintes quimicamente diferentes e separado por uma interface distinta. Chawla (1997), Pinnavia & Beall (2000) apresentam um conceito mais amplo, salientando que os materiais compósitos satisfazem as seguintes condições: são fabricados; consistem de dois ou mais materiais distintos física ou quimicamente, convenientemente arranjados ou distribuídos em fases, com uma interface de separação e possuem características que não podem ser retratadas por nenhum dos componentes em separado.

O desenvolvimento dos compósitos possibilita obter uma combinação única de propriedades num material. Essas propriedades podem variar continuamente de acordo com seus componentes e com a quantidade individual de cada componente, resultando algumas vezes em propriedades físicas com valores que não são intermediários aos valores dos componentes isolados (Chou, 1993).

Os compósitos são formados por duas fases: uma fase chamada matriz que é contínua e envolve a outra fase chamada dispersa. Além das propriedades das fases constituintes e de suas quantidades relativas, as propriedades dos compósitos dependem também da geometria da fase dispersa. Entende-se por geometria da fase dispersa o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação da mesma (Callister, 2002).

Uma forma simples de classificar os materiais compósitos divide-os em três categorias principais: os reforçados por partículas; os reforçados com fibras e os compósitos estruturais (Figura 1). A principal diferença entre estes tipos de

compósito está na fase dispersa, sendo que uma é partícula e a outra é fibra. A partícula tende a ser equivalente em suas dimensões, não possuindo nenhum eixo predominante. As fibras possuem uma razão elevada entre o seu comprimento e o seu diâmetro(Callister, 2002).

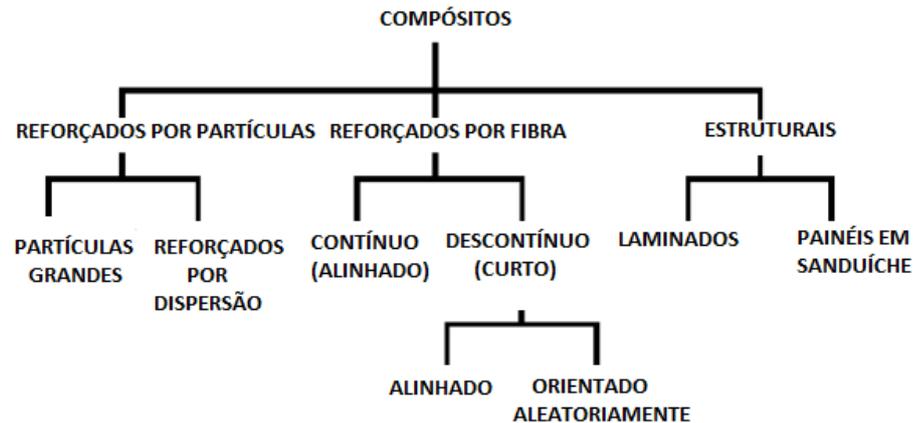


Figura 3.1 - Esquema de classificação para os compósitos.

Fonte: Callister, 2002).

3.1.1 Fase Matriz

A fase matriz pode ser formada por metais, cerâmicas ou polímeros, dependendo da aplicação a que se destina o compósito específico. Ela envolve a fase de reforço formando uma unidade estrutural, transfere e distribui a carga aplicada às fibras e contribui com algumas propriedades essenciais como a ductilidade e tenacidade (Gibson, 1994). Além disso, a matriz desempenha funções no material compósito como proteger a fase de reforço ou dispersa contra danos externos superficiais e prevenir a propagação de trincas frágeis entre as fibras ou partículas, já que separa umas das outras em virtude da sua baixa viscosidade e alta flexibilidade (Callister, 2002).

Para que o compósito exiba melhores propriedades, a matriz e a fase dispersa devem estar intimamente ligadas pela sua interface fisicamente. Uma interface adesiva forte entre a matriz e a fase dispersa é desejável para que a transferência de tensão da matriz fraca para o reforço mais forte seja maximizada.

Além disso, deve existir compatibilidade química entre estas duas fases para que não ocorram reações indesejáveis na interface (Gibson, 1994).

Apesar de qualquer material poder ser utilizado como matriz, em geral nos compósitos modernos, os polímeros são os mais empregados (Gibson, 1994; Callister, 2002). Para Chawla (1997), os polímeros são materiais estruturalmente muito mais complexos que os metais ou as cerâmicas e, normalmente, são mais baratos e fáceis de processar. No entanto, apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, além de não serem indicados para o uso a altas temperaturas.

A palavra polímero é resultante da combinação de duas palavras gregas *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, os polímeros são estruturalmente moléculas gigantes em forma de cadeia (macromoléculas), formadas por dezenas de milhares de unidades de repetição (meros). São constituídas por átomos de carbono ligados covalentemente formando o corpo da cadeia. Como as ligações intramoleculares são predominantemente covalentes, os polímeros são fracos condutores de calor e eletricidade, porém são quimicamente mais resistentes que os metais (Callister, 2002; Canevarolo, 2002).

A unidade repetida do polímero é geralmente equivalente ou aproximadamente equivalente ao monômero, isto é, o material originário do qual o polímero é formado (Billmeyer, 1984; Stevens, 1990; Callister, 2002).

Em sua classificação, quanto à ocorrência, os polímeros utilizados na preparação de compósitos odontológicos restauradores são sintéticos na sua origem como é o caso das resinas compostas (Leinfelder & Lemons, 1989). Já quanto à variedade são considerados copolímeros, pois apresentam em sua cadeia polimérica tipos de meros diferentes (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA). Com relação ao método de preparação são considerados polímeros de adição, porque durante a reação dos monômeros não há formação de subprodutos, não havendo perda de massa na forma de compostos de baixa massa molar (Canevarolo, 2002).

Quanto ao comportamento térmico os polímeros utilizados na preparação de nanocompósitos odontológicos são plásticos termorrígidos, também denominados termofixos, que quando reagem quimicamente (polimerização)

formam ligações cruzadas entre as cadeiais e solidificam-se. São materiais insolúveis em qualquer solvente, infusíveis e não recicláveis (Canevarolo, 2002).

3.1.2 Fase Dispersa

A fase dispersa em forma de partícula não é usada apenas para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, mas também por uma variedade de razões como redução do peso, redução do custo e prevenção da degradação por raios ultravioleta (Gibson, 1994). Os compósitos reforçados por partículas são subdivididos em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. Essas duas classes de compósito diferem no mecanismo de reforço ou no aumento da resistência (Callister, 2002).

Nos compósitos reforçados por partículas grandes, a interação matriz/partícula não pode ser tratada do ponto de vista atômico ou molecular. As partículas “grandes” podem ter várias geometrias, porém devem possuir dimensões similares em todas as direções. Para que ocorra um reforço eficaz, as partículas devem ser pequenas e devem estar distribuídas ao longo de toda matriz. Para maioria desses compósitos a fase particulada é mais dura e mais rígida, restringindo o movimento da matriz circunvizinha à partícula, e são responsáveis por suportar uma fração da carga (Callister, 2002).

Nos compósitos reforçados por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores com diâmetros entre $0,01\mu\text{m}$ e $0,1\mu\text{m}$ (10 e 100nm). A interação partícula matriz, que leva ao aumento da resistência, ocorre em nível atômico ou molecular. Enquanto a matriz suporta a maior parte da carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas restringem a deformação plástica de modo que o limite de escoamento e o limite de resistência à tração bem como à dureza sejam melhorados (Callister, 2002).

3.2 Compósitos Dentais

Nos últimos anos, os conceitos estéticos têm particular importância na direção do desenvolvimento de materiais dentários nos últimos anos. Cada vez mais dentistas e pacientes buscam materiais restauradores que possam substituir

amálgamas e outros metais enquanto mantêm a cor e o brilho tão próximo quanto possível dos dentes naturais. Isso levou ao uso e crescente desenvolvimento dos compósitos poliméricos em odontologia (Oréfice *et al.*, 2002).

A síntese de compósitos odontológicos, com a incorporação de partículas de carga, inertes, às resinas acrílicas a base de polimetacrilato de metila (PMMA), reduziu o problema da contração de polimerização, da expansão térmica e da resistência ao desgaste das primeiras resinas restauradoras utilizadas em odontologia (Baratieri, 2004). Porém, estes compósitos não foram bem sucedidos devido, em parte, à ausência de união entre as partículas de carga e o polímero formado. O desenvolvimento de um novo tipo de compósito odontológico por Bowen (1962), com o uso de bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) e um agente de ligação composto por um silano orgânico para unir as partículas de carga à matriz resinosa, gerou um avanço significativo na utilização de compósitos em odontologia (Bowen, 1962; Baratieri, 1992).

Por apresentar um extenso comprimento da cadeia molecular e uma estrutura aromática no centro da molécula, o Bis-GMA confere menor contração de polimerização e maior rigidez à massa resultante. As resinas produzidas a partir do monômero Bis-GMA são mais resistentes, pois ele é superior ao metacrilato de metila por seu tamanho molecular e estrutura química serem maiores, o que o torna menos volátil e com menor contração de polimerização. Como o Bis-GMA tem uma alta viscosidade ($\eta = 1369$ Pa.s) uma forma de reduzi-la é misturando-o com monômeros de dimetacrilato, que têm baixo peso molecular. A diminuição da viscosidade permite a integração das partículas de preenchimento (iniciadores, inibidores e partículas de carga), mas também causa o aumento da contração de polimerização (Peutzfeld, 1997; Rueggeberg, 2002).

A evolução desse compósito resultou em materiais com maior resistência ao desgaste e à fratura, com combinações aceitáveis de cor, além de alto polimento e brilho. Associado a isso, a utilização do condicionamento ácido proposto por Buonocore e de adesivos possibilitou a eliminação das retenções tradicionais, favorecendo preparos dentários menos invasivos (Baratieri, 1992).

Um compósito odontológico restaurador, via de regra, é constituído de três componentes principais: (1) a *matriz de resina (polímero orgânico)* incluindo: (a) um sistema de monômero; (b) um sistema iniciador para polimerização via

radicais livres; e (c) estabilizantes para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não-polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada; (2) *partículas de carga inorgânicas*, constituídas de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida; e, finalmente, (3) o agente de acoplamento (união), usualmente um silano, que se une quimicamente, reforçando a ligação da partícula com a matriz de resina (Peudzfeldt, 1997). Nesse contexto, são mundialmente utilizados como materiais restauradores porque são insolúveis em fluídos da cavidade oral, estéticos, de baixo custo e de fácil manipulação (Phillips, 1993)

3.2.1 Matriz Polimérica

A Matriz polimérica, na maioria dos compósitos, é constituída de bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA) (Figura 3.1) e o trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) (Figura 3.2). Estes são mais utilizados e estabelecerão ligações cruzadas no momento da polimerização, conferindo resistência ao material (Palin, 2003). Os dois monômeros resinosos e o uretano dimetacrilato (UEDMA) (Figura 3.3.) são usados como base para resinas e são oligômeros de alta viscosidade. Enquanto que, o TEGDMA é usado como um diluente para reduzir a viscosidade da resina base para adquirir uma consistência satisfatória quando misturados às partículas de carga (Anusavice, 2005; Atai & Watts, 2006).

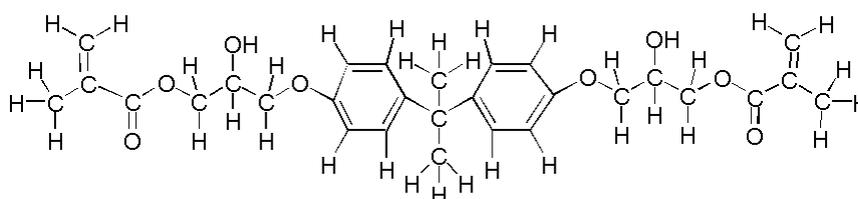


Figura 3.2 - Estrutura química do bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA)

Fonte: 3M ESPE, 2008.

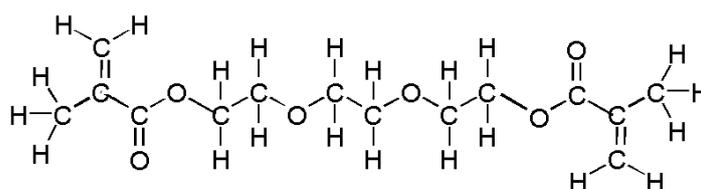


Figura 3.3 - Estrutura química do trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA).

Fonte: 3M ESPE, 2008.

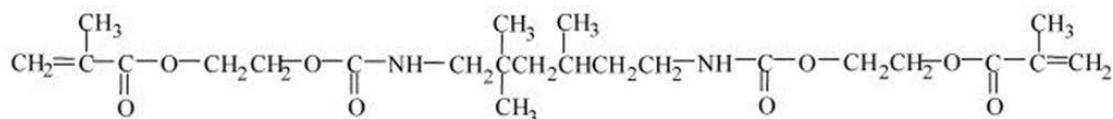


Figura 3.4 - Estrutura química do uretanodimetacrilato (UEDMA).

Fonte: 3M ESPE, 2008.

A matriz polimérica de Bis-GMA foi um dos primeiros metacrilatos multifuncionais utilizados na síntese de resinas compostas em Odontologia. Ela é um éster aromático de um dimetacrilato, sintetizado a partir de uma resina epóxi (etileno glicol do bisfenol A) e metacrilato de metila. Em virtude de possuir dois grupos hidroxila ($-OH$) que formam ligações de hidrogênio entre os monômeros, este material é extremamente viscoso e de difícil mistura e manipulação. Além disso, o núcleo rígido de grupamentos aromáticos restringe a capacidade rotacional da molécula durante a polimerização, dificultando sua participação eficientemente no processo de polimerização (Anusavice, 2005).

O trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) é um dimetacrilato de baixa viscosidade ($\eta = 0,05$ Pa.s), utilizado como diluente do Bis-GMA. Apresenta-se como uma molécula linear relativamente flexível, e funciona como um agente de ligações cruzadas (Dickens *et al.*, 2003). No entanto, seu baixo peso molecular provoca maior contração de polimerização no material, devido ao aumento do número de duplas ligações carbono ($C=C$) e, além disso, um aumento no grau de conversão (Asmussen & Peutzfeldt, 1998; Palin *et al.*, 2003).

O uretano dimetacrilato (UDMA) é comumente utilizado para substituir o Bis-GMA ou para complementar a composição da matriz polimérica. O UDMA pode ser descrito como qualquer cadeia de monômeros que contenha um ou mais grupos uretano e dois grupos metacrilato finais. A estrutura da espinha dorsal flexível do UDMA reduz a viscosidade e aumenta o grau de conversão em várias combinações de resina de dimetacrilato que têm sido pesquisadas (Anusavice, 2005).

Atualmente, uma variedade de monômeros multifuncionais vem sendo incorporada às matrizes dos compósitos, como o hidroxietil metacrilato (HEMA), metacriloxietilfenil ou 4-metacriloxietil-trimetílico anidro (4-META) e organofosfatos, como o ácido fosfórico 10-metacrililoxidecametileno (MDP). O Bis-EMA (Bisfenol

A polietileno glicol dieterdimetacrilato) vem substituindo em grande parte o TEGDMA por possuir maior peso molecular e reduzir a contração de polimerização (Chain, 2001; Craig & Powers, 2004; Anusavice, 2005). Enfim, diferentes monômeros podem ser combinados a fim de produzir uma matriz resinosa com propriedades mecânicas que atendam às necessidades específicas ao qual o compósito será submetido (Asmussen & Peutzfeldt, 1998).

O sistema de radicais livres, ativador da polimerização, consiste de uma molécula de fotoiniciador e de uma amina ativadora, estando contido nesta pasta. Quando estes dois componentes são deixados sem exposição à luz, eles não interagem. Entretanto, exposição à luz com um correto comprimento de onda (aproximadamente 468 nm) produz um estado excitado e uma interação com a amina para formar radicais livres que iniciam a polimerização (Genestra *et al.*, 2000). Esse tipo de polimerização é denominado polimerização por radical livre, onde geralmente ocorrem com moléculas insaturadas contendo ligações duplas; nesse tipo de reação não há formação de subprodutos. (Craig & Powers, 2004).

Normalmente os compósitos ativados por luz visível contêm como iniciadores da reação de fotopolimerização, a dicetona canforoquinona (Figura 3.4) e um agente redutor, como uma amina terciária para produzir íons radicais livres, após a irradiação controlada por luz visível, para iniciar a polimerização. A canforoquinona é ativada por luz com comprimentos de onda que variam entre 400-500 nm, na região do espectro visível (Fan *et al.*, 1985; Neves *et al.*, 2005).

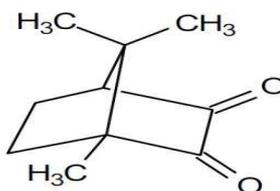


Figura 3.5 - Estrutura química da dicetonacanforoquinona

Fonte: Craig & Powers, 2004.

A polimerização do monômero Bis-GMA ocorre através das ligações duplas de carbono dos grupos metacrilatos. A reação de polimerização de dimetacrilatos é uma reação controlada pela difusão, pois sua taxa de

propagação, terminação e grau de conversão final são definidos pela capacidade dos monômeros se movimentarem no meio em que ocorre a reação. A partir da ativação dos iniciadores, ocorre a formação de uma rede polimérica tridimensional, que causa o aumento da viscosidade do sistema, e que restringe a movimentação de microrradicais. O resultado deste processo está na taxa de terminação da reação e em um aumento da velocidade de propagação (autoaceleração), mais conhecido como “efeito gel”. À medida que a reação ocorre a mobilidade do meio diminui e a propagação passa a ser difuso-controlada, levando à autodesaceleração. Misturas com grande quantidades de Bis-GMA apresentam fases pré-gel e pré-vitrificação curtas (Dauvillier *et al.*, 2003), podendo levar à diminuição no grau de conversão (Asmussen, 1985; Ruyter & Svendsen, 1978; Ruyter & Oysaed, 1987). A relação entre a velocidade de propagação e a terminação define a velocidade de polimerização do sistema. (Dickens *et al.*, 2003).

Dois momentos importantes durante a reação de polimerização no desenvolvimento das tensões são o ponto-gel e o ponto de vitrificação. O ponto-gel, correspondente ao grau de conversão, no qual uma rede densa de ligações cruzadas é formada, interferindo no aumento da viscosidade (o ponto-gel ocorre antes dos 5% da conversão, em monômeros multifuncionais) (Stansbury *et al.*, 2005).

Enquanto ocorre a fase pré-gel, o material apresenta baixo módulo de elasticidade, permitindo ao compósito uma alteração permanente devido ao deslizamento das cadeias poliméricas que não estão em formação e dissipando a tensão no interior do material. Depois de atingir o ponto-gel, aumenta-se o módulo de elasticidade do compósito, diminuindo a mobilidade molecular e aumentando a rigidez do polímero, o que impede a ocorrência de uma deformação plástica, suficiente para compensar a contração, (Davidson & Feilzer, 1997) e o aumento de tensões que são transmitidas às estruturas dentais circunvizinhas e à interface adesiva entre a estrutura dentária e o material restaurador (Braga & Ferracane, 2004; Kinomoto & Torii, 1998).

O ponto de vitrificação representa o estágio de constituição do polímero, que alcançou uma temperatura de transição vítrea (T_g) maior que a temperatura da reação (o ponto de vitrificação é sucessor do gel). Nesse processo, o polímero

muda de estado, passando de borrachoso para um estado vítreo no qual os monômeros residuais, duplas ligações pendentes e radicais livres, ficam imobilizados (Sideridou *et al.*, 2002). Algumas características destas fases são: as tensões advindas da fase pré-gel são minimizadas pela deformação plástica do compósito (Rueggeberg, 2000). O ponto gel é atingido rapidamente e a diminuição das tensões deve ser atribuída principalmente à relaxação das cadeias poliméricas, passível de ocorrer até que seja atingido o ponto de vitrificação (Lu *et al.*, 2004). O escoamento e a relaxação de cadeias são fenômenos tempo-dependentes, materiais com velocidade de reação menores desenvolvem valores de tensão mais baixos. (Davidson, 1998).

A velocidade de polimerização é influenciada pela qualidade e concentração dos monômeros presentes no sistema. O Bis-GMA, devido ao seu alto peso molecular (512 g/mol), sua rigidez estrutural e principalmente pela presença de grupos hidroxilas, é um composto altamente viscoso (Dickens, 2003). A sua capacidade de formar pontes de hidrogênio leva-o a atingir o estágio de autoaceleração muito rapidamente, uma vez que em sistemas com maior viscosidade a limitação da movimentação dos macrorradicais ocorre em menor tempo (Sideridou *et al.*, 2002).

Resinas com grandes quantidades de TEGDMA tendem a apresentar maior escoamento devido às fases pré-gel e pré-vitrificação prolongadas, além de atingirem graus de conversão mais elevados (Feilzer & Dauvillier, 2003; Atai & Watts, 2006). Como o TEGDMA tem uma menor viscosidade e peso molecular menor (286 g/mol), consegue alcançar os estágios de autoaceleração em graus de conversão relativamente altos. Em compósitos comerciais, a contração é sensivelmente reduzida pela incorporação de partículas de carga, atingindo valores entre 1,5 e 5% (Labella *et al.*, 1998). Enquanto o Bis-GMA apresenta contração volumétrica de 5,2% (65 °C, grau de conversão de 76%) o TEGDMA apresenta contração de polimerização volumétrica de 19,9% (60°C, grau de conversão de 68%) (Stansbury, 1992). Este monômero volumoso é superior ao metilmetacrilato devido ao seu grande tamanho molecular e estrutura química, promovendo menor volatilidade, menor contração de polimerização, e a produção de resinas mais resistentes (Peutzfeldt, 1997).

A alta viscosidade do Bis-GMA é reduzida pela mistura com monômeros de dimetacrilato de baixa massa molar para alcançar uma viscosidade suficiente para a incorporação das partículas de preenchimento. Entretanto, a diluição do Bis-GMA possui também efeitos negativos como uma contração de polimerização aumentada (Peutzfeldt, 1997). Como consequência da polimerização, os sistemas de resinas contraem principalmente devido à formação de uma cadeia macromolecular de espécies descontínuas de monômeros envolvendo a conversão de distâncias intermoleculares de 0,3-0,4 nm em ligações covalentes primárias com comprimentos de aproximadamente 0,15 nm. A extensão da contração de polimerização depende, dentre outros fatores, da massa molar e da funcionalidade dos monômeros (Peutzfeldt, 1997).

Assim, comparando monômeros de massas molares semelhantes, a contração de polimerização aumenta quando a funcionalidade aumenta. Comparando monômeros de mesma funcionalidade, a contração de polimerização aumenta quando a massa molar do monômero diminui. Conseqüentemente diluições de Bis-GMA aumentam a contração de polimerização (Peutzfeldt, 1997).

Em estudo que avaliou misturas de Bis-GMA e TEGDMA em concentrações de 30, 50 e 70% em peso, constatou-se a redução da tensão de polimerização de 7 para 3,5 MPa com o aumento da concentração de Bis-GMA, devido à redução da contração volumétrica de 5,7 para 3,5% (Feilzer & Dauvillier, 2003).

3.2.2 Agentes de União

Para um compósito apresentar boas propriedades mecânicas, ele deve formar uma boa adesão entre as partículas inorgânicas e o oligômero durante o endurecimento da resina pela fotoativação. A adesão é executada durante o processo de fabricação do compósito, onde a superfície das partículas recebe um tratamento com o agente de união antes de misturá-las ao oligômero. A utilização de um agente de união é essencial para que as partículas de carga sejam ligadas à matriz resinosa. Isso permite que a matriz polimérica mais flexível transfira as

tensões para as partículas de carga de maior módulo de elasticidade (mais resistente).

Os agentes de união mais comuns são os compostos orgânicos de silício denominados de silanos (Figura 3.5), organosilanos como o g-metacriloxipropiltrimetoxisilano. A molécula do silano é formada por um átomo de silício no centro contendo um grupo funcional orgânico (ex: vinil amino, cloro, etc.) e um segundo grupo funcional (metoxi, etoxi, etc.). Em presença de água os grupamentos metoxi (OCH₃) são hidrolisados e se unem às partículas de carga. Estas partículas tornam-se reativas e podem ligar as partículas de carga à matriz resinosa por copolimerização (Anusavice, 2005). Durante o depósito dos silanos na partícula de carga, os grupos metoxi hidrolisam para grupos hidroxí, que reagem com a umidade adsorvida ou com grupos–OH da carga.

Na polimerização dos oligômeros, as ligações duplas de carbono do silano reagem com o oligômero, e essa reação une a partícula à matriz polimérica do compósito, e permitem que sejam transferidas de uma partícula forte para outra através do polímero de resistência razoavelmente baixa. Como resultado, a resistência dos compósitos é intermediária a das partículas e do polímero (Craig & Powers, 2004).

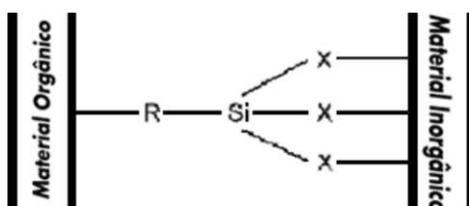


Figura 3.6 - Estrutura química do agente de união silano. Esquema de ligação da molécula do silano.

Fonte: Power Chemical Corporation, 2008.

3.2.3 Cargas Inorgânicas

A incorporação de partículas de carga na matriz resinosa tem como objetivo principal fortalecer o compósito e reduzir a quantidade de matriz resinosa. De modo geral, propriedades como resistência à flexão ou resistência compressiva, resistência ao desgaste, dureza e módulo de elasticidade melhoram

com o aumento do conteúdo volumétrico de partículas. Além disso, a incorporação de partículas inorgânicas reduz a contração de polimerização, a expansão e contração térmicas. Essas melhorias somente são alcançadas quando as partículas de carga encontram-se fortemente unidas à matriz (Anusavice, 2005; Baroudi, 2007).

A carga de reforço, normalmente de vidro ou sílica coloidal, contribui para o aumento da resistência marginal, entretanto também aumenta a viscosidade do compósito, reduzindo o escoamento e elevando a espessura da película (Bottino, 2001). As partículas de carga são geralmente produzidas por moagem do quartzo ou vidro gerando partículas com tamanhos de 0,1 a 100µm (Massouras, 2008; Anusavice, 2005).

Geralmente, na composição de resinas odontológicas atuais, são utilizadas partículas de sílica e modificadores óticos como óxido de titânio, de estrôncio e de zircônio, os quais também atuarão como reforço na matriz polimérica. A combinação de Zircônia/Sílica, com dimensões na faixa de 5-20 nm, tem sido amplamente usada na preparação de nanocompósitos odontológicos. Partículas de dióxido de titânio (TiO₂) têm sido incorporadas a matrizes resinosas odontológicas promovendo melhoras significativas nas propriedades mecânicas destes materiais. Tais partículas são preferencialmente escolhidas para aplicação de partícula de reforço em Odontologia Restauradora porque têm alta biocompatibilidade e não comprometem a estética do material (Gu *et al.*, 2008).

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

A incorporação de cargas inorgânicas à matriz polimérica odontológica possibilita a diminuição da quantidade de matriz resinosa, que é a parte fotossensível dos compósitos restauradores (Conceição *et al.*, 2002).

Conseqüentemente, devido à menor quantidade de resina presente no compósito, a contração de polimerização é reduzida. Além disso, a incorporação dessas cargas pela matriz resinosa geralmente cria uma rede polímero/carga extremamente eficiente, com propriedades como módulo de elasticidade, resistência mecânica e resistência à fratura otimizadas (Yee, 2000; Vaydianathan & Cherian, 2002). A absorção de água e o coeficiente de expansão térmica também são menores quando comparados às resinas sem carga. Além disso, melhoramento na estabilidade de cor e nas propriedades mecânicas como resistência à compressão, resistência à tração, módulo de elasticidade bem como resistência ao desgaste são significativamente melhores com o aumento da fração volumétrica de partículas (Anusavice, 2005; Bem *et al.*, 2007).

As propriedades dos compósitos dentais, como resistência ao desgaste, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura, são influenciadas pela composição, tamanho das partículas (granulometria), fração volumétrica além da distribuição das partículas de carga dentro da composição dos compósitos (Manhart *et al.*, 2000; Lim *et al.*, 2002). Portanto, devido à maior influência das cargas nas propriedades dos compósitos odontológicos é que sua classificação é baseada principalmente no tamanho e teor das cargas que os constituem (Mons & Salz, 2001).

Nos compósitos restauradores poliméricos cada vez mais são incorporadas nanopartículas (5-100 nm). Essas partículas submicrométricas de tamanho coloidal ($\sim 0,04 \mu\text{m}$) são obtidas por processo pirolítico ou de precipitação (sílica coloidal). Como resultado obtém-se materiais com propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas únicas que são induzidas pela presença física das nanopartículas, pela interação dessas partículas com a matriz polimérica e pelo seu estado de dispersão. Essas melhorias podem ser alcançadas mesmo com uma concentração relativamente baixa da fase dispersa, beneficiando tanto as propriedades mecânicas quanto a processabilidade e a aparência do produto final. No entanto, partículas muito pequenas tendem a se aglomerar e formar agregados de aproximadamente $0,04\text{-}0,4 \mu\text{m}$ (Shi *et al.*, 2004).

Atualmente, os compósitos odontológicos mais utilizados são os chamados microhíbridos e nanohíbridos, que possuem, geralmente, distribuição

bimodal de partículas, variando entre 5 a 100 nm e 1 a 2,5 µm respectivamente, somando por volta de 70% em peso do total do compósito. No total, as partículas de carga inorgânica respondem por 30-70% em volume ou 50-85% em peso de um compósito. A fração de compactação teórica máxima para estruturas altamente compactadas é de 74% em volume (Anusavice, 2005).

Para a caracterização dos compósitos, um dado importante é a proporção das duas fases matriz/partícula. A maioria dos fabricantes de compósitos odontológicos fornece a porcentagem em peso das partículas. Este dado não é tão preciso, pois existem partículas de diversas composições, que apresentam densidades distintas, as quais variam de material para material. Por esta razão, a informação ideal é a porcentagem volumétrica dos componentes do compósito (Jones, 1998).

A fração volumétrica das fases é apenas um dos fatores que afetam as propriedades do compósito. O tipo, forma, distribuição dos tamanhos, índice de refração, radiopacidade e dureza das partículas de carga, assim como a adesão eficiente da partícula à matriz resinosa determinam as propriedades e as aplicações clínicas desses compósitos (Masouras, 2008).

3.3 Reação de Polimerização

A formação da matriz polimérica, com moléculas de alto peso molecular, ocorre pelo processo de polimerização. Essa é uma reação intermolecular repetitiva na qual unidades de um composto químico de baixo peso molecular (monômero) são ligadas covalentemente e convertidas em cadeias de polímeros (Chawla, 1997; Anusavice, 1998; Mano, 1999).

Durante a polimerização, as duplas ligações alifáticas ($C=C$) existentes nos monômeros são convertidas para ligações simples ($C-C$) resultando na formação das cadeias poliméricas. Nos compósitos odontológicos esse processo ocorre através de uma reação de adição iniciada por radicais livres, ou seja, os monômeros necessitam de um agente iniciador (radical livre ou íon) para que seja criado um centro ativo que vai adicionando, rápida e sucessivamente, outras moléculas de monômero.

O radical livre com seu elétron não emparelhado, ao encontrar o monômero com uma dupla ligação de alta densidade de elétrons, extrai um elétron e liga-se ao elétron R• para formar uma ligação entre o radical e a molécula do monômero, deixando o outro elétron da ligação dupla livre desemparelhado para o surgimento de uma cadeia em crescimento com o centro ativo em uma de suas extremidades. Esse tipo de reação se inicia em vários locais da matriz orgânica, havendo numerosas cadeias poliméricas se formando simultaneamente. A presença de no mínimo uma dupla ligação no monômero e uma boa fonte de radicais livres é essencial para que a polimerização por adição ocorra (Anusavice, 1998; Mano, 1999; Canevarolo, 2002).

Com a propagação da polimerização, ocorre um empacotamento das moléculas, as cadeias moleculares tornam-se maiores, as ligações cruzadas começam a predominar e o material atinge o ponto de gel, a partir do qual a mobilidade das cadeias é bastante reduzida. Por fim, alguns monômeros permanecem não reagidos ou com algumas ligações não reagidas, a viscosidade da mistura aumenta e a reação entra no estágio final quando alcança seu maior módulo de elasticidade e o material torna-se rígido (Palin *et al.* 2003; Poskus, 2003).

