CYNTHIA MACÊDO FEIJÓ KAUFFMAN

Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Óptica de Materiais Compósitos Restauradores.

Recife
2011

CYNTHIA MACÊDO FEIJÓ KAUFFMAN

Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Óptica de Materiais Compósitos Restauradores.

Tese apresentada à Pós Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Anderson S. L. Gomes
Co-orientador: André Galembeck

Recife
2011

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Kauffman, Cynthia Macêdo Feijó.
Síntese e caracterização estrutural, mecânica e óptica de materiais compósitos restauradores / Cynthia Macêdo Feijó Kauffman. - Recife: O Autor, 2011.
158 f.: fig. tab.

Orientador: Anderson Stevens Leônidas Gomes.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia e apêndice.

1.Resinas dentárias. 2.Dióxido de titânio. 3.Tomografia de coerência óptica. I. Gomes, Anderson Stevens Leônidas (orientador). II. Título.

616.075 (22. ed.) FQ 2011-040

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

CYNTHIA MACÊDO FEIJÓ KAUFFMAN

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MECÂNICA E ÓPTICA DE MATERIAIS COMPÓSITOS RESTAURADORES"

A Banca Examinadora composta pelos Professores: ANDERSON STEVENS LEONIDAS GOMES (Orientador e Presidente da Banca Examinadora), do Departamento de Física da UFPE; SEVERINO ALVES JÚNIOR, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; MARCO ANTONIO SACILOTTI, da Universidade de Bourgogne/França; ARMANDO HIDEKI SHINOHARA, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE; e MARCOS ANTONIO JAPIASSÚ RESENDE MONTES, da Faculdade de Odontologia da UFE; considera a Tese da candidata:

(X) APROVADA ( ) EM EXIGÊNCIA ( ) REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 06 de julho de 2011.

PROF. ANDERSON STEVENS LEONIDAS GOMES
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. SEVERINO ALVES JÚNIOR
2º EXAMINADOR

PROF. MARCO ANTONIO SACILOTTI
3º EXAMINADOR

PROF. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA
4º EXAMINADOR

PROF. MARCOS ANTONIO JAPIASSÚ RESENDE MONTES
5º EXAMINADOR

Av. Prof. Luís Barros Freire, s/nº, Cidade Universitária - CEP: 50670-901 - Recife - PE
FONE/FAX: (81) 2126.8412/2126.8400 - E-mail: pgmtr@ufpe.br - Home Page: www.ufpe.br/pgmtr

DEDICATÓRIA

À minha filha Sofia
e seus primeiros quatro anos
À minha mãe Adelice, meu pai Antônio,
e aos meus irmãos Cristiane,Cláudia,Ronald
por meus primeiros quatro anos
e À Claudio, por
nossos quatro e mais quatro anos

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da CAPES

Ao meu orientador Anderson Leônidas Stevens Gomes por acreditar e investir em mim, fazendo-me crescer em resolução de problemas, por dar liberdade e confiar no trabalho realizado.

Aos Professores Dr. Sidney J. L. Ribeiro e Younes Massadeq do Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista e ao Dr. Alexandre Gatti pela cooperação e disposição de infra-estrutura, para a realização das sínteses das partículas de titânio, polímero dental e análise termogravimétrica.

Ao professor Dr. Armando Hideki Shinohara do laboratório de ensaios não destrutivos do departamento de Engenharia Mecânica pela cooperação com as análises das propriedades mecânicas dos materiais através da utilização da máquina de ensaio universal para o teste de flexão de 3 pontos, com desenvolvimento dos protótipos específicos para os ensaios, e através do teste de microdureza Vickers. Agradeço também a colaboração do aluno de iniciação científica Cidrack Silveira, do mesmo Departamento, pela capacitação fornecida para a operação das análises.

Ao Professor Ricardo Emannuel de Souza e Doutorando Sergio Campelo do departamento de Física pelo desenvolvimento de modelo de análises quantitativas para a medida do coeficiente de atenuação da luz pela tomografia por coerência óptica.

A todos os profissionais do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do CETENE: Francisco, (Microscopia eletrônica de varredura), Janaína,

(microscopia de transmissão), Jadielson, (análise dos tamahos de partículas), Adriana, (BET, ASAP) e Sérgio (ultramicrótomo) que colaboraram com o meu trabalho, especialmente para Edwin Milet que me acompanhou desde a preparação das primeiras amostras, e principalmente, com as análises com espectroscopia de infravermelho.

À Prof. Dr. Giovanna Machado, pela colaboração com análises de DRX.

À Prof. Dra em radiologia Maria Luíza Pontual pela disponibilidade do sistema digital *Digora* para análise da radiopacidade dos materiais.

Aos pesquisadores do Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco: Prof.Dr. Marco Sacilotti, Dr. Tibério César Uchoa Matheus, Dr. Christian, Dr. Diego, doutorandos Claudia Brainner, Bernardo Kyotoku, a amiga Luciana Afonso Guimarães e aos mestrandos, Betson e Rebeca pela colaboração com a análise de dados, preparo de amostras para Microscopia eletrônica e análises com Tomografia por coerência óptica e Microscopia óptica.

À Virgínia, responsável pelo Laboratório de Química do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, pelas análises com espectroscopia UV-VIS e todo o suporte físico para preparação de amostras e realização de experimentos.

Aos Técnicos, João do laboratório do Departamento de Física pelas análises com difração de Raios X e aos profissionais da Engenharia Mecânica do Departamento de Física, pelo preparo de diversos moldes para amostras.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a relação microestrutura e propriedade dos materiais compósitos restauradores. Foram caracterizados três compósitos comerciais, de micropartículas, de nanopartículas e microhíbrido, e um compósito sintetizado em nossos laboratórios com oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados. As características microestruturais dos compósitos foram analisadas através da MEV, MET e EDS. A quantidade de carga inorgânica foi verificada através da análise termogravimétrica. O grau de conversão foi verificado por espectroscopia de infravermelho FTIR-ATR. As propriedades mecânicas de resistência à fratura e módulo de elasticidade foram avaliados através com teste de flexão de 3 pontos e a dureza com teste de microdureza Vickers. Avaliaram-se também as propriedades ópticas dos compósitos através da espectroscopia UV-VIS e tomografia por coerência óptica. Os compósitos comerciais com nanopartículas e microhíbrido apresentaram propriedades mecânicas superiores ao compósito de micropartículas. O compósito de micropartículas apresentou menor quantidade de carga inorgânica 55% do que o compósito microhíbrido e o de nanopartícula 72% e 77%, respectivamente. O compósito comercial de nanopartículas apresentou maior resistência flexural, maior módulo de elasticidade e maior grau de conversão enquanto que o compósito microhíbrido obteve maior microdureza. A tomografia por coerência óptica a 930 nm foi utilizada com aquisição de imagem em tempo real para avaliar a propriedades ópticas e mecânicas dos compósitos. O coeficiente de atenuação mostrou-se diferente para os diferentes compósitos. Os oxoclusteres de titânio favoreceram o espalhamento da luz no interior do compósito. Como conclusão, composição química, distribuição de tamanho, percentagem em peso e organização das partículas inorgânicas de carga assim como tamanho médio das partículas interferem nas propriedades dos materiais compósitos.

Palavras chaves: *compósitos dentais, oxocluster de titânio, tomografia por coerência óptica,* OCT.

ABSTRACT

The aim of this study was to analyze the relationship between microstructure and properties of resin composites materials. Three commercial composite materials, nanofilled, mycrohybrid and microparticulate composites, and one synthesized composite material were studied and characterizated. The microstructure was analyzed with TEM, MEV and EDS, load filler with termogravimetry analysis, degree of conversion by FTIR, mechanical properties like flexural strength, elastic modulus by three bonding test and hardness by Vickers microhardness. Optical properties were also investigated, with UV-VIS spectroscopy and optical coherence tomography. The distribution of particle and percentage of load show to be an important factor for better mechanical properties. Nanofilled resin composites show mechanical properties at least as good as those of hybrids composites. The microparticulate composite exhibit by far the lowest mechanical properties. The filler weight fraction was 72% and 77% for nanofilled and nanocomposite respectively and 55% for microfilled. The nanofilled one had higher flexural strength, elastic moduli and degree of conversion while the mycrohybrid one had higher microhardness. Optical coherence tomography at 930 nm in real time was used for optical and mechanical characterization of resin composites. The light attenuation coefficient was significant different for different composites. Oxoclusters titanium in composite backscared the light with penetration. In conclusion, the type, distribution, weight fraction, arrangement of fillers of composites affects the properties of these materials as well as the size of the inorganic particle. OCT would be useful for optical characterization of these materials.

Keywords: dental composites, titanium oxocluster, optical coherence tomography, OCT.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Síntese da molécula de Bis-GMA proposta por Bowen (PEUTZFELDT, 1997).....23
FIGURA 2: Restauração estética em dente anterior com resina composta à base de Bis-GMA. (A) antes de restaurado; (B) depois de restaurado..... 24
FIGURA 3. Micrografias de compósito dental de nanopartículas Z350 34
FIGURA 4: Micrografia do compósito de micropartículas Durafill 35
FIGURA 5: Micrografia do compósito microhíbrido Z250 36
FIGURA 6: Espectroscopia por dispersão de energia do compósito Z350 em diferentes regiões do compósito. (a) região central da partícula inorgânica-EDS1; (b) região central de partícula inorgânica menor-EDS2, (c), região da matriz polimérica- ED3,EDS4 38
FIGURA 7: Máquina universal de ensaio mecânico utilizada para teste de flexão de 3 pontos 42
FIGURA 8: Plataforma de ensaio e cutelo desenvolvidos para o teste de flexão de 3 pontos 43
FIGURA 9: Preparação da amostra em molde metálico; (a) colocação da resina restauradora com espátula plástica; (b) preenchimento do molde metálico; (c) fotopolimerização com luz visível..... 44
FIGURA 10: (a) Microdurômetro HMV Shimadzu (b) Representação do penetrador de diamante Vickers e da impressão produzida. 49
FIGURA 11: (A) Reflexão Total Atenuada, (B) Onda evanescente (C) cristal de ATR 53
FIGURA 12: Posicionamento da luz fotopolimerizadora e do compósito dental no FTIR-ATR 54
FIGURA 13: Grupo funcional metacrilato 56
FIGURA 14: Estruturas dos oxoclusteres com grupos metacrílicos coordenados (a) $Ti_4O_2(Oet)_6(Omc)_6$; (b) $Zr_6(OH)_4O_4(Omc)_{12}$; (c) $Ba_2Ti_{10}(\mu_3\text{-}O)8(\mu_2\text{-}OH)5(\mu_2\text{-}$

$Omc)_{20}(O^iPrOMe)_2$; (d) Hf_4O_4 $(Omc)_{12}$; (e) $[Ba(Omc)_2(McOH)_3]_n$- cadeia de poliedros de BaO_9 em *zigzag*. 67
FIGURA 15: Fórmula estrutural do fotoiniciador BAPO 73
FIGURA 16: Micrografia eletrônica de partículas de titânia sintetizadas..... 75
FIGURA 17: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de titânia com tamanho da partícula de aproximadamente 50 nm 75
FIGURA 18: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de titânia em forma de cacho com recobrimento com polímero 76
FIGURA 19: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de TiO_2 funcionalizadas com polímero em forma de cacho..... 76
FIGURA 20: Micrografia eletrônica mostrando o entrecruzamento de parte polimérica ao redor das partículas e ou aglomerados de partículas de titânia..... 77
FIGURA 21: Foto da amostra de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados submetida à análise no EDS..... 78
FIGURA 22: Modos pelos quais o carboxilato pode se coordenar a um metal (GRATZEL, 2005) 90
FIGURA 23: Estrutura molecular octaédrica do $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$ segundo Schubert et al 1992 92
FIGURA 24: Oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados (1) e partículas de titânia pura (2). (a) em água; (b) em água-monômero 93
FIGURA 25: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5%..... 95
FIGURA 26: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% com tamanho aproximado de 41 nm 96
FIGURA 27: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% apresentando partículas com formato irregular e isoladas. 96
FIGURA. 28: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% apresentando partículas com formato irregular e isoladas. 97
FIGURA 29: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% apresentando partículas com formato irregular em grupo. 97

FIGURA 30: Micrografias eletrônicas do compósito com partículas de TiO_2 a 5% . Partículas em forma de bastões..... 97
FIGURA 31: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânio com grupos metacrílicos, com arranjo em forma esferulítica. 98
FIGURA 32: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânio com grupos metacrílicos com arranjo em forma paralelo e cruzado. 98
FIGURA 33: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânio com grupos metacrílicos,com arranjo em forma aleatória. 98
FIGURA 34: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânio com grupos metacrílicos em formato esférico e em bastões..... 99
FIGURA 35: Teste de radiopacidade 1. 117
FIGURA 36: Teste de radiopacidade 2 117
FIGURA 37: Teste de radiopacidade 3 118
FIGURA 38: Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson (SKOOG, 2011). 123
FIGURA 39: Tomografia por coerência óptica de 840 nm. 126
FIGURA 40: Diagrama ilustrativo da posição da fibra de vidro: (A) antes do ensaio mecânico, (B) durante o ensaio mecânico, (C) com a propagação da trinca, (D) fratura, com deslocamento horizontal e vertical. 128
FIGURA 41: Imagens de OCT do compósito Z 250. (a) a amostra antes do ensaio mecânico (A: ar, A-CR: interface ar - compósito, CR, compósito) (b) amostra após o teste mecânico, sem propagação da fratura. As setas indicam a região de inserção da fibra que aparece como uma região preta. 129
FIGURA 42: Imagens de OCT da amostra Z350 mostrando a propagação da fratura vertical e horizontal. (a) antes do teste mecânico. (b) após o teste mecânico. Círculos mostram regiões de pequenas fraturas. 129

FIGURA 43: Distâncias entre os remanescentes do compósito Z350. (A), Microscopia Óptica (B) Microscopia Eletrônica de Varredura..... 130
FIGURA 44: Modelo comercial do OCT OCP930SR/Thorlabs de 930 nm com peça de mão 132
FIGURA 45: Tomografia por coerência óptica e máquina de ensaios universal (EMIC) montados para realização de ensaio de flexão de 3 pontos em compósito dental. 132
FIGURA 46: Peça de mão do OCT posicionada em frente à amostra durante o ensaio de flexão de 3 pontos. 133
FIGURA 47: Imagem de trincas no interior do compósito de oxoclusteres de titânio com 0,5%, obtida com OCT de 930 nm 134
FIGURA 48: Imagem da região de alongamento do compósito com oxocluster de titânio antes da ruptura obtida com OCT de 930 nm 134
FIGURA 49: Imagens de OCT: (a) compósito de micropartículas (b), compósito microhíbrido, (c) compósito de nanopartículas (d) monômero..... 136
FIGURA 50: Imagem de OCT dos monômeros sem carga 142
FIGURA 51: Imagem de OCT do compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio 142
FIGURA 52: Imagem de OCT do compósito com 5% de partículas de oxoclusteres de titânio. 142

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: Intensidade das diferentes fontes de luz (normalizada) vs. comprimento de onda utilizadas para a polimerização dos compósitos dentais. Lampâda halógena em preto, LED, vermelho e laser de argônio, azul. 31
GRÁFICO 2: Percentagem em massa das partículas inorgânicas dos compósitos dentais. 40
GRÁFICO 3: Tensão vs. deformação do compósito de micropartículas Durafill..... 44
GRÁFICO 4: Tensão vs. deformação do compósito microhíbrido Z250..... 46
GRÁFICO 5: Tensão vs. deformação do compósito de nanopartículas Z350.....47
GRÁFICO 6: Espectroscopia do Infravermelho FTIR-ATR do compósito de nanopartículas Z350 antes e depois da polimerização..... 57
GRÁFICO 7: Absorbância x número de onda do compósito Z350. 7(a) antes da polimerização e 7(b) após a polimerização. 58
GRÁFICO 8: Espectros obtidos por microanálise de raios-X característicos com tabela da percentagem em peso dos elementos químicos analisados. 79
GRÁFICO 9: Taxa de cisalhamento X viscosidade da matriz polimérica. 80
GRÁFICO 10: Histograma de distribuição de partículas do compósito a 5%, amostra 1. 81
GRÁFICO 11: Histograma de distribuição de partículas do compósito a 5%, amostra 2. 81
GRÁFICO 12: Isoterma de adsorção dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados. 84
GRÁFICO 13: Área superficial BET dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados. 84
GRAFICO 14: Difração de Raios X de titânia comercial (TiO_2P). 86
GRÁFICO 15: DRX das partículas de TiO_2 funcionalizas com grupos metacrílicos (TiO_2F). 86
GRÁFICO 16: Espectro de infravermelho de nanopartículas de titânia puro..... 88

GRÁFICO 17: Espectro de infravermelho de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados na região de 400 a 4500 cm^{-1}..... 89
GRÁFICO 18: Espectro de absorção do infravermelho de oxoclusters de titânio com grupos metacrílicos coordenados na região entre 1500 a 1800 cm^{-1}..... 91
GRAFICO 19: DRX normalizado dos compósitos: Monômero, Ti0,5% e Ti5%. 101
GRAFICO 20: Espectro de infravermelho da matriz polimérica antes da polimerização. 102
GRÁFICO 21: Espectro de infravermelho da matriz polimérica depois de polimerizada 104
GRÁFICO 22: Grau de conversão dos monômeros em função do tempo de polimerização. np= não polimerizado. 105
GRÁFICO 23: Grau de conversão em função do tempo para o compósito a 0,5%. np= não polimerizado 105
GRÁFICO 24: Grau de conversão em função do tempo para o compósito a 0,5%. np= não polimerizado. 105
GRÁFICO 25: Grau de conversão em função do tempo para o compósito a 0,5%. FTIR-ATR. 106
GRÁFICO 26: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito com 5% de carga. 107
GRÁFICO 27: Grau de conversão em função do tempo para o compósito a 5%..... 108
GRÁFICO 28: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 1 mm de espessura..... 110
GRÁFICO 29: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 2 mm de espessura.....110
GRÁFICO 30: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 3 mm de espessura..... 110
GRÁFICO 31: Espectro de absorbância UV-Vis das amostras 112
GRÁFICO 32: Espectro de transmitância UV-Vis das amostras 113

GRÁFICO 33: Coeficiente de atenuação da luz pelos compósitos restauradores das partículas de titânia a 0,5% (Ti05) e 5% (Ti5) e matriz polimérica (M)..... 137
GRÁFICO 34: A-scan do monômero e cálculo do coeficiente de atenuação da luz no monômero. Pode-se ver o pico de reflexão final. 138
GRÁFICO 35: Cálculo do coeficiente de atenuação da luz pelo compósito de micropartículas 138
GRÁFICO 36: Cálculo do coeficiente de atenuação da luz pelo compósito microhíbrido Z250. 139
GRÁFICO 37: Propriedades ópticas dos compósitos com partículas de titânia a 0,5% (Ti05) e 5% (Ti5%) e matriz polimérica (M) em função da profundidade.....139
GRÁFICO 38: Caracterização óptica dos compósitos por OCT..... 145

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Classificação e descrição dos compósitos dentais comerciais estudados. 30
TABELA 2: Percentagem em peso dos elementos químicos por EDX. 38
TABELA 3: Resultados do ensaio de flexão para o compósito de micropartículas Durafill. 45
TABELA 4: Resultados do ensaio de flexão para o compósito microhíbrido Z250. 46
TABELA 5: Resultados do ensaio de flexão para o compósito de nanopartículas Z350..... 47
TABELA 6: Comparação entre microdureza e quantidade de carga em compósitos comerciais. 51
TABELA 7: Microdureza de compósitos polimerizados com fontes de luz de LED e Argônio. 52
TABELA 8: Monômeros utilizados em compósitos dentais. 56
TABELA 9: Grau de conversão e propriedades mecânicas dos compósitos comerciais..... 59
TABELA 10: Fórmula molecular, massa molecular e fórmula estrutural dos polímeros TEGDMA, BISGMA e UDMA. 72
TABELA 11: Picos de absorção e vibrações correspondentes de partículas de titânia coordenadas com grupo metacrílicos. 90
TABELA 12: Grau de conversão em função do tempo de polimerização dos monômeros. 104
TABELA 13: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito 0,5% de carga. 106
TABELA 14: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito com 5% de carga. 108
TABELA 15: Índice de refração das amostras 114
TABELA 16: Valores de radiopacidade dos materiais. 118
TABELA 17: Tensão máxima e força máxima para os ensaios de fadiga..... 128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAPO – do inglês Bis Acyl Phosphine

Bis-GMA - Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato

DRX- Difratometria de raios X

EDX- energia Dispersiva de raios X

FTIR- do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho com tranformado de Fourier)

LED- do inglês, *Light Emission Diode*

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

OCT – do inglês *Optical Coherence Tomography*

R_0 – Coeficiente de atenuação

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

TGA – do inglês *Thermogravimetric Analysis* (análise termogravimétrica)

u.a. – unidade arbitrária

UDMA – Uretano dimetacrilato

SUMÁRIO

Capítulo 1: INTRODUÇÃO *22*

1.1 INTRODUÇÃO 23

Capítulo 2: CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESTAURADORES COMERCIAIS 28

2.1 INTRODUÇÃO 28

2.2 OBJETIVOS 29

2.2.1 OBJETIVO GERAL 29

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 29

2.3 MATERIAL E MÉTODO 29

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 30

2.4.1 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS (MICROSCOPIA 33

ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X) 33

2.4.2 QUANTIDADE DE CARGA INORGÂNICA (TGA) 39

2.4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS: TESTE DE FLEXÃO DE 3 PONTOS 41

2.4.4 MICRODUREZA VICKERS. 48

2.4.5 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO (FTIR-ATR). 53

2.5 CONCLUSÃO 61

Capítulo 3: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE OXOCLUSTERES DE TITÂNIO COM GRUPOS METACRÍLICOS COORDENADOS E COMPÓSITO DENTAL. 62

3.1 INTRODUÇÃO 63

3.2 OBJETIVOS 68

3.2.1 OBJETIVO GERAL 68

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 68

3.3 MATERIAL E MÉTODO 69

3.3.1 SÍNTESE DE OXOCLUSTER DE TITÂNIO COM GRUPOS METACRÍLICOS COORDENADOS..... 69

3.3.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO RESTAURADOR 71

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 74

3.4.1 Caracterizações das partículas de titânio com grupos metacrílicos coordenados 74

3.4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO 74

3.4.1.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)..... 77

3.4.1.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS..... 79

3.4.1.4 ANÁLISE TEXTURAL (BET) POROSIDADE BET/ ASAP..... 82

3.4.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX). 85

3.4.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO 87

3.4.1.7 DISPERSÃO ÁGUA-ÓLEO 92

3.4.2 Caracterização dos compósitos dentais 94

3.4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO 94

3.4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS (DRX)..... 100

3.4.2.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) 101

3.4.2.3.1 Análise química da matriz polimérica antes e após a polimerização.... 101

3.4.2.3.2 Grau de conversão dos compósitos restauradores em função do tempo de polimerização e da concentração de partículas de TiO_2 103

3.4.2.3.3 Grau de polimerização em função da profundidade de polimerização..109

3.4.2.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS 111

3.4.2.5 RADIOPACIDADE 116

3.4.2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....117

3.5 CONCLUSÃO 119

Capítulo 4: CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESTAURADORES DENTAIS POR TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓPTICA..... 121

4.1 INTRODUÇÃO 125

4.2 OBJETIVOS 125

4.2.1 OBJETIVO GERAL 125

4.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 125

4.3 MATERIAL E MÉTODO 126

4.3.1 Caracterização do processo de fratura dos compósitos comerciais através da tomografia por coerência óptica. 126

4.3.2 Caracterização do processo de fratura dos compósitos com oxoclusteres de titânio através da tomografia por coerência óptica..... 131

4.3.3 Caracterização óptica dos compósitos comerciais através do OCT 135

4.3.4 Caracterização óptica dos compósitos sintetizados em função das concentrações das partículas de titânia através da OCT..... 141

4.3.5 Comparação das propriedades ópticas dos compósitos comerciais com os compósitos sintetizados com partículas de titânia..... 144

4.4 CONCLUSÃO 146

Capítulo 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 147

5.1 CONCLUSÕES 148

5.2 PERSPECTIVAS 150

REFERÊNCIAS 153

APÊNDICE I: Trabalhos publicados 152

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A restauração de dentes acontece desde os tempos anteriores ao século XVIII, com uma variedade de materiais, incluindo, lascas de pedras, cortiça, marfim, dente humano, resinas oleosas, borrachas e folhas de metal (chumbo e estanho). Mais recentemente, guta percha, cimentos, cimentos modificados com metal, resinas sintéticas sem carga, compósitos, outros metais (folhas de ouro, amálgama e vários metais fundidos e ligas), cerâmicas e metalocerâmicas têm sido utilizado em restaurações dentárias (CRAIG, POWERS, 2004).