É importante ressaltar que a estrutura molecular da matriz polimérica formada é capaz de apresentar configurações e conformações diversas. O comprimento, a extensão das ramificações e das ligações cruzadas, bem como a organização das cadeias são características fundamentais que determinam suas propriedades (Mano, 1999; Anusavice, 2005). A formação de polímeros com uma alta densidade de ligações cruzadas resulta numa matriz com um número suficiente de pontes entre as diversas cadeias formando uma rede tridimensional que aumenta a rigidez, a resistência à deformação, ao amolecimento e à degradação por calor ou solventes, além de diminuir a sorção de água e a solubilidade (Anusavice, 2005; Li *et al.*, 2009).

Para a formação dos radicais livres, os compósitos odontológicos são comumente ativados por fontes de energia química ou pela luz. A ativação química consiste em pelo menos dois componentes, uma pasta base e uma pasta catalisadora, que quando misturados reagem e geram radicais livres. Esses componentes devem ser mantidos separados uns dos outros sendo o sistema

ativador-iniciador mais utilizado constituído por uma amina terciária aromática e o peróxido de benzoíla, respectivamente. As aminas formam um complexo com o peróxido de benzoíla, que reduz a energia térmica necessária para quebrar o iniciador em radicais livres na temperatura ambiente (Anusavice, 2005).

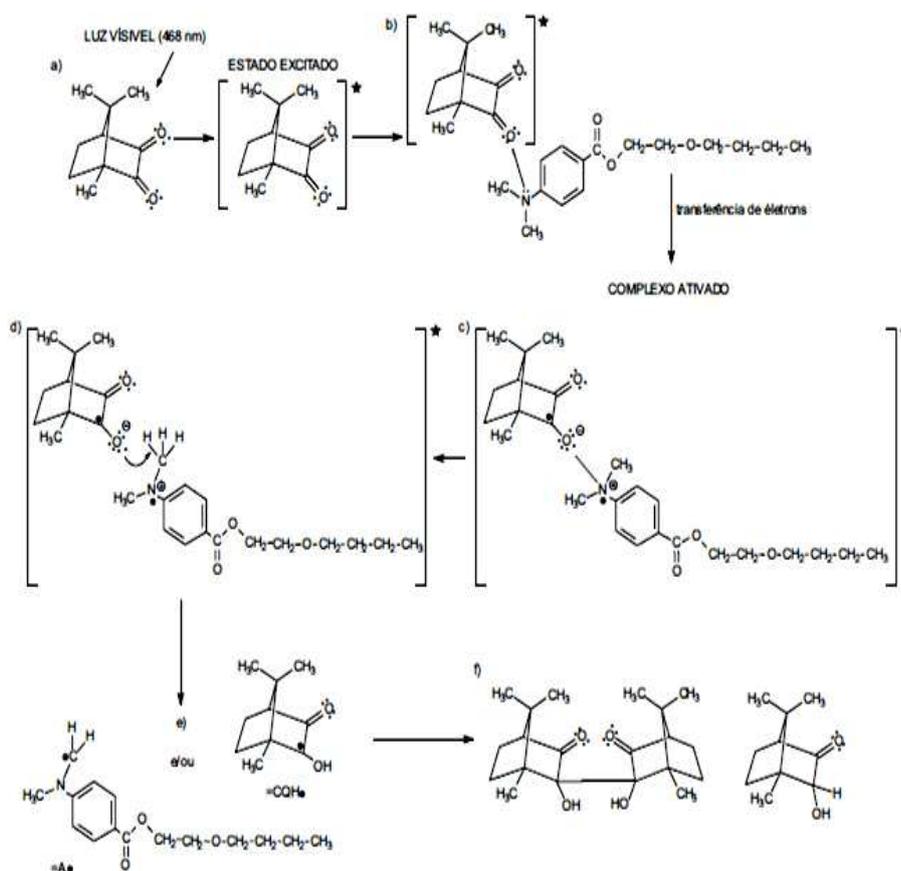


Figura 3.7 - Mecanismo de fotoiniciação da polimerização das resinas odontológicas fotopolimerizáveis. (a) Absorção da luz visível pela canforoquinona, (b) Reação da canforoquinona com a amina terciária, (c) Formação de um complexo ativado, (d) Rearranjos no complexo ativado, (e) Criação de dois radicais livres, (f) Desativação da canforoquinona.

Fonte: Trufier & Boutri, 2003.

Na ativação por luz, fótons de uma fonte de luz produzem um estado de excitação no fotoiniciador que produz uma concentração crítica de radicais livres que, por sua vez, desencadeiam o processo de polimerização por adição. Como já mencionado, a canforoquinona (CQ) é o fotoiniciador comumente utilizado nos compósitos odontológicos e é ativada na presença da luz com comprimento de onda em torno de 470 nm, sendo levada a um estado de excitação *triplet*. Neste

estado, a CQ interage com duas moléculas da amina terciária, formando um complexo foto-excitado que, em seguida, remove um próton de cada molécula de amina e se quebra em radicais livres (Poskus, 2003; Anusavice, 2005; Neumann *et al.*, 2005)

Diferentes tipos de fotoiniciadores têm sido acrescentados à matriz orgânica dos compósitos poliméricos odontológicos para atuarem sozinhos ou em sinergismo com a CQ. Dentre eles estão os derivados de óxido de acilfosfina (MAPO ou óxido de monoacilfosfina e BAPO ou óxido de bis-acilfosfina) e de adiquetona (PPD ou fenilpropanediona). Diferentemente da CQ o pico de absorção desses componentes está próximo da região ultravioleta (UVA) e se estende ligeiramente para a região da luz visível. Um aumento no grau de conversão é observado com a associação de diferentes fotoiniciadores à canforoquinona do que quando utilizados isoladamente, sendo esse aumento atribuído à maior faixa espectral de absorção da luz conseguida (Neumann *et al.*, 2005; Price & Felix, 2009).

Para produzir a quantidade de radicais livres necessária, almejando uma polimerização adequada, além de fornecer suficiente densidade de energia (Joules), é importante que essa energia esteja num comprimento de onda adequado para excitar o fotoiniciador (Price & Felix, 2009). O número e a reatividade dos radicais iniciadores modulam a cinética da polimerização e o grau de conversão final dos polímeros. Se um número suficiente de moléculas de fotoiniciador não for levado ao estado “*triplet*”, a resina não será adequadamente polimerizada. Portanto, a densidade de energia utilizada para a polimerização pode afetar a extensão e velocidade da reação de polimerização, estando a criação dos radicais livres diretamente relacionada com o comprimento de onda, potência e o tempo de exposição à luz, o ângulo de iluminação e a distância da fonte de luz (Poskus, 2003; Anusavice, 2005).

Com finalidade de quantificar a eficiência da polimerização pode-se utilizar o grau de conversão ou grau de polimerização que estima, de forma porcentual, o quanto de monômero é convertido em polímero, através da determinação de grupos metacrilato não reagidos antes e depois da polimerização. O grau de conversão polimérica é um fator importante que influencia as propriedades físicas dos compósitos odontológicos, como desgaste,

dureza, resistência à flexão, compressão e outras. Geralmente, quanto maior o grau de polimerização, melhores são as propriedades do material (Anusavice, 2005; Teixeira *et al.*, 2008, Li *et al.*, 2009).

O grau de conversão típico para as resinas compósitas a base de Bis-GMA é de 50 a 70% e depende de vários fatores como a composição da matriz resinosa; tipo, tamanho e quantidade de partícula de reforço; transmissão de luz através do material; a concentração de iniciadores e inibidores; intensidade e tipo da lâmpada fotopolimerizadora, assim como pela interposição de qualquer estrutura entre a lâmpada e o dente e a pós-cura (Palin *et al.*, 2003; Craig & Powers, 2004; Obici *et al.*, 2006; Meng, 2008).

O grau de polimerização de um compósito polimérico odontológico pode ser estudado por métodos indiretos através de propriedades mecânicas como dureza e resistência à flexão ou através de métodos diretos que são mais sensíveis como a espectroscopia infravermelho (FTIR) e o Raman que se baseiam nas vibrações moleculares (Teixeira *et al.*, 2008; Arrais *et al.*, 2009).

3.4 Unidades Fotopolimerizadoras

A maioria dos aparelhos fotopolimerizadores são dispositivos manuais que contém uma fonte de luz e são equipados com um guia rígido para a luz, feito de fibras óticas fundidas. Estes aparelhos geralmente emitem luz apenas na região do comprimento de onda entre 400 e 500 nm, que combina com a faixa de fotoabsorção da canforoquinona (460 nm) que é o fotoiniciador mais utilizado nos compósitos poliméricos odontológicos (Anusavice, 2005). Alguns compósitos poliméricos odontológicos apresentam outros fotoiniciadores, os quais requerem energia em comprimentos de onda menores (< 430 nm) para a ativação (Conceição, 2007).

Atualmente, as fontes de luz mais utilizadas são a lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) e os diodos emissores de luz (LED). Outras fontes como os polimerizadores de arco de plasma (PAC) e laser, também estão disponíveis e apresentam vantagens e desvantagens em relação à luz halógena e ao LED.

As lâmpadas halógenas de quartzo-tungstênio têm um bulbo de quartzo com um filamento de tungstênio, em um ambiente halógeno, que irradia tanto luz UV quanto luz branca e deve ser filtrada para remover o calor e todos os comprimentos de onda, exceto os da faixa do azul-violeta (400 a 500 nm). Seu largo espectro de emissão possibilita que esses aparelhos sejam utilizados na ativação de produtos com diferentes tipos de iniciadores. Os fotopolimerizadores QTH geralmente emitem uma densidade de potência de aproximadamente 400 a 1.200 mW/cm² (Anusavice, 2005; Conceição, 2007). Uma grande desvantagem desse sistema é que a intensidade da luz diminui com o uso, devido à deterioração do bulbo da lâmpada, do refletor ou do filtro, sendo necessário um radiômetro para medir a intensidade da luz produzida (Craig & Powers, 2004; Anusavice, 2005).

As lâmpadas de LED emitem radiação apenas no comprimento de onda azul do espectro de luz visível entre 440 e 480 nm, utilizando um processo eletrônico de estado sólido, e não necessita de filtros. Por possuírem uma faixa espectral mais estreita, que concentra toda energia liberada próxima ao pico de absorção da canforoquinona (470 nm), podem ser mais eficientes na polimerização de compósitos que possuem a canforoquinona como fotoiniciador. Entretanto, sua utilização com outros fotoiniciadores como o Lucrin, Irgacure 640 e PPD que absorvem luz num comprimento de onda mais curto que 450 nm pode ser ineficiente. Os LEDs necessitam de baixa voltagem, sendo seu gasto de energia menor que das outras fontes de luz; eles não produzem calor, são mais leves e silenciosos e podem ser operados por baterias (Jung, 2006).

Outra vantagem do LED em relação às lâmpadas halógenas é sua vida útil que pode alcançar milhares de horas de funcionamento enquanto que as lâmpadas QTH duram de 30 a 100 horas. Seu grande problema é menor intensidade de radiação que produzem. No entanto, os aparelhos de última geração utilizam LEDs de 3 a 5 watts de potência, equiparando a energia emitida àquela dos aparelhos halógenos (Anusavice, 2005; Conceição, 2007).

As lâmpadas de arco de plasma utilizam o gás xenônio para produzir um plasma. Quando uma corrente elétrica passa através do gás, este é ionizado e produz um plasma com um número igual de partículas carregadas positivamente e negativamente (Ozturk & Usumez, 2004). A luz branca de alta intensidade

produzida deve ser filtrada para remover o calor e permitir que apenas a luz azul (400 a 500 nm) seja emitida. A luz gerada é de alta intensidade, sendo o tempo de exposição necessário para polimerização muito menor. Com a alta potência, altos níveis de ozônio podem ser gerados além de muita radiação infravermelha e ultravioleta que exigem muito cuidado em relação à filtragem e manutenção, que elevam seu custo (Craig & Powers, 2004; Ozturk & Usumez, 2004; Anusavice, 2005).

As lâmpadas de laser de argônio possuem maior intensidade e emitem um comprimento de onda único, geralmente 490 nm, não sendo necessária sua filtragem. Apesar de o laser de argônio emitir radiação colimada e energia coerente, ao atingir a superfície do compósito, o espalhamento e refletância que ocorre nas partículas de carga fazem com que a sua colimação e coerência sejam perdidas. As lâmpadas de arco de plasma e de laser argônio têm seu uso limitado devido ao seu alto custo e dificuldade de manutenção do aparelho (Conceição, 2007).

A dose de energia ou densidade de energia emitida pelo fotopolimerizador (potência x tempo de exposição) tem papel fundamental na polimerização do compósito. O tempo de exposição de 40 segundos tem sido considerado o tempo padrão para polimerização de um incremento de 2 mm de um compósito restaurador, devendo as unidades de fotoativação emitir luz com intensidade mínima de 400 mW/cm^2 (Schattenberg *et al.*, 2008). Para que uma camada de 2 mm de compósito alcance polimerização máxima, ou seja, 50-60% de conversão de monômeros, é necessária uma quantidade de energia radiante de aproximadamente 16 J/cm^2 . Esta energia pode ser fornecida por 40s de exposição a uma fonte de luz emitindo 400 mW/cm^2 ($40 \text{ s} \times 400 \text{ mW/cm}^2 = 16 \text{ J/cm}^2$). Dessa forma, profundidades de polimerização equivalentes às alcançadas com uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio com 500 mW/cm^2 (2 mm em 40 s) têm sido obtidas com um tempo de exposição de 10 s com certas lâmpadas de arco de plasma e 5 s com laser de argônio (Craig & Powers, 2004; Anusavice, 2005; Peutzfeldt & Asmussen, 2005).

Existem grandes diferenças na faixa de comprimento de onda e na potência da luz produzida entre os vários modelos e tipos de lâmpadas existentes no mercado. É importante estar atento ao fato de que o aumento da densidade da

energia, aumenta a velocidade e o grau de polimerização do compósito. Dessa forma, o aumento na potência da luz irá permitir ou a redução do tempo de polimerização para uma determinada profundidade de polimerização ou uma maior profundidade de polimerização para um determinado tempo de exposição. Para maximizar o grau de polimerização e a durabilidade clínica deve-se ajustar o tempo de exposição e a técnica de polimerização de acordo com a potência da fonte de luz empregada (Anusavice, 2005).

Apesar de em estudo realizado por Schattenberg *et al.* (2008) não ter sido encontrada uma correlação linear entre potência e potencial de polimerização dos aparelhos fotopolimerizadores avaliados, os autores alertam que diferentes compósitos necessitam de diferentes tempos de exposição para polimerizar suficientemente e este tempo de exposição mínimo pode ser reduzido para 20 ou 10 segundos a depender da combinação entre um compósito específico e o aparelho fotopolimerizador utilizado.

A intensidade da luz e a profundidade de polimerização estão também relacionadas com a distância da fonte de luz à superfície do compósito. Quanto maior a distância menor a intensidade de luz que chega ao compósito e conseqüentemente menor a profundidade de polimerização. Porém, a proporção de decréscimo vai depender do aparelho fotopolimerizador (Aravamudhan, 2006).

O monitoramento periódico da densidade de potência da luz dos aparelhos fotopolimerizadores pode ser feito com o auxílio de radiômetros manuais, equipamentos que captam a tensão proporcional à potência da luz incidente num determinado intervalo de comprimento de onda. Atualmente, muitos aparelhos fotopolimerizadores já apresentam radiômetros incorporados à sua estrutura, além disso, existem radiômetros para luz LED e para luz halógena especificamente (Conceição, 2007).

Pereira *et al.* (2009) analisaram o desempenho de radiômetros manuais comerciais RD-7 (ECEL) na opção halógena e na opção LED, Radiômetro LED (Kondortech) e Gnatus LED e Gnatus Halógena (Gnatus), Curing Radiometer (Demetron) em aferir aparelhos fotopolimerizadores de lâmpada LEDs, e halógena. Os resultados das médias de intensidade de luz obtidas com os aparelhos fotopolimerizadores revelaram diferenças significativas entre todos os radiômetros manuais, inclusive os radiômetros com o mesmo sistema de luz dos

fotopolimerizadores registraram valores diferentes entre si. Ao comparar o desempenho dos radiômetros para lâmpada halógena e LED, os resultados indicaram não haver relação entre os intervalos de sensibilidade dos radiômetros manuais e dos aparelhos fotopolimerizadores. Os autores concluíram que radiômetros manuais não devem ser utilizados como parâmetro de comparação entre diferentes aparelhos fotopolimerizadores, mas sim como forma de monitorar o equipamento.

Os aparelhos QTH têm grande aceitação clínica apesar da possibilidade da polimerização insatisfatória por flutuações na voltagem, deterioração do bulbo da lâmpada, do refletor ou do filtro. Os aparelhos LED têm se tornado a escolha de muitos dentistas devido ao seu menor custo e a sua maior vida útil. É importante ressaltar que os aparelhos LEDs possuem uma faixa espectral mais estreita que os QTH podendo isso também influenciar na fotopolimerização a depender de qual fotoiniciador é utilizado no compósito.

3.5 Classificação dos Compósitos Dentais

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

Tabela 3.1 - Classificação dos Compósitos Dentais.

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

Fonte: Anusavice, 2005

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

Os compósitos de micropartículas foram desenvolvidos no intuito de melhorar a rugosidade superficial dos compósitos tradicionais. Essa categoria possui a sílica coloidal como carga inorgânica com tamanho médio de aproximadamente 0,04 μm , logo é 200 a 300 vezes menores do que as partículas de quartzo dos compósitos tradicionais. O conteúdo de carga de material inorgânico varia de 20 a 55 % em volume, o que implica num material com propriedades físicas e mecânicas inferiores à dos compósitos tradicionais. Devido à sua lisura superficial, estes foram considerados materiais de primeira escolha para restaurar dentes anteriores, principalmente em áreas de pequeno esforço, e para restaurações subgengivais (Anusavice, 2005).

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

Autores como Vaidyanathan e colaboradores (2002), utilizam uma classificação diferente para os materiais restauradores híbridos, descrevem conter esses materiais, a maior fração de carga num tamanho médio de 0,4 a 3 μm , e a menor fração está consideravelmente abaixo do tamanho médio, com micropartículas de carga com tamanho médio de 0,04 a 0,06 μm . Outrossim, existe dentro dessa classificação, uma subclassificação dos híbridos, com relação à fração principal de cargas, sendo esses subgrupos, respectivamente, sistema de partículas pequenas (midiparticulado/tamanho médio de partículas maior que 1 μm) e sistema compósito universal (miniparticulado/tamanho médio de partículas menor do que 1 μm). Essa subclassificação está ilustrada na Figura 3.7 a seguir.

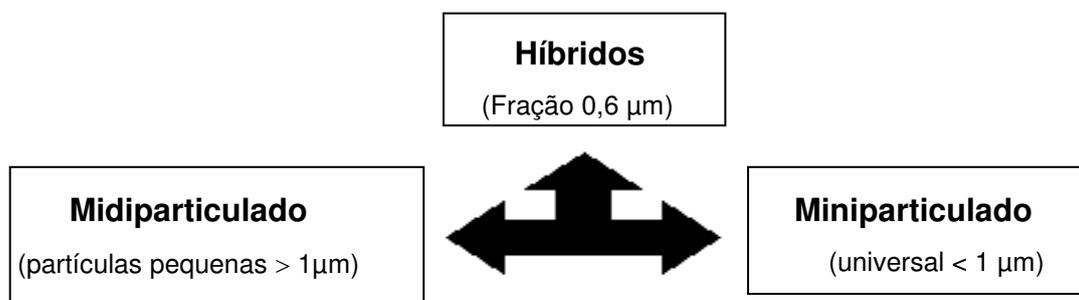


Figura 3.8 - Subclassificações dos compósitos híbridos.

Fonte: Vaidyanathan *et al.*, 2002.

Devido ao aumento da fração volumétrica de partículas, os compósitos restauradores híbridos são indicados para aplicações, onde há maiores tensões mastigatórias, e maior tendência ao desgaste, uma vez que possuem maior resistência à compressão e maior módulo de elasticidade em comparação aos compósitos tradicionais e os de micropartículas. É nessa classe de material que

se encontra a resina odontológica Z100 utilizada na pesquisa como matriz para incorporação da carga nanométrica (argila organofílica comercial) para obtenção do nanocompósito polímero/argila.

3.5.1 Nanocompósitos Odontológicos

Atualmente, uma nova classe de material é encontrada no mercado, os nanocompósitos odontológicos. Os nanocompósitos são materiais caracterizados por partículas de carga que possuam, no mínimo, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico. Em geral, as fases sólidas podem ser amorfas, semicristalinas ou cristalinas, e estão na faixa de 0,1 a 100 nm de tamanho (Okamoto *et al.*, 2001; Wetzel *et al.*, 2003).

Com o aumento da demanda por materiais restauradores diretos extremamente estéticos e com propriedades físicas e mecânicas melhoradas, a última inovação no ramo das partículas de carga é a introdução de resinas compostas nanoparticuladas, através de nanopartículas e nanoaglomerados com tamanho entre 0,1 e 100 nm na matriz resinosa convencional (Mitra *et al.*, 2003; Moszner & Klapdohr, 2004; Mota *et al.*, 2006).

A nanotecnologia, então, está sendo inserida no desenvolvimento de resinas compostas com intuito de otimizar as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência mecânica, contração de polimerização, além de contribuir nas propriedades ópticas do material devido ao alto grau de polimento que os nanocompósitos oferecem.

A idéia principal da nanotecnologia não é somente criar e utilizar materiais a nível molecular com tamanhos entre 0,1 e 100 nanômetros, mas, também, aproveitar as propriedades inerentes a estes, favorecendo a estética, através da cor e translucidez, controlando o índice de refração da carga utilizada (Zhang *et al.*, 2005; Anusavice, 2005). Portanto, os fabricantes têm como meta desenvolver resinas compostas que possam ser utilizadas tanto em dentes posteriores como anteriores, obtendo um alto polimento inicial e com grande capacidade de mantê-lo, característico das microparticuladas, e que tenham propriedades mecânicas excelentes, tornando-as capazes de suportar alto estresse interoclusal, como as resinas compostas híbridas (Mitra *et al.*, 2003).

A redução no tamanho e melhor distribuição das partículas de carga inorgânica, na resina composta formada a partir de nanopartículas e nanoaglomerados, proporcionam ao compósito, propriedades mecânicas similares às das resinas híbridas universais, além da resina composta ser favorecida esteticamente (Moszner & Salz, 2001; Beun *et al.*, 2007). Além disso, aumento no conteúdo de carga resulta em aumento da dureza, resistência à compressão e fadiga, além de diminuir a sorção de água (Li *et al.*, 1985).

Esses compósitos reforçados com nanopartículas surgiram com o objetivo de se obter restaurações ainda mais estéticas e também com melhores propriedades físicas e mecânicas. São divididos em duas categorias: os nanohíbridos que são formados por partículas tanto em escala micrométrica como em escala nanométrica, e os nanoparticulados, formulados somente com nanopartículas. Dentre os nanoparticulados, utilizamos na pesquisa, a resina odontológica Filtek Supreme XT (Supreme) da 3M, como material comparativo para avaliar as propriedades morfológicas, física e mecânica do material sintetizado em laboratório, com as desse nanocompósito comercial.

Dependendo das dimensões, podem-se distinguir três classes de nanopartículas. Quando as três dimensões estão em escala nanométrica têm-se as nanopartículas isodimensionais, como por exemplo, as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo processo sol-gel. Quando apenas duas dimensões estão em escala nanométrica forma-se uma estrutura alongada, como os nanotubos de carbono e os whiskers de celulose. Quando as partículas têm apenas em uma dimensão o tamanho nanométrico, nesse caso, as partículas tomam a forma de placas medindo poucos nanômetros de espessura e centenas ou milhares de nanômetros de comprimento e largura, dependendo do material. Os silicatos lamelados pertencem a essa classe (Alexandre & Dubois, 2000).

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

Para restaurar dentes posteriores, o material deve apresentar alta resistência mecânica. Enquanto que para os dentes anteriores, o material restaurador deve possuir boas propriedades estéticas (Baratieri, 2004).

Segundo Zhang & Singh, (2003) e Beun *et al.*, (2007) nanocompósitos atendem esses dois requisitos. Isso porque, devido à dimensão reduzida das partículas e a ampla distribuição de tamanho, a contração de polimerização é diminuída e as propriedades mecânicas melhoradas, como a resistência à tração, a resistência à compressão, a resistência à fratura, a resistência ao desgaste, a dureza e o módulo de elasticidade. Por outro lado, o tamanho pequeno das partículas melhora as propriedades óticas do compósito, uma vez que o diâmetro delas é uma fração do comprimento de onda de luz visível (0,4-0,8 μm) sendo imperceptíveis ao olho humano.

Quanto à dureza, ela é definida como sendo a medida de resistência de um material quando submetido a uma deformação permanente ou plástica localizada (Dieter, 1981; Callister, 2002). Para materiais compósitos de matriz polimérica, existem vários fatores que podem influenciar os valores de dureza. O tempo, a velocidade de recuperação elástica, a presença, o tipo e o tamanho das partículas de carga influenciam a resistência ao desgaste destes materiais (Manhart *et al.*, 2000; Lim *et al.*, 2002).

3.6 Nanocompósitos Polímero/Argila para Aplicações Odontológicas

De uma forma geral, poucos estudos avaliaram a aplicação dessa tecnologia no sentido de melhorar a performance dos compósitos para aplicações odontológicas e até o presente momento são inexistentes estudos que buscam avaliar o desempenho dessa nova modalidade de material restaurador odontológico em testes *in vitro* com dentes humanos para avaliar propriedades mecânicas que simulem os esforços mastigatórios aos quais estão predispostos a sofrer na cavidade oral.

Liu *et al.* (1990) observaram que adicionando entre 4 e 5% de MMT mineral hidratada modificada por amônia a um sistema resinoso de Bis-GMA quimicamente ativado, foi possível formular compósitos experimentais com mínima contração ou com pequena expansão. Afirmam os autores que durante a

cura, entre 45 e 80°C, haverá a liberação de vapores de amônia, que vão expandir as lamelas do cristal, compensando a contração de polimerização.

Já Salahuddin & Shehata (2001), adicionaram entre 0,1 e 1% de MMT organofílica ao pó de um produto comercial para confecção de dentaduras, à base de Poli (metacrilato de metila), ativado termicamente. Os resultados indicaram uma menor alteração dimensional e conseqüentemente melhor adaptação dos espécimes construídos com a resina modificada. Os autores, que chamam a atenção para a natureza expansiva da MMT, relacionaram esta propriedade ao aumento no espaçamento interlamelar “d” da argila após a cura.

Discacciati *et al.* (2003) avaliaram a habilidade de duas argilas (Bentonita e MMT) em controlar a contração de polimerização de um sistema resinoso à base de Bis-GMA (75%) e TEGDMA (25%) fotoativado. Observaram uma diminuição na contração de polimerização volumétrica em relação aos grupos controle, o que pode estar também associado ao visível aumento no espaçamento interlamelar “d” das argilas após a cura, avaliado por DRX.

Discacciati e Oréfice (2004) afirmam que a contração de polimerização de um sistema à base de Bis-GMA/TEGDMA foi reduzida quando silicatos lamelados (montmorilonita) foram introduzidos. O desenvolvimento de volume adicional livre dentro das argilas pode ter contribuído para o resultado. Um aumento do espaçamento basal das argilas foi observado por DRX e SAXS após a polimerização dos compósitos. Segundo Liu *et al.*, (1990), Salahuddin & Shehata (2001), Discacciati *et al.*, (2004) & Discacciati e Oréfice (2005), a tecnologia dos nanocomponentes aplicada aos compósitos odontológicos deve ser mais bem explorada para que se desenvolvam materiais com nenhuma contração de polimerização.

É nesse contexto de materiais nanocompósitos que a combinação entre argila (montmorilonita) e polímeros (matrizes orgânicas de resinas odontológicas) vem sendo testada em concentrações mássicas diversas. O grande objetivo dessa combinação tem sido sintetizar um nanocompósito odontológico que, com a incorporação de argila como carga, possa trazer benefícios como reduções de contração de polimerização e da tensão residual além de produzir um material que seja competitivo com resinas odontológicas comerciais já existentes. Segundo Oréfice *et al.*, (2007), a polimerização dos monômeros resinosos que

estejam confinados entre as lamelas de uma argila esmectita (Cloisite C20A), promoveria um aumento do espaçamento interlamelar, com conseqüente desenvolvimento de volume livre adicional, o que poderia diminuir os valores finais da contração de polimerização e da tensão do compósito.

Dentre os poucos estudos estão o de Ramos (2006) que objetivou avaliar a interação entre montmorilonita (Viscogel B7/Bentec, Itália) e sílica (Rhodia, EUA) como nanocargas potenciais na síntese de nanocompósitos, vislumbrando uma composição restauradora dentária. Nessa perspectiva, Oréfice e colaboradores (2007), procuraram demonstrar que a incorporação de argila organofílica esmectita montmorilonita (Cloisite 20A, MMT e 30B, MMT Cloisite Na⁺ modificada por cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio e vidro de bário silanizado) melhoraria o comportamento dimensional dos compósitos odontológicos durante a fotopolimerização, diminuindo a contração durante a cura, fato que otimizaria a qualidade das restaurações dentárias estéticas realizadas atualmente e aumentaria sua longevidade. Tian e colaboradores (2008) investigaram a incorporação de nanosilicatos fibrilares (atapulgita) com diferentes frações mássicas em monômeros resinosos de compósitos odontológicos e concluíram que essa incorporação quando em pequenas quantidades de fibras (1% e 2,5%) melhoraram substancialmente as propriedades mecânicas dessas resinas, porém quando se aumentava a fração mássica para 7,5% não havia melhoria e sim diminuição dessas propriedades.

Mayrrow & Bastian (2009) objetivaram obter uma diminuição na contração de polimerização de resinas odontológicas através da incorporação de um nanosilicato (montmorilonita). Essa incorporação se deu a partir da mistura da carga com os monômeros resinosos (Bis-GMA/TEGDMA) sob uma agitação de três horas a 60° C. Dados de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a presença de montmorilonita esfoliada, ou seja, houve formação de nanocompósito polímero/argila, e confirmou-se a redução de 72,5% da contração de polimerização da resina sintetizada quando comparada a resinas odontológicas comerciais, redução essa verificada por picnometria.

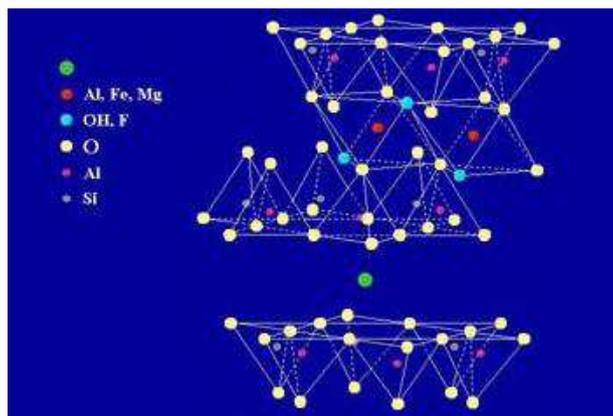
3.7 Carga Inorgânica – Argila – Montmorilonita (MMT)

A argila é o termo usado para designar materiais encontrados no solo com tamanhos de partículas inferiores a 2 μm , considera-se que a argila seja constituída essencialmente por argilominerais, constituintes minerais quimicamente compostos por silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio. A Montmorilonita (MMT, encontrada em Montmotillon, região de Poitou na França) conhecida também como esmectita foi identificada por Knighth em 1896 (Santos, 1989).