Durante a metade do século XX, o único material restaurador estético disponível para restaurações dentárias era o silicato. Os silicatos promovem a liberação de flúor, porém, não são mais utilizados em restaurações de dentes permanentes por causa da baixa resistência ao desgaste. Os silicatos foram substituídos por resinas acrílicas no final da década de 1940 e início da década de 1950 porque além de apresentar aparência similar aos dentes, elas também apresentavam outras vantagens como insolubilidade no meio oral, fácil manipulação e baixo custo. No entanto, as resinas acrílicas também apresentavam baixa resistência ao desgaste, e durante a polimerização, o material apresentava uma contração, que faz com que este material se solte das paredes das cavidades, permitindo a infiltração de microorganismos e saliva ao longo das margens. Esses problemas foram reduzidos com a incorporação de pó de quartzo, formando um compósito. Os primeiros compósitos, porém, não foram bem sucedidos devido as partículas de carga não se unir a matriz polimérica. Com isso,

formavam-se defeitos entre as partículas mecanicamente retidas e a resina em volta, produzindo infiltração, manchas e levando, também, a uma menor resistência ao desgaste (ANUSAVICE, 2005).

Em 1962, Dr. Ray L. Bowen desenvolveu o dimetacrilato, 2, 2 - bis - 4 -(2 hidroxi 3- metacrilopropil - 1- oxi)- fenilpropano ou BISGMA através da reação do DGEBA (éter diglicídico de bisfenol A) com ácido metacrílico (FIGURA 1) e um agente de união composto por um silano orgânico para formar uma união entre as partículas de carga e a matriz resinosa. Estes, o BISGMA e o agente de união, juntamente com as partículas de carga inorgânica, são os principais constituintes dos compósitos dentais atuais.

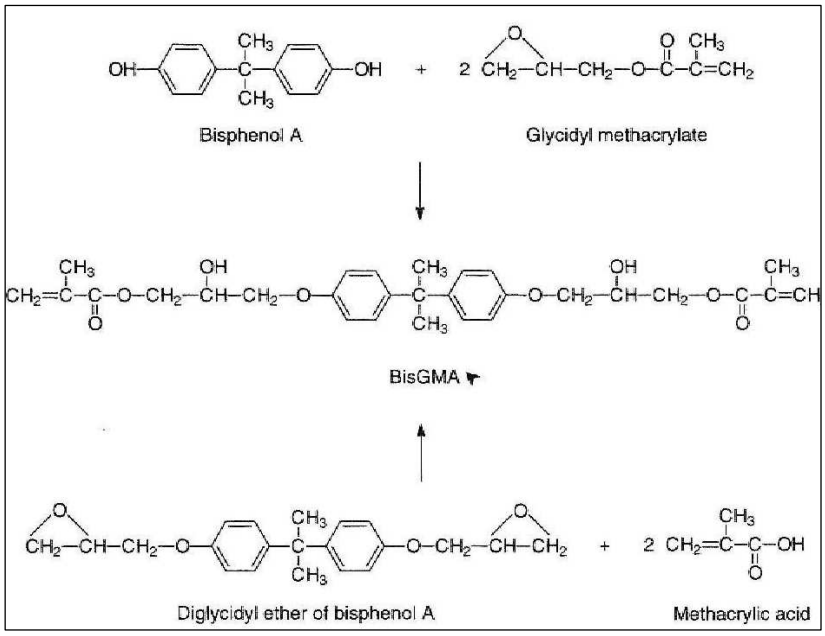


FIGURA 1: Síntese da molécula de Bis-GMA proposta por Bowen (PEUTZFELDT, 1997)

Os compósitos com BISGMA foram utilizados, no primeiro momento, apenas para restaurações em dentes anteriores, (FIGURA 2), mas, com o

desenvolvimento destes materiais, principalmente, em relação às partículas de carga inorgânicas, restaurações em áreas oclusais posteriores e reconstruções dentárias totais, além de outros procedimentos odontológicos, como selantes de sulcos e fissuras, cimentação de facetas cerâmicas e cimentação de próteses fixas estão sendo realizados com estes compósitos (HICKEL, 2009).

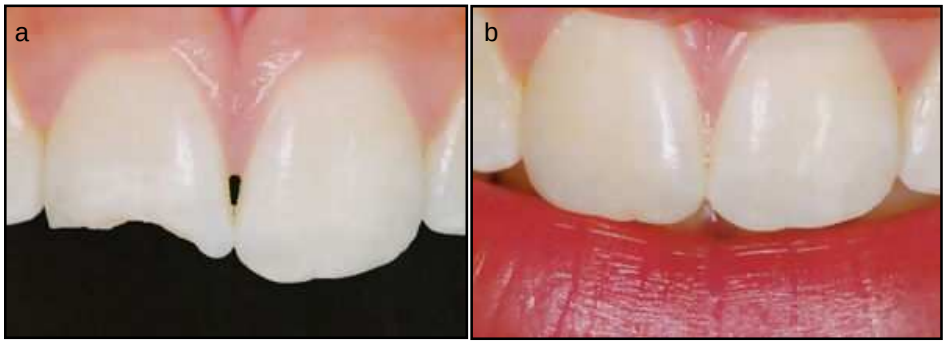


FIGURA 2: Restauração estética em dente anterior com resina composta a base de Bis-GMA. (a) antes de restaurado; (b) depois de restaurado.

Baseados nos tipos de partículas inorgânicas, os compósitos restauradores atualmente são classificados em microhíbrido ou de micropartículas. Os compósitos antigos, inicialmente continham partículas esféricas grandes (20 a 30 µm), seguidas de produtos contendo partículas grandes com formatos irregulares, partículas microfinas (0,04 a 0,2 µm), partículas finas (0,4 a 3 µm) e finalmente misturas (micro-híbridas), contendo principalmente partículas finas com algumas partículas microfinas (CRAIG, POWERS, 2004).

As primeiras resinas compostas, ou compósitos dentais, restauradores de nanopartículas foram introduzidas no mercado comercial em 2002. O material é formado com nanopartículas de sílica e zircônia com tamanho entre 5-100 nm. Estas resinas apresentavam como proposta ter a resistência mecânica dos

compósitos microhíbridos e a capacidade de polimento dos compósitos microparticulados (MITRA, WU, HOLMES, 2003).

Atualmente, uma variedade de tipos de estruturas nanométricas esta sendo pesquisadas como carga inorgânica em compósitos dentais (KLAPDOHR, et al, 2005), como nanotubos de carbono, (ZHANG et al, 2007), nanopartículas de TiO_2, (XIA et al., 2008), e nanofibras de nylon (TIAN e col, 2008). Um dos maiores problemas é a união destas partículas à matriz polimérica do compósito.

Esta tese teve como objetivo correlacionar a quantidade, tamanho e tipo de carga inorgânica às propriedades dos materiais compósitos restauradores; sintetizar nanopartículas inorgânicas ligadas a grupos metacrílicos para ser utilizada como carga inorgânica em materiais restauradores, sem a necessidade de um agente de união e analisar a Tomografia por Coerência Óptica como um método de caracterização óptica para materiais compósitos restauradores.

O Capítulo 2 desta tese irá descrever a caracterização de compósitos comerciais de micropartículas, nanopartículas e microhíbridos, em que foram analisadas a microestrutura, as propriedades mecânicas, grau de conversão, quantidade de partículas inorgânicas em peso e dureza dos materiais.

No Capítulo 3 serão descritas a síntese e a caracterização de oxoclusteres de titânio coordenados com grupos metacrílicos pelo método sol-gel, a partir de precursores alcóxidos. As nanopartículas de oxotitânio sintetizadas foram caracterizadas quanto à forma, tamanho, distribuição de tamanho, estrutura química, porosidade e características hidrofílicas através das análises da microscopia eletrônica de transmissão, difração de Raios X, espectroscopia de infravermelho, DLS, BET e dispersão água-óleo. Estas nanopartículas foram

adicionadas a uma matriz polimérica a base de dimetacrilatos nas concentrações de 0,5% e 5% para formar um compósito restaurador experimental o qual, avaliou-se a microestrutura, grau de conversão, radiopacidade, e propriedades ópticas desses compósitos.

No Capítulo 4, será proposta e discutida a Tomografia por Coerência Óptica (OCT) como uma técnica para a caracterização óptica dos compósitos restauradores. A OCT foi utilizada para visualização do processo de formação de trincas e para medir o coeficiente de atenuação da luz no interior nos compósitos sintetizados e nos compósitos comerciais.

No Capítulo 5, encontram-se as principais conclusões dos trabalhos e proposições futuras a cerca de estudos dos materiais compósitos restauradores.

Capítulo 2:

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESTAURADORES COMERCIAIS

2.1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são formados por duas fases: a matriz, que é contínua e envolve outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa (CALLISTER, 2006). A fase dispersa é composta por partículas inorgânicas de reforço com tamanhos e formatos diferentes que se ligam a matriz polimérica por meio de um agente de união, normalmente um organosilano. Além disso, tem-se um sistema para ativar a polimerização e substâncias que melhoram a estabilidade de cor, inibidores, que inibem a polimerização prematura e pigmentos (ANUSAVICE, 2005).

Os compósitos dentais comerciais apresentam uma grande variedade em relação à composição química, tamanho, formato, quantidade e distribuição das partículas inorgânicas de carga. Essas podem ser produzidas por trituração ou moagem do quartzo ou de vidros produzindo partículas cujos tamanhos variam de 0,1 a 100 μm, e por processo pirolítico ou de precipitação em que são obtidas partículas de sílica coloidal com tamanho variando entre 0,02 e 0,04 μm, conhecidas como micropartículas. A quantidade de carga inorgânica também pode variar entre 35% e 70% por volume ou 50 a 85% por peso do compósito (ANUSAVICE, 2005).

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, como: a forma, o tamanho, distribuição e orientação das partículas (CALLISTER, 2006).

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 OBJETIVO GERAL:

Este estudo teve como objetivo geral caracterizar a microestrutura, composição e algumas propriedades físicas e mecânicas de 3 compósitos dentais comerciais com partículas de carga diferentes: um compósito de nanopartículas, um compósito de micropartículas e um compósito microhíbrido para estabelecer uma correlação entre microestrutura e propriedade.