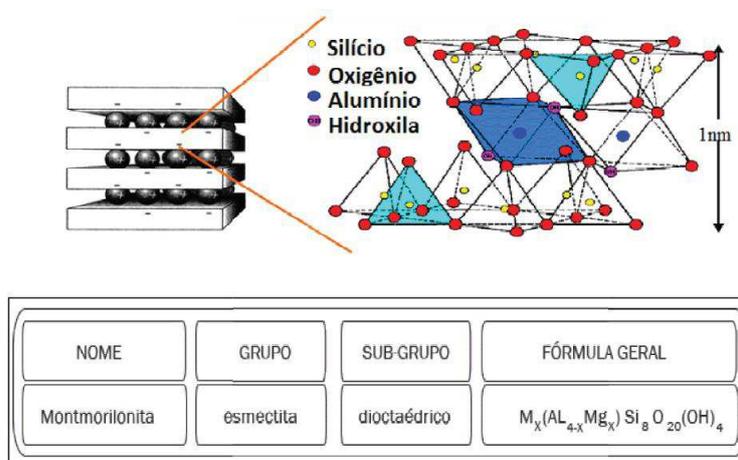
O argilomineral montmorilonita é formado pelo empilhamento regular de camadas de duas folhas tetraédricas SiO_4 e entre elas uma folha de octaedros ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$) ligadas entre si pelos átomos de oxigênio, formando uma única camada, chamada de lamela. As folhas apresentam continuidade nos eixos e geralmente possuem orientação paralela nos planos (001) dos cristais, que lhe confere a estrutura laminada (Santos, 1989; Bharadwaj, 2001; Utracki, 2009). As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são finas, tendem a se agregar no processo de secagem e possuem boa capacidade de delaminação.

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares fracas e por forças de van der Waals, caracterizando as lacunas existentes entre essas placas, as galerias. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na Montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (Santos, 1989; Alexandre *et al.*, 2000; Merinska *et al.*, 2002).

Cristais de MMT são formados por folhas (lâminas de argilas individuais) com 0,92 nm de espessura e cerca de 50 a 1500 nm de largura e comprimento (maior dimensão). Sua área específica é de 750 a 800 m^2/g . Os cristais formam grandes partículas ou agregados e mesmo após purificação, as partículas de MMT sódica são de aproximadamente 8 μm em diâmetro, cada uma contendo cerca de 3000 lâminas com uma razão de aspecto de 50 a 300 (Figura 3.8a), cuja estrutura, classificação e fórmula geral, encontra-se na figura 3.8b.



(a)



(b)

Figura 3.9 - Estrutura da montmorilonita (Ramos, 2006) (b): estrutura, classificação e fórmula geral.

Fonte: Zanetti & Costa, 2004.

Para serem incorporadas dentro de uma matriz polimérica, estas partículas ou agregados devem ser dispersos na forma de lâminas individuais na matriz polimérica. O processo de delaminação geralmente ocorre em dois estágios: intercalação e esfoliação, que se referem ao grau de dispersão dos silicatos em camadas em uma matriz polimérica, ilustrado na figura 3.9 a seguir (Utracki, 2004).

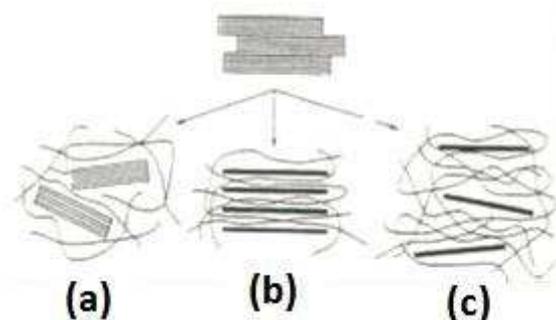


Figura 3.10 - Possíveis disposições para as camadas de argila em compósitos polímero/argila. (a) compósito convencional; (b) nanocompósito intercalado (delaminado); (c) nanocompósito esfoliado (delaminado).

Fonte: Ramos, 2006.

Ao inserir longas cadeias de surfactantes nos espaços hidrofílicos da argila, a distância interlamelar aumenta, e a superfície química da argila é modificada. Dessa forma, as argilas esmectitas organicamente modificadas podem atuar como agentes de reforço eficazes em nanocompósitos polímero/argila. Num sistema eficaz, essas partes hidrofílicas produzidas permitem a intercalação do monômero ou pré-polímero (Pinnavia *et al.*, 1999; Beall, 2000).

A expansão da argila pelo monômero requer um determinado tempo e depende da polaridade do monômero, do tratamento de superfície, da organoargila e da temperatura de expansão (Pinnavaia *et al.*, 1999; Beall, 2000). Nessa fase, a alta energia de superfície da argila organicamente modificada atrai moléculas polares de monômero, difundindo-as entre as camadas de argila. Quando o equilíbrio é alcançado, a difusão cessa e a argila é expandida pelo monômero até uma dada extensão proporcional à orientação perpendicular da inserção orgânica (Fischer, 2003).

O desempenho dos nanocompósitos está estreitamente relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz polimérica. Observa-se que a delaminação aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero. Este fato, explica-se sobre vários aspectos, tais como: as propriedades de reforço dos híbridos de polímero-argila podem estar baseadas nas propriedades interfaciais (grande área superficial da fase inorgânica) e restrita mobilidade das cadeias poliméricas (Salahudin & Shehata, 2001). Foi sugerido que a forte interação iônica

entre o polímero e camadas de silicato poderia gerar alguma cristalinidade na interface, o que em parte explicaria o efeito de reforço. As partículas (lamelas) não aglomeradas de organosilicato, individualmente dispersas, estão associadas a uma melhor distribuição de tensões dentro do material, uma vez que podem ocupar espaços entre as partículas maiores, ou aglomerados e as cadeias poliméricas.

Assim, um nanocompósito esfoliado remete à dentina (Figuras 3.10a e 3.10b), onde as proteínas parecem ter um papel crucial. O fato de a dentina possuir muito mais proteína que o necessário para depositar carbonato de cálcio sugere que o papel da proteína é mais que organizar e nuclear os cristalitos minerais. Qualitativamente, a matriz protéica em torno das lamelas minerais os protege dos picos de tensão causados pelas cargas externas e homogeneiza a distribuição das tensões dentro dos compósitos (Gao *et al.*, 2003).

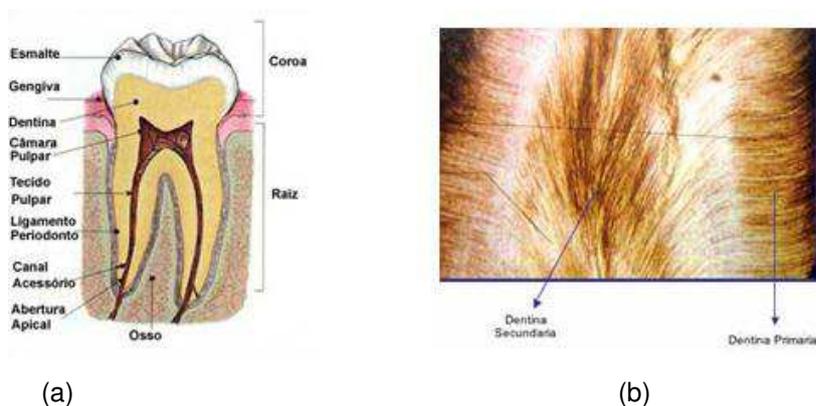


Figura 3.11 - (a) aspecto anatômico da dentina e (b) aspecto histológico exfoliado/lamelar da dentina.

Fonte: www.infoescola.com.br.

Uma das maiores vantagens dos nanocompósitos de polímero-argila é a diminuição da permeabilidade. Em geral, essa característica tem sido atribuída à alta razão de aspecto das camadas de silicato que aumentam a tortuosidade do caminho de difusão, melhorando as propriedades de barreira. No entanto, também tem sido observado que o transporte induzido na estrutura nanocompósita promove mobilidade das cadeias na vizinhança das camadas de

silicato. A essa mobilidade tem sido atribuída maior importância que à própria razão de aspecto (Fischer, 2003; Giannelis *et al.*, 2002; Pozsgay *et al.*, 2004).

O fato de os compósitos restauradores dentários possuírem alta concentração de cargas, embora isso seja desejável para o tipo de reforço buscado, ocorre uma grande interação partícula-partícula, aumentando a viscosidade da suspensão e prejudicando o processamento.

A resistência mecânica, as propriedades de barreira, a biocompatibilidade, o aumento da distância interlamelar opondo-se à contração de polimerização, a distribuição de cargas mais homogênea (e conseqüente melhor distribuição de tensões), a química de interface e menores concentrações de carga para atingi-las faz dos nanocompósitos de polímero-argila materiais atrativos para o estudo em aplicações na odontologia.

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

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

3.8 Carga Inorgânica – Sílica Coloidal

O composto químico dióxido de silício, também conhecido como sílica, é o óxido de silício cuja fórmula química é SiO_2 e cuja estrutura espacial está representada na Figura 3.11. Em seu estado natural pode ser encontrado em diversas formas diferentes. Possui 17 formas cristalinas distintas, entre elas o quartzo, o topázio e a ametista. A sílica é o principal componente da areia e a principal matéria prima para o vidro. É um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre. Ocorre na forma de pedra, areia, quartzo, etc.

Em Odontologia a sílica coloidal é muito utilizada como carga de reforço para os materiais restauradores, um dos principais objetivos de sua presença na composição da matriz inorgânica de resinas compostas é aumentar a resistência mecânica aos esforços mastigatórios e diminuir a contração de polimerização (Craig & Powers, 2004).

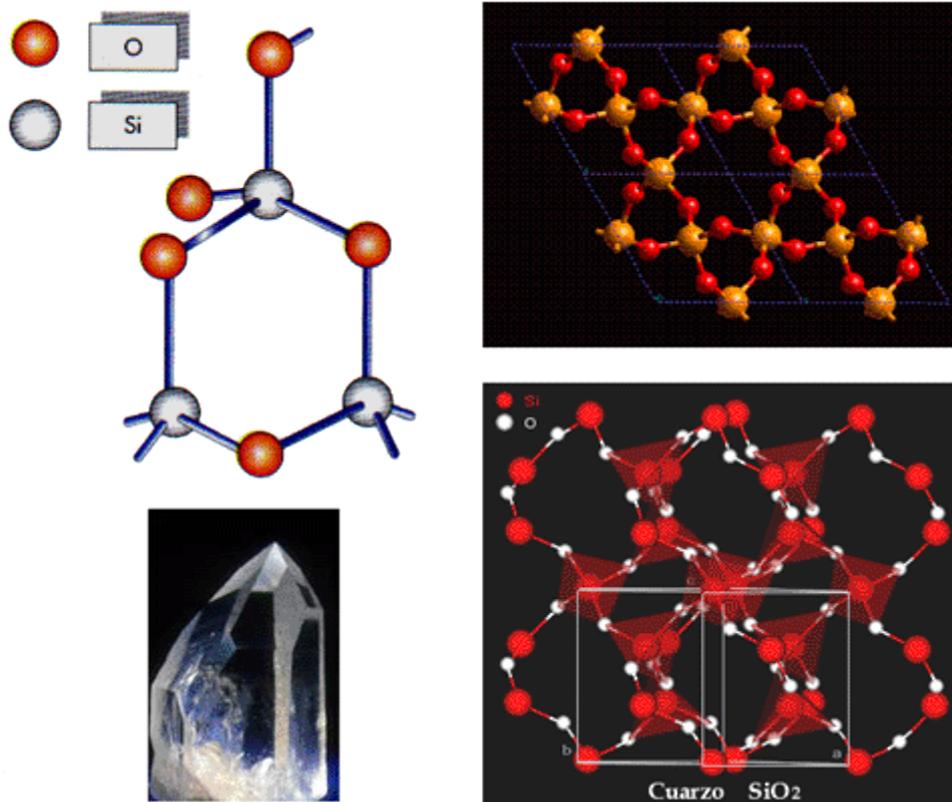


Figura 3.12 - Estrutura espacial do óxido de silício.

Fonte: www.lookfordiagnosis.com.br; www.100ciaquimica.net.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste estudo foi conduzida em duas etapas. Na primeira etapa foi feita a modificação da resina composta microhíbrida Z100 (3M/ESPE) por meio da incorporação de uma carga nanoparticulada (argila organofílica Cloisite 20A - Southern Clay Products, Texas/EUA). Na segunda etapa foi feita a preparação de resinas compostas odontológicas usando uma matriz polimérica a base de Bis-GMA e uma fase dispersa a base de argila organofílica Cloisite 20A e sílica. A resina composta nanoparticulada Supreme XT (Supreme)(3M/ESPE) foi também usada visando comparar as propriedades da mesma com as das resinas obtidas neste estudo. A escolha desta resina comercial (Supreme) se baseou no grande número de estudos que reportam a eficiência da mesma para aplicações odontológicas, sendo esta consolidada como grupo de controle positivo na maioria dos estudos que abordam resinas compostas com carga nanoparticulada na área odontológica (Cardoso *et al.*, 2006; Horle, 2009; Basting *et al.*, 2012).

Os materiais utilizados e os procedimentos experimentais para preparação das resinas compostas, assim como as diversas técnicas empregadas para a caracterização das mesmas estão descritos abaixo.

4.1 Materiais

4.1.1 Resinas Compostas Odontológicas Comerciais

Neste trabalho foram utilizadas duas resinas compostas odontológicas comerciais, Z100 e Supreme XT, da 3M/ESPE. Na Figuras 4.1 pode-se observar a apresentação comercial destas resinas e na Tabela 4.1 o nome comercial, a classificação e a composição química das mesmas, segundo o fabricante. Estas resinas são fornecidas em várias cores em bisnagas plásticas opacas para proteger o material da exposição à luz, fornecendo, assim, uma vida útil adequada. A resina odontológica Z100, de acordo com o fabricante, é composta dos monômeros Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato) e TEGDMA (trietileno glicidil dimetacrilato) e das cargas inorgânicas zircônia e sílica, com um tamanho

médio de partícula de 0,6 μm . A quantidade de carga inorgânica é de 71% em volume. A resina odontológica Supreme XT (Supreme), de acordo com o fabricante, é composta dos monômeros Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato), Bis-EMA 6 (bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato), UDMA (uretano dimetil metacrilato) e TEGDMA (trietileno glicidil dimetacrilato) e das cargas inorgânicas zircônia e sílica, na forma de partículas isoladas (5 a 20 nm) e aglomeradas (0,6 a 1,4 μm). A quantidade de partículas inorgânicas é de 57,7 a 59,5% em volume.



(a)



(b)

Figura 4.1 - Apresentação comercial das resinas compostas odontológicas: (a) Z100 e (b) Supreme XT (Supreme).

Tabela 4.1 - Resinas compostas odontológicas (compósitos dentais).

Material	Classificação microestrutural	Cor	Composição	Fabricante
Z100	Microhíbrida	A1*	Bis-GMA, TEGDMA; Zircônia e Sílica (0,6 μm)	3M/ESPE
Supreme XT	Nanoparticulada	A1*	Bis-EMA, UDMA, TEGDMA Zircônia e Sílica Pátículas isoladas (5-20 nm) Aglomerados (0,6 a 1,4 μm)	3M/ESPE

*A1 é a segunda cor mais clara de dentes de acordo com a Escala Vita Lumin Vacuum (Figura 4.2).

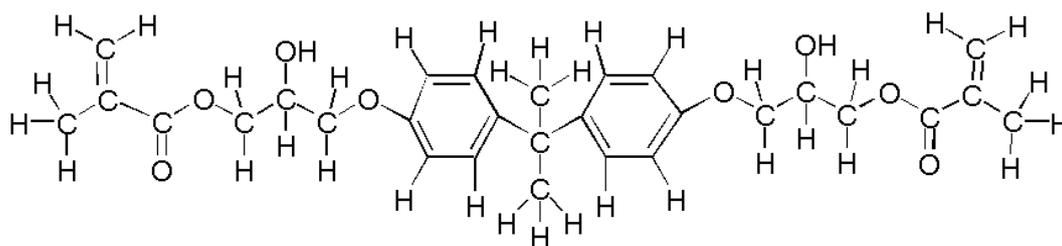


Figura 4.2 - Escala Vita Lumin Vacuum (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Bad Säckinge, Germany) disposta em ordem decrescente de valor.

Fonte: Amaral (2006).

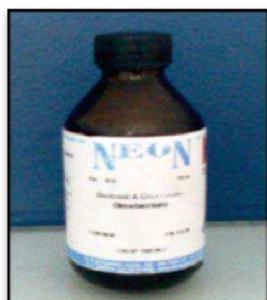
4.1.2 Monômero

O monômero bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA), do fabricante Neon Química (Figura 4.3), foi utilizado na síntese da resina composta odontológica. De acordo com as informações do fabricante esse monômero apresenta massa molar de 512,59 g/mol e densidade a 25°C de 1.161g/mL.



Bis- GMA

(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 - Estrutura química do bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA); (b) embalagem do produto e (c) aspecto visual do material.

4.1.3 Diluente

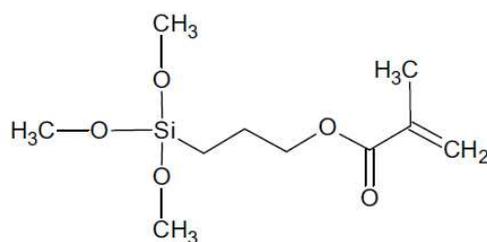
Como diluente do monômero, na síntese da resina composta odontológica, foi utilizado o adesivo Adper Single Bond do fabricante 3M/ESPE (Figura 4.4). Este adesivo contém em sua composição, 2-hidroxiethyl metacrilato (HEMA), dimetacrilatos, etanol, água, um sistema fotoiniciador e um copolímero funcional de metacrilato de ácidos poliacrílico e polialcenóico. Contém também partículas esféricas de sílica com diâmetro de 5 nm. Esta carga representa 10% da massa total do adesivo. As partículas tratadas com silano se incorporam ao adesivo através de um processo que evita a aglomeração. Como partículas diferenciadas, seu tamanho extremamente pequeno as mantém em suspensão coloidal. Isto quer dizer que o Sistema Adesivo Adper Single Bond nunca terá que ser agitado antes do uso (www.3mespe.com.br).



Figura 4.4 - Embalagem do diluente - Single Bond; (b) aspecto visual do material.

4.1.4 Agente de Acoplamento

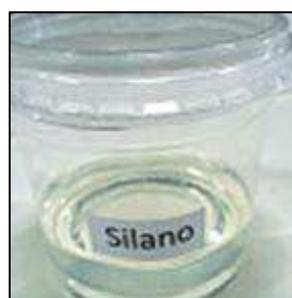
Foi utilizado na síntese das resinas compostas odontológicas, o agente de acoplamento Silano, metacrilóxi propil trimetoxi silano, do fabricante Angelus (Figura 4.5), com o objetivo de promover a união entre o monômero e as partículas de carga.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 - Estrutura química do agente de acoplamento silano - metacrilóxi propil trimetoxi silano; (b) embalagem do produto; (c) aspecto visual do material.

4.1.5 Carga

4.1.5.1 Argila

Para preparação das resinas compostas odontológicas empregou-se a argila organofílica Cloisite 20A (C20A) (Figura 4.6), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA. De acordo com o fornecedor, a Cloisite 20A é uma montmorilonita sódica, modificada quimicamente com o sal quaternário de amônio cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa (~65 % de C₁₈, 30 % de C₁₆ e 5 % C₁₄), cuja estrutura química está apresentado na Figura 4.7. Esta argila, com um tamanho médio de partículas de 13,0 µm, apresenta capacidade de troca de cátions (CTC) de 95 meq/100g e distância interplanar basal (d₀₀₁) de 2,42 nm (24,2 Å) (http://www.scprod.com/product_bulletins.asp).



Figura 4.6 - Aspecto visual da argila organofílica Cloisite 20A (C20A).

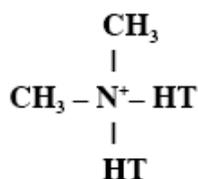


Figura 4.7 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, 2M2HT, usado na modificação orgânica da Cloisite 20A.

Fonte: http://www.scprod.com/product_bulletins.asp.

4.1.5.2 Sílica Coloidal

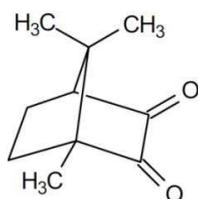
A sílica coloidal (SiO_2), com tamanho médio de partícula de 12 nm e massa molar de 60,08 g/mol, do fabricante Sigma Aldrich, foi também usada como carga para a síntese das resinas compostas odontológicas. A apresentação comercial da mesma está apresentada na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Apresentação comercial da sílica.

4.1.6 Agente Fotoiniciador da Polimerização

A Canforoquinona, bornanediona, 1,7,7-trimetil biciclo [2.2.1] heptano – 2,3 diona (Figura 4.9), do fabricante Neon Química, foi usada na fotopolimerização das resinas compostas odontológicas sintetizadas neste estudo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 - Estrutura química da Canforoquinona; (b) embalagem do produto; (c) aspecto visual do material.

4.2 Métodos

4.2.1 Modificação da Resina Composta Microhíbrida Z100

A modificação da resina composta microhíbrida Z100 foi feita, com a argila organofílica C20A, de acordo com a seguinte metodologia, uma quantidade de 6,50 mg de argila C20A, que correspondente a um teor de 1,7 partes por cem de resina (pcr), determinada com base nos melhores resultados obtidos previamente (Oliveira, 2009), foi dispersa em 0,25 mL do diluente Adper Single Bond (3M/ESPE). A dispersão foi conduzida manualmente com espátula anti-aderente em um pote dappen de vidro (Figura 4.10).

Posteriormente, a dispersão foi misturada, durante 1 minuto, com uma quantidade de 384,50 mg da resina Z100, utilizando gral e pistilo de ágata (Figuras 4.11a e 4.11b). Por fim, a dispersão foi acondicionada em cápsula e misturada em um amalgamador digital Dabi Atlante (Figuras 4.12) durante 1 minuto. Em seguida, colocada em uma matriz metálica (5,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura) (Figuras 4.13).

Antes da fotoativação (fotopolimerização), cada amostra foi coberta com uma tira de poliéster para evitar a inibição da polimerização pela presença de oxigênio (Baratieri, 2004).

A fotoativação foi realizada com a ponta do aparelho fotoativador, Ultraled XP Dabi Atlante com potência de 500 mW/cm^2 (Figura 4.13c), encostada no conjunto tira matriz/compósito sob as seguintes condições: período de 120 segundos com pulsos de 40 segundos. Este método de irradiação, conforme reportado por Neves *et al.*, (2005), é suficiente para promover uma adequada polimerização, sempre mantendo uma distância mínima entre a ponta do LED e o material a ser fotoativado. A fotopolimerização foi conduzida nas superfícies do topo e da base da amostra, ambas cobertas com uma tira matriz de poliéster (Boyer, *et al.*, 1978; Vankerckoven *et al.*, 1982; Chan & Boyer, 1983; Deschepper *et al.*, 1993; Lucena-Martín *et al.*, 2001; Neves *et al.*, 2002). As amostras fotopolimerizadas obtidas também estão apresentadas na Figura 4.13d. A resina Z100 modificada com 1,7 pcr da carga C20A foi codificada como Z100C1,7.



Figura 4.10 - (a) Argila Cloisite 20A (6,50 mg) e (b) adição do diluente Adper Single Bond(3M/ESPE) (0,25 mL) à argila.



Figura 4.11 - (a) Resina Z100 (384,50 mg) adicionada a dispersão argila/diluente e (b) o gral e pistilo de ágata empregado para mistura dos componentes resina/argila/diluente.



(a)

(b)

(c)

Figura 4.12 - (a) Amalgamador digital Dabi Atlante; (b) cápsulas para acondicionamento da mistura e (c) batedor de cápsulas.

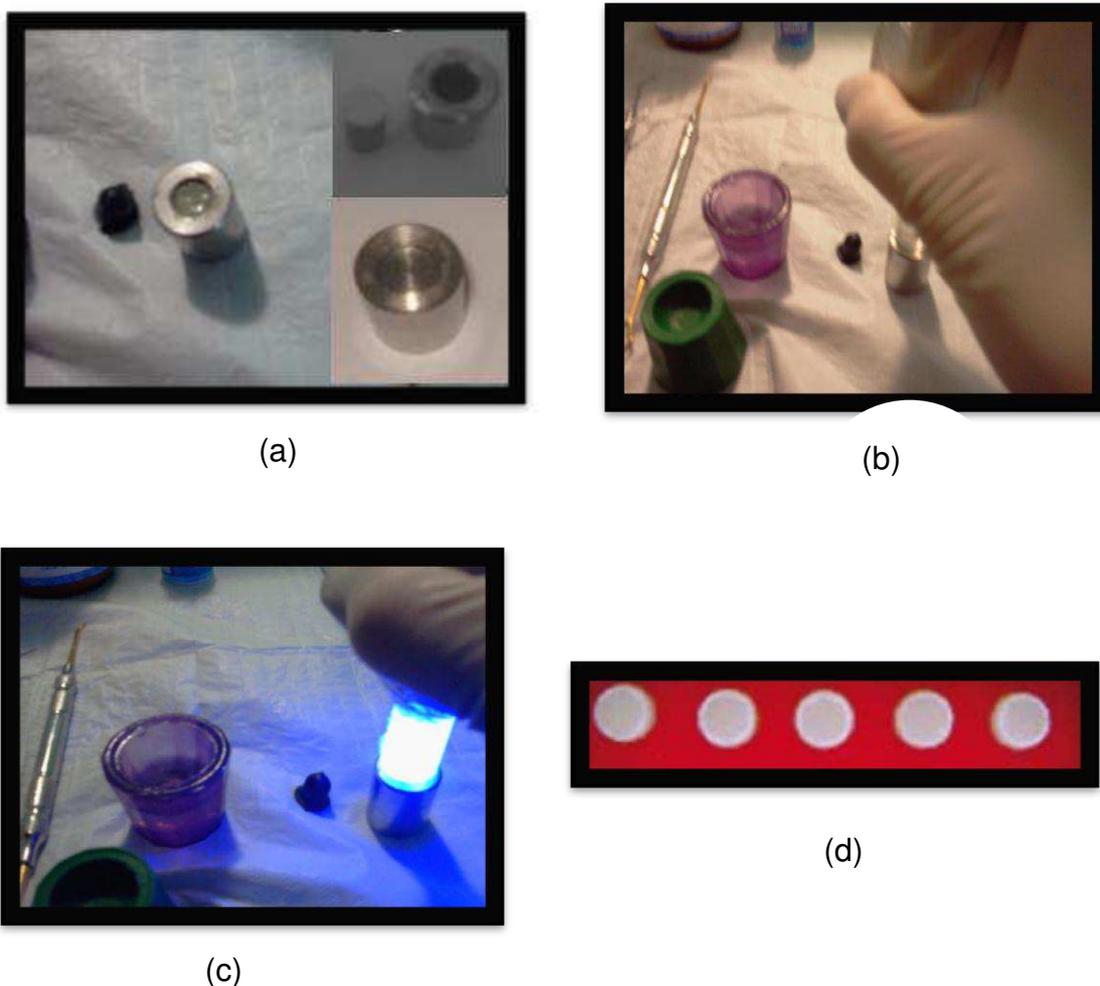


Figura 4.13 - Matriz metálica contendo a mistura resina Z100/argila/diluyente (compósito); (b) ponta do aparelho fotoativador, (c) Ultraled XP Dabi Atlante, encostada no conjunto tira de poliéster/compósito, (d) fotopolimerização da resina Z100/argila/diluyente e amostras fotopolimerizadas.

4.2.2 Preparação das Resinas Compostas Odontológicas

Na síntese das resinas compostas odontológicas, empregou-se 49,8 % de monômero Bis-GMA que foi misturado com o diluyente Adper Single Bond (49,8 %). A esta mistura foi adicionado o agente de acoplamento silano (0,2 %) e o agente fotoiniciador da polimerização - canforoquinona (0,2 %). Em 100 % da mistura de monômero/diluyente/agente fotoiniciador da polimerização/agente de acoplamento (matriz polimérica odontológica), totalizando 230 mg, adicionou-se argila organofílica C20A em teores de 10, 20 e 30 pcr. Adicionou-se também, a matriz polimérica odontológica uma mistura de argila organofílica C20A e sílica coloidal, na proporção de 1:1, sendo os teores da mistura de carga

correspondentes a 10 pcr, 20 pcr e 30 pcr. A composição das resinas sintetizadas e a codificação das mesmas estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composição e codificação das resinas sintetizadas.

Amostra	Bis-GMA (mg)	Adper (mg)	Silano (mg)	Canforoquinona (mg)	C20A (mg)	Sílica (mg)
R10C	114,54	114,54	0,46	0,46	23,00	-
R20C	114,54	114,54	0,46	0,46	46,00	-
R30C	114,54	114,54	0,46	0,46	69,00	-
R30Si	114,54	114,54	0,46	0,46	-	69,00
R5C5Si	114,54	114,54	0,46	0,46	11,50	11,50
R10C10Si	114,54	114,54	0,46	0,46	23,00	23,00
R15C15Si	114,54	114,54	0,46	0,46	34,50	34,50

Cada mistura de monômero/diluente/agente fotoiniciador da polimerização/agente de acoplamento/carga (R10C, R20C, R30C, R30Si, R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foi conduzida manualmente, em gral e pistilo de ágata (Figura 4.14), a temperatura ambiente durante 3 minutos. Em seguida, cada mistura foi colocada em um Becker e homogeneizada mecanicamente a 400 rpm, à temperatura ambiente e na ausência de luz durante 30 minutos (Figura 4.15). As misturas obtidas foram preparadas nas quantidades e nos formatos indicados na Tabela 4.3, de acordo com os ensaios a serem realizados. Antes da fotoativação, cada amostra foi coberta com uma tira matriz de poliéster para evitar a inibição da polimerização pela presença de oxigênio.



Figura 4.14 - Preparação da mistura manual em gral e pistilo dos nanohíbridos.



Figura 4.15 - Preparação da mistura mecânica em agitador mecânico.

A fotopolimerização de cada amostra foi conduzida conforme descrito no item 4.2.1.

Tabela 4. 3 - Ensaios realizados, quantidade e dimensões das amostras.

Ensaio	Quantidade de amostra	Dimensões das amostras
DRX	2	5,0 mm de diâmetro 2,0 mm de altura (espessura)
MO	1	5,0 mm de diâmetro 2,0 mm de altura (espessura)
MEV	1	-
Microdureza Vickers (HV)	1*	5,0 mm de diâmetro 2,0 mm de altura (espessura)
Resistência à flexão	5	25,0 mm de comprimento 2,0 mm de largura 2,0 mm de altura (espessura)
Microtração	5	7mm de comprimento 1 mm ² de área transversal
Microcisalhamento	5	0,5 diâmetro mm por 3,0 mm de altura (espessura)
FTIR	2	4mm de diâmetro 2mm de altura espessura
UV-vis	1	5,0 mm de diâmetro 2,0 mm de altura (espessura)
Citotoxicidade	3	2,0mm de diâmetro

*com 4 medidas (indentações) em cada amostra.

4.3 Caracterização

As amostras estudadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microdureza Vickers (HV), resistência á flexão três pontos, microtração, microcisalhamento, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura

(MEV), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia no ultravioleta (UV-vis) e citotoxicidade. Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritos abaixo.

4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 (Figura 4.16) operando a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å). As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 2 e 12,0 graus a uma taxa de 2 °/min. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila organofílica Cloisite 20A nas formas puras e nos híbridos Z100C1,7, R5C5Si, R10C10Si e RS15C15Si, por meio da lei de Bragg (Equação 4.1) (Utracki, 2004). Tal caracterização teve por objetivo avaliar uma possível intercalação e/ou esfoliação da Cloisite 20A nas resinas modificada e sintetizadas.

$$d_{001} = \lambda/2 \text{ sen}\theta \quad (4.1)$$

Onde:

d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em nm;

λ é o comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$ de 0,1542 nm;

θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).



Figura 4.16 - Difratorômetro de raios X (DRX) Shimadzu XDR-600.

4.3.2 Microdureza Vickers (HV)

A microdureza Vickers (HV) das resinas odontológicas comerciais Z100 e Supreme XT (Supreme); da resina composta microhíbrida Z100 modificada (Z100C1,7) e das resinas sintetizadas (R10C, R20C, R30C, R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foi determinada empregando um Microdurômetro Future Tech Modelo FM 700.png com indentador de diamante 136° (Figura 4.17) com carga de 100 kg por 10 segundos. Este tipo de ensaio é adequado para medir a dureza da superfície de materiais restauradores dentários (Yap *et al.*, 2002; Craig & Powers, 2004; Anusavice, 2005).

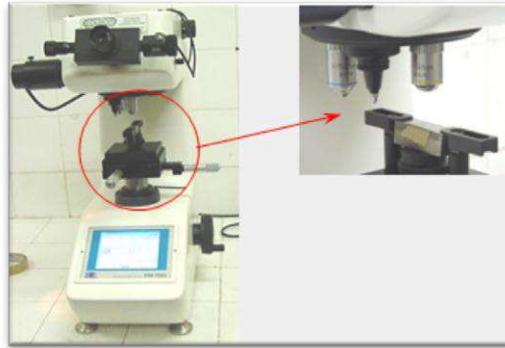


Figura 4.17 - Microdurômetro Future Tech Modelo FM 700.png e indentador de diamante.

Para a realização das indentações, as superfícies das amostras na forma de discos com 5,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, foram divididas em quatro quadrantes (Figura 4.18). Após cada indentação, foram mensuradas as diagonais da base da pirâmide impressa no material (Figura 4.19), sendo transformadas em valores de microdureza Vickers (HV) diretamente pelo aparelho, com base nas equações 4.2 e 4.3. (ASTM E384)

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.2)$$

$$HV = \frac{2F \text{sen}(\theta/2)}{d^2} = \frac{1,854 Fd}{d^2} \quad (4.3)$$

Onde:

- **HV** – microdureza Vickers
- **F** - carga aplicada
- **d** - comprimento médio das diagonais
- **θ** - ângulo entre as faces opostas do diamante (136°).

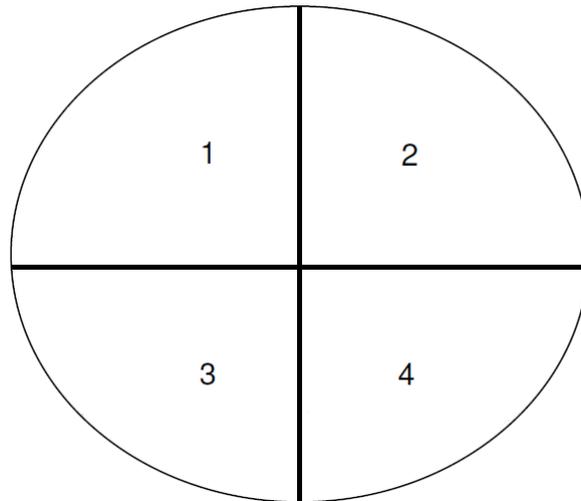


Figura 4.18 - Amostra dividida em quadrantes para medidas de microdureza Vickers.

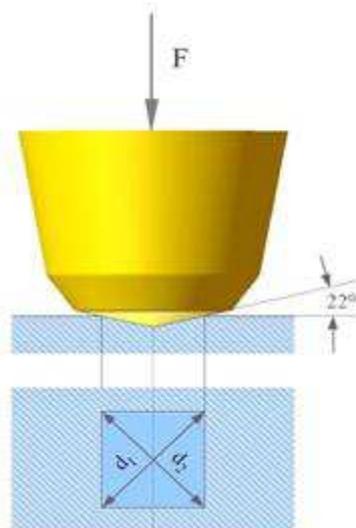


Figura 4.19 - Ilustração da força do indentedor no ensaio de microdureza.

Fonte: (www.infoescola.com.br).

4.3.3 Resistência à Flexão

Este teste indica a flexão máxima de um material, e a aplicabilidade clínica deste experimento está relacionada com a natureza dinâmica das tensões existentes na mastigação, produzindo diferentes tipos de tensões (tração, compressão e cisalhamento) que são comumente encontradas em restaurações dentárias de resinas compostas. Segundo Zhao *et al.*, (1997) não há diferença

significante entre os ensaios de resistência à flexão utilizando o método dos três pontos ou de quatro pontos. Quando uma carga é aplicada, a amostra em forma de barra se curva. A tensão resultante é representada pelo decréscimo do comprimento da barra no topo da superfície e um aumento no comprimento na superfície inferior. Consequentemente, a principal força no topo da superfície é a compressiva, enquanto na superfície inferior é a força de tração.

As resinas odontológicas comerciais (Z100 e Supreme); a resina composta microhíbrida Z100 modificada (Z100C1,7) e as resinas sintetizadas (R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foram submetidos a testes de flexão em uma máquina universal Lloyd LR-10KN empregando um espaçamento (*span*) de 20 mm e uma velocidade de deslocamento de 0,5 mm/min, de acordo com a ASTM D790. Os corpos de prova para este teste foram preparados em molde metálico, com dimensões de 25,0 mm de comprimento, 2,0 mm de largura e 2,0 mm de espessura (Figura 4.20), da seguinte maneira: após preencher o molde com excesso de resina, a superfície do material foi coberta com fita de poliéster e uma lâmina de vidro e então uma pressão foi aplicada para expulsar o excesso de material.

As amostras foram fotopolimerizadas primeiramente na superfície por 1 minuto e então cuidadosamente removida do molde e fotopolimerização no lado que estava em contato com a parede do molde e os corpos de prova obtidos estão mostrados na Figura 4.20g.

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

A resistência à flexão e o módulo elástico em flexão foram determinados de acordo com as Equações 4.4 e 4.5 (ASTM 790). Para cada composição foram testadas cinco amostras e os dados reportados como uma média das cinco medidas.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.4)$$

Onde:

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

$$E = \frac{P L^3}{4bd^3 D} \quad (4.5)$$

Onde:

- E - módulo de elasticidade em flexão (MPa);
- P - carga máxima suportada pela amostra (N);
- L - distância ente as extremidadesdo suporte (mm);
- b - espessura da amostra (mm);
- d - largura da amostra (mm);
- D – deflexão da amostra na força máxima (mm).



Figura 4.20 - (a) Molde metálico usado para obter as amostras para o teste de flexão três pontos; (b) cavidade do molde para preparação dos corpos de prova e (c) corpo de prova para ensaio de flexão.

4.3.4 Microtração

O teste de microtração foi desenvolvido por Sano *et al.*, (1994), para medir a resistência adesiva de materiais à dentina. Apesar de mais oneroso, é o mais versátil teste de adesão, pois permite que múltiplas amostras sejam feitas a partir de um único dente e, com isso, mais dados possam ser obtidos.

Para este teste, as raízes dos dentes foram embutidas em resina acrílica e presos a um suporte metálico, para, então, serem adaptados à máquina de cortes seriados. O esmalte oclusal foi totalmente removido através de um corte perpendicular ao longo eixo do dente, utilizando um disco diamantado girando a 200 rpm com constante irrigação, para a exposição da dentina superficial (ISO/TS 11405) (Figura 4.21).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21 - (a) Embutimento da amostra; (b) máquina de cortes seriados; (c) remoção do tampão oclusal.

Com auxílio de uma politriz, as superfícies dentinárias foram abrasionadas com lixas de carboneto de silício com granulações decrescentes 180, 240, 320 e 600 (Figura 4.22), respectivamente, sob refrigeração à água, com o objetivo de produzir uma lama dentinária padronizada (Pashley *et al.*, 1988). O esmalte periférico foi removido com disco diamantado dupla face.



Figura 4. 22 - Lixamento dos corpos-de prova em politriz.

Os dentes foram submetidos a condicionamento com ácido fosfórico a 37% por 20 segundos visando a desproteinização do substrato dentário, para que haja embricamento mecânico entre o sistema adesivo e o dente (Baratieri, 2004). O ácido foi removido com água destilada por igual período. Foi realizada a secagem com papel absorvente da área condicionada e lavada. Em seguida foi feita a aplicação do sistema adesivo Single Bond, realizada com microbrush (Figura 4.23) e, posteriormente, o sistema adesivo foi fotopolimerizado. Com uma espátula para resina, foram colocados os incrementos (cada incremento = 0,079

g) de cada uma das resinas estudadas (Z100C1,7, R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si). Durante a confecção da restauração, cada incremento foi fotopolimerizado por 30 segundos, sob intensidade de luz de LED, mensurada por um radiômetro, resultando na confecção de um bloco de material restaurador com altura de 4 mm (Figura 4.23).



Figura 4.23 - Bloco de resina confeccionado, LED e radiômetro.

Em seguida os corpos-de-prova foram armazenados em recipientes plásticos com água destilada, por 24 horas, sendo mantidos em estufa biológica à temperatura de 37°C. Após este período, os corpos de prova foram adaptados a um suporte metálico para então serem fixados à máquina de cortes seriados.

Utilizando um disco diamantado girando numa velocidade de 200 rpm em uma máquina de cortes seriados sob refrigeração em água, foram realizados cortes seriados paralelos ao longo eixo da amostra, com aproximadamente 1 mm² de área, nos sentidos méso-distal e vestibulo-lingual, tomando-se o cuidado para não separar totalmente as “fatias” da base fixada (Figura 4.24).

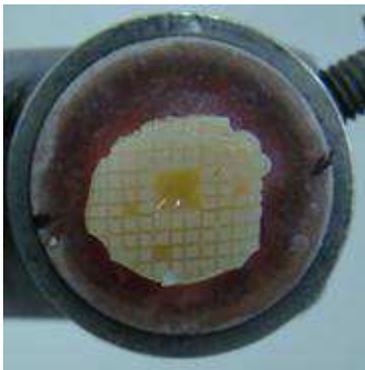


Figura 4.24 - Corpos de prova cortados nos sentidos méso-distal e vestibulo-lingual.

Ao final, a base do dente foi seccionada perpendicularmente ao longo do seu eixo, sendo obtidos vários corpos de prova em forma de “palitos”, com as seguintes dimensões: comprimento de 7mm, largura de 1 mm e espessura de 1 mm (área transversal para teste de aproximadamente 1 mm²) (Figura 4.25). Utilizando um paquímetro de leitura digital, a área adesiva de cada espécime foi mensurada e expressa em mm² para posterior cálculo da resistência de união à microtração.



Figura 4.25 - Corpo de prova em forma de 7 mm x 1 mm x 1 mm.

Os corpos de prova foram, então, fixados, pelas suas extremidades, ao dispositivo de microtração, semelhante às Garras de Geraldelli, com um gel adesivo à base de cianoacrilato (Superbond). Para que houvesse esta padronização, o padrão de regulagem foi previamente posicionado (Figura 4.26), posteriormente, foram adaptados na máquina universal de testes (Figura 4.27) de modo a posicionar as interfaces adesivas perpendicularmente ao longo eixo da força de tração e submetê-los a uma velocidade de 0,7 mm/min.

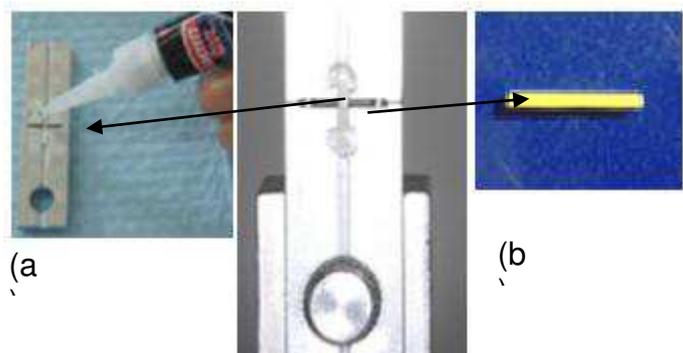


Figura 4.26 - (a) Colagem do corpo de prova à garra de Geraldelli, (b) Corpo de prova para microtração adaptação da garra à Kratos.



Figura 4.27 - Máquina Universal de Testes.

Os resultados são obtidos em Kgf, transformados em MPa .Os valores finais de resistência de união foram calculados e expressos em MPa, de acordo com a Equação 4.6.

$$T = \frac{(F.9,8N)}{A} \quad (4.6)$$

Onde:

T - resistência à microtração;

F - valor da carga registrado pela máquina no momento da fratura (Kgf);

9,8 - fator de conversão para Newton;

A - área transversal da interface adesiva, medida pelo paquímetro digital (mm^2).

4.3.5 Microcisolhamento

Para avaliar a resistência à união McDonough *et al.*, (2002) e Shimada *et al.*, (2002) desenvolveram a metodologia para analisar pequenas áreas de interface adesiva, o ensaio mecânico de microcisolhamento. Esse ensaio apresenta como vantagens em relação ao ensaio de cisalhamento a possibilidade da utilização de um número menor de dentes para a realização de estudos, rapidez e a facilidade do teste (Sadr *et al.*, 2007). O método permite que vários corpos de prova sejam obtidos de uma amostra de esmalte, dentina (ou outro substrato), em função das superfícies de união serem muito pequenas (aproximadamente $0,7 \text{ mm}^2$), sendo versátil e de grande utilidade para avaliar a resistência de união entre tecidos mineralizados e materiais restauradores poliméricos.

Os objetivos do ensaio de microcisolhamento são: determinar a resistência das interfaces de colagem, a capacidade de aderência de revestimentos e a resistência ao microcisolhamento dos materiais e quantificar o desempenho dos materiais em torção. Esse ensaio é realizado com corpos de prova preparados com material componente ou empregando-se o próprio produto acabado. Não existe um dispositivo específico para os ensaios de microcisolhamento, isto significa que o pesquisador deve preparar dispositivos que simulem as condições do carregamento real. Os dispositivos de ensaio podem ser acoplados às máquinas de ensaios de tração ou de torção. (Callister, 2004).

O teste de microcisolhamento visa reproduzir, em laboratório, as condições existentes na cavidade bucal, em relação aos esforços do sistema estomatognático durante os movimentos mastigatórios. Portanto, os testes de resistência adesiva, como o de microcisolhamento, têm sido utilizados para

investigar a adesão dos materiais odontológicos à estrutura dental, podendo ser aplicados em dentes de animais (Incisivos centrais bovinos) ou de seres humanos - terceiros molares humanos (Figura 4.28) (Melo *et al.*, 2006).

Para a realização do ensaio, antes da confecção dos corpos de prova, os elementos dentais (terceiros molares humanos) foram armazenados em solução de timol a 0,2%, durante 24 horas para desinfecção (ISO-TS 11405, 2003) e, em seguida, lavados em água corrente. Após esta etapa, realizou-se uma profilaxia usando pedra-pomes e água com escova de Robinson em baixa velocidade.



Figura 4.28 - Elementos dentários (terceiros molares) armazenados em água destilada após profilaxia.

As coroas dentais foram observadas em lupa estereoscópica com aumento de quarenta vezes (40X) para exclusão dos elementos portadores de trincas ou fraturas. Em seguida, os dentes foram armazenados em água destilada à temperatura de 4°C.

Para a confecção dos corpos de prova, as coroas dentais foram ligeiramente pressionadas, sobre uma lâmina de cera nº7, com a superfície vestibular penetrando na cera para sua fixação.

Com auxílio de uma politriz e de lixas de carboneto de silício de granulação decrescente 180, 240 e 320, as faces vestibulares dos dentes foram desgastadas sob refrigeração em água até obter uma superfície plana e lisa de 5 mm de diâmetro na superfície da dentina. Após o desgaste, a superfície foi examinada em microscópio ótico, com 40 vezes de aumento (40X), para verificar se nenhuma estrutura de esmalte permaneceu na região.

São inseridos sobre os corpos de prova o sistema adesivo para cada grupo, após esta etapa, matrizes transparentes cilíndricas medindo 1 mm de diâmetro interno por 0,5 mm de altura são posicionadas sobre os espécimes (Figura 4.29).

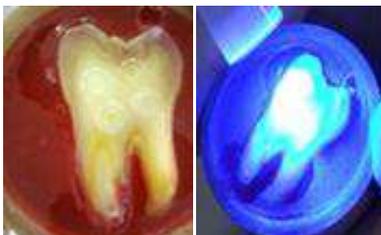


Figura 4.29 - Matrizes transparentes cilíndricas posicionadas sobre a superfície do dente e fotoativação.

Os incrementos de resina composta comerciais e dos híbridos preparados e sintetizados foram aplicados com o auxílio de uma sonda exploradora n.º 5 para o preenchimento do volume interno do tubo. Todos os procedimentos de fotoativação foram realizados com o aparelho de LED com potência de 480 nm. Após 10 min, as matrizes foram removidas com o auxílio de lâminas (bisturis n.º 15) afiadas para expor os pequenos cilindros de resina composta (1 mm de diâmetro por 0,5 mm de altura) unidos ao bloco de compósito. Os corpos de prova foram armazenados em água destilada à temperatura de 37°C. Decorridas 24 horas de armazenamento, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio mecânico de microcisalhamento (Figura 4.30).



Figura 4.30 - Preenchimento do volume interno do tubo com incrementos de resina composta, remoção da matriz transparente e fio ortodôntico abraçando o cilindro de resina.

O estudo da resistência de união emprega a metodologia de ensaio de microcisalhamento descrito por Shimada *et al.*, (2002). Após remoção da matriz, cada cilindro de resina composta foi individualmente envolvido por um fio de aço (0,2 mm de diâmetro) fixado no dispositivo para cisalhamento acoplado à máquina universal de ensaio Kratos, equipada com uma célula de carga de 50 N (Figura 4.31). A carga foi aplicada com velocidade de 0,5 mm/min até a falha do corpo de prova. Os resultados foram obtidos em Kgf, e transformados em MPa de acordo com a Equação 4.7.

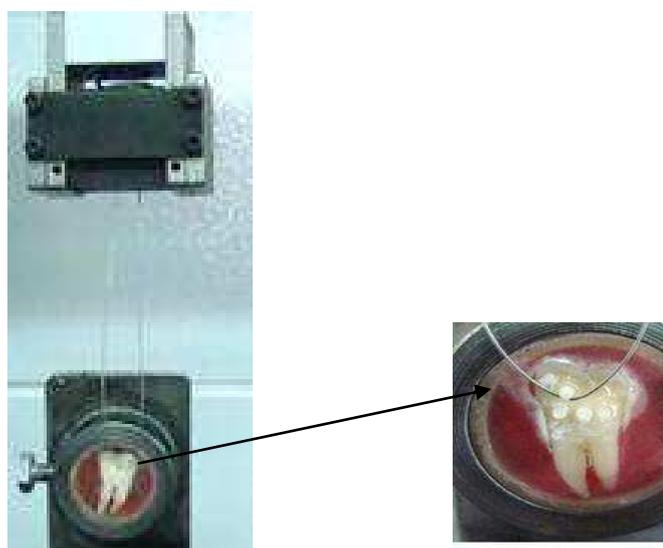


Figura 4.31 - Ensaio de microcisalhamento.

$$T = \frac{(F \cdot 9,8N)}{A} \quad (4.7)$$

Onde:

T = resistência ao microcisalhamento;

F = valor da carga registrado pela máquina no momento da fratura (Kgf);

9,8 = fator de conversão para Newton;

A = área transversal da interface adesiva (mm²).

4.3.6 Microscopia Ótica (MO)

A observação de materiais e estruturas biológicas através da Microscopia Ótica como uma extensão do olho nu, sempre foi relatada pelo estudo das ciências da natureza, tanto das ciências biológicas como das ciências dos materiais (Craig & Powers, 2004). Nesse estudo fez-se a análise por Microscopia Ótica num Microscópio Ótico Hirox, modelo KH-13000 (Figura 4.32). As amostras observadas nessa caracterização foram as obtidas para Microdureza Vickers, as quais possuíam as seguintes dimensões, 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro (Figura 4.33) . O objetivo dessa análise foi avaliar o aspecto morfológico e a distribuição e dispersão das cargas nas matrizes dos microhíbridos e nanohíbridos preparados neste estudo.

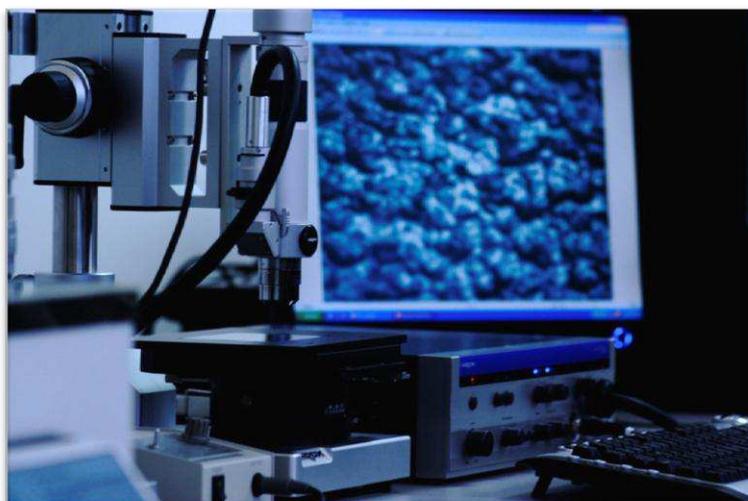


Figura 4.32 - Microscópio Ótico Hirox utilizado na caracterização das amostras.

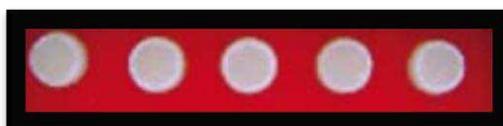


Figura 4.33 - Amostras empregadas na caracterização por microscopia ótica.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das resinas odontológicas comerciais e das amostras preparadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura em Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan (Figura

4.34). As superfícies de fratura dos corpos-de-prova resultantes do ensaio de resistência à flexão três pontos foram analisadas. As amostras foram recobertas por ouro e analisadas com aumentos de 300X, 500X, 1000X e 2000X (Figura 4.35).



Figura 4.34 - Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan utilizado na caracterização dos nanohíbridos.

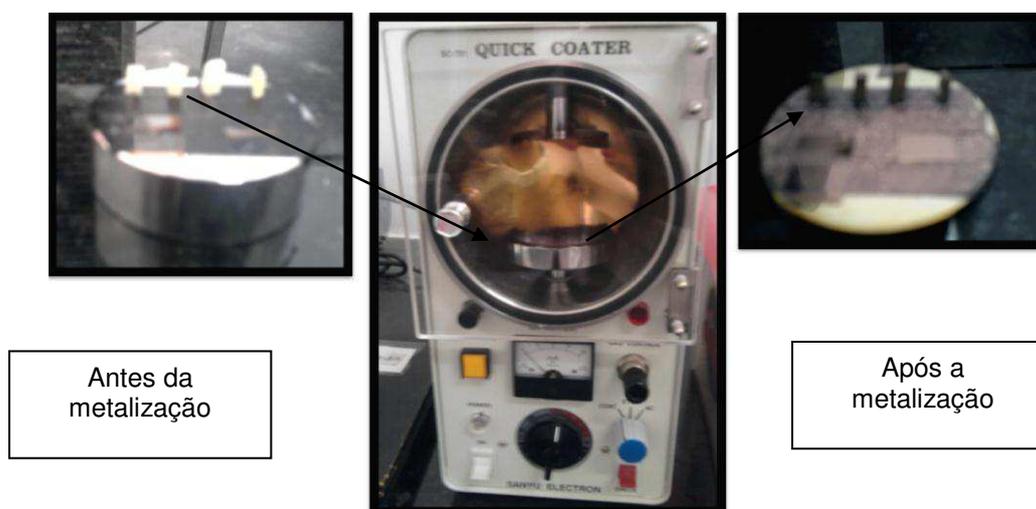


Figura 4.35 - Processo de metalização com ouro das amostras para serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho (IV)/ Grau de Conversão (GC%)

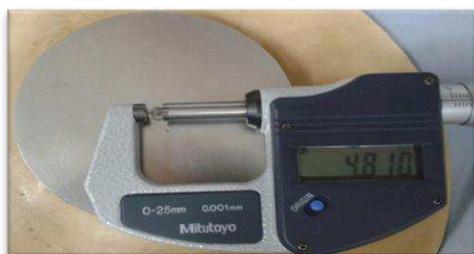
As mensurações do Grau de Conversão das resinas compostas comerciais, modificada e sintetizadas nesse estudo foram realizadas em tempo real no espectrofotômetro SPECTRUM 400 (FTIR/FT-NIR) SPECTROMETER da Perkin Elmer (Figura 4.36). Um incremento de resina não-polimerizado foi inserido no porta amostra do equipamento (4,8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura /altura) (Figura 4.37). Foi realizado o ensaio sem fotopolimerizar o incremento de resina e depois fotopolimerizando-o na superfície do porta amostra por 40 segundos com LED de potência 500 mW/cm² (Figura 4.38). Os espectros de IV foram registrados em tempo real. O intervalo de números de onda do espectro foi 4000-650 cm⁻¹ e os espectros de FTIR foram registrados com duas varreduras / s com uma resolução de 8 cm⁻¹ (Durner *et al*, 2012).

A técnica é baseada no cálculo das áreas dos picos dos compósitos curados e não-curados em aproximadamente 1637 cm⁻¹, correspondente à banda de estiramento do grupo C=C do monômero metacrilato alifático e da área do pico em aproximadamente 1608 cm⁻¹ correspondente à banda de estiramento do grupo C=C do monômero aromático, o qual faz parte da composição da matriz resinosa do compósito odontológico, segundo a Equação (4.8).

$$GC (\%) = 1 - \frac{(1634\text{cm}^{-1} / 1608\text{cm}^{-1}) \text{ área do pico depois da cura}}{(1634\text{cm}^{-1} / 1608 \text{cm}^{-1}) \text{ área do pico antes da cura}} \times 100 \quad (4.8)$$



Figura 4.36 - Equipamento de Infravermelho Shimadzu XDR-6000 a 40, usado na caracterização dos compósitos.



(a)

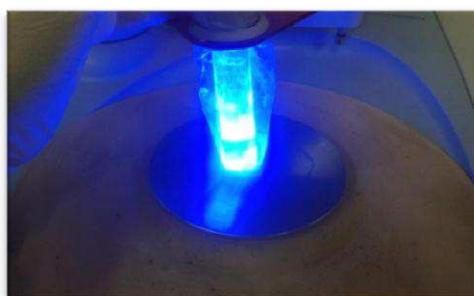


(b)

Figura 4.37 - (a) Diâmetro do porta amostra do equipamento infravermelho(IV) (b) Espessura da amostra obtida após ensaio do Infravermelho (IV).



(a)



(b)

Figura 4.38 - (a) Inserção do compósito sem polimerizar no porta amostra do equipamento infravermelho(IV) (b) Inserção do compósito polimerizado no porta amostra para fazer ensaio do Infravermelho (IV).

4.3.9 Espectrofotometria de Absorção no UV-Visível (UV-vis)

O ensaio de espectrofotometria UV-vis foi realizado com o objetivo de mensurar se houve alteração da cor dos compósitos comerciais utilizados como controle positivo em relação aos compósitos modificados e preparados em decorrência da presença da argila montmorilonita C20A e da sílica nanométrica. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro (UV-Vis) Shimadzu modelo 1240A (Figura 4.39). As amostras foram analisadas espectrofotometricamente, na faixa de 800 nm a 190 nm num porta amostra de quartzo transparente (Figura 4.40).

As amostras para esse ensaio possuíam dimensões de 5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (altura). As mesmas foram colocadas individualmente no porta amostra e posicionados ao centro. Foram analisadas amostras das resinas comerciais (Z100 e Supreme) e dos compósitos modificados (Z100C1,7) e sintetizados (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).



Figura 4.39 - Espectrofotômetro mini (UV-Vis) Shimadzu modelo 1240.



Figura 4.40 - Cubetas utilizadas em espectrofotometria.

Fonte: www.infoescola.com.br.

A translucidez é um dos vários fatores que determinam as características ópticas do material, e refere-se à passagem parcial da luz através de determinada estrutura. Esta é uma característica importante dos materiais restauradores, visto que o dente permite a passagem parcial de luz através de seus tecidos, assim como pode apresentar diferentes graus de translucidez, dependendo da região anatômica que estiver sendo observada. Portanto, a presença de diferentes graus de translucidez nas resinas compostas é um fator determinante na qualidade de mimetismo e reprodução estética das porções dentárias perdidas (Baratieri, 2004). Fica evidente então, a necessidade de se avaliar a propriedade estética dos materiais preparados e modificados comparando-os com os comerciais utilizados como parâmetros nesse estudo através da espectrofotometria.

4.3.10 Ensaio de Biocompatibilidade (Citotoxicidade)

O Ensaio de Citotoxicidade realizado nesse estudo foi o MTT(3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolium brometo). A técnica empregada no ensaio de citotoxicidade, desenvolvida por Mosmann (1983), utiliza o reagente MTT, que é clivado somente por células vivas e metabolicamente ativas, formando o precipitado azul denominado *formazan*, detectável espectrofotometricamente. para avaliar a viabilidade celular verificando a atividade de uma enzima mitocondrial, a succinato desidrogenase. Trata-se de um teste colorimétrico,

baseado no uso do sal brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5- difeniltetrazólio (MTT), em que este é reduzido apenas por mitocôndrias viáveis. A redução do MTT, de cor amarelada, a azul de formazana ocorre apenas em células viáveis, sendo sua densidade diretamente proporcional ao número de células presentes

As células utilizadas para os ensaios nesse trabalho foram fibroblastos murino L929, de linha celular adquiridos a partir do Banco celular da Universidade Federal do Rio de Janeiro(UFRJ), em conformidade com a norma ISO 10993-5. Os fibroblastos L929 foram cultivados em frascos esterilizados (Costar Corp, Cambridge, MA, EUA) em DMEM (Meio de Eagle Modificado por Dulbecco, Himedia, EUA) suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS), 100 ug/mL de estreptomicina, 100 UI/mL de penicilina, e 2 mM de glutamina e mantidas a 37 °C numa atmosfera de ar completamente humidificado contendo 5% de CO₂.

As células aderentes a uma fase de crescimento logarítmico foram controladas com um microscópio invertido de cultura de tecidos e separado com uma mistura de 0,25% de tripsina (Sigma-Aldrich, EUA) e 0,02% de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, Sigma-Aldrich, EUA) e incubados durante 5 min a 37° C e utilizada para a inoculação das células. Os números de células foram determinados pela técnica de azul de tripano antes das experiências. Os ensaios foram conduzidos quando as células atingiram a viabilidade superior ou igual a 90%.

Foram preparadas três amostras de cada resina (Supreme; Z100; Z1001,7C; R15C15Si) para esse ensaio. A quantidade de amostra foi de aproximadamente 384,50 mg, o que corresponde a um incremento de 2 mm. Cada amostra foi polimerizada por 40 segundos com o equipamento Ultraled Dabi Atlante com potência de 500 mW/cm², e imediatamente colocadas nos poços das placas (Figura 4.41). No grupo controle negativo estéril, discos de papel de filtro com 4 milímetros de diâmetro (Matheson Scientific Inc., MI, EUA) foram embebidos com 5 mL (DMEM). No grupo controle positivo, a mesma quantidade de amostras estéreis de resinas compostas Z100 e Supreme foram usadas com 5 mL de DMEM. As células L929 foram colocadas a 3 x 10⁵ células/mL em placas de 96 poços contendo meio DMEM com 10% de soro bovino fetal e penicilina-streptomcyn solução a 1% (Sigma-Aldrich, EUA). Em seguida, as amostras de cada grupo de resina foram colocadas individualmente no fundo dos poços

(Figura 4.45). As placas foram incubadas durante 24 hs numa incubadora humidificada a 37 °C com 5% de CO₂ e 95% de ar.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente através do teste de Análise de Variância (ANOVA) e do pós-teste de Newman-Keuls.

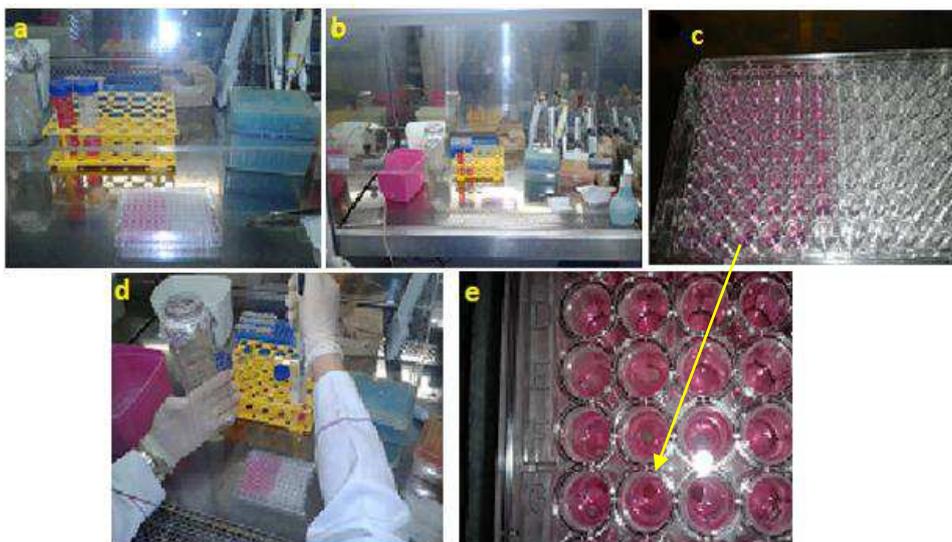


Figura 4.41 - (a) e (b) Capela com materiais e instrumentais utilizados no Ensaio de Citotoxicidade, (c) Placa com 96 poços (d) preenchimento dos poços com solução de DMEM (Meio de Eagle Modificado por Dulbecco, Himedia, EUA), (e) amostras em triplicata imersas para ensaio MTT(3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolium brometo).