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1) Caracterizar os compósitos de nanopartículas, microhíbrido e de micropartículas quanto a forma, quantidade, tamanho e distribuição das partículas de carga inorgânica;

2) Determinar as propriedades mecânicas de resistência à fratura, módulo de elasticidade e dureza de compósitos restauradores de nanopartículas, de micropartículas, e microhíbridos;

3) Determinar o grau de conversão direto dos compósitos de nanopartículas, de micropartículas e microhíbridos;

4) Comparar as características estruturais e propriedades mecânicas e grau de conversão dos compósitos de nanopartículas, de micropartículas, e microhíbridos.

2.3 MATERIAL E MÉTODO

Foram analisados compósitos restauradores comerciais: compósitos de micropartículas (Durafill VS), compósito microhíbrido (Filtek^{TM} Z250) e compósito de nanopartículas (Filtek^{TM} Z350). A TABELA 1 descreve o fabricante, tipo ou classificação do compósito quanto ao tamanho da carga, os tipos de monômeros, a composição química das cargas inorgânicas e a cor de cada compósito comercial avaliado.

TABELA 1: Classificação e descrição dos compósitos dentais comerciais estudados.

MATERIAL	FABRICANTE	TIPO	COR	MONÔMERO	CARGA
Filtek^{TM} Z-350	3M-ESPE (St. Paul, MN, USA)	Nanopartículas	A2	BisGMA UDMA, TEGDMA BisEMA	Zr/Sílica
Filtek^{TM} Z-250	3M-ESPE (St. Paul, MN, USA)	Microhíbrido	A2	BisGMA, UDMA BISEMA	Zr/Sílica
Durafill VS	Heraeus-Kulzer (Weihrheim, Alemanha.)	Micropartículas	A2	UDMA	Silíca

A fotopolimerização dos compósitos foi realizada com aparelho de luz visível LED (*Radii-cal*, SDI, Austrália), com potência de 1200 mW/cm^2 e comprimento de onda entre 420 a 540 nm (GRÁFICO 1) por 30 segundos, com medidor de potência acoplado. Utilizou-se também para a fotopolimerização das amostras, fonte de luz de laser de argônio. O modelo experimental com laser de argônio (Lexel Laser – Lexel 95) foi montado no Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

Os espectros de absorção dos aparelhos de lâmpada halógena, LED e laser de argônio foram verificados com espectrômetro Ocean Optics HR 4000C6 UV-NR. As potências dos aparelhos foram mensuradas com medidor de potência

(Coherent, modelo 21) obtendo valores de 290 mW, 400 mW e 290 mW para as fontes lâmpada halógena, LED e laser de argônio, respectivamente. A densidade de potência do laser de argônio foi igual a do LED com 1200 mW/cm^2. O diâmetro do feixe do laser de argônio foi de 0,25 cm e do LED de 0,30 cm. Seguem abaixo os espectros de absorção dos 3 tipos de fontes de luz utilizadas para polimerização de compósitos restauradores (GRÁFICO 1).

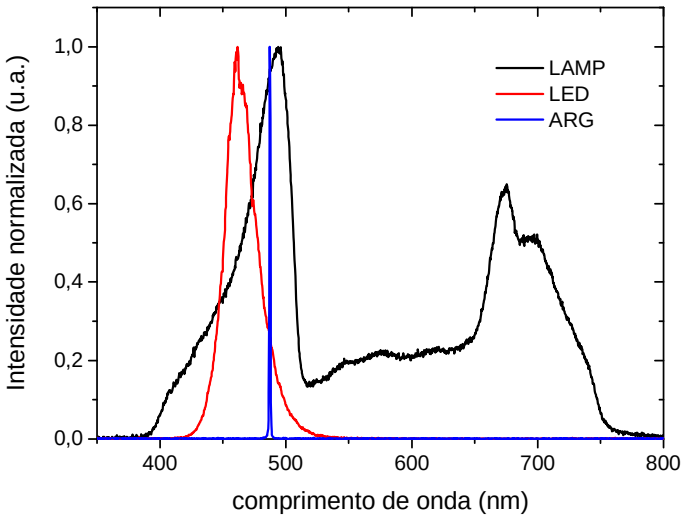


GRÁFICO 1: Intensidade das diferentes fontes de luz (normalizada) vs. comprimento de onda utilizadas para a polimerização dos compósitos dentais. Lâmpada halógena em preto, LED, vermelho e laser de argônio, azul.

Pode se verificar no GRÁFICO 1 que o espectro de emissão do laser de argônio é o mais estreito e o da lâmpada halógena, o mais largo. O espectro do LED, em vermelho, abrange os comprimentos de onda de 420 a 540 nm.

Após a fotopolimerização os espécimes foram armazenados em água destilada, à temperatura ambiente até as análises de caracterização.

As características microestruturais dos compósitos restauradores como morfologia, tamanho, distribuição e composição química das partículas de carga foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A quantidade de carga inorgânica foi verificada através da análise termogravimétrica (TGA), as propriedades mecânicas de resistência à fratura e módulo de elasticidade através do teste de flexão de 3 pontos e, a dureza do material através do teste de microdureza Vickers. O grau de conversão direto foi analisado através da espectroscopia de infravermelho (FTIR). A seguir serão descritas, nesta ordem, as caracterizações utilizadas, com as metodologias empregadas, os resultados e a discussão.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X)

O preparo das amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LAMM) do CETENE e consistiu em: corte dos compósitos restauradores para o tamanho de 10 X 3 X 2 mm, polimento com pasta de diamante de 1 µm (Southbay technology Inc., San Clemente, Califórnia) e acabamento óptico com pasta de sílica coloidal de 50 µm (South bay technology Inc, San Clemente, Califórnia), limpeza com ultra-som (Ultra cleaner 1400 A Unique 10) em água por 20 minutos. O polimento foi realizado com disco de polimento (*disc gunder* 623) e máquina politriz (SBT) na velocidade 2 rpm, por 30 minutos, com intervalo a cada 10 minutos. A superfície das amostras foram avaliadas com estereomicroscópio (SMZ 800 NIKON Japan 6) durante as etapas do preparo.

As análises dos compósitos restauradores (n=6) foram realizadas no aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução (FEI-Quanta 2007) do Laboratório de Microscopia e Microanálise Eletrônica (LAMM) do CETENE, em alto vácuo e em modo ambiental. Para isso, prepararam-se dois tipos de amostras para cada compósito, um com recobrimento em ouro para ser utilizado em alto vácuo e outro sem esse recobrimento para análise em modo ambiental. O recobrimento com ouro foi realizado no equipamento de

pulverização “*sputtering”* (BAL-TEC SCD 050) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando intensidade de corrente de 40 mA por 15 segundos, o que corresponde, segundo o fabricante, a uma camada metálica de aproximadamente com 0,5 nm de espessura. Após o recobrimento com ouro, os compósitos foram fixados no suporte metálico “*stub”* com fita carbono dupla face e as paredes laterais da amostra recobertas com tinta de prata (BALTEC LH 00589). As micrografias eletrônicas dos compósitos em modo ambiental podem ser vistas nas FIGURAS 3 a 5.

O compósito de nanopartículas Z350 apresenta partículas de carga no formato esférico com distribuição de tamanhos diferentes. Observa-se 2 tamanhos de partículas predominantes: as maiores e as menores (FIGURA 3a e 3b).

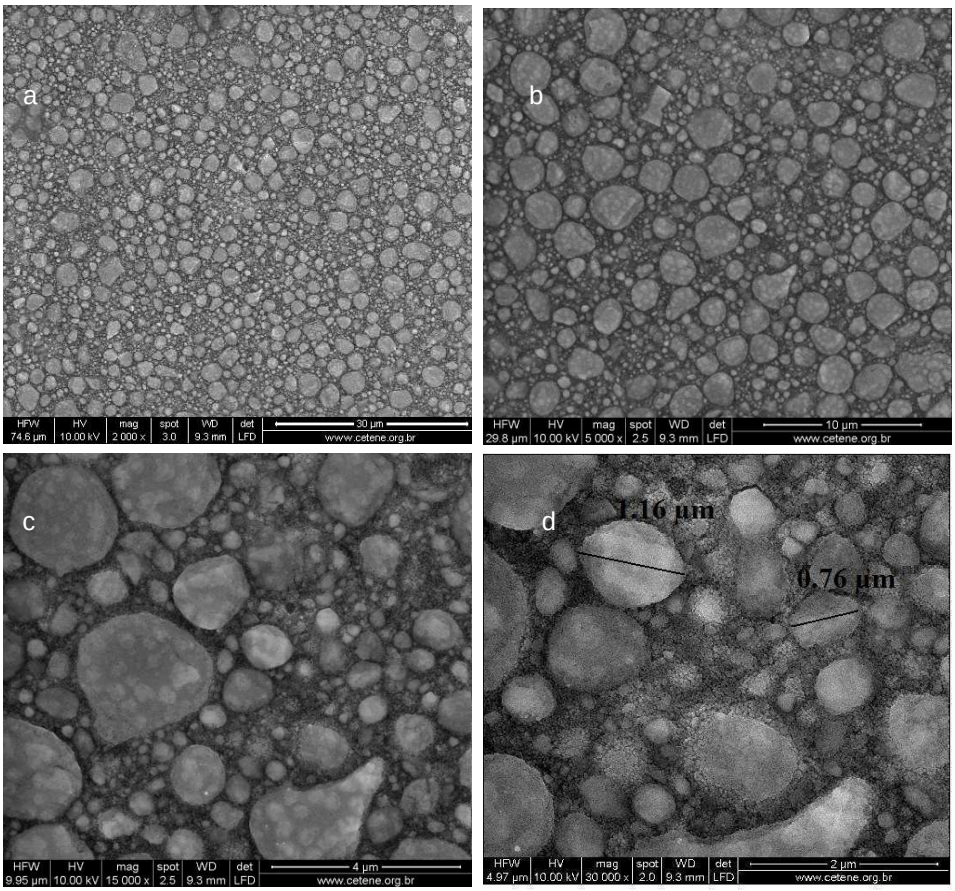


FIGURA 3. Micrografias do compósito dental de nanopartículas Z350.

Utilizando-se o programa Image J, versão 5.0, mediu-se o tamanho das partículas no compósito Z350. A partícula menor com diâmetro de 0,76 µm, e as partículas maiores, com diâmetro de aproximadamente 2 µm (FIGURA 3d). As partículas maiores apresentam imagem sugestiva de aglomerados de partículas primárias menores no interior (FIGURA 3c).

O compósito de micropartículas, Durafill, apresenta partículas de carga em formato esférico, com um único tamanho predominante, próximos a 0,1 µm, distribuídos uniformemente, sem formação de aglomerados (FIGURA 4).

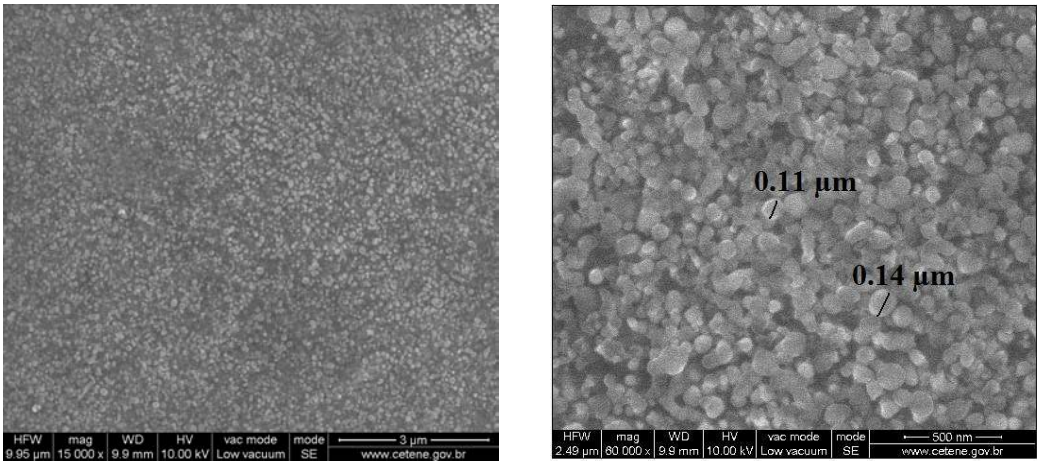


FIGURA 4: Micrografia do compósito de micropartículas Durafill.