A viabilidade celular foi determinada utilizando a redução enzimática original da 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio pelo ensaio (MTT) para produzir cristais de formazano. Após a incubação das culturas de células, os espécimes foram removidos dos poços. As células foram centrifugadas (5 min, 500 g), o sobrenadante foi removido. As cavidades foram lavadas com PBS e foram adicionados a cada poço uma solução de 0,05% de MTT (Amresco, EUA), a seguir à incubação durante 4 horas a 37 °C com 5% de CO₂ e 95% de ar, no escuro. O sobrenadante foi removido e uma solução de *solução* de duodecil sulfato de sódio (SDS) a 10% / de ácido clorídrico (HCl) a 0,01 N foi adicionado para dissolver os cristais de formazan. Após 15 horas, a absorvância foi medida a 570 nm em um espectrofotômetro de placas (Biotek, EUA). Em seguida, os resultados de absorvância foram calculados como uma percentagem dos controles.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Foram obtidos os difratogramas das nanopartículas puras e dos compósitos comerciais, modificados e sintetizados. Dessa maneira, foi possível comparar a distância interlamelar inicial (d_{001}) da nanopartícula pura, com a distância interlamelar “d” apresentada pelos compósitos experimentais. Por essa metodologia também foi possível avaliar o tipo de interação argila/polímero.

5.1.1 Argila Organofílica C20A

O difratograma da argila organofílica comercial (C20A) está apresentado na Figura 5.1. A distância interplanar basal (d_{001}) determinada experimentalmente está de acordo com o reportado na ficha técnica que foi de 2,42 nm (www.scprod.com). Os cátions amina do surfactante devem estar arranjados nas galerias da argila em uma estrutura do tipo parafínica, pois de acordo com a literatura (Marras *et al.*, ., 2007) este tipo de arranjo ocorre quando o espaçamento basal da argila organofílica é superior a 2,2 nm. Observa-se também a presença de um pico de baixa intensidade em 1,20 nm atribuído a reflexão d_{002} (Utracki, 2004).

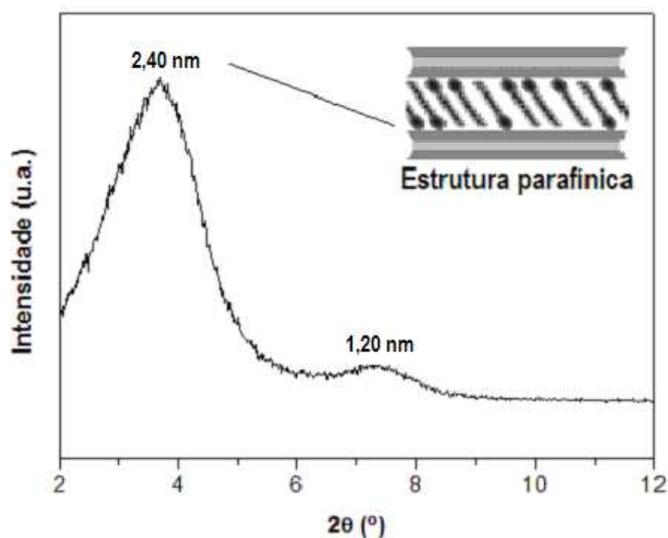


Figura 5.1 - Difratoograma da argila comercial Cloisite C20A (C20A).

5.1.2 Nanosílica

O difratograma da nanosílica comercial (Sigma Aldrich) está apresentado na Figura 5.2. Em torno de 20° , a nanosílica apresenta um valor de 20 de 21, o que está de acordo com o reportado na literatura por Barbosa *et al.*, (2012).

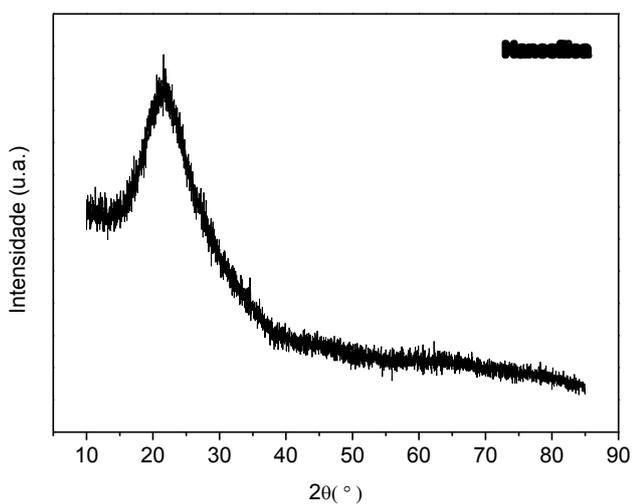


Figura 5.2 - Difratoograma da sílica comercial (Sigma Aldrich).

5.1.3 Compósitos Dentais Comerciais

Os dados de difração de raios X (DRX) dos compósitos dentais comerciais Z100 (compósito microhíbrido) e Supreme (compósito nanoparticulado) estão apresentados na Figura 5.3. Na resina Supreme foi registrado um pico, de baixa intensidade, em torno de 2,27 nm enquanto que na resina Z100 não foi registrado nenhum pico o que era esperado uma vez que na resina Z100 as cargas estão dispersas na matriz em escala micrométrica.

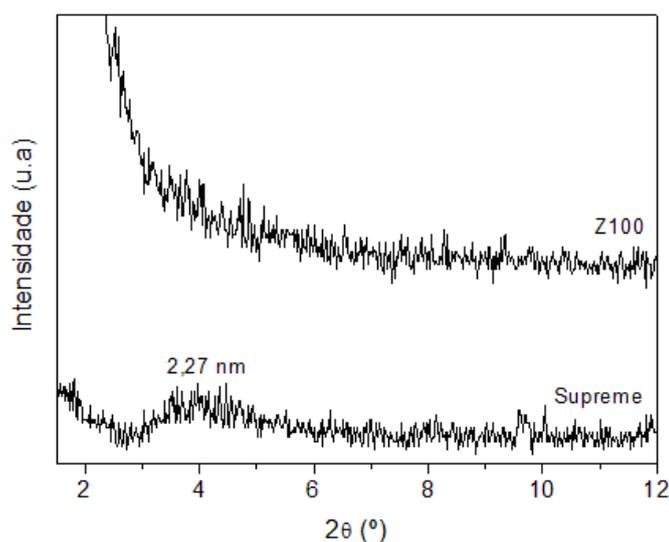


Figura 5.3 - Difratogramas dos compósitos dentais Z100 (compósito microhíbrido) e Supreme (compósito nanoparticulado).

5.1.4 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

A incorporação de 1,7 pcr em massa de C20A à resina Z100 utilizando um método manual (em gral e pistilo de ágata) para dispersar a carga, não resultou em nenhum pico no difratograma, como está ilustrado na Figura 5.4. Isto sugere que tal método não foi suficiente para dispersão adequada da carga nanoparticulada para formar um nanocompósito, pois não promoveu aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila C20A que é aproximadamente de 2,40 nm. Num segundo momento, foi feita a incorporação da carga C20A na mesma fração mássica de 1,7 pcr à resina Z100, só que dessa vez utilizando o diluente Single Bond (5 gotas) na tentativa de promover uma melhor dispersão da carga

quando incorporada à resina Z100 pelo método manual. Em seguida, foi realizada a análise de Difração de Raios X, e o difratograma apresentou um pico em torno de 5° com distância interplanar basal (d_{001}) de 1,92 nm. Esse resultado denota que a utilização de um diluente previamente à incorporação da carga organofílica pode ser um fator de otimização para dispersão da carga no compósito comercial.

Posteriormente, foi realizada a dispersão de 1,7 pcr de C20A em 5 gotas de diluente Single Bond, e utilizado o método de mistura manual seguido do mecânico (amalgamador digital) para obtenção do nanocompósito Z100C1,7. Porém, apesar da complementação do método pelo agitador mecânico, a análise por difração de raios X denotou um valor da distância interplanar basal (d_{001}) de 1,92 nm em 5° , resultado esse semelhante ao pico do compósito Z100 obtido pelo método manual (indefinição na formação de nanocompósito). Corroborando com esses resultados, as caracterizações em microscopia ótica e os ensaios de Microdureza Vickers (MV), apresentados abaixo, sugerem que, o uso do diluente melhorou a dispersão da carga na resina comercial Z100 e, conseqüentemente pode ter sido o fator que fez aumentar os valores de microdureza dos compósitos obtidos, fato esse evidenciado nas micrografias (Figuras 5.21 a 5.24 do subitem 5.7) que revelam a melhor dispersão da carga C20A na matriz na presença do diluente, obtendo-se uma melhor morfologia da resina Z100.

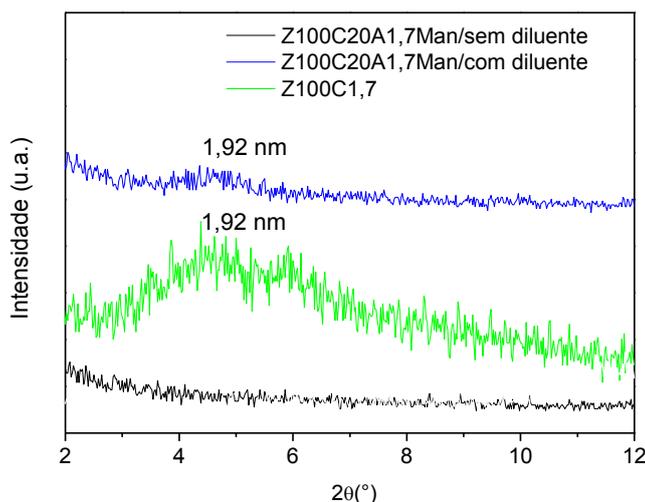


Figura 5.4 - Difratogramas do compósito Z100 contendo 1,7 pcr em fração mássica de argila organofílica C20A preparado por mistura manual sem diluente, preparado pelo método manual com diluente e preparado pelo método manual/mecânico com diluente.

5.1.5 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

Os dados de DRX dos nanohíbridos preparados a partir do monômero Bis-GMA contendo frações mássicas de 10pcr, 20pcr e 30pcr de argila organofílica C20A, codificados como R10C, R20C e R30C, respectivamente, estão apresentados na Figura 5.5. O nanohíbrido R30C apresentou dois picos, respectivamente, um em 1,67 nm (em torno de 5°), e o segundo em 3,44 nm (em torno de $2,5^\circ$) referente à distância interplanar basal (d_{001}), indicando a formação de um nanocompósito com estrutura intercalada, visto que a d_{001} da argila organofílica C20A passou de 2,40 nm (Figura 5.1) para 3,44 nm. Nos difratogramas dos nanohíbridos R10C e R20C, verifica-se apenas o pico referente à d_{002} , é possível que os valores de d_{001} dos mesmos sejam inferiores a 3,4 nm e que nanocompósitos também tenham sido formados. Para confirmar essa suposição seria necessário difratometria de raios x a baixos ângulos (SAXs).

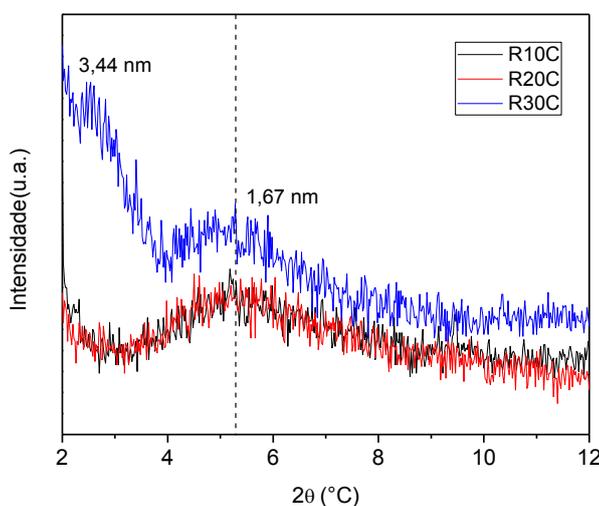


Figura 5.5 - Difratograma dos nanohíbridos R10C, R20C, R30C, contendo respectivamente, 10, 20 e 30 pcr de fração mássica de argila organofílica C20 incorporada à matriz polimérica de Bis-GMA.

A Figura 5.6 ilustra os dados de DRX dos nanohíbridos preparados com argila organofílica C20A e sílica nanoparticulada com quantidades equivalentes de argila C20A a 5 pcr, 10 pcr, 15 pcr de 1:1 das nanocargas (R5C5Si; R10C10Si, R15C15Si). No difratograma do nanohíbrido R10C10Si observa-se

que houve a presença de um pico em torno de 3° com valor de distância interplanar basal (d_{001}) de 3,24 nm, valor este que evidencia a formação de nanocompósito intercalado, pois o valor da d_{001} da argila organofílica C20A passou de 2,40 nm para 3,24 nm. Comportamento semelhante foi verificado no difratograma do nanohíbrido R15C15Si. Por outro lado, não se observa o pico d_{001} no difratograma do nanohíbrido R5C5Si; acredita-se que este possa estar presente em valores inferiores a 4,4 nm (inferior a 2°). Com relação à distância interplanar basal d_{002} a mesma esta presente nos difratogramas de todas as amostras, sendo seu valor de 1,71 nm.

Comportamento semelhante foi observado por Discacciati e Oréfica (2009) que também incorporaram montmorilonita em monômeros resinosos, objetivando a síntese de nanocompósitos odontológicos. Os mesmos foram preparados com 75% em massa de Bis-GMA e 25 % em massa de TEGDMA contendo 0,5%; 9,0% e 16,0 % em massa de Cloisite C20A. Os difratogramas correspondentes aos nanocompósitos obtidos estão apresentados na Figura 2 (Anexo 2).

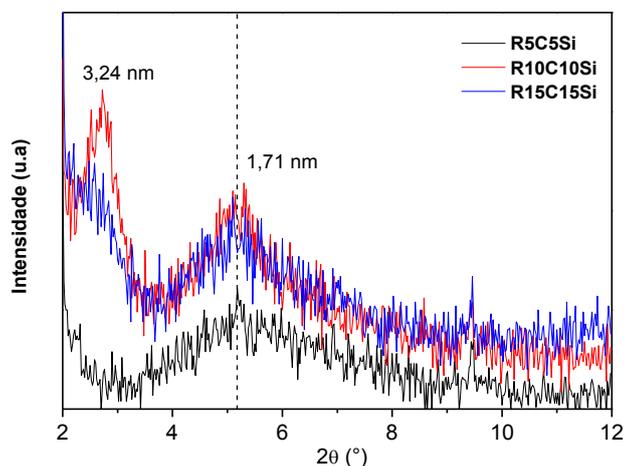


Figura 5.6 - Difratograma dos nanohíbridos contendo 5 pcr, 10 pcr, 15 pcr de 1:1 das nanocargas C20A e sílica (R5C5Si; R10C10Si, R15C15Si).

5.2 Microdureza Vickers (MV)

5.2.1 Compósitos Dentais Comerciais

Os dados obtidos para microdureza Vickers para os compósitos comerciais Z100 e Supreme estão reportados na Tabela 5.1 e na Figura 5.7. Para a resina microhíbrida Z100, a microdureza Vickers obtida foi de aproximadamente 111 HV com desvio padrão em torno de 11 HV, valor este semelhante ao reportado por Silveira *et al.*, (2012) que foi de aproximadamente 95 HV com desvio padrão em torno de 20 HV quando realizou ensaio de microdureza Vickers em resina Z100. Franco (2007) ao avaliar a eficiência de polimerização por diferentes fontes polimerizadoras obteve resultado da microdureza Vickers em torno de 94 HV com desvio padrão de 10 HV para a resina Z100, quando a mesma foi polimerizada pela luz de LED. Por outro lado, os valores de microdureza Vickers da resina Z100 determinados por Franco (2007) foram de aproximadamente 76 HV, ou seja, inferiores aos encontrados no nosso estudo e nos estudos dos autores reportados acima. A razão para tal resultado pode ser a técnica de incremento único para obtenção das amostras preparadas conforme discutido por Bianchi *et al.*, (2009).

Para o nanocompósito comercial Supreme a microdureza Vickers obtida foi de aproximadamente 121 HV com desvio padrão em torno de 14 HV, resultado este superior ao reportado por Dantas *et al.*, (2010) que obteve resultado em torno de 65 HV para o mesmo nanocompósito e ao de Sano *et al.*, (2009) que fora de aproximadamente 74 HV.

5.2.2 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

A incorporação de 1,7 % (em fração mássica de argila organofílica C20A diluída em 5 gotas de diluente (Single Bond) à resina odontológica Z100 (Z100C1,7), resultou no aumento da dureza dessa resina comercial (Tabela 5.1 e na Figura 5.7). Resultado este que sugere um melhor preenchimento da matriz polimérica pela argila organofílica (C20A) ocupando em escala nanométrica não preenchidos pela carga em tamanho micrométrico da resina comercial Z100,

evidenciado na caracterização de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 5.25 a 5.28 do subitem 5.8). Um outro fator que pode também ter contribuído com o aumento da dureza está associado ao caráter organofílico da argila, que pode ter resultado em uma melhor compatibilização entre a matriz polimérica orgânica e a carga de reforço de natureza inorgânica, já existente na resina comercial (i.e. Zircônia e Sílica) e, conseqüentemente, uma maior interação matriz-carga, aumentando a dureza do material restaurador.

De acordo com a Tabela 5.1 e a Figura 5.7, os valores de dureza do nanohíbrido Z100C1,7 são semelhantes aos da resina nanoparticulada comercial Supreme (3M/ESPE), fato este que demonstra a capacidade da argila organofílica, em pequena concentração em massa, incorporada por um método simples manual e mecânico, apenas com um diluente, fazer com que uma resina microhíbrida apresente dureza semelhante a de uma resina nanoparticulada, com um custo bem inferior.

5.2.3 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

Os valores de Microdureza Vickers dos nanohíbridos RC10, RC20 e RC30, obtidos a partir da incorporação de argila C20A ao monômero resinoso Bis-GMA, em frações mássicas de 10 pcr, 20 pcr e 30 pcr, respectivamente, apresentados na Tabela 5.1 e na Figura 5.7, foram consideravelmente inferiores aos da resina Z100 não modificada e modificada com C20A (Z100C1,7). A explicação para tal observação pode ser a presença de vazios e a pequena quantidade de carga presente na amostra em pontos concentrados (não favorecendo sua distribuição e dispersão na matriz polimérica), conforme mostrado na imagem de microscopia ótica (Figuras 5.20 a 5.22) (Gattai, 2008).

Por outro lado, a dureza foi significativamente melhorada quando se incorporou a sílica coloidal como uma segunda nanocarga nas composições dos nanohíbridos numa proporção de 1:1 em porcentagem de massa (R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) (Tabela 5.1 e na Figura 5.7). Estes resultados corroboram para a hipótese de que a argila organofílica C20A tenha tido um papel de agente compatibilizante entre a matriz polimérica (Bis-GMA/diluente) e partícula de reforço quando associada a nanosílica. Foi realizada a microdureza da matriz

polimérica Bis-GMA, diluente, silano e canforoquinona, sem incorporação de carga e essa composição apresentou resultado de microdureza em torno de 9 HV com desvio padrão de aproximadamente 5. Por outro lado, quando se incorporou 30 pcr de carga nanoparticulada sílica a essa matriz (R30Si) o valor médio obtido foi de 53,40 com desvio padrão de aproximadamente 5 (Tabela 1 do Anexo 2).

Também se pode ressaltar que houve um aumento na ocupação da matriz polimérica quando da incorporação da segunda carga, promovendo assim uma melhor dispersão e distribuição das cargas e, conseqüentemente um aumento da dureza dos nanohíbridos R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si. Portanto, incorporar sílica coloidal e argila organofílica à matriz polimérica dos nanohíbridos promoveu aumento da dureza a patamares semelhantes a do grupo controle positivo, que foi a resina comercial nanohíbrida Supreme.

A partir daqui nosso trabalho se limitará ao estudo e caracterizações dos nanohíbridos preparados com frações mássicas de 1:1 de C20A e nanosílica (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si), pois devido aos baixos valores de Microdureza Vickers do nanohíbridos preparados apenas com C20A, decidimos que a combinação de cargas (C20A /sílica) seria o método mais adequado para obtenção de nanocompósitos.

Tabela 5.1 - Valores de microdureza Vickers das resinas comerciais (Z100 e Supreme) e dos nanocompósitos R10C, R20C e R30C preparados nesse estudo.

Amostra	Dureza Vickers (HV)
Z100	111,28 ± 11,3 HV
Supreme	121,00 ± 14,0 HV
Z100C1,7	118,00 ± 11,0 HV
R10C	12,45 ± 12,0 HV
R20C	12,60 ± 10,1 HV
R30C	10,42 ± 11,2 HV
R30Si	53,40 ± 5,17 HV
R5C5Si	80,00 ± 12,0 HV
R10C10Si	97,60 ± 10,1 HV
R15C15Si	108,32 ± 11,2 HV

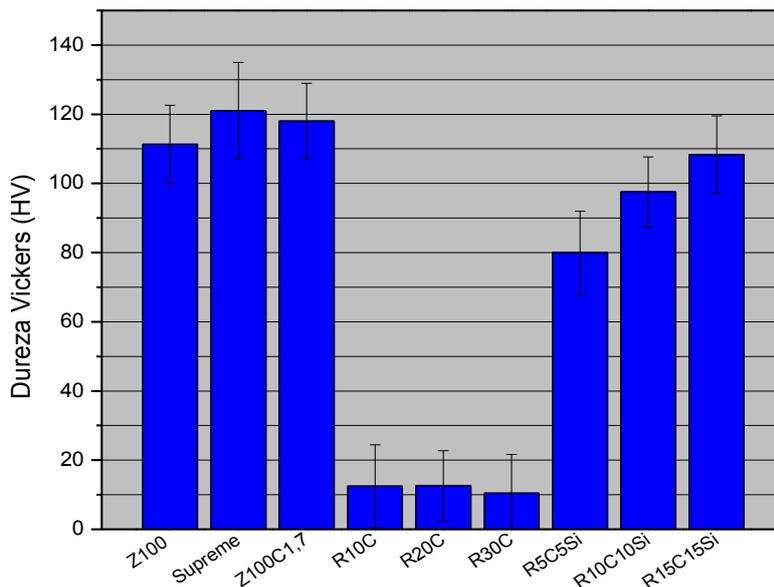


Figura 5.7 - Gráfico dos valores de dureza Vickers do compósito comercial Z100, do compósito comercial Z100 modificado pela argila C20A (Z100C1,7), da resina comercial nanoparticulada Supreme, dos nanohíbridos preparados com incorporação apenas da nanocarga C20A (RC10,RC20,RC30), do nanohíbrido preparado com nanosílica (R30Si) e dos nanohíbridos preparados pela incorporação de sílica e C20A na proporção mássica de 1:1 (R5C5Si, R10C10Si R15C15Si).

5.3 Resistência à Flexão Três Pontos e Módulo de Elasticidade em Flexão

A fim de facilitar a interpretação dos resultados dos ensaios, os valores de resistência à flexão (MPa) e do módulo de elasticidade em flexão (GPa) com os respectivos desvios-padrão, estão compilados na Tabela 5.2 e na Figura 5.8 e na Tabela 5.3 e na Figura 5.9, respectivamente.

5.3.1 Compósitos Dentais Comerciais

Para a resina microhíbrida Z100, a resistência à flexão obtida foi de aproximadamente 82 MPa com desvio padrão em torno de 12 (Tabela 5.2 e Figura 5.8). Santos *et al.*, (2005), também avaliaram a resistência à flexão da resina Z100 e obtiveram resultados de 12 MPa com desvio padrão de aproximadamente 3. Em outro estudo, Almeida (2005) avaliou a resistência à

flexão da resina Z100 e obteve resultado em torno de 16 MPa com desvio padrão de 3. Recentemente Amade *et al.*, (2010) avaliaram a resistência à flexão da resina Z100 e obtiveram resultado de 44 MPa e desvio padrão de 7. Por outro lado, resultados superiores aos obtidos nesse trabalho e aos reportados anteriormente, também foram citados na literatura como os estudos de Sinhoreti *et al.*, (2000) que avaliaram a resistência à flexão de materiais restauradores resinosos, dentre eles, a resina microhíbrida Z100, e obtiveram um resultado médio de 137 MPa para a mesma, assim como Cesar *et al.*, (2001) que obtiveram resultado médio para a resina Z100 em torno de 149 MPa.

Diversos autores como Ferracane & Mitchem (1994); Reinhardt *et al.*, (1994); Castro Filho *et al.*, (2000); César *et al.*, (2001); Bottino *et al.*, (2001); Walker *et al.*, (2006) sugerem que a diferença de resultados encontrados na literatura pode está relacionada à dificuldade em confeccionar os corpos de prova de 25 mm de comprimento, seguindo a norma ASTM 790/ ISO 4049, pois amostras extensas dificultam a polimerização da resina composta, devido ao diâmetro reduzido da ponteira da fonte de luz (± 11 mm), o ideal seria que a ponteira da fonte de luz cobrisse toda a extensão do corpo de prova, proporcionando um padrão único de polimerização.

O nanocompósito Supreme apresentou resistência à flexão em torno de 99 MPa e desvio padrão aproximadamente de 23 (Tabela 5.2 e na Figura 5.8). Resultados semelhantes foram verificados no estudo de Rodrigues Junior *et al.*, (2007), que obtiveram resistência à flexão de 119 MPa e desvio de 18 MPa. Atai *et al.*, (2012) em seu trabalho sobre nanosílica sinterizada termicamente como partícula de reforço para compósitos tendo como controle positivo a resina Supreme, reportaram a resistência à flexão dessa resina como sendo 120 MPa e desvio padrão de 20. Assim como Zakir *et al.*, (2013) em seu estudo comparativo das propriedades mecânicas de um composto dental modificado por silorano com resinas comerciais odontológicas, dentre elas a Supreme, obtiveram resultados para resistência à flexão de cerca de 125 MPa e desvio padrão em torno de 2. Todavia, resultados de resistência à flexão reportados na ficha técnica da resina Supreme são superiores aos obtidos no presente trabalho (valor médio de 160 MPa e desvio padrão de 15) (Figura 4 Anexo 3). A explicação para essa

divergência de resultados pode ser a mesma referida para os valores obtidos para a resistência à flexão da resina comercial Z100.

5.3.2 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

Para a resina microhíbrida modificada com argila organofílica C20A (Z100C1,7), a resistência à flexão foi de aproximadamente 61 MPa (Tabela 5.2 e Figura 5.8). Esse resultado apresenta-se inferior ao da resistência à flexão da resina Z100 pura (82 MPa). A maior quantidade de matriz polimérica sem a presença de nanocargas na amostra Z100C1,7, devido ao método de preparação não ter sido eficiente no preenchimento das mesmas, pode ter contribuído para este resultado, suposição esta suportada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura do Item 5.8). É bom salientar que embora a resistência à flexão da resina modificada (Z100C1,7) tenha sido inferior ao da resina Z100, dentro do erro experimental a diferença é pequena.

Com relação a estudos comparativos na literatura, não foi detectado nenhum estudo que tivesse buscado realizar modificação de uma resina microhíbrida por incorporação de uma argila organofílica, portanto, a comparação para esse grupo de resina com dados reportados na literatura não pode ser efetuada.

5.3.3 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

Os valores de resistência à flexão dos nanohíbridos preparados com frações mássicas equivalentes de argila organofílica e nanosílica (R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foram semelhantes aos das resinas compostas odontológicas comerciais (Tabela 5.2 e Figura 5.8). O nanohíbrido R5C5Si apresentou valor de resistência à flexão (81 MPa) semelhante ao da resina comercial microhíbrida Z100 (82 MPa). Enquanto, os nanohíbridos com maiores teores de C20A e sílica (R10C10Si e R15C15Si) alcançaram valores de resistência à flexão, de (91 MPa e 98 MPa) respectivamente, semelhantes ao da resina comercial nanoparticulada Supreme (99 MPa), mostrando assim, que as cargas usadas proporcionaram um efeito de reforço na matriz polimérica.

Comparado com os resultados de Ramos (2006), que preparou nanocompósitos para aplicação odontológica (resinas restauradoras) a base de Bis-GMA e montmorilonita organofílica Viscogel e sílica, em frações mássicas de 10%, 20%, 30% e 40%, os valores de resistência à flexão obtidos neste estudo foram consideravelmente superiores.

Tabela 5.2 - Resistência à flexão (σ) das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos preparados neste estudo com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

Amostra	σ (MPa)	Classificação (ISO 4049)
Z100	82,61 \pm 12,64	TIPO 1
Supreme	99,13 \pm 23,97	TIPO 1
Z100C1,7	61,10 \pm 4,51	TIPO 2
R5C5Si	81,52 \pm 5,23	TIPO 1
R10C10Si	91,42 \pm 5,17	TIPO 1
R15C15Si	98,67 \pm 4,42	TIPO 1

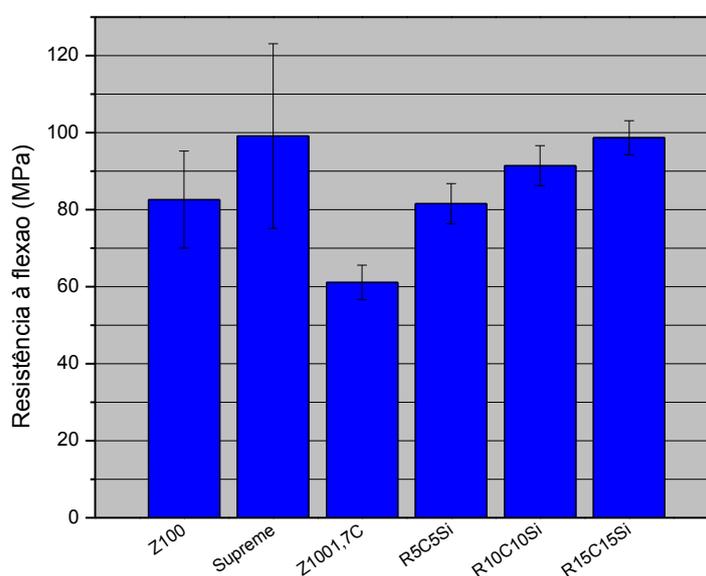


Figura 5.8 - Resistência à flexão (MPa) dos compósitos comerciais Z100 e Supreme (3M/ESPE), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

A norma ISO 4049 classifica dois tipos de compósitos restauradores de uso direto, segundo os valores de resistência à flexão: Tipo 1, materiais para uso em área de contato oclusal (face de contato dente posterior-dente posterior) com resistência à flexão maior ou igual a 80 MPa, e Tipo 2, materiais para outras aplicações que possuam valores de resistência flexural maior ou igual a 50 MPa (Gatti, 2008).

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os nanohíbridos preparados (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si) atendem a classificação da norma ISO 4049 para materiais do Tipo 1 e, portanto, da mesma forma que os compósitos comerciais (Z100 e Supreme), esses nanohíbridos podem ser indicados como restauradores de superfícies oclusais sujeitas à grande carga mastigatória (Tabela 5.2). Por outro lado, o compósito obtido pela modificação da resina comercial Z100 pela argila organofílica C20A (Z100C1,7) apresentou resultado inferior a 80MPa (em torno de 64MPa), sendo assim, classificado como do Tipo 2 (i.e. não indicado para restaurações de superfícies oclusais sujeitas à grande carga mastigatória).