Pode-se dizer que este compósito, classificado como compósito de micropartículas, apresenta na sua composição nanopartículas.

Nos compósitos microhíbridos Z250 verifica-se a presença de tamanhos diferentes de partículas de carga inorgânica, com predominância de 2 tamanhos diferentes, os maiores com diâmetro de 0,15 µm e os menores com diâmetro de 0,07 µm, sem imagens de partículas primárias de aglomerados (FIGURA 5).

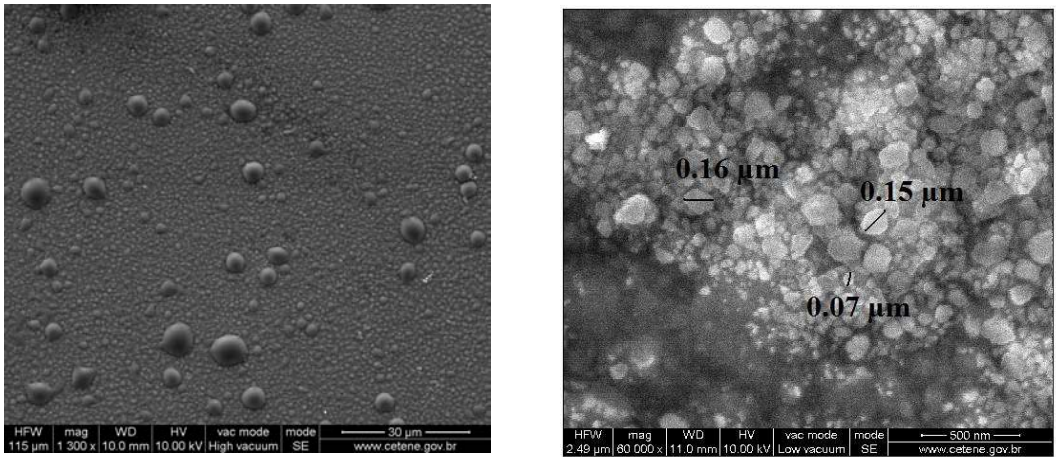


FIGURA 5: Micrografia do compósito microhíbrido Z250.

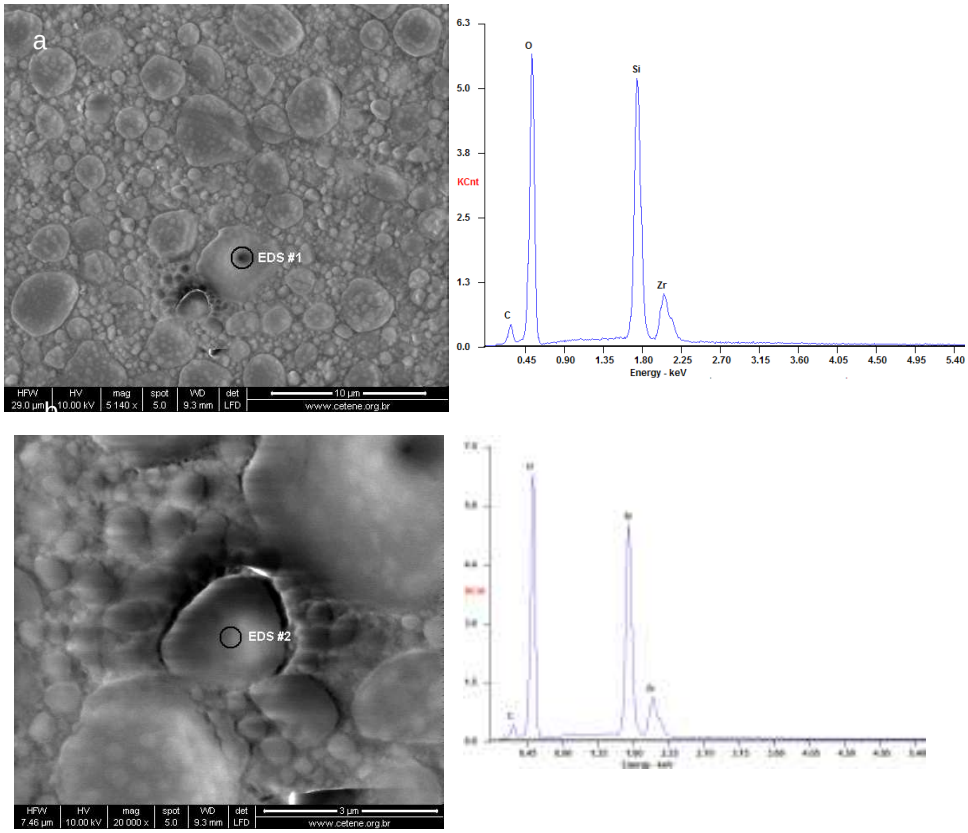
Verifica-se que a distribuição e tamanho das partículas de carga mostraram-se diferentes para os três tipos de compósitos. Observa-se que os compósitos de nanopartículas apresentam partículas primárias em escala nanométrica, mas que, ao formar aglomerados, geram o mesmo padrão de distribuição de partículas dos compósitos microhíbridos. (RODRIGUES JR. et al, 2008). O compósito de micropartículas apresenta também partículas em escala nanométrica, mas sem presença de partículas aglomeradas, com uma distribuição uniforme de tamanho, diferente dos outros dois compósitos.

Todos os compósitos apresentam partículas com formatos esféricos. As partículas esféricas são preferíveis às partículas irregulares por permitirem um maior empacotamento da carga e diminuir a tendência à fratura, pois não apresentam ângulos vivos ou protuberâncias que facilitam a formação de trincas (KIM, ONG, OKUNO, 2002).

Ao se comparar micrografias em modo ambiental com aquelas realizadas em alto-vácuo para estes compósitos, verificou-se que as cargas inorgânicas dos compósitos conferiram condutividade necessária aos polímeros para análise de

microscopia eletrônica de varredura em modo ambiental. A análise em modo ambiental apresenta vantagens como: não necessidade de recobrimento das amostras com ouro de forma que pode-se utilizar a mesma amostra para outras caracterizações, como a tomografia por coerência óptica. Sem o recobrimento metálico, não há produção de artefatos de imagem, que podem ser confundidos com o material analisado.

Com o espectrômetro por energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Microscopia e Micronanálise do CETENE foi possível realizar a microanálise química em 3 regiões diferentes do compósito de nanopartículas (Z350): na região do centro da carga (FIGURA 6a, 6b) e na região periférica (FIGURA 6c).



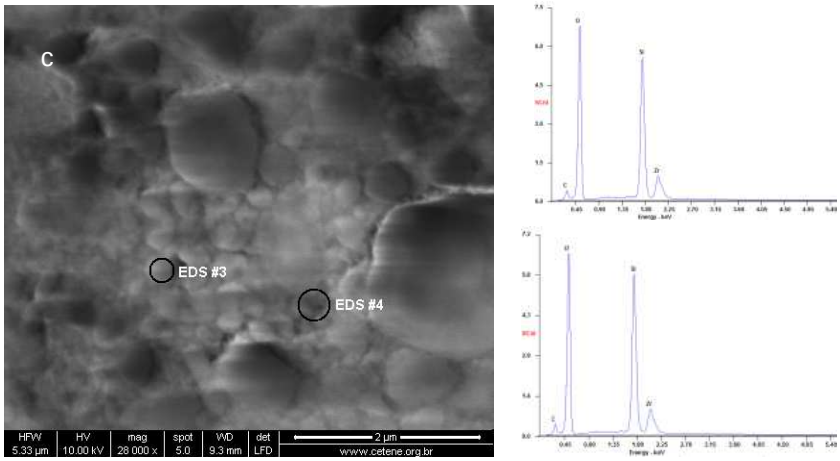


FIGURA 6: Espectroscopia por dispersão de energia do compósito Z350 em diferentes regiões do compósito. (a) região central da partícula inorgânica-EDS1; (b) região central de partícula inorgânica menor-EDS2, (c), região da matriz polimérica- ED3,EDS4.

As análises químicas qualitativas e semiquantitativas mostraram a presença dos elementos Oxigênio, Sílicio e Zircônio nas várias regiões da amostra (TABELA 2). O Hidrogênio apesar de presente na amostra, não é analisado por esta técnica.

TABELA 2: Percentagem em peso dos elementos químicos por EDX

Compósito /Região	C K_α	O K_α	Si K_α	Zr K_α
Z350 EDS1	10.66	39.49	32.82	17.03
Z350 EDS2	9.19	42.31	31.75	16.74
Z350 EDS3	9.17	42.60	32.73	15.50
Z350 EDS4	9.74	41.44	33.47	15.35

Os dados estão de acordo com a composição apresentada pelo fabricante, que apresentam a Sílica e Zircônia na composição das partículas de carga inorgânicas dos compósitos nanoparticulados.

2.4.2 QUANTIDADE DE CARGA INORGÂNICA (TGA)

A quantidade de carga inorgânica presente nos compósitos restauradores foi avaliada através da Análise Termogravimétrica (TGA/SDT Q 600 TA), realizada na Faculdade de Química, UNESP, Araraquara, São Paulo. A TGA mede a variação da massa da amostra quando submetida a um aquecimento programado em atmosfera inerte, utilizando-se uma balança ligada a um termopar e a um sensor que registra a perda de massa em função da temperatura. A temperatura inicial foi 25ºC; e a temperatura final foi 800ºC; com rampa de aquecimento de10ºC min^{-1}; em atmosfera de N_2. As análises foram realizadas nos compósitos restauradores na forma de pasta, antes da polimerização. A razão entre o peso do compósito inicial (W_0) e o peso do compósito após o aquecimento (W_1) compreende a quantidade em peso da fração inorgânica no compósito (wt). O percentual em peso é calculado multiplicando-se esse valor por 100 (*equação 1*).

$$wt\% = (\frac{W_1}{W_0}\ x\ 1 \qquad \text{(equação 1)}$$

O compósito de micropartículas Durafill apresentou a menor quantidade de partículas inorgânicas por peso 55% (m/m) em comparação com os compósitos microhíbridos e os de nanopartículas que apresentaram 77% e 72% em peso, de carga inorgânica respectivamente (GRÁFICO 2).

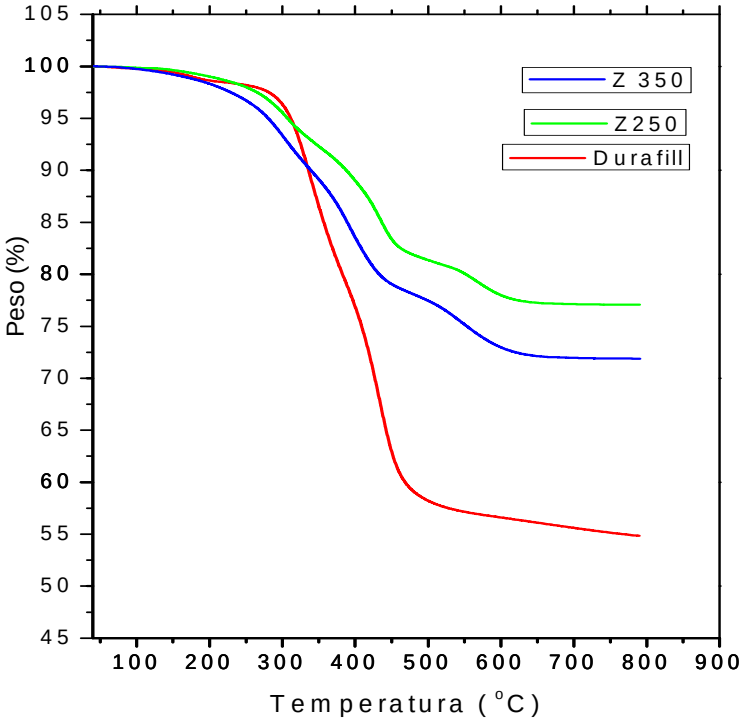


GRÁFICO 2: Percentagem em massa das partículas inorgânicas dos compósitos dentais.