Para a resina microhíbrida Z100, o valor médio obtido de módulo em flexão foi cerca de 5 GPa com desvio padrão de aproximadamente 1 (Tabela 5.3 e Figura 5.9). Cesar *et al.*, (2001) obtiveram resultados superiores para o módulo de elasticidade em flexão desta resina (valores de aproximadamente 12 GPa).

Tabela 5.3 - Módulo de elasticidade (E) das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos preparados neste estudo com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

Amostra	E (GPa)	Classificação (ISO 4049)
Z100	5,16 ± 1,17	TIPO 2
Supreme	5,66 ± 1,36	TIPO 2
Z100C1,7	7,37 ± 0,54	TIPO 2
R5C5Si	4,88 ± 0,83	TIPO 2
R10C10Si	5,77 ± 1,22	TIPO 2
R15C15Si	5,01 ± 1,68	TIPO 2

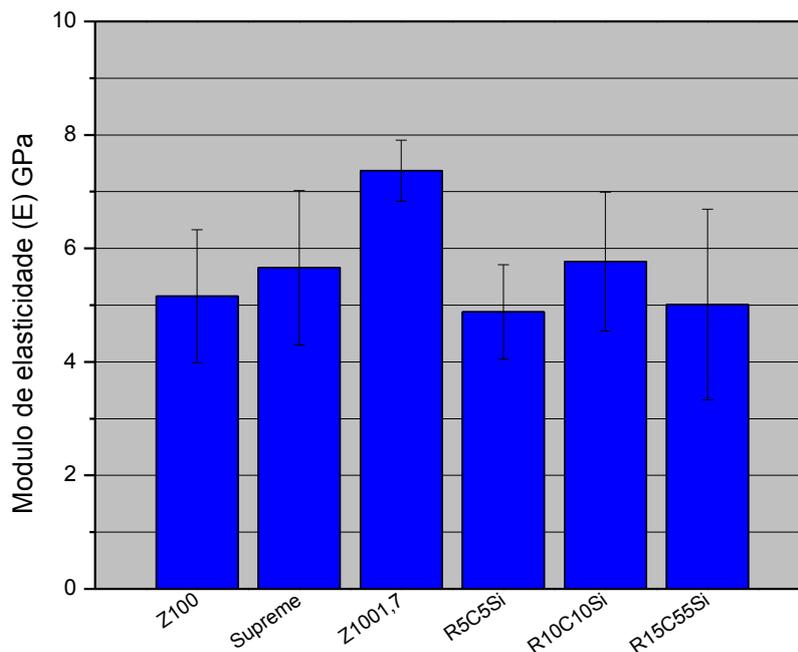


Figura 5.9 - Módulo de Elasticidade (GPa) dos compósitos comerciais Z100 e Supreme, da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si R15C15Si).

Para a resina nanoparticulada Supreme o módulo de elasticidade em flexão foi de cerca de 5,5 GPa com desvio padrão em torno de 1 (Tabela 5.3 e Figura 5.9). Resultado semelhante foi reportado por Rodrigues Junior *et al.*,(2007), que mostram valor de módulo de elasticidade em flexão em torno de 5 GPa com desvio padrão de 1 para esta mesma resina.

Os valores de módulo de elasticidade em flexão dos nanohíbridos Z100C1,7; R5C5Si, R10C10Si; R15C15Si foram de aproximadamente 5 GPa com desvio padrão em torno de 1 (Tabela 5.3 e Figura 5.9), ou seja, semelhantes aos apresentados pelas resinas comerciais. Estes resultados estão de acordo com os de microdureza Vickers.

Com relação ao módulo de elasticidade em flexão (E), uma contextualização interessante a ser feita, é que esta propriedade é usada para provar os efeitos benéficos dos silicatos em camadas nas propriedades dos nanocompósitos polímero-argila (Ramos, 2006). Este efeito foi verificado nesse

estudo onde se observou um aumento do módulo da resina comercial Z100 quando foi incorporada a mesma, uma quantidade de apenas 1,7 pcr de argila organofílica C20A.

5.3.4 Compósitos Dentais Comerciais

Para a resina microhíbrida comercial Z100, o resultado médio obtido de microtração foi de 47 MPa com desvio padrão em torno de 3 (Tabela 5.4 e Figura 5.10). Valores inferiores foram verificados por outros autores. Paul *et al.*, (1999) ao avaliar a influência do tempo de condicionamento ácido na resistência à união de sistemas adesivos e resina Z100 encontraram valores de 38 MPa. Já Franco *et al.*, (2000) em seu estudo obtiveram resultado de microtração para essa mesma resina de aproximadamente 22 MPa com desvio padrão de 3. Sá *et al.*, (2000) avaliaram a resistência à união de sistemas adesivos e resina composta Z100, e obtiveram resultado de microtração para resina Z100 de aproximadamente 27 MPa com desvio padrão em torno de 8. Em outro estudo sobre resistência à união de sistemas adesivos e resinas compostas, Franco *et al.*, (2007), verificaram resultado de microtração para resina Z100 de 11 MPa.

Para o nanocompósito comercial Filtek Supreme o resultado médio obtido na nossa pesquisa foi de 49 MPa com desvio padrão de 3. Comparando com a literatura, resultado semelhante foi verificado por Barbosa (2007) quando avaliou a resistência à união de reparos de resinas compostas nanoparticuladas e nanohíbridas, dentre essas resinas, a Supreme, e obteve resistência à microtração de 45 MPa com desvio padrão de 12. Spazzin *et al.*, (2008), em seu estudo, obtiveram resultado de microtração de 17 MPa com desvio padrão em torno de 11 para esse mesma resina nanoparticulada.

5.3.5 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

Para a resina microhíbrida modificada com argila organofílica C20A (Z100C1,7), a resistência à microtração foi de aproximadamente 45 MPa com desvio padrão em torno de 4 (Tabela 5.4 e Figura 5.10), valor este muito

semelhante ao da resina comercial microhíbrida Z100 e ao da nanocompósito comercial Supreme.

Com relação a estudos comparativos apresentados na literatura, não foi detectado nenhum estudo que tivesse buscado realizar modificação de uma resina microhíbrida por incorporação de uma argila organofílica, portanto, esta é a justificativa para não termos como comparar os resultados obtidos para esse grupo de resina com dados reportados na literatura.

5.3.6 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

Os valores de resistência à microtração dos nanohíbridos preparados com frações mássicas iguais de argila organofílica e nanosílica (R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foram próximos aos das resinas compostas odontológicas comerciais (Tabela 5.4 e Figura 5.10), quando comparamos o erro experimental com base nos desvios - padrões desses híbridos.

Na literatura, os estudos que realizaram síntese e desenvolvimento de nanocompósitos a base de Bis-GMA com argila organofílica e/ou nanosílica na obtenção de resinas odontológicas (Ramos, 2006; Oréfice & Discacciati, 2007; Mucci, 2010; Campos, 2012) avaliaram propriedades mecânicas como resistência à flexão, módulo de elasticidade em flexão e Microdureza Vickers, contudo não avaliaram a resistência à união desses nanohíbridos (resistência à microtração), razão pela qual não reportamos dados comparativos com a literatura nesse subitem. No entanto, estudos que tratam de compósitos odontológicos com cargas manométricas mostram valores de resistência à união próximos aos obtidos nesse estudo (Tian *et al.*, 2007 ;Tian *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2012; Zachir *et al.*, 2013).

Tabela 5.4 - Resistência à união pelo ensaio de Microtração das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos preparados neste estudo com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

Amostra	Resistência à Microtração (MPa)
Z100	47,20 ± 3,64
Supreme	49,17 ± 2,97
Z100C1,7	45,10 ± 4,51
R5C5Si	43,52 ± 5,23
R10C10Si	42,42 ± 5,17
R15C15Si	41,67 ± 4,42

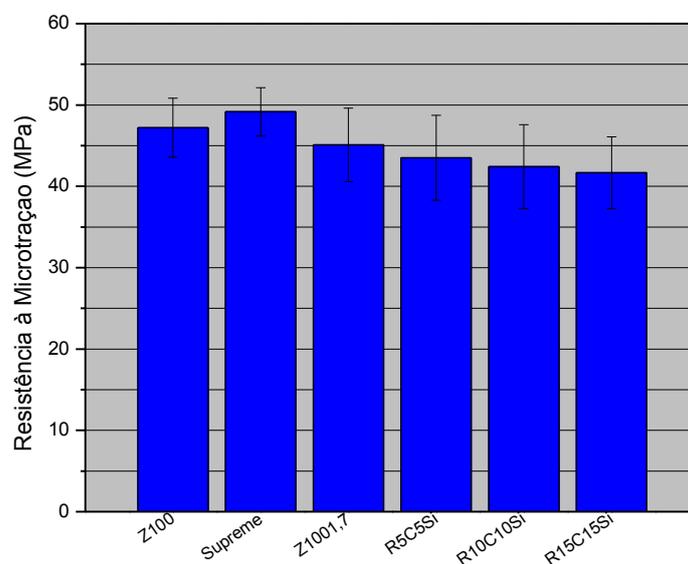


Figura 5.10 - Resistência à microtração (MPa) dos compósitos comerciais Z100 e Supreme (3M/ESPE), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

5.4 Microcislamento

Os valores de microcislamento (Tabela 5.5 e Figura 5.11) apresentados pelos compósitos comerciais Z100 e Supreme e pelos nanohíbridos preparados nesse estudo (Z100C1,7; R5C5Si; R10C10Si; R15C15Si) foram os mesmos, visto

que a metodologia de preparação das amostras e as condições de realização do ensaio foram as mesmas, diferenciando apenas no número de amostras obtidas por elemento dentário para cada ensaio, fato este reportado na metodologia desse trabalho.

5.4.1 Compósitos Dentais Comerciais

Para a resina microhíbrida comercial Z100, o resultado médio obtido de microcisalhamento foi de 20 MPa e desvios padrões em torno de 3 (Tabelas 5.5 e Figura 5.11). Valores próximos foram obtidos por Carrara *et al.*, (2001) em seu estudo sobre resistência ao cisalhamento para a mesma resina, ou seja, 13 MPa com desvio padrão em torno de 6. Por outro lado, Correr Sobrinho *et al.*, (2001) estudaram a resistência ao cisalhamento da colagem de bráquetes ortodônticos, utilizando cinco materiais dentre eles a resina Z100, obtendo resultado inferior ao do nosso estudo para essa propriedade (i.e. aproximadamente 6 MPa). O mesmo autor em 2002 avaliou a resistência de cisalhamento da mesma resina e obteve resultado em torno de 4 MPa. Romano *et al.*, (2005) em seu estudo determinou a resistência à união por ensaio de cisalhamento para resina Z100 e obteve resultado de aproximadamente 4 MPa. Isber (2009) em seu estudo comparativo *in vitro* da resistência ao cisalhamento de bráquetes colados com resinas restauradoras dentre elas a resina microhíbrida Z100, obteve resultado de resistência à união de 13 MPa com desvio padrão de cerca de 3.

Para o nanocompósito comercial Supreme o resultado médio obtido na nossa pesquisa foi de 21 MPa com desvio padrão de 3. Resultado semelhante foi verificado por Oliveira (2005) em seu trabalho sobre avaliação da resistência adesiva de associações de diferentes resinas compostas, submetidas a envelhecimento artificial acelerado, dentre elas a resina nanoparticulada Supreme, quando obteve resistência ao cisalhamento de aproximadamente 24 MPa.

5.4.2 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

Para a resina microhíbrida modificada com argila organofílica C20A (Z100C1,7), a resistência ao cisalhamento e ao microcisalhamento foi de aproximadamente 22 MPa com desvio padrão em torno de 4 (Tabela 5.5 e Figura 5.11), valor este pouco superior ao da resina comercial microhíbrida Z100 e semelhante ao da nanocompósito comercial Supreme.

Da mesma maneira que justificamos a não abordagem comparativa com a literatura no subitem de resistência a microtração, aqui também nos limitamos a expor nossos resultados, por falta de estudos que tenham avaliado cisalhamento e microcisalhamento na modificação de resinas microhíbridas comerciais.

5.4.3 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

Os valores de resistência ao microcisalhamento dos nanohíbridos preparados com frações mássicas iguais de argila organofílica e nanosílica (R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si) foram próximos aos das resinas compostas odontológicas comerciais (Tabela 5.5 e Figura 5.11), quando comparamos o erro experimental com base nos desvios - padrões desses híbridos.

Tabela 5.5 - Resistência à união pelo ensaio de Microcisalhamento das resinas comerciais (Z100 e Filtek Supreme), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos preparados neste estudo com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

Amostra	Resistência ao Microcisalhamento (MPa)
Z100	20,20 ± 3,64
Supreme	21,17, ± 2,97
Z100C1,7	22,10 ± 4,51
R5C5Si	21,52 ± 5,23
R10C10Si	19,42 ± 5,17
R15C15Si	19,67 ± 4,42

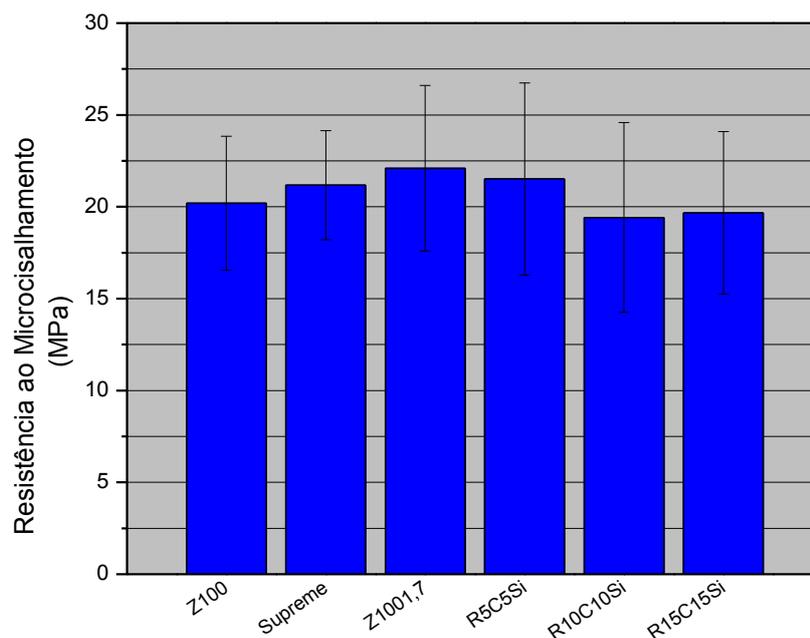


Figura 5.11 - Resistência à força de microcisalhamento (MPa) dos compósitos comerciais Z100 e Supreme (3M/ESPE), da resina Z100 modificada por argila C20A (Z100C1,7) e dos nanohíbridos com incorporação de C20A e nanosílica na proporção de (1:1) em massa (R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si).

5.5 Espectroscopia no Infravermelho (IV)/Grau de Conversão (GC)

Os resultados do grau de conversão (GC) das resinas odontológicas comerciais (Z100 e Supreme), bem como dos nanohíbridos obtidos nesse estudo (Z100C1,7; R5C5Si; R10C10Si; R15C15Si), determinados por espectroscopia no infravermelho estão reportados na Tabela 5.6 e Figura 5.12. O grau de conversão foi mensurado em tempo real, com obtenção das bandas de absorvâncias antes e depois da cura de cada compósito no porta-amostra do equipamento (2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro) com fotopolimerização de LED (com potência de 500 mW/cm²) por 40 segundos e calculados através das Equações 4.8, conforme item 4.3.6 da metodologia desse trabalho.

Tabela 5.6 - Áreas dos picos correspondentes às duplas ligações de carbono (C=C alifática) e (C=C aromática) das amostras não fotopolimerizadas e fotopolimerizadas.

Amostra	Área do pico 1634cm ⁻¹		Área do pico 1608cm ⁻¹		GC (%)
	(C=C Alifática)		(C=C Aromática)		
	Npol*	Pol*	Npol *	Pol*	
Z100	1,3460	1,0600	0,7464	0,9072	35%
Supreme	6,6233	1,7755	2,8385	1,2834	40%
Z100C1,7	1,5996	1,8641	1,0002	1,3501	13%
R5C5Si	4,0226	3,9565	3,3586	3,9778	16%
R10C10Si	4,1971	3,2785	3,4274	3,7791	27%
R15C15Si	4,5529	3,1834	3,3443	3,2156	29%

*Npol- não polimerizada

*Pol- polimerizada

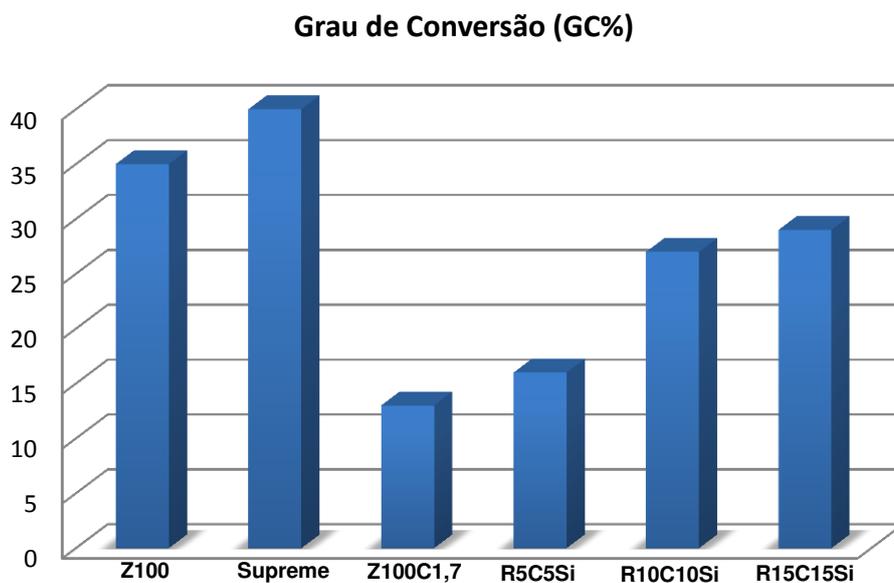


Figura 5.12 - Grau de conversão das resinas comerciais Z100, Supreme e dos nanohíbridos preparados Z100C1,7; R5C5Si; ; R10C10Si; ; R15C15Si.

De acordo com o espectro de infravermelho da resina comercial Z100, o grau de conversão obtido foi de 35% (Anexo 4). Resultado superior foi reportado por Emami e Soderholm (2003), onde os mesmos testaram o grau de conversão por infravermelho e obtiveram resultado de GC em torno de 60%. Essa diferença

pode ser justificada na potência da luz que esses autores usaram que fora de 800 mW/cm², superior a potência do LED utilizada no nosso estudo.

O grau de conversão obtido pelo espectro de infravermelho da resina comercial Supreme foi de 40% (Anexo 4). Esse resultado é congruente com o reportado por Durner *et al.*, (2012) que avaliaram o grau de conversão da mesma resina por infravermelho e obtiveram resultado de 45% com o mesmo tempo de 40 segundos de polimerização utilizado neste estudo para cura da resina, porém com um LED de potência de 1241 mW/cm² ao passo que neste estudo a potência do LED foi de 500 mW/cm². Albino (2009) em seu trabalho encontrou grau de conversão para a resina Supreme de aproximadamente 55% utilizando fonte polimerizadora de LED com potência de 1200 mW/cm². Corroborando com nosso estudo, vários pesquisadores encontraram valores de grau de conversão para resinas odontológicas à base de Bis-GMA entre 30 a 70% (Shin *et al.*, 1993 Stansbury & Dickens, 2001; Lovell *et al.*, 2003; Dennis, 2007). Para Calheiros (2007) valores muito altos de grau de conversão (70% e 80%) podem levar a tensão de contração de polimerização e a um aumento do risco de falhas adesivas devido à contração da resina durante a polimerização.

De acordo com o espectro de infravermelho da resina comercial Z100 modificada pela argila organofílica C20A (Z100C1,7), o grau de conversão obtido foi de 13% (Anexo 4). Este resultado de GC inferior ao da resina Z100 pura pode ser atribuído ao armazenamento das amostras não-fotopolimerizadas, as quais foram avaliadas após 30 dias e podem ter sofrido uma polimerização antes da realização do ensaio, e assim não ter apresentado diferenças significativas entre as áreas dos picos dessas amostras não-curadas dos curadas, refletindo diretamente no resultado obtido para o grau de conversão.

De acordo com os espectros de infravermelho dos nanohíbridos preparados R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si, os graus de conversões obtidos foram, respectivamente, de 16, 27 e 29%. (Anexo 4). Os resultados denotam que apesar dos nanohíbridos R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si terem sido preparados com as mesmas concentrações de monômeros, de agente fotoiniciador (canforoquinona) e com a mesma intensidade de luz (LED) (500 mW/cm²), bem como mesmo tempo de cura (40 segundos), os mesmos apresentaram grau de conversão com diferenças consideráveis. Um fator a ser levado em consideração

nesse grau de conversão em tempo real de ensaio em infravermelho, é que as ligações duplas restantes não são diretamente relacionadas com a quantidade de monômeros remanescentes ou que não reagiram, pois como reportado por Durner *et al.*, na Figura 5.13, ambos os monômeros podem estar vinculados à cadeia polimérica com um único vínculo resultante da abertura de uma ligação dupla, e a segunda ligação dupla continua sem reagir.

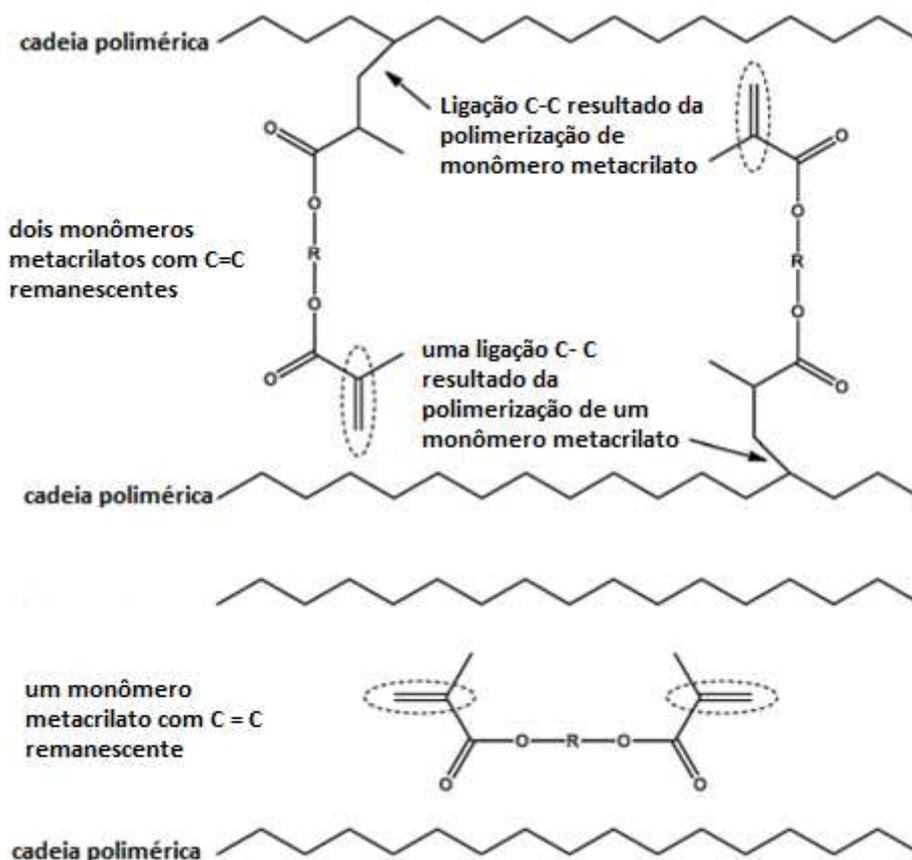


Figura 5.13 - Ilustração de ligações duplas não-reagidas em monômeros a base de metacrilato.

Fonte: Durner *et al.*, 2012.

Além disso, o grau de conversão para resinas odontológicas depende de vários fatores como a composição da matriz resinosa; tipo, tamanho e quantidade de partícula de reforço; transmissão de luz através do material; a concentração de iniciadores e inibidores; intensidade e tipo da lâmpada fotopolimerizadora, e interposição de qualquer estrutura entre a lâmpada e o dente e a pós-cura (Palin *et al.*, 2003; Craig & Powers, 2004; Obici *et al.*, 2006; Meng, 2008).

5.6 Microscopia Ótica (MO)

As morfologias dos sistemas estudados foram investigadas por meio da microscopia ótica em transmissão e reflexão. O objetivo foi observar a distribuição das partículas de carga no interior da matriz polimérica, determinar o formato das mesmas e identificar a presença de aglomerados de partículas.

5.6.1 Resina Z100 Modificada pela Argila Organofílica C20A

A Figura 5.14 apresenta a topografia do híbrido Z100 modificado pela argila organofílica C20A, onde é possível observar uma dispersão de partículas de carga esféricas e irregulares (áreas mais escuras indicadas pelas setas vermelhas) na matriz polimérica (setas amarelas) do compósito. Porém nessa caracterização não foi possível identificar a presença de vazios.

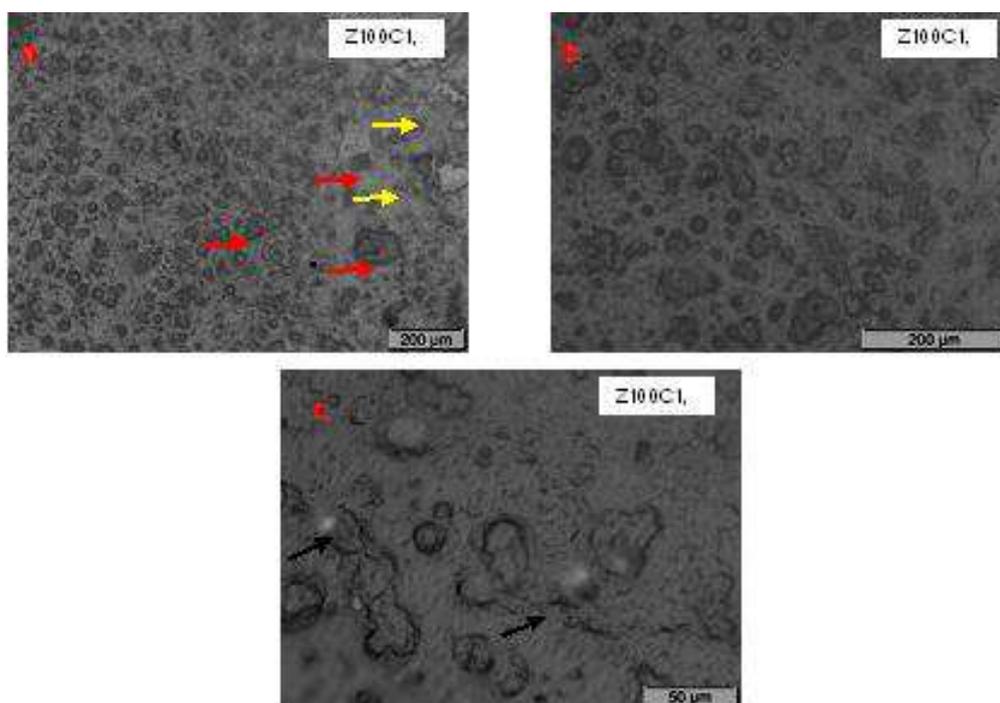


Figura 5.14 - Micrografias em Microscopia Ótica em transmissão do nanohíbrido modificado Z100C1,7.

5.6.2 Nanohíbridos Preparados a partir de Monômeros

As Figuras 5.15 a 5.17 apresentam as micrografias dos compósitos RC10, RC20 e RC30, respectivamente, em microscopia ótica de reflexão e transmissão com aumento de 20X, as quais apresentam uma quantidade pequena de carga (áreas circulares cinza escuro, setas vermelhas) (C20A) dispersa na matriz polimérica (área cinza claro) (10 pcr, 20 pcr e 30 pcr), onde muita matriz ficou sem reforço de partícula, razão pela qual esses híbridos (RC10) apresentaram baixos valores de microdureza quando comparado aos compósitos comerciais Z100 e Supreme.

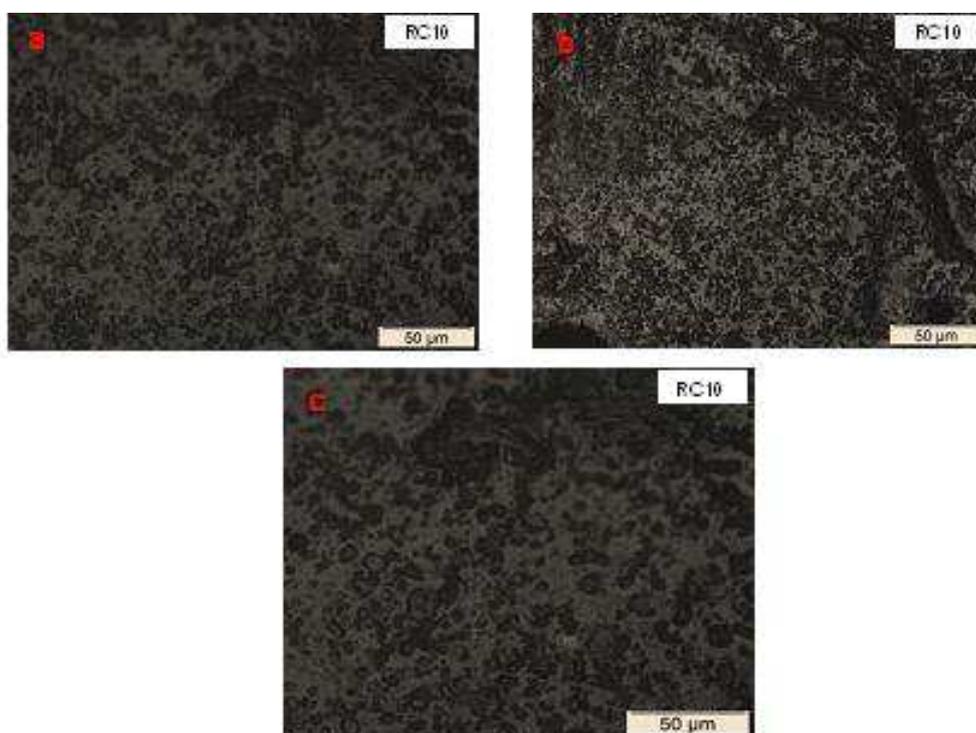


Figura 5.15 - Micrografias (Microscopia ótica de reflexão) do nanohíbrido RC10.

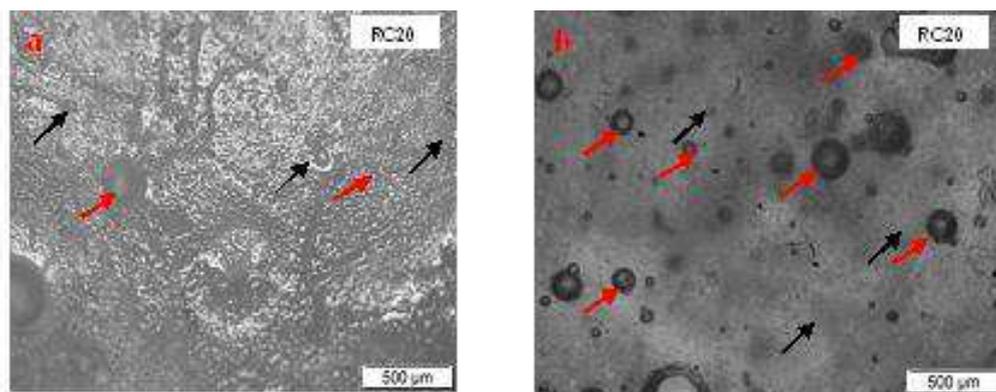


Figura 5.16 - (a) Micrografia (Microscopia ótica de transmissão) do nanohíbrido RC20 (b) Micrografia (Microscopia ótica de reflexão) do nanohíbrido RC20.