A percentagem em massa das partículas incorporadas na matriz resinosa depende diretamente da forma de distribuição e do tamanho das partículas de carga inorgânicas incorporadas (SABBAGH et al., 2004).

Ao se comparar a micrografia dos 3 compósitos e o conteúdo de carga em massa, pode-se inferir que a incorporação de partículas de carga com tamanhos diferentes permite incorporar uma maior quantidade de carga na matriz da resina, por favorecer um maior " empacotamento", no qual as partículas menores se intercalam entre as partículas maiores, preenchendo todo o espaço. Ao usar um único tamanho de partícula, mesmo que elas sejam bem compactadas, haverá um espaço entre as partículas.

A quantidade de carga incorporada à matriz resinosa também é afetada pela área de superfície da partícula. Quanto menor a partícula de carga, maior é a área de superfície e maior será a quantidade de matriz polimérica necessária para envolver a partícula. As nanopartículas de sílica coloidal apresentam uma grande área superficial, o que impossibilita uma incorporação em grandes quantidades, e por sua vez, à medida que estas partículas se aglomeram, a área superficial torna-se menor possibilitando um maior volume das partículas incorporadas.

2.4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS: TESTE DE FLEXÃO DE 3 PONTOS

O teste de resistência à flexão é o teste mecânico utilizado para avaliar o potencial de falha clínica dos materiais resinosos (BEUN, et al., 2007)

No ensaio de flexão, a superfície superior do corpo de prova é colocada em um estado de compressão no ponto de carregamento, enquanto a superfície inferior encontra-se em tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento flexor, e do momento de inércia da seção reta. Ocorre tensão de tração máxima na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga. A tensão no momento da fratura, quando se emprega o ensaio de flexão, é conhecida por resistência à flexão, módulo de ruptura ou resistência à fratura (CALLISTER, 2006). A resistência a flexão é calculada por:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2}$$ (*equação* 2)

Na equação 2, σ é a resistência à flexão, *l* é a distância entre os suportes, *b* é a largura do corpo de prova, *h* é a profundidade ou espessura do corpo de prova, e *F* é a carga máxima no ponto de fratura.

O ensaio de Flexão de 3 pontos dos compósitos dentais restauradores foi realizado na máquina de ensaio universal (EMIC 2000, Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (FIGURA 7).

Para a realização do ensaio, foi necessária, primeiramente, a aquisição e instalação de uma célula de carga de 20 KgF. na máquina de ensaio universal EMIC, apresentado na FIGURA 7 e calibração da máquina. Foi realizada também, para este ensaio, a instalação e programação do software TESC, no qual se utilizou a velocidade de 1mm/min, conforme preconizado pela ISO 9090.

FIGURA 7: Máquina universal de ensaio mecânico utilizada para o teste de flexão de 3 pontos.

Para a realização do ensaio, foram necessários, também, o desenvolvimento e confecção de uma plataforma de ensaio e cutelo específicos. A

plataforma de ensaio consiste em uma barra metálica com dois suportes circulares com distância entre os centros dos suportes de 20 mm na qual a amostra com 25 x 3 x 2 mm do compósito é posicionada para o ensaio. O cutelo compreende a ponta de carregamento do ensaio que é fixada na máquina de ensaio universal com a carga respectiva e irá promover a tensão na parte superior da amostra até a ruptura. Para a fabricação do cutelo, foram utilizados alumínio na parte intermediária ou corpo, e aço na ponta ativa, com formato puntiforme. A pesquisa do desenho, o desenho esquemático em AUTOCAD e a fabricação destes dispositivos foram realizados em conjunto com o Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (FIGURA 8).

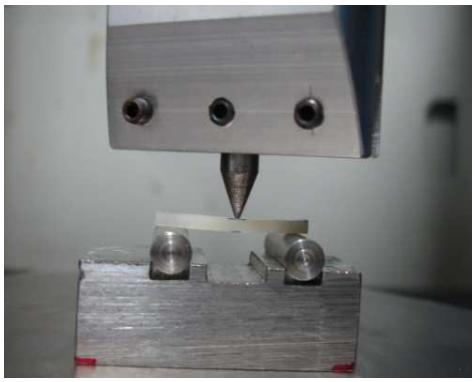


FIGURA 8: Plataforma de ensaio e cutelo desenvolvidos para o teste de flexão de 3 pontos.

As amostras (*n=5*) para o ensaio mecânico foram preparadas em um molde metálico bipartido com tamanho 25 mm X 3 mm X 2 mm. Os compósitos restauradores foram colocados em incrementos, com espátula plástica, no interior do molde metálico e, após a remoção do excesso com tiras de poliéster, as amostras foram fotopolimerizadas por 20 s em 3 pontos superiores e dois pontos inferiores de tal maneira que a luz atingisse toda a área das amostras (FIGURA 9).

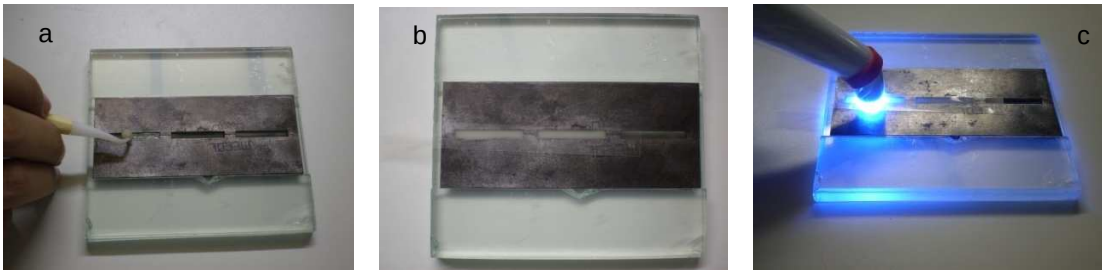


FIGURA 9: Preparação da amostra em molde metálico; (a) colocação da resina restauradora com espátula plástica. (b) preenchimento do molde metálico; (c) fotopolimerização com luz visível.

As amostras foram armazenadas em água destilada e acondicionadas a uma temperatura de 37º C (±2) por 24h previamente ao ensaio mecânico.

A seguir, serão mostrados e discutidos os gráficos tensão x deformação (GRÁFICOS 3-5) e os valores da Força Máxima, Tensão Máxima, Módulo de Elasticidade e Alongamento até a ruptura (TABELAS 3-5) para as 5 amostras de cada compósito.

O compósito de micropartículas foi o que apresentou a menor resistência mecânica (125,1 MPa) e menor módulo de elasticidade (7,1 MPa) (GRÁFICO 3, TABELA 3).

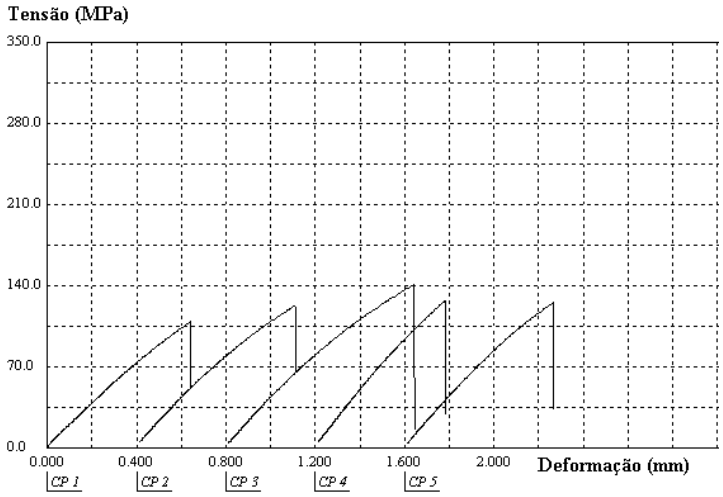


GRÁFICO 3: Tensão vs. deformação do compósito de micropartículas Durafill.
TABELA 3: Resultados do ensaio de flexão para o compósito de micropartículas Durafill.

Corpo de prova	Força Máx. (N)	Tens. Máx. (MPa)	Mód. Elast. (MPa)	Along. (mm)
CP 1	29,00	108,76	6.109,84	0,64
CP 2	32,69	122,59	6.923,52	0,71
CP 3	37,63	141,12	7.163,58	0,84
CP 4	33,95	127,31	8.261,96	0,58
CP 5	33,57	125,88	7.433,57	0,67
Média	***33,37***	***125,1***	***7.178***	***0,6897***

O módulo de elasticidade corresponde à inclinação (coeficiente angular) do segmento linear no gráfico tensão x deformação e descreve a rigidez do material. Apresentar um módulo de elasticidade baixo é uma vantagem para o material, porque demonstra uma capacidade de deformação elástica antes da ruptura. Isso pode ser verificado ao se analisar o alongamento dos compósitos antes da ruptura. Para o compósito de micropartículas, o valor médio do alongamento para as 5 amostras foi 0,68 mm, enquanto que para os outros compósitos este valor ficou em torno de 0,55 mm. A menor resistência à fratura deste compósito está associada à menor quantidade de carga inorgânica presente (55%), e está de acordo com outros estudos (BEUN et al, 2007, SABBAGH et al. 2002, RODRIGUES JR. et al., 2007, HICKEL, 2010).

O compósito microhíbrido Z250 é atualmente um dos compósitos utilizados para restaurações na região posterior, onde a carga mastigatória é maior. Este compósito apresentou resistência flexural de 253,7 MPa e módulo de elasticidade de 19,5, MPa (GRÁFICO 4 e TABELA 4), maiores do que a resistência e o módulo de elasticidade do compósito de micropartículas. A quantidade de carga inorgânica no microhíbrido 77% também é maior do que no de micropartículas 55%.

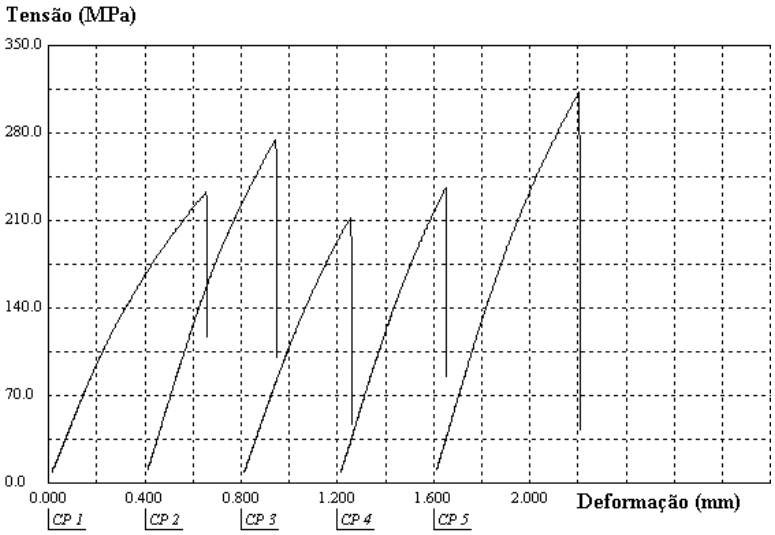


GRÁFICO 4: Tensão vs deformação compósito microhíbrido Z250.

TABELA 4: Resultados do ensaio de flexão para o compósito microhíbrido Z250.

Corpo de prova	Força Máx. (N)	Tens. Máx. (MPa)	Mód. Elast. (MPa)	Along. (mm)
CP 1	61,98	232,41	15.955,30	0,66
CP 2	73,22	274,58	21.080,43	0,54
CP 3	56,70	212,62	18.426,22	0,46
CP 4	63,02	236,31	20.914,54	0,45
CP 5	83,42	312,82	21.548,51	0,61
Média	***67,67***	***253,7***	***19.590***	***0,5427***

O compósito de nanopartículas Z350 apresentou a maior resistência flexural (319,3 MPa) em comparação com os outros compósitos, o que possibilita seu uso para região posterior, porém apresentou o maior módulo de elasticidade (23.7 MPa) (GRÁFICO 5 e TABELA 5).

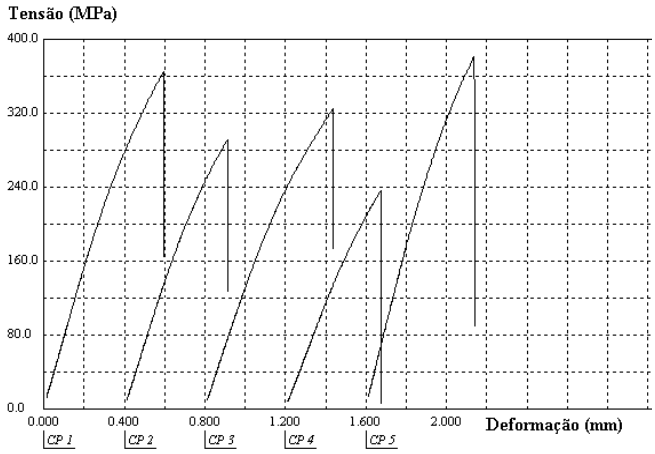


GRÁFICO 5: Tensão vs. deformação compósito de nanopartículas Z350.

TABELA 5: Resultados do ensaio de flexão para o compósito de nanopartículas Z350.

Corpo de prova	Força Máx. (N)	Tens. Máx. (MPa)	Mód. Elast. (MPa)	Along. (mm)
CP 1	97,21	364,55	25.464,81	0,59
CP 2	77,71	291,41	23.268,90	0,51
CP 3	86,49	324,32	21.915,03	0,64
CP 4	62,91	235,91	19.098,77	0,48
CP 5	101,42	380,32	29.063,42	0,54
Média	***85,15***	***319,30***	***23.760***	***0,5513***

Quanto maior o módulo de elasticidade, mais rígido é o material, ou seja, menor é a habilidade de deformação elástica do material. (CALLISTER, 2006). O módulo de elasticidade do esmalte e dentina humanos são 94 e 19 MPa respectivamente (XU et al., 2008). Todos os compósitos estudados mostraram módulo de elasticidade perto do módulo de elasticidade da dentina e longe do esmalte, o que está de acordo com outros estudos (XU et al., 2008, SABBAGH, VEVREN, LEPOUP, 2002, RODRIGUES JR. et al, 2007). O dente humano tem uma composição que o torna duro e resistente à flexão. Seria interessante um biomaterial que apresentasse um baixo módulo de elasticidade, contudo, que

fosse resistente à tensão máxima na fratura. Os materiais restauradores necessitam de módulos de elasticidade diferentes para situações clínicas diferentes. Em restaurações do tipo classe V, na área cervical dos dentes, por exemplo, necessita-se de uma restauração com módulo de elasticidade baixo, que possibilite a flexão junto ao dente, mas, por outro lado, um módulo de elasticidade relativamente alto é esperado para faces oclusais em dentes posteriores a fim de suportar as forças oclusais da mastigação e preservar a interface adesiva.

Neste estudo, todos os compósitos dentais (Z250, Z350 e Durafill) apresentaram fratura do tipo frágil, na qual, a ruptura do material ocorre durante a deformação elástica, que corresponde ao segmento em que a tensão e deformação são proporcionais entre si. Os compósitos que apresentaram maior resistência flexural foram os microhíbridos e de nanopartículas com maior quantidade de carga, 77% e 72%.

2.4.4 MICRODUREZA VICKERS

A dureza é comumente relacionada à força mecânica, à rigidez e à resistência. (RODRIGUES JR, et al., 2008). Os testes de Microdureza Knoop e Vickers são os mais utilizados para avaliação da dureza em materiais restauradores dentais. Este teste é considerado um método indireto para avaliação do grau de polimerização do compósito dental. (MANHART et al. 2000, DELLA BONNA, ROSA, CECCHETI, 2007, RODRIGUES JR. et al, 2008, RODE et al., 2009) e é também comumente empregado para avaliação da eficiência de

diferentes fontes de luz na fotopolimerização de compósitos. (RODRIGUES JR. et al., 2008, RODE et al, 2009).

A Microdureza apresenta uma correlação positiva com a quantidade de componentes de carga inorgânicos nos compósitos dentais restauradores. Uma grande quantidade de carga resulta em um grande valor de dureza (MANHART et al., 2000). Esse fenômeno é muito complexo e é decorrente de interações de múltiplos fatores associados com a matriz polimérica com as partículas de carga incluindo, tamanho e distribuição dessas partículas e também depende do grau de polimerização da matriz resinosa (MANHART et al., 2000). Dureza é também uma medida do comportamento da superfície do material que dá informações preliminares da capacidade de polimento e resistência à abrasão. (RODRIGUES JR. et al, 2008). O teste de Microdureza Vickers utiliza um penetrador em formato de pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas. A impressão produzida no ensaio possui forma de uma pirâmide invertida e com base quadrada (FIGURA 10).

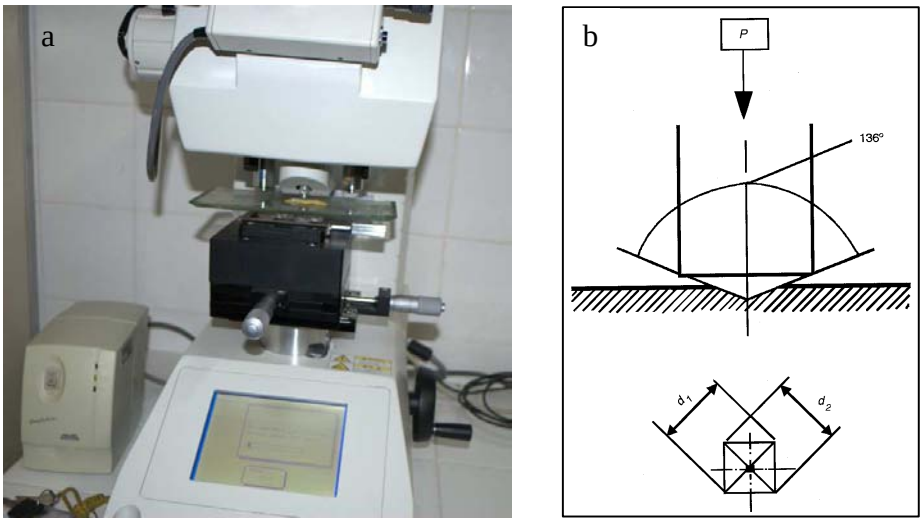


FIGURA 10. (a) Microdurômetro HMV Shimadzu (b) Representação do penetrador de diamante Vickers e da impressão produzida.

A dureza Vickers é calculada pela média dos comprimentos das diagonais do losango conforme expressão abaixo:

$$HV = \frac{1{,}8544 \, x \, F}{d^2} \qquad \text{(equação 3)}$$

onde a carga aplicada *F* é dada em Kgf ou em Newton e o comprimento médio das diagonais da impressão *d*, em mm.

Neste trabalho avaliou-se a microdureza Vickers dos compósitos dentais, microparticulado, microhíbrido e nanoparticulado, preparados no molde metálico conforme descrito anteriormente (FIGURA 9), fotopolimerizados com luz à base de LED (Radiical-SDI) e laser de Argônio (Lexel Laser – Lexel 95), modelo experimental montado no Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. A fotopolimerização foi realizada por 20 s, em três pontos na superfície superior do material. Foram preparadas 3 amostras de cada tipo de resina e para cada fonte de luz. As amostras foram armazenadas em vidros à prova de luz (âmbar) e deixados em temperatura 37°C por 48h antes do teste de microdureza.

O objetivo foi avaliar a microdureza para os 3 compósitos como também a eficiência de diferentes fontes de luz na fotopolimerização de compósitos .

Para o teste de Microdureza Vickers, realizaram-se 3 endentações na superfície inferior (base) da amostra, com distância de 150 µm entre elas, utilizando uma carga de 98.07 mN por 25 s com microdurômetro (HMV Shimadzu) no laboratório de ensaios não destrutivos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco. As diagonais da impressão

foram medidas com um microscópio óptico acoplado, usando uma magnificação de 400X e o valor da microdureza Vickers foi calculado automaticamente. Foram obtidos três valores de microdureza Vickers para cada corpo de prova.

O compósito dental restaurador microhíbrido, Z250 apresentou o maior valor de microdureza Vickers (60,5 Kgf/mm^2) em relação aos compósitos Z350 (37,6 Kgf/mm^2) e Durafill (13,6 Kgf/mm^2).

Ao se comparar a microdureza Vickers com a quantidade de carga inorgânica dos compósitos, infere-se que se encontrou uma correlação positiva entre dureza e quantidade da carga inorgânica (TABELA 6). O compósito com menor quantidade de carga (micropartículas) apresentou menor valor da microdureza e o compósito com maior conteúdo de carga (microhíbrido), apresentou maior dureza, concordando com outros estudos (MANHART, et al., 2000, RODRIGUES JR., et al., 2007).

TABELA 6: Comparação entre microdureza e quantidade de carga em compósitos comerciais

Compósitos	Microdureza Vickers (Kgf/mm^2)	Termogravimetria (%)
Durafill	13,6	55%
Z250	60,5	77%
Z350	37,6	72%

Entretanto, o compósito de nanopartículas, com grande quantidade de carga inorgânica apresentou valor de microdureza inferior ao compósito microhíbrido. Este resultado está de acordo com o outro estudo que encontrou diferença significante do valor da dureza Knoop do compósito de nanopartícula (43,5 Kgf/mm^2) em relação ao compósito microhíbrido Z250 (55.9 Kgf/mm^2) ao se analisar a dureza na superfície inferior dos compósitos. Foi verificado que ao se

analisar a dureza na superfície superior dos compósitos de micropartículas e nanopartículas, os mesmos apresentam valores de dureza semelhantes, mas, na superfície inferior, ou seja, a 2 mm de profundidade, o compósito de nanopartículas apresenta dureza menor, enquanto o de micropartículas mantém o mesmo valor. Os autores relatam que a profundidade de polimerização dos compósitos de nanopartículas pode ser influenciada pelo tamanho dos aglomerados das nanopartículas, provocando um espalhamento da luz por essas de modo a diminuir a profundidade de polimerização (RODRIGUES JR., et al, 2008).

Em relação ao tipo de fonte de luz fotopolimerizadora, todas as amostras fotopolimerizadas com LED apresentaram valores de microdureza maiores de que as amostras polimerizadas com laser de Argônio. (Teste *one-way* ANOVA). (TABELA 7) concordando com outros estudos (RODE, et al, 2009).

TABELA 7: Microdureza de compósitos polimerizados com fontes de luz LED e laser de argônio.

Grupos	Média	Desvio Padrão
Durafill-LED	**13,59**	1,3
Durafill-Ar	12,13	1,7
Z250-LED	**60,47**	9,9
Z250-Ar	53,16	6,8
Z350-LED	**37,63**	7,9
Z350-Ar	35,00	9,8

O laser de Argônio apresenta uma faixa muito estreita de comprimento de onda, em comparação com o LED (GRÁFICO 1), que pode explicar os resultados encontrados, a depender do comprimento de onda do fotoiniciador para os compósitos. Outro fator é a distância da luz fotopolimerizadora em relação ao compósito. Com o modelo experimental de laser de argônio, não foi possível

colocar o laser a uma distância tão próxima quanto à utilizada na peça de mão do LED. Mas o Teste de Microdureza possibilitou comparar a eficiência das fontes de luz fotopolimerizadoras, o LED obteve melhores resultados.

2.4.5 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO (FTIR-ATR)

A reflexão ou refletância total atenuada é uma técnica que se baseia no fenômeno da reflexão total da radiação na interface de materiais com índices de refração diferentes. O feixe da radiação passa pela amostra colocada em íntimo contato com um cristal de alto índice de refração e é dirigido para a interface entre a amostra e o cristal, com ângulo incidente pouco maior que o ângulo crítico, a fim de que haja a reflexão total, penetra e é refletido para a superfície da amostra e parte da sua energia é absorvida (radiação atenuada) e pode ser detectada. (URBAN, 1996)

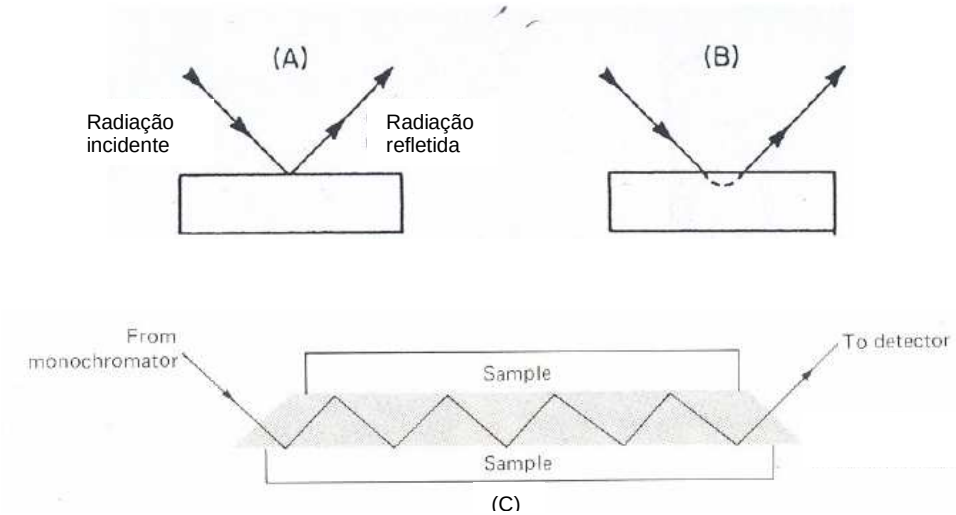


FIGURA 11: (A) Reflexão Total Atenuada, (B) Onda evanescente (C) cristal de ATR

A profundidade de penetração da radiação na amostra (d_p) depende do comprimento de onda da radiação (λ) em mícron, do ângulo de incidência (θ) e do índice de refração relativo (n^2_1), que é o índice de refração da amostra (n_2) / índice de refração do cristal (n_1). Para meios transparentes, d_p pode seguir a seguinte equação: (URBAN, 1996).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2)^{1/2}} \qquad \textit{(equação 4)}$$

A profundidade da análise do FTIR-ATR na amostra varia entre 0,5 a 15 µm de profundidade da face da amostra em contato com o cristal. Entretanto, isso depende do material do cristal do ATR, do índice de refração da amostra e do ângulo de incidência crítica utilizados. A espectroscopia de infravermelho por reflexão atenuada apresenta vantagens para análise do grau de conversão dos compósitos dentais, pois não é necessária a destruição da amostra como na espectroscopia por infravermelho por transmissão. A análise pode ser realizada *in situ* e em tempo real e, além disso, pode-se analisar a face do compósito oposta a que recebe a incidência da luz fotopolimerizadora (FIGURA 12).

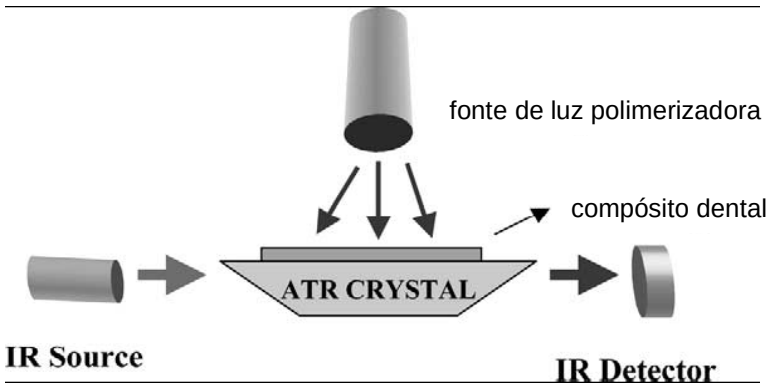


FIGURA 12: Posicionamento do compósito e fonte de luz fotopolimerizadora no FTIR-ATR.

O grau de conversão dos compósitos foi avaliado usando um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo VERTEX 10 no Laboratório de Microanálise e Microscopia Eletrônica (LAMM) do CETENE, através da técnica de reflexão total atenuada, utilizando um cristal de seleneto de zinco com resolução de 4 cm^{-1} e com 20 varreduras e ângulo de incidência a 45°. As amostras de cada compósito foram pesadas (0,0120 Kg) em balança semi analítica e colocadas sob o cristal de seleneto de zinco do ATR para análise.

Foi realizada uma medida com o compósito sem polimerizar e outra imediatamente após a fotopolimerização com um aparelho portátil LED, *in situ*, por 30s.

O Grau de conversão (GC) é uma medida do porcentual de duplas ligações de carbono que foram convertidas em ligações simples de carbono (MANO, MENDES, 1998). Os principais monômeros utilizados em compósitos dentais são bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (Bis-GMA), trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), uretanodimetacrilato (UDMA), hidroxietil metacrilato (HEMA) e bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato (Bis-EMA), (TABELA 8). Esses apresentam como grupo funcional polimerizável o metacrilato, mais especificamente, a ligação vinílica (C=C terminal), que irá ser convertida em ligação simples para a formação do compósito (MOZNER, SALZ, 2001) (FIGURA 13).

Quando as moléculas do fotoiniciador são irradiadas por luz, no comprimento de onda adequado, formam radicais livres que causam a quebra homolítica da ligação C=C do grupo funcional metacrilato, constituindo dessa maneira, dois novos radicais livres nos carbonos dos grupos vinílicos para a reação de polimerização de poliadição em cadeia com as etapas de propagação,

onde se dá o rápido crescimento da cadeia polimérica e de terminação, cuja propagação é desativada formando o polímero (MANO,MENDES, 1998).

TABELA 8: Monômeros utilizados em compósitos dentais.

Composto	Fórmula molecular	Massa molecular	Fórmula estrutural
Bis-GMA	$C_{29}H_{36}O_8$	512,0	
TEGDMA	$C_{14}H_{22}O_6$	286,0	
UDMA	$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470,0	
HEMA	$C_6H_{10}O_3$	130,0	
Bis-EMA	$C_{29}H_{36}O_7$	496,6	
Bis-GMA Etoxilado*	$C_{43}H_{64}O_{14}$	808	

*Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato etoxilado.

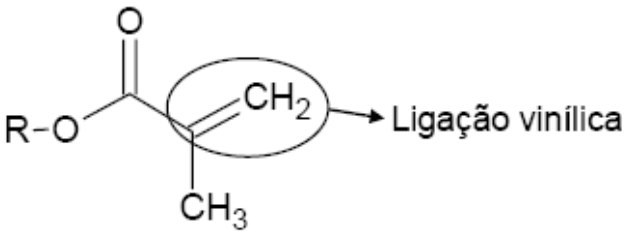


FIGURA 13: Grupo funcional metacrilato.

A espectroscopia de infravermelho é um método direto de análise do grau de conversão dos compósitos (RUEGGEBERG, CRAIG 1988). A determinação do grau de conversão (GC) dos compósitos dentais à base de metacrilatos se baseia

na diminuição da intensidade da banda de absorção alifática (banda de estiramento C=C) do metacrilato, localizada em 1637 cm^{-1}. A absorção aromática, localizada em 1583, 1608 e 4623 cm^{-1}, funciona como um padrão interno de normalização.

No gráfico abaixo, pode-se observar a diminuição da intensidade da absorbância na região de 1637 cm^{-1}, que corresponde à vibração de estiramento da ligação dupla de carbono, logo após a fotopolimerização do compósito de nanopartículas.

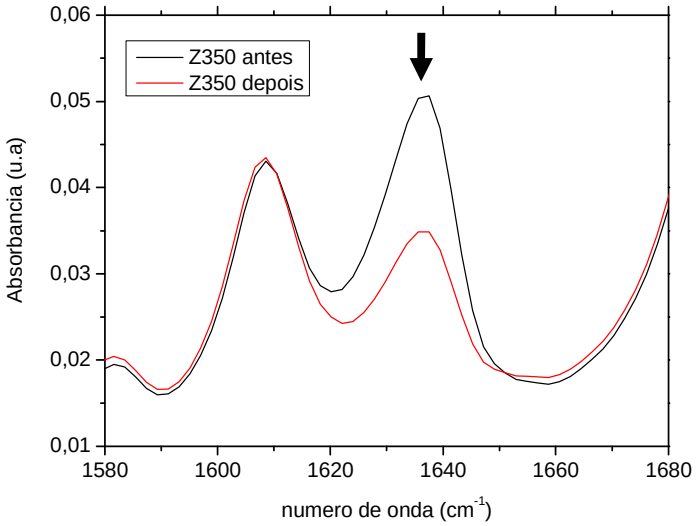


GRÁFICO 6: Espectroscopia do Infravermelho FTIR-ATR do compósito de nanopartículas Z350 antes e depois da polimerização.

Para a determinação do grau de conversão do compósito de nanopartículas, verifica-se que a intensidade de absorção em 1608 cm^{-1} (aromática) permanece inalterada com intensidade em 0,043 após a polimerização, podendo ser utilizada como padrão interno. A partir disso, verifica-se que a intensidade da banda C=C em 1637 cm^{-1} varia de 0,049 para 0,034 após a polimerização (GRÁFICO 7).

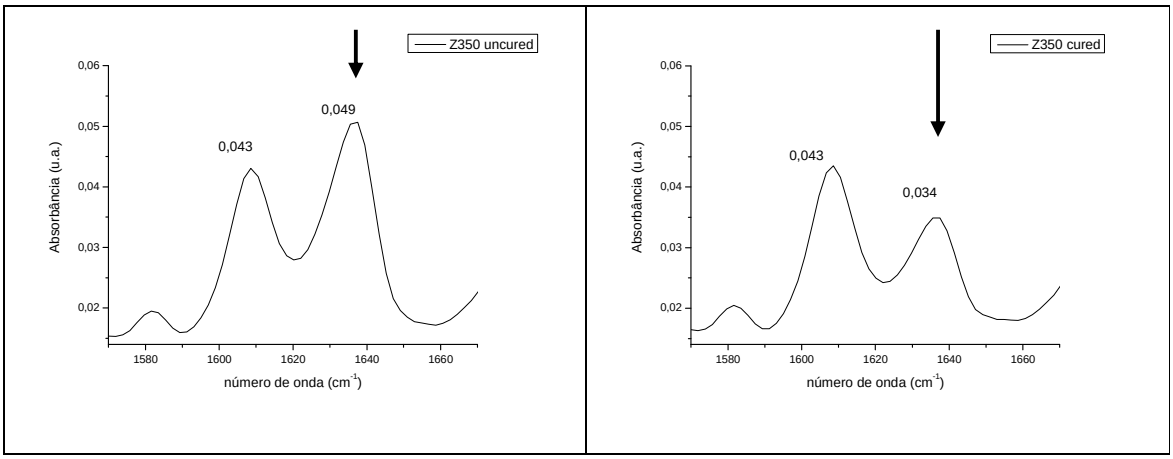


GRÁFICO 7: Absorbância x número de onda do compósito Z350. 7(a) antes da polimerização e 7(b) após a polimerização.

O percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas (% C=C) é determinado pela taxa de intensidade de absorção entre ligações C=C em 1637 cm^{-1} (pico alifático) e ligações C=C em 1608 cm^{-1} (pico aromático), antes