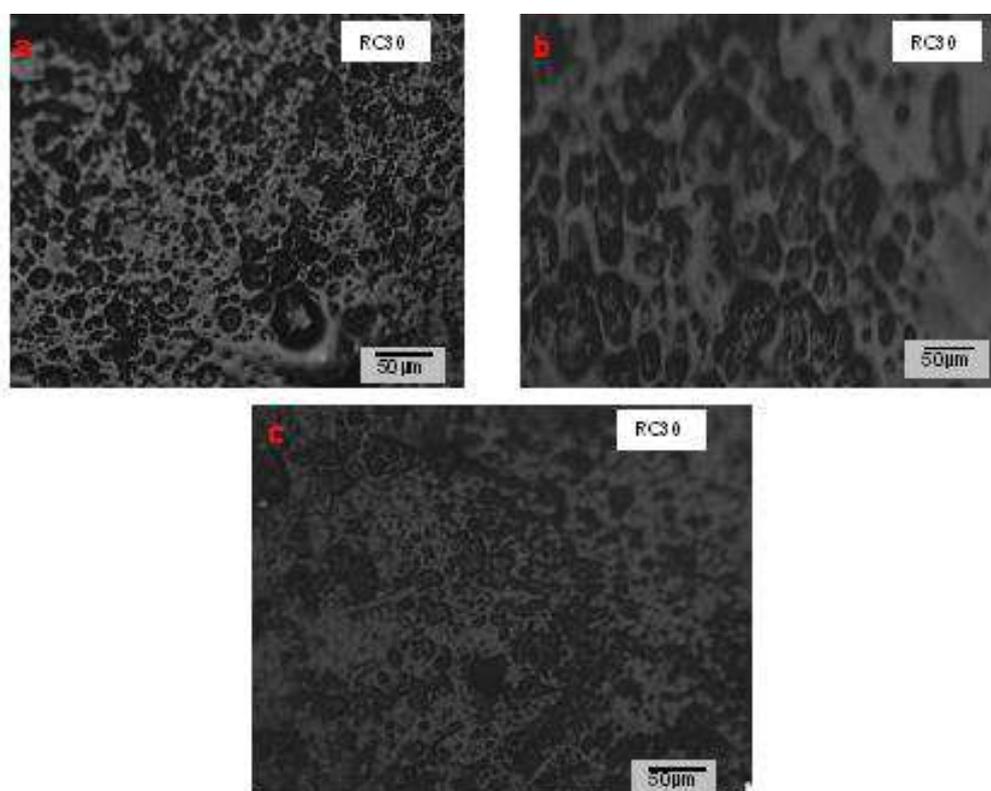


Figura 5.17 - a) e (b) Micrografias (Microscopia ótica de reflexão) do nanohíbrido RC30 (c) Micrografia (Microscopia ótica de transmissão) do nanohíbrido RC30.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias, das superfícies de fratura de corpos-de-prova (CP) aleatórios do ensaio mecânico de resistência à flexão, das resinas compostas

comerciais (Z100 e Supreme) e dos nanohíbridos preparados neste estudo (Z100C1,7 e R15C15Si) estão apresentadas nas Figuras 5.18 a 5.21

Para o aumento de 500X na escala de 50 μm , a Figura 5.18 apresenta uma morfologia muito semelhante entre os nanohíbridos preparados Z100C1,7 e R15C15Si com as resinas composta comercial Z100 e Supreme. Todos os compósitos apresentam em suas imagens de topografia um aspecto semelhante com partículas de formato relativamente esférico dispersas na matriz polimérica. No entanto nas Figuras 5.19 é possível se fazer uma análise comparativa entre o compósito microhíbrido Z100 e o nanohíbrido modificado Z100C1,7, onde o segundo apresenta uma discreta melhoria no preenchimento dos vazios que a resina comercial pura Z100. Pode-se observar ainda a interação carga-matriz no nanocompósito Supreme, a presença de polímero recobrindo os aglomerados (setas vermelhas). Isto pode significar um alto grau de adesão entre carga e polímero.

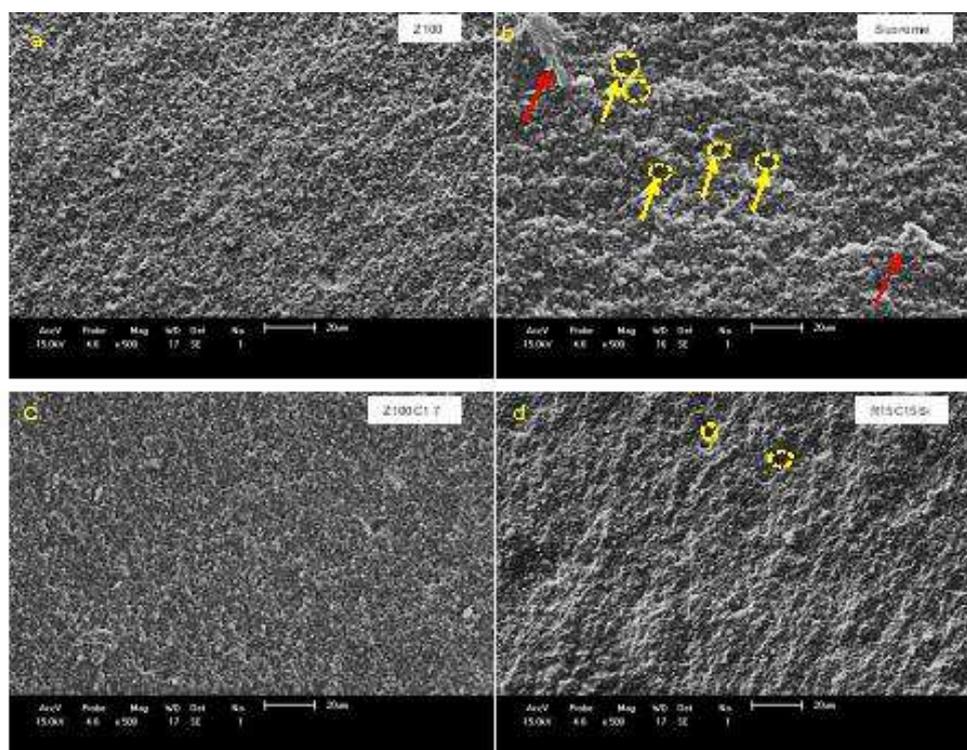


Figura 5.18 - Micrografias de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) (a) da resina comercial microhíbrida Z100(3M), (b) do nanocompósito comercial Supreme, (c) da resina Z100 modificada pela argila organofílica C20A (Z100C1,7), (d) do nanohíbrido preparado com fração mássica de 1:1 de C20A e sílica (R15C15Si) com aumento de 500X.

Para o aumento de 1000X e 2000X, nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente, observa-se que o nanohíbrido R15C15Si que apesar de possuir aproximadamente a metade de partícula de reforço, em fração mássica, com relação à Supreme, conseguiu uma topografia de sua estrutura com as nanocargas (C20A e sílica) bem dispersas na matriz com presença de poucos vazios e com interação carga-matriz semelhante à Supreme. Portanto, pode ser essa a explicação para propriedades mecânicas tão semelhantes entre esses dois grupos de compósitos.

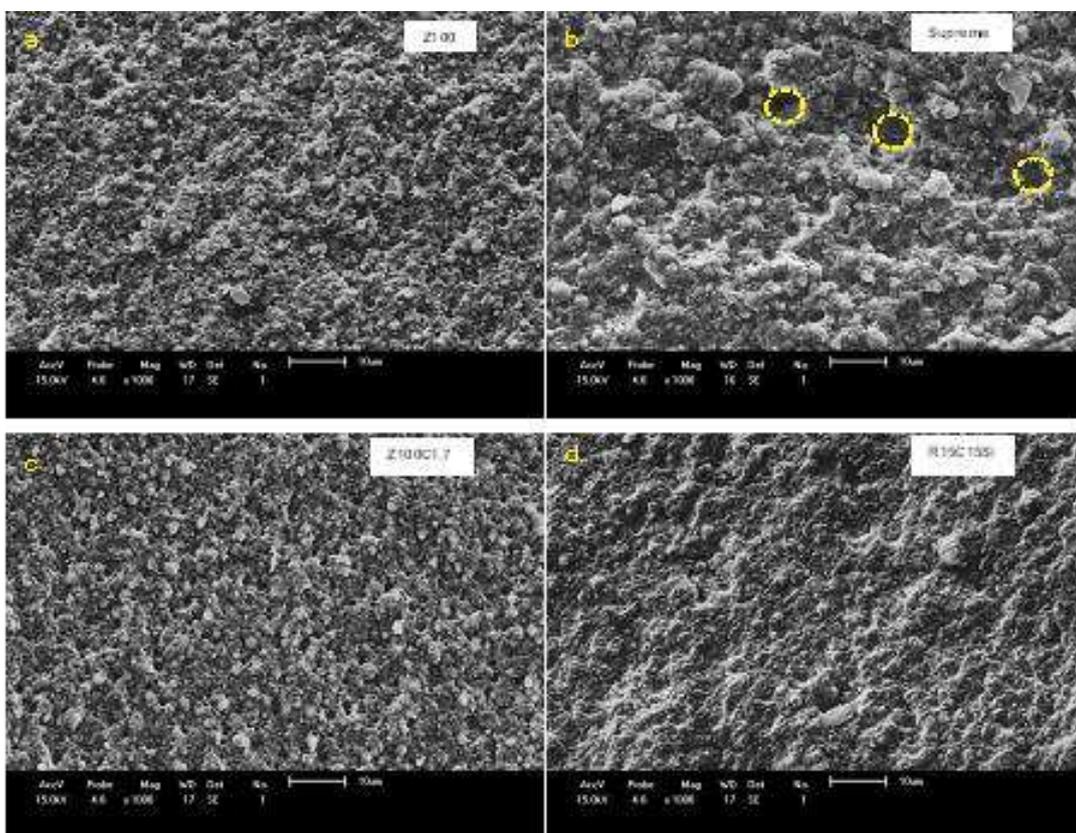


Figura 5.19 - Micrografias de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) (a) da resina comercial microhíbrida Z100(3M), (b) do nanocompósito comercial Supreme, (c) da resina Z100 modificada pela argila organofílica C20A (Z100C1,7), (d) do nanohíbrido preparado com fração mássica de 1:1 de C20A e sílica (R15C15Si) com aumento de 1000X.

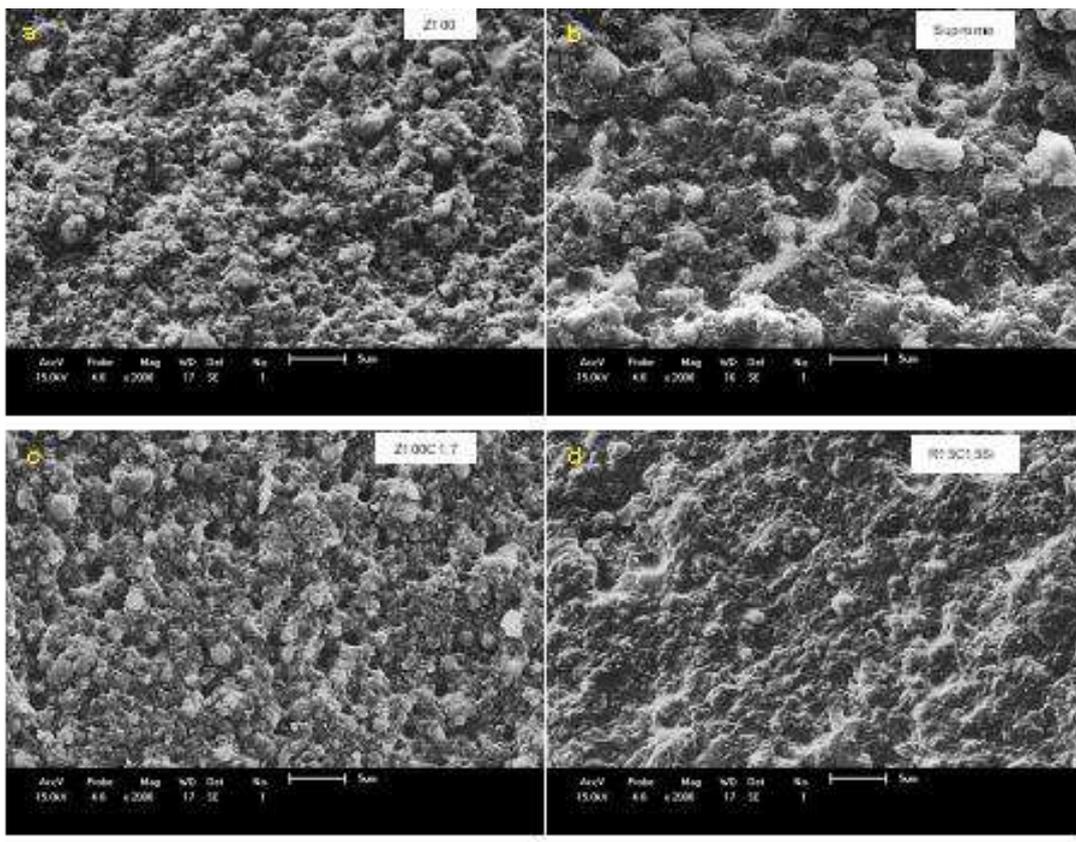


Figura 5.20 - Micrografias de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) (a) da resina comercial microhíbrida Z100(3M), (b) do nanocompósito comercial Supreme, (c) da resina Z100 modificada pela argila organofílica C20A (Z100C1,7), (d) do nanohíbrido preparado com fração mássica de 1:1 de C20A e sílica (R15C15Si) com aumento de 2000X.

Na Figura 5.21 apresenta-se a topografia do nanocompósito R15C15Si, cuja fratura foi realizada com nitrogênio líquido, com objetivo de verificar melhor a interação cargas/matriz. Observa-se uma forte interação entre partículas de reforço (C20A e sílica) e matriz polimérica (setas vermelhas) nos aumentos de 300X, 500X, 1000X e 2000X, respectivamente.

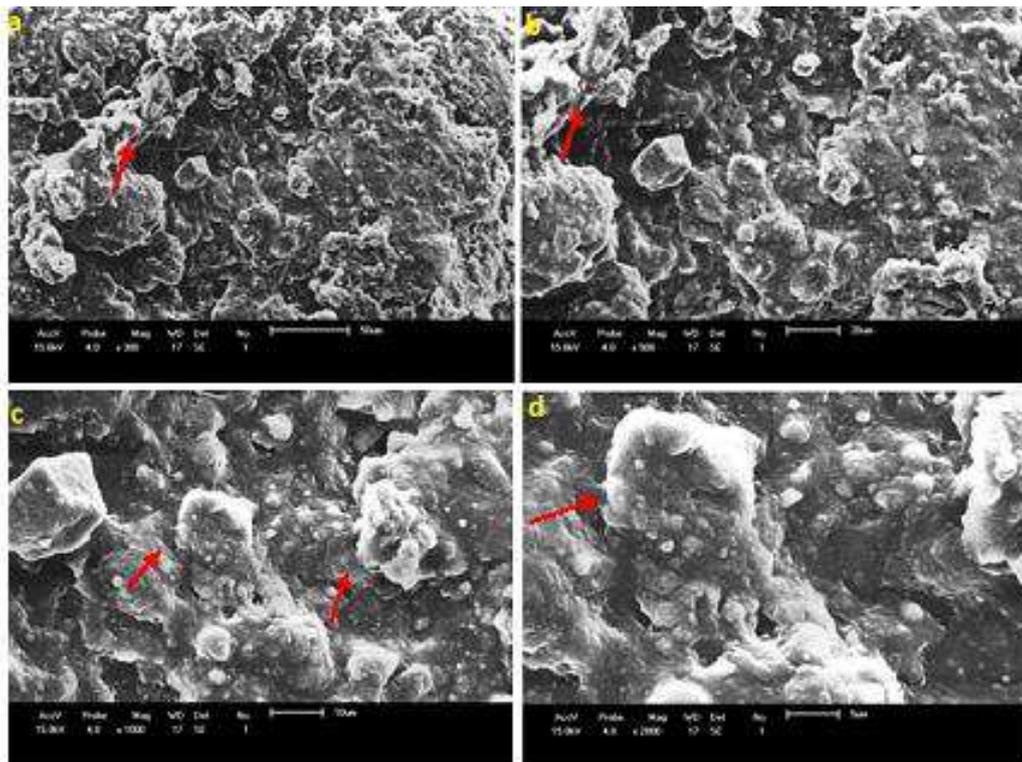


Figura 5.21 - Micrografias de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) do nanohíbrido sintetizado R15C15Si com aumento de 300X (a), aumento de 500X (b) aumento de 1000X (c) e aumento de 2000X (d).

Fica evidenciado pela análise morfológica dos compósitos que a incorporação de uma pequena quantidade de carga C20A por um simples método de homogeneização foi capaz de melhorar a microdureza Vickers do compósito, mas a morfologia do compósito modificado ficou semelhante à morfologia do comercial Z100 no que diz respeito à dispersão da carga na matriz polimérica. Para o nanohíbrido R15C15Si também foi possível uma dispersão da carga semelhante ao nanocompósito comercial Supreme.

5.8 Espectrofotometria Ultravioleta Visível (UV-vis)

A Figura 5.22 e a Tabela 5.7 apresentam respectivamente, os espectros e os valores de absorbância obtidos para os compósitos comerciais Z100 e Supreme, bem como para o nanohíbrido modificado Z100C1,7 e para os nanohíbridos sintetizados R5C5Si, R10C10Si e R15C15Si que foram analisados quanto ao percentual médio de absorbância para todo o espectro.

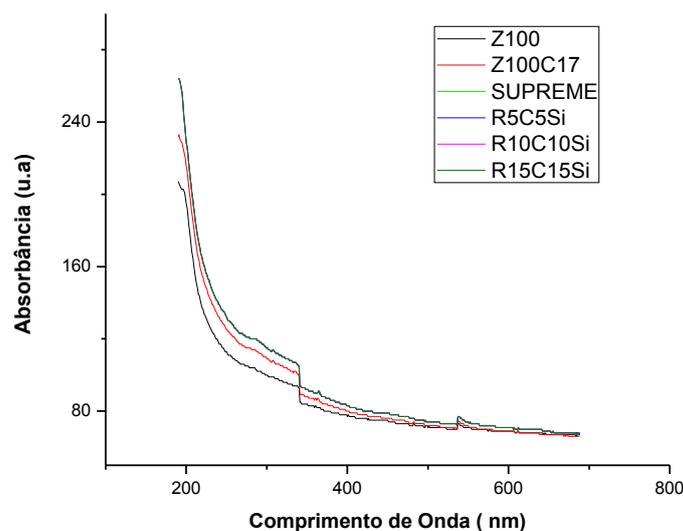


Figura 5.22 - Espectros em UV-vis das resinas comerciais Z100, Supreme e dos nanohíbridos preparados Z100C1,7; R5C5Si; ; R10C10Si; ; R15C15Si.

Ficou evidenciado que a incorporação da argila C20A não promoveu alteração significativa na absorvância dos híbridos quando comparado ao dos compósitos comerciais. Todos os compósitos apresentaram valores de absorvância variando de 79 a 86 u.a. Os compósitos preparados R5C5Si, R10C10Si, R15C15Si e Supreme apresentaram valores de absorvância tão próximos que as curvas de espectros tornaram-se sobrepostas. Tal resultado sugere que a argila organofílica C20A é uma opção viável de nanocarga na síntese de nanocompósitos restauradores estéticos também no que diz respeito às características óticas do material, pois a incorporação da argila não alterou a cor dos nanohíbridos preparados neste estudo.

Tabela 5.7 - Valores de absorvância das resinas comerciais Z100, Supreme e dos nanohíbridos preparados Z100C1,7; R5C5Si; ; R10C10Si; ; R15C15Si.

Amostra	Absorvância (u.a) Comprimento de Onda (~380nm)
Z100	79
Supreme	86
Z100C1,7	83
R5C5Si	86
R10C10Si	86
R15C15Si	86

5.9 Ensaio de Biocompatibilidade (Citotoxicidade)

Por meio do teste de Análise de Variância (ANOVA) e do pós-teste de Newman-Keuls, $**p < 0.01$, $*** p < 0,001$; verificou-se que as resinas compostas comerciais Z100 e Supreme, apresentaram respectivamente, viabilidade celular em torno de 5 e 15% (Figura 5.23). Estes resultados denotam uma elevada toxicidade destes dois materiais restauradores, pois apenas 5% dos fibroblastos murinos L929 sobreviveram após 24 horas de incubação em contato com a resina Z100, assim como, somente 15% dos fibroblastos L929 sobreviveram após 24hs em contato com a resina composta Supreme.

Por outro lado, quando foi realizada a modificação da resina Z100 com uma pequena quantidade de C20A (1,7 pcr), verificou-se viabilidade celular/biocompatibilidade de quase 90% dos fibroblastos. (Figura 5.23).

O nanohíbrido com 15 pcr de C20A e 15 pcr de sílica, apresentou biocompatibilidade celular de quase 100% após 24 horas, assemelhando-se ao grupo controle negativo (Figura 5.23). Tal resultado evidencia que o aumento da percentagem de C20A no nanohíbrido aumentou a viabilidade celular dos fibroblastos murinos L929 nesse ensaio, pois a nanocarga sílica estava presente nos compósitos comerciais Z100 e Supreme e não foi capaz de elevar a biocompatibilidade dos mesmos em linhagem de fibroblastos.

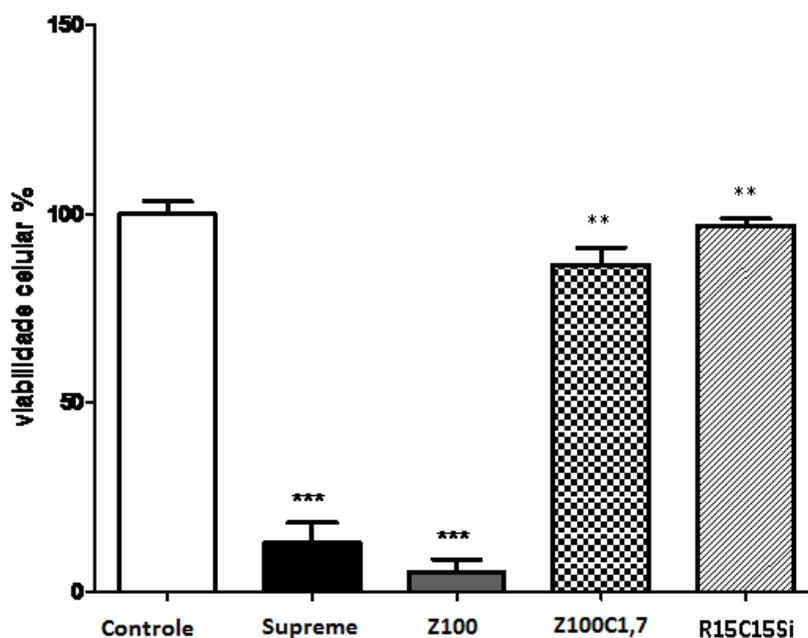


Figura 5.23 - Gráfico ilustrando o efeito citotóxico das resinas Supreme, Z100, Z100C1,7 e R15C15Si, respectivamente, em linhagem de fibroblastos murinos (L929) após 24 horas de tratamento e analisado pelo teste de redução do MTT. Os dados são representados como a média \pm erro padrão da média de um ensaio em triplicata e foram comparados ao controle negativo (células apenas com meio DMEM) e analisados por ANOVA com pós-teste de Newman-Keuls, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$. Entre as amostras tratadas foi observado que $a \neq b$, $p < 0,05$.

Além da excelente propriedade de biocompatibilidade, a argila C20A organofilizada com sal quaternário de amônio pode ainda contribuir com atividade bactericida e antisséptica, característica extremamente importante para aplicação odontológica. Fouda *et al.*, 2013, reportam atividade bactericida e antisséptica de sais quaternários de amônio presentes em soluções antissépticas bucais para bochechos diários, que podem reduzir a halitose, a formação de placa bacteriana e, ainda, evitar gengivites (Buffet-Bataillon *et al.*, 2012).

A capacidade antisséptica exibida por estes sais, deve-se a sua estrutura química devido à associação de cargas positivas do Nitrogênio (N^+) (Figura 5.24) com cargas negativas dos ácidos fosfolipídicos das membranas celulares das bactérias. Em concentrações elevadas, o sal quaternário de amônio solubiliza os componentes protéicos e enzimáticos da membrana hidrofóbica da bactéria causando a ruptura e desnaturação da mesma (Buffet-Bataillon *et al.*, 2012).

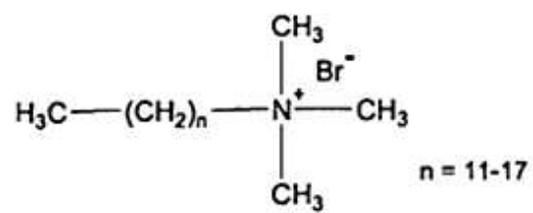


Figura 5.24 - Estrutura química do sal quaternário de amônio.

6 CONCLUSÕES

A modificação da resina comercial Z100 com 1,7pcr de C20A resultou em:

- Aumento da microdureza Vickers, microtração, microcisalhamento e módulo de elasticidade quando comparada à da resina Z100 e semelhante a da resina nanohíbrida comercial Supreme, no entanto resistência à flexão inferior.
- Morfologia semelhante a da resina Z100.
- Biocompatibilidade consideravelmente superior à resina Z100.

A preparação de nanohíbridos a partir de C20A e monômeros resultou em:

- Nanohíbridos (R10C, R20C, R30C) com valores de microdureza consideravelmente inferiores aos das resinas comerciais, embora nanocompósitos intercalados tenham sido formados (R20C, R30C).

A preparação de nanohíbridos a partir de nanosílica e monômeros resultou em:

- Nanohíbrido (R30Si) com valores de Microdureza correspondendo à metade dos valores das resinas comerciais.

A preparação de nanohíbridos a partir de C20A/nanosílica e monômeros resultou em:

- Formação de nanocompósito do tipo intercalado quando a fração mássica de 1:1 dessas nanocargas foram de 20 e 30pcr (R10C10Si, R15C15Si).
- Nanohíbridos (R10C10Si e R15C15Si) com propriedades mecânicas como resistência à flexão, módulo de elasticidade, microdureza, resistências à microtração, ao cisalhamento e ao microcisalhamento semelhantes aos compósitos comerciais Z100 e Supreme.
- Nanohíbridos que atendem a classificação da norma ISO 4049 para materiais do Tipo 1 e, portanto, da mesma forma que os compósitos comerciais (Z100 e Supreme), podem ser indicados como restauradores de superfícies oclusais sujeitas à grande carga mastigatória.

- Nanohíbridos com translucidez e morfologia semelhante a dos compósitos comerciais (Z100 e Supreme).
- Nanohíbridos com biocompatibilidade consideravelmente superior a dos compósitos comerciais (Z100 e Supreme).

Portanto, fica evidenciado que é possível preparar resinas odontológicas com propriedades mecânicas, morfológicas e óticas semelhantes às resinas comerciais, por um método simples de preparação, com argila organofílica e sílica, com um custo baixo, tornando-as comercialmente mais competitivas e superiormente biocompatíveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS **ASTM D 790** Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. International Organization for Standardization, 11p., 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS **ASTM E 384** Standard test methods Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials. International Organization for Standardization, 43p., 2012.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dent Mater**, Copenhagen, v. 14, n. 1, p. 51-6, Jan. 1998.

ASMUSSEN, E. Clinical relevance of physical, chemical and bonding properties of composite resins. **Operative Dentistry**, v. 10, p. 61-73, 1985.

ANUSAVICE, K, J. P. **Materiais Dentários**. 10^a 132d. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. 1998.

ANUSAVICE, K.J.P. **Materiais Dentários**. 11^a 132d. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. 2005.

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.

ATAI, M., PAHLAVAN, A., MOIN, N. Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites. **Dent Mater.** v.28, p. 133-145, 2012.

BARATIERI L.B. Estética - Restaurações Adesivas Diretas em Dentes Anteriores Fraturados. Santos Livraria Editora – Quintessence Books –São Paulo, 1995.

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

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

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

BOTTINO, M.A.; QUINTAS A.F; MIYASHITA, E. GIANNINI, V. **Estética em reabilitação oral metal free.** São Paulo: Artes médicas, 2000.

BOTTINO M.A.; QUINTAS A.F.; BONDIOLI I.R. A comparative study of flexural strength using two composite resin fiber reinforcing. **PGR** – Rev pos grad Fac Odontol São José dos Campos. n. 3, v. 4, p. 5-12, 2001.

BOWEN, R. L., ***Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidil methacrylate.*** UP. PATENTE 3000,p.112, 1962.

BOWEN, R.L. Properties of silica reinforced polymer of dental restorations. **Journal of the american dental association**, Chicago, v.1, n.66, p.57-64, 1963.

BRAGA, R.R.; FERRACANE, J.L. Alternatives in polymerization contraction stress management. **Critical reviews in oral biology & medicine**, v.15, p.176–84, 2004.

BUFFET-BATAILLONA, S.; TATTEVINC;P.; BONNAURE-MALLETB, M., JOLIVET-GOUGEONB, A. Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds—a critical review *International Journal of Antimicrobial Agents*,v.39, p.381-389, 2012.

CALLISTER Jr., W.D.; **Ciência e engenharia de materiais**; LTC, Rio de Janeiro, 2002.

CAMPOS, L.M.P. **Estudo da aplicação de argilas nanoestruturadas em resinas restauradoras fotoativadas, utilizadas em odontologia.** (Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais/ USP. São Paulo, 2012.

CANEVAROLO, Jr, S.V., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e Engenheiros.* Artiliber Editora, p.15-47, São Paulo, 2002.

CASTRO FILHO A.A., GARCIA M.I., NEISSER M.P. Resistência à flexão de materiais restauradores indiretos. **RPG.** - Rev Pos Grad. n. 2, v. 7, p. 120-24, 2000.

CESAR P.F.; MIRANDA Jr.W.G.; BRAGA R.R. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. **The Journal of Prosthetic Dentistry.** n. 3, v. 86, p. 289-96, 2001.

CHAIN, M.C., RODRIGUES, C.C., MAIA, H.P. **Materiais Restauradores Estéticos Poliméricos e Cerâmicos do Novo Século, Odontologia Integrada: Atualização Multidisciplinar para o Clínico e o Especialista**, 1ª edição., capítulo 16, Rio de Janeiro, Editora Pedro I,2001.

CHEN, L.; YUA, Q.; WANG, Y.; LI, H. BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers.**Dental Mater**, v. 27, p.1187-95, 2011.

CHEN, M.H. Update on dental nanocomposites. **J Dent Res**. v.89,p.549–60,2010.
CONCEIÇÃO E. N. et 135d. **Dentística: Saúde e Estética**, 2ª 135d., Porto Alegre, Editora Artmed, 2002.

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

DAUVILLER, B.S.; ARNTS, M.P.; FEILZER, A.J. Developments in shrinkage control of adhesive restoratives. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v.12, p. 291-299, 2000.

DAVIDSON, C.L.; FEILZER, A.J. Polymerization shrinkage and polymerizationshrinkage stress in polymer-based restoratives. **Journal of Dentistry**, v. 25, p. 435-440, 1997.

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

DICKENS, S.; STANSBURY, J.; CHOI, K.; FLOYD, C. Photopolymerization kinectis methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v. 36, p. 6043-53, 2003.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1981.

DISCACCIATI, J. A. C. **Síntese, evolução estrutural e propriedades de polímeros modificados por nanocomponentes minerais para aplicação odontológica** Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2005.

DISCACCIATI, J. A. C., NEVES, A.D., ORÉFICE, R. L., PIMENTA, F. J. G. S., SANDER, H. H. Effect of lighth intensy and irradiation time on the polymerizationprocess of a dental composite resin. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 313-318, 2003.

DISCACCIATI, J. A. C., ORÉFICE, R. L. Processing structural evolution and properties of dental composites havig layared silicate nanoparticles. **Proceedings of the Polymer Americas Regional Meeting**, v. 1, p. 42-43, 2004.

DISCACCIATI, J. A. C. **Síntese, evolução estrutural e propriedades de polímeros modificados por nanocomponentes minerais para aplicação odontológica.** (Tese de doutorado), UFMG, 2005.

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

DOWLING, A.H.; FLEMING, G.J.P.The impact of montmorillonite clay addition on the in vitro wear resistance of a glass ionomer restorative.**Journal of Dentistry**.v.35;p.309-317,2007.

Du, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z., **J. Polym. Sci: part B: Polym. Phys.**, **2004**, 42, 1972,1978.

DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials **Materials Science and Engeneering** v. 28; p. 1-63, 2000.

DURAN, N. Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação. São Carlos: Artiber, 2006.

DURNER, J ; OBERMAIER,J.;DRAENERT, M.; ILIE,N. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. **Dental Mater**,v.28, p.1146-1153, 2012.

EMAMI, N.;SODERHOL, K.M. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-curing resin composites. **Eur J Oral Sci**, v.111, p.536-542, 2003.

ESTRELA, C. Metodologia Científica- Ensino e Pesquisa e Odontologia. São Paulo, Artes Médicas, 2001.

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

FEILZER A.J.; DAUVILLIER, B.S. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stressdevelopment and viscoelastic properties of experimental two-paste composites.**Journal of Dental Research**, v. 82, p. 824-828, 2003.

FERRACANE J.L., MITCHEM J.C. Properties of posterior composite: results of round robin testing for a specification. **Dent Mat**. n. 2, v. 10, p. 92-9,1994.

FOURNARIS, K. G., BOUKOS, N., PETRIDIS, D. Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite. **Applied Clay Science**, v.19, p. 77-88, 2001.

FOUDA, M, M.G. A; ABDEL-HALIMA, E.S.; AL-DEYABA, S. S. Antibacterial modification of cotton using nanotechnology. **Carbohydrate Polymers**. v. 92, p. 943– 954 ,2013.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications **Materials Science and Engineering C 23**; p.763-772, 2003.

GAO, H.; JI, B.; JAGER, I.L.; ARTZT, E.; FRATZL, P. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: lessons from nature **Proc Natl Acad Sci USA** v. 100, n.10; 5597-600, 2003.

GAO, H.; JI, B. A study of fracture mechanisms in biological nano-composites via the virtual internal bond model; **Materials Science and Engineering A366**; 96-103, 2004.

GATTI, A. **Síntese e caracterização de novos materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas** Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista/USP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química..Araraquara,2008.

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

GIBSON, R.F. **Principles of Composites Materials Mechanics**.1ª edição, New York, McGraw-Hill International Editions, 1994.

GIANNELIS, E.P.; SCHIMDT, D.; SHAH New advances in polymer/layered silicates nanocomposites **Current Opinion in Solid State and Materials Science** v. 6; p.205-212, 2002.

GU, S.; REN, J., WANG, Q. **Journal Applied Polymer Science**, v.91, p.2427, 2008.

ILIE,N., HICKEL,R., WATTS,D.C. Spatial and cure-time distribution of dynamic-mechanical properties of a dimethacrylate nano-composite. **Dent Mater**, v. 25, p. 411-418, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Dentistry – resin-based filling materials: Technical Corrigendum 1 – ISO 4049: 1998. Switzerland:ISO; 1992.

KINOMOTO, Y.; TORII, M. Photoelastic analysis of polymerization contraction stress in resin composite restorations. **Journal of Dentistry**, v. 26, p. 165-171, 1998.

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

LIU, L.Z.Q.; XIAO GUANG, Z. Studies on nylon-6-nanoclay nanocomposites by melt intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p.1133-1138, 1990.

LOVELL, L.G.; NEWMAN, S. M.; DONALDSON, M.M.; BOWMAN, C. N. The effect of light intensity on double conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. **Dental Materials**, Kidlington, v.19, p.458-465, 2003.

LU, H.; STANSBURY, J.W.; BOWMAN, C.N. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. **Dental Materials**,v. 20, p. 979-986, 2004.

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

MANO,E.B.; MENDES,L.C.Polímeros.2^a edição revista e ampliada. Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo,p.1-64,1999.

MAYWORM, C.D. Síntese e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com partículas de nanoargila para aplicação odontológica. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

MAYWORM, C.D., CAMARGO JR., S.S., BASTIAN, F.L. "Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles". **Journal of Dentistry**, v. 36, pp. 703-710, 2008.

MOZSNER, N.; SALZ, U. "New developments of polymeric dental materials". *Progress in Polymer Science* v. 26. n.4; 535-576, 2001.

MOSZNER, N., KLAPDOHR S., 2004, "Nanotechnology for dental composites". **International Journal of Nanotechnology**, v. 1, pp. 130-156.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação *in vitro* do Poli(L-ácido láctico). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 26-32, 2006.

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.

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

NOORT, V. **Introdução aos Materiais Dentários** , Richard. 3ª Edição 2009.

OBICI, A.C.; SINHORETI, M.A.C.; DE GOES M.F.; CONSANI, S.; SOBRINHO, L.C. Effect of the photo-activation method on polymerization on shrinkage of restorative composites. **Operative Dentistry**, Washington, v.27, n. 2, p.192-198, 2002

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

OLIVEIRA, N. M. S. **Preparação de nanohíbridos polímero/argila para aplicações odontológicas**. Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande/ UFCG, 2009.

ORÉFICE, R. L., DISCACCIATI, J. A. C., NEVES, A. D., MANSUR, H. S., JANSEN, W. C. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. **Polymer testing**, v. 22, n. 1, p. 77-81, 2002.

PEREIRA, R.A.; ARAÚJO, P.A.; CASTAÑEDA-ESPINOSA, J.C.; MONDELLI, R.F.L. Comparative analysis of the shrinkage stress of composite resins. **Journal of Applied Oral Sciences**, v.16, p. 30-34, 2008.

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

PINNAVAIA, T.J.; LEBARON, P.C.; WANG, Z. Polymer-layered silicate nanocomposites **Applied Clay Science** v. 15, p. 11-29, 1999.

PINNAVAIA, T.J.; BEALL, G.W.; **Polymer-clay nanocomposites** John Willey & Sons, Ltd, Baffins Lane, 2000.

PRICE RBT, FELIX CA, ANDREOU P. Effects of resin composite composition and irradiation distance on the performance of curing lights. **Biomaterials**; v 25, p.4465-77, 2004.

RAMOS, B.C. *Compósitos dentários experimentais nanohíbridos: efeito da interação de partículas*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) –Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA, . Rio de Janeiro, 2006.

RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. ***Progress in Polymer Science***, v.28, p.1539, 2003.

REINHARDT J.W.; BOYER D.B.; STEPHENS N.H. Effects of secondary curing on indirect posterior composite resins. ***Oper Dent***. n. 6, v. 19, p. 217-20, 1994.

REIS, J.H.C. **Novos monômeros obtidos a partir de metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4,4-isopropilidenedicicloexanol : síntese, caracterização estrutural e propriedades de compósitos para utilização em resinas de restauração dental**. Tese de doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais. Área de concentração: Polímeros. Universidade Federal do Rio Grande do Norte/URFN. Natal, 2006.

ROCHA S.S.; *et al.*, . Flexural strength of posterior composite. ***J Dent***. n. 3, v. 17, p. 147-55, 2001.

ROCHA, R.S. **Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica**. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, 2006.

RODRIGUES JR. S.A.; *et al.*, . Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites. ***Braz Oral Res***. n. 1, v. 21, p. 16-21, 2007.

RUEGGEBERG, F.A. Spectral irradiance of contemporary photo-curing units. ***Journal of Dental Research***, v. 79, p.333, 2000.

RUEGGEBERG, F.A. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. ***Journal of Prosthetic Dentistry***, v. 87, p. 364-379, 2002.

RUYTER, I.E.; NILNER, K.; MOLLER, B. Color Stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneer. **Dental Materials**, v. 21, p. 246-251, 1987.

RUYTER, I.E.; SVENDSEN, S.A. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 2, p. 75-82, 1978.

SALAHUDIN, N.; SHEHATA, M. Polymethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties” **Polymer** v. 42; p. 8379-8385, 2001.

SANO, H.; SHONO, T.; TAKATSU, T.; HOSODA, H. Microporous dentin zone beneath resin-impregnated layer. **Oper Dent**. v.2, p. 59-64, 1994.

SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de argilas. 2ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Blucher, p.68-69, 1989.

SANTOS A.B.; PEDERIVA A.C.; DIEGOLI N.M. The flexural strength of composite. **RGO**. n. 1, v. 53, p. 54-8, 2005.

SHI, G. Sliding wear behavior of epoxy containing nano-Al₂O₃ particles with different pretreatments. **Wear**, v. 256, Issue 11-12, pp. 1072-1081 2004.

SIDERIDOU, I.C.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, p. 1819-1829, 2002.

SILIKAS, N; ELIADES, G; WATTS, D.C. Light Intensity effects on resin composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, v.16, p.292-296, 2000.

SINHORETI, M.A.C.; et al., . Flexural strength evaluation of direct restorative materials. **Biosc J**. n. 1, v. 16, p. 53-62, 2000.

PEREIRA, R.A.; ARAÚJO, P.A.; CASTAÑEDA-ESPINOSA, J.C.; MONDELLI, R.F.L. Comparative analysis of the shrinkage stress of composite resins. **Journal of Applied Oral Sciences**, v.16, p. 30-34, 2008.

SILVA, C.G.; “**Rumo ao nanomundo**” Ciência Hoje v.33n. 93; 6-11, 2003.

SUN-HONG, M., FERRACANE, J.L.; IN-BOG, L. Effect of shrinkage strain, modulus, and instrument compliance on polymerization shrinkage stress of lightcuredcomposites during the initial curing stage. **Dental Materials**, v. 26, p. 1024 –1033, 2010.

SOUZA, J.A. **Propriedades mecânicas nas escalas macro, micro e nanométrica de quatro compósitos odontológicos reforçados com nanopartículas**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ UFRJ, Rio de Janeiro,2010.

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

STANSBURY, J.W.; TRUJILLO-LEMON, M.; DING, X.; GE, J. Conversiondependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. **DentalMaterials**, v. 21, p.56-67, 2005.

TIAN, M.;GAO,Y.;LIAO,Y.;XU,R.;HEDIN,N.E.;FONG,H. Fabrication and evaluation Bis-GMA/TEGDMA dental resin/composites containing nano fibrillar silicate. **Dental Materials** v.24, p.235-243, 2008.

TURSSI C.P.; FERRACANE J.L.; FERRACANE L.L. Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**. n. 1, v. 78B, p. 196-203, 2007.

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

UTRACKI, L.A. Clay Containing Polymeric Nanocomposite. **Smithers Rapra Technology**, vol. 1. 2009.

VAIDYANATHAN, T.K.; VAIDYANATHAN, J.; CHERIAN, Z. Extended creep behaviour of dental composites using time-temperature superposition principle. **Dental Materials**, v. 19 Iss 1; 46-53, 2002.

WALKER M.P.; et al., . Influence of environmental conditions on dental composite flexural properties. **Dent Mat.** n. 11, v. 22, p. 1002-1007, 2006.

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

YAP, A.U.J.; TEEOH, H. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and minimal –flexural tests. **Journal of Oral Rehabilitation**.v.30,p.171-177, 2003.

ZAKIR,M.KHERAIF,A.A.A.,MUHAMMAD,A.,WONG,F.S.L.,REHMAND,I.U. A comparison of the mechanical properties of a modified silorane based dental composite with those of commercially available composite material. **Dent. Mater**.v.21, p.1-7,2013.

ZANETTI, M.; COSTA, L. Polyamide 6/organoclay nanocomposites: effect of matrix molecular weight on structure and mechanical and thermal-mechanical properties. **Polymer**; v. 45, p. 4367-73, 2004.

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

ZHANG, Y. *et al.*, . Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. **J Mater Sci Mater Med**, London, v. 16, n. 10, p.933-46, Oct. 2005.

www.3mespe.com.br: acessado em abril de 2012.

www.scprod.com: acessado em abril de 2012.

www.infoescola.com.br: acessado em maio de 2012.

(ANEXO 1)

CÁLCULO DAS FRAÇÕES MÁSSICAS DOS COMPONENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS DOS NANOHÍBRIDOS PREPARADOS

1. Z100 + C20A 1,7%/diluyente:

- 1 incrementos = $0,0769 \text{ g} \times 3 = 0,2307\text{g}$ (3 incrementos)
- 1,7% de C20A = $0,039219\text{g}$
- 5 gotas de diluyente = $0,25\text{ml} \sim 0,25\text{mg}$

2. Bis-GMA(49,8%) + Single Bond(diluyente) (49,8%)+ Canforoquinona (0,2%)+ Silano (0,2%) +C20A 5% + 5% Sílica:

- Monômeros Totais (99,6%)= $99,06\% \times 0,2307\text{g} = 0,2298\text{g}$
- BisGMA(49,8%) = $49,8\% \times 0,02298\text{g} = 0,1144\text{g}$
- 0,Single Bond(diluyente) (49,8%) = $49,8\% \times 0,02298\text{g} = 0,1144\text{g}$
- Canforoquinona (0,2%) = $0,2\% \times 0,2307\text{g} = 0,0004661\text{g}$
- Silano (0,2%)= $0,2\% \times 0,2307\text{g} = 0,0004661\text{g}$
- C20A (5%)= $5\% \times 0,2307\text{g} = 0,11535\text{g}$
- Sílica (5%) = $5\% \times 0,2307\text{g}=0,11535\text{g}$

3. Bis-GMA(49,8%) + Single Bond(diluyente) (49,8%)+ Canforoquinona(0,2%)+ Silano (0,2%) +C20A 10% + Sílica 10%:

- Monômeros Totais (99,6%)= $99,06\% \times 0,2307\text{g} = 0,2298\text{g}$
- BisGMA(49,8%) = $49,8\% \times 0,02298\text{g} = 0,1144\text{g}$
- Single Bond(diluyente) (49,8%) = $49,8\% \times 0,02298\text{g} = 0,1144\text{g}$
- Canforoquinona (0,2%) = $0,2\% \times 0,2307\text{g} = 0,0004661\text{g}$
- Silano (0,2%)= $0,2\% \times 0,2307\text{g} = 0,0004661\text{g}$
- C20A (10%) = $10\% \times 0,2307\text{g} = 0,02307\text{g}$
- Sílica (10%)= $10\% \times 0,2307\text{g} = 0,02307\text{g}$

4. Bis-GMA (49,8%) + Single Bond (diluyente) (49,8%)+ Canforoquinona (0,2%)+ Silano (0,2%) +C20A 15% + Sílica 15%:

- Monômeros Totais (99,6%)= 99,06% X 0,2307g = 0,2298g
- BisGMA(49,8%) = 49,8% X 0,02298g = 0,1144g
- 0,Single Bond(diluyente) (49,8%) = 49,8% X 0,02298g = 0,1144g
- Canforoquinona(0,2%) = 0,2% X 0,2307g = 0,0004661g
- Silano (0,2%)= 0,2% X 0,2307g = 0,0004661g
- C20A(15%)= 15% X 0,2307g = 0,034605g
- Sílica(15%)= 15% X 0,2307g=0,034605g

5. Bis-GMA (49,8%) + Single Bond(diluyente) (49,8%)+ Canforoquinona (0,2%)+ Silano (0,2%) +C20A 20% + sílica 20%:

- Monômeros Totais (99,6%)= 99,06% X 0,2307g = 0,2298g
- Bis-GMA(49,8%) = 49,8% X 0,02298g = 0,1144g
- 0,Single Bond(diluyente) (49,8%) = 49,8% X 0,02298g = 0,1144g
- Canforoquinona(0,2%) = 0,2% X 0,2307g = 0,0004661g
- Silano (0,2%) = 0,2% X 0,2307g = 0,0004661g
- C20A (20%) = 20% X 0,2307g = 0,04614g
- Sílica (20%) = 20% X 0,2307g = 0,04614g

CÁLCULO DO GRAU DE CONVERSÃO DOS COMPÓSITOS COMERCIAIS E DOS NANOHÍBRIDOS PREPARADOS

1. **GC (%) (Z100) = 1 - $\frac{(1,0600/0,9072)}{(1,3460/0,7464)}$ x 100 = 35%**
2. **GC (%) (Supreme) = 1 - $\frac{(1,7755/1,2834)}{(6,6233/2,8385)}$ x 100 = 40%**
3. **GC (%) (Z100C1,7) = 1 - $\frac{(1,8641/1,3501)}{(1,5996/1,002)}$ x 100 = 13%**
4. **GC (%) (R5C5Si) = 1 - $\frac{(3,9565/3,9778)}{(4,0226/3,3586)}$ x 100 = 16%**
5. **GC (%) (R10C10Si) = 1 - $\frac{(3,2785/3,7791)}{(4,1971/3,4274)}$ x 100 = 27%**
6. **GC (%) (R10C10Si) = 1 - $\frac{(3,1834/3,2156)}{(4,5529/ 3,3443)}$ x 100 = 29%**

(ANEXO 2)

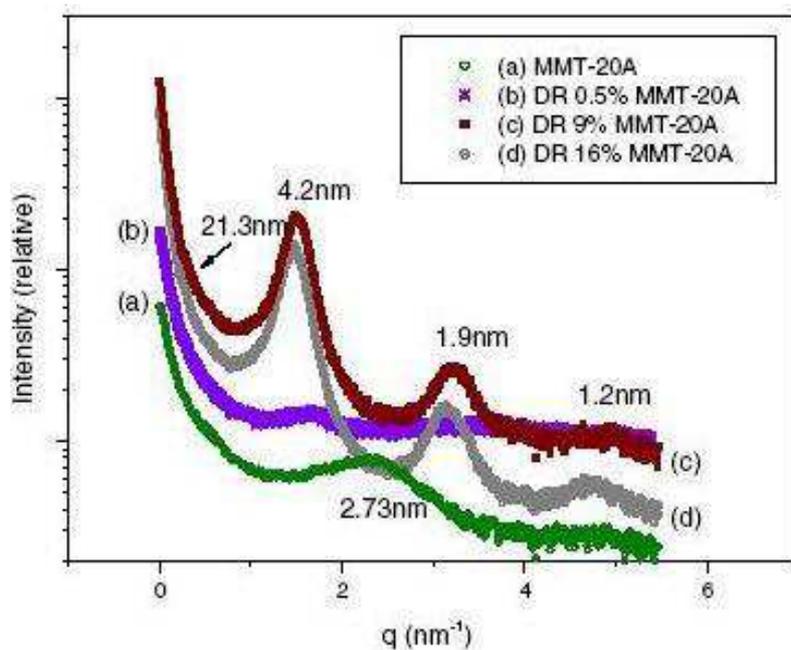


Figura 1. Difratogramas de nanocompósitos odontológicos preparados com 75 % em massa de Bis-GMA e 25 % em massa de TEGDMA contendo 0,5%; 9,0% e 16,0% em massa de Cloisite C20A (Discacciati & Oréfice, 2009)

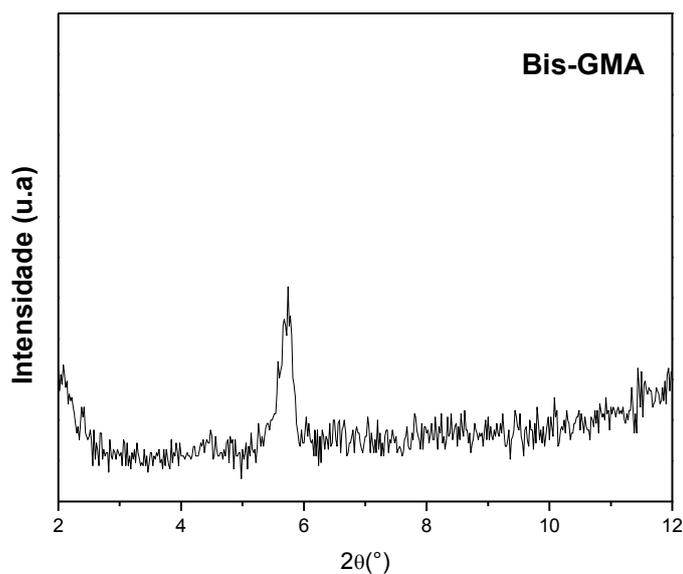


Figura 2. Difratograma do Bisfenoglicidilmetacrilato(Bis-GMA).

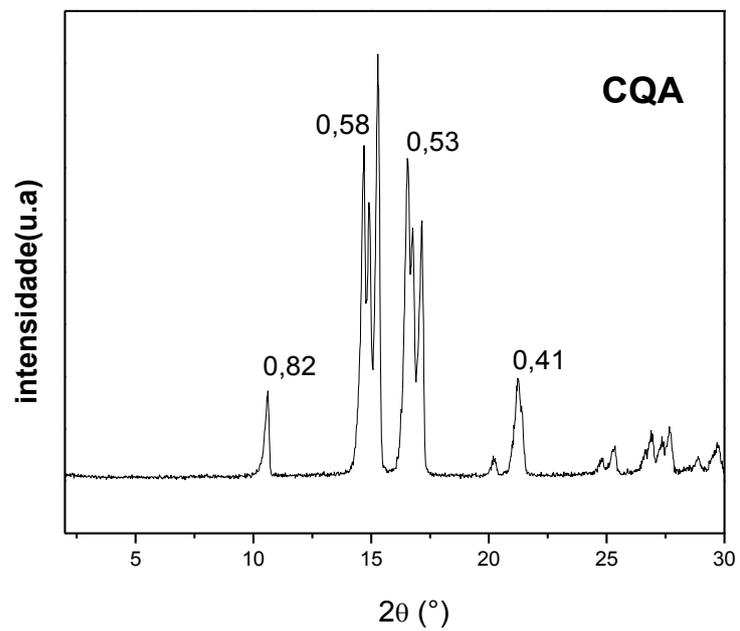


Figura 3. Difratoograma do agente fotoiniciador canforoquinona(CQA).

(ANEXO 3)

Tabela 1. Valores de microdureza Vickers da matriz polimérica Bis-GMA/Single/CQA/Silano e do nanocompósito R30Si Sílica preparados nesse estudo.

Amostra	Microdureza Vickers (HV)
Bis-GMA/Single/CQA/Silano	9,00 ± 5,20
R30Si	53,40 ± 5,17

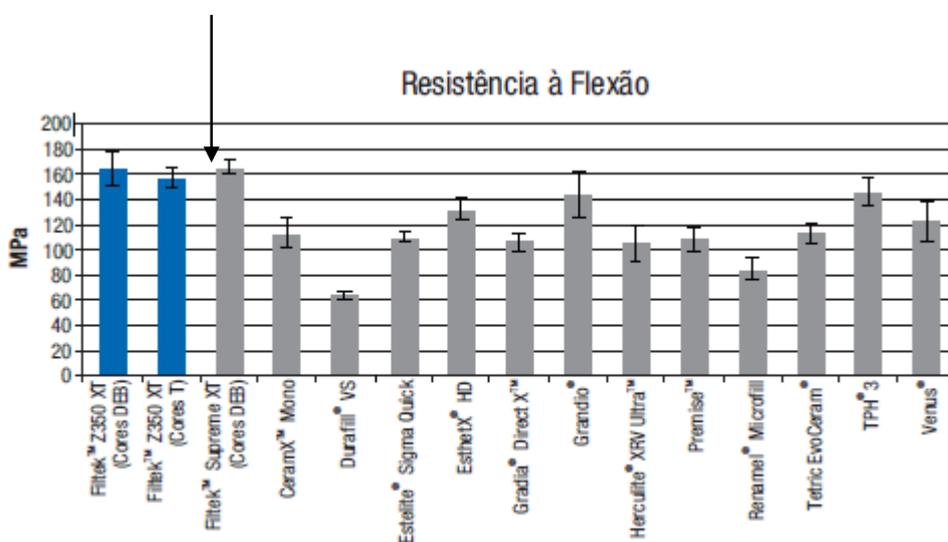


Figura 1. Gráfico da resistência à flexão (σ) da resina comercial Supreme pela ficha técnica dos materiais (www.3mespe.com.br).

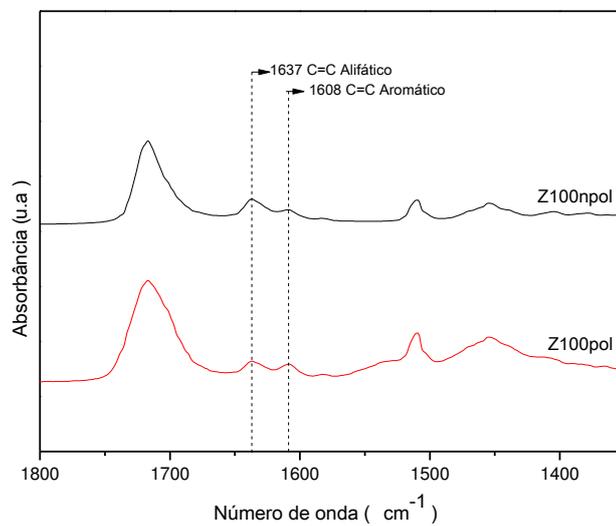
(ANEXO 4)

Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão da resina comercial Z100.

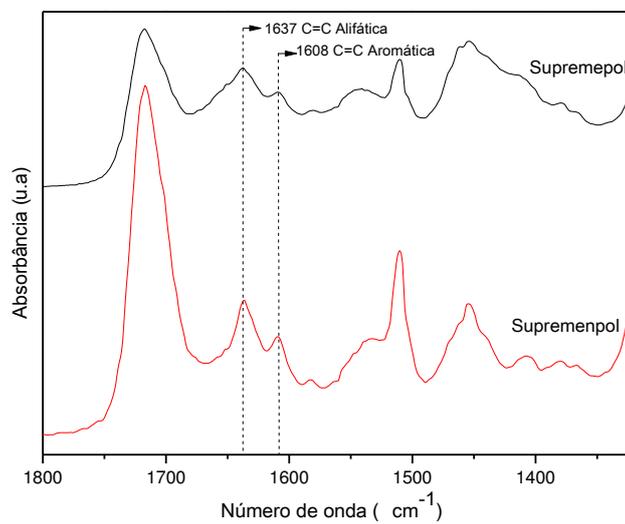


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão da resina comercial Supreme.

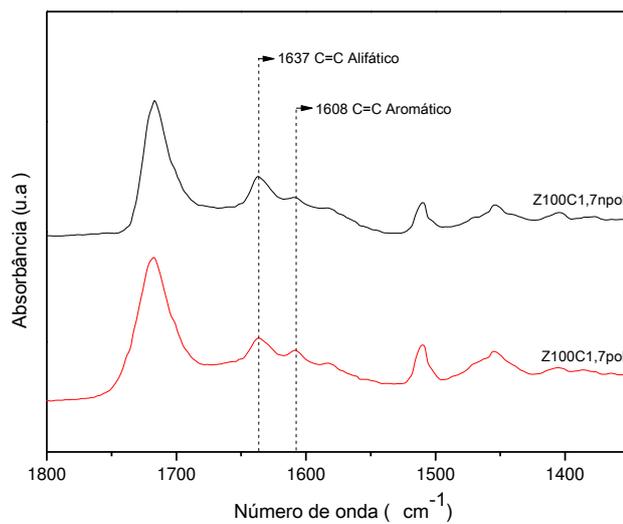


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão da resina comercial Z100 modificada pela argila organofílica C20A (Z100C1,7).

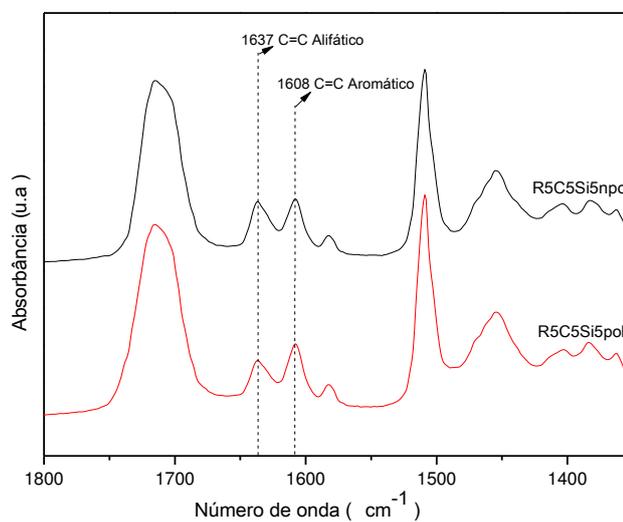


Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão do nanohíbrido preparado com 5 pcr de C20A e 5 pcr de sílica (R5C5Si).

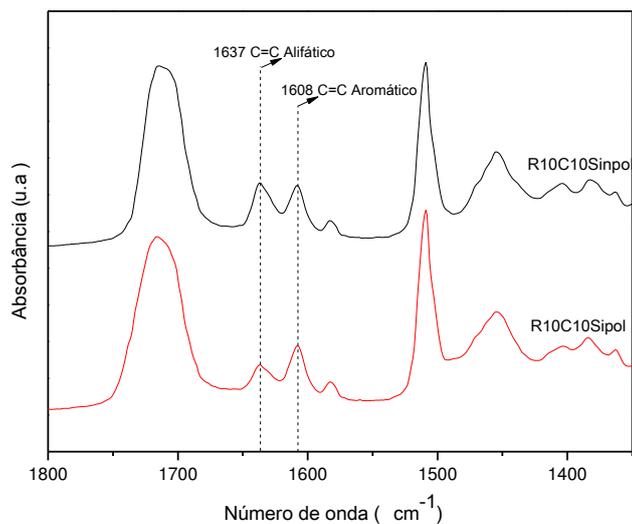


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão do nanohíbrido preparado com 10 pcr de C20A e 10 pcr de sílica (R10C10Si).

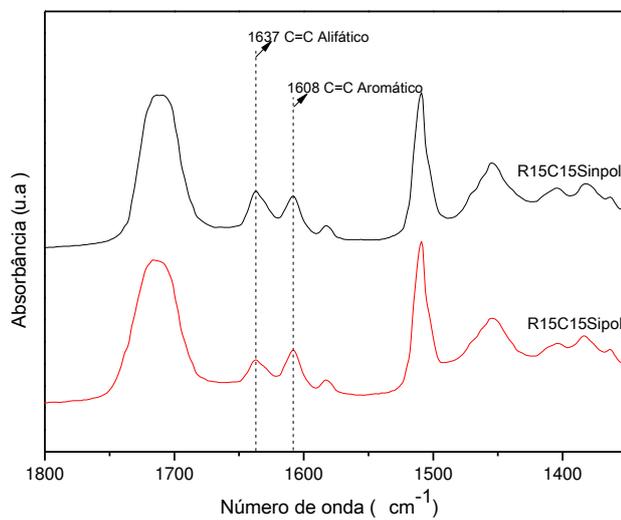


Figura 6. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão do nanohíbrido preparado com 15 pcr de C20A e 15 pcr de sílica (R15C15Si).

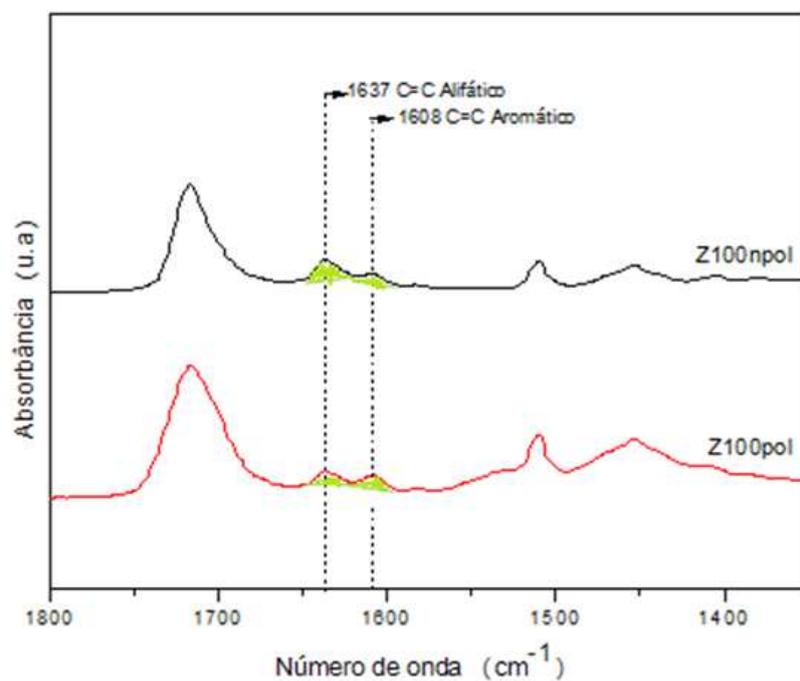


Figura 7. Espectros de absorção na região do infravermelho da conversão da resina comercial Z100 com áreas dos picos correspondentes à dupla ligação alifática (1637cm^{-1}) e à dupla ligação aromática (1608cm^{-1}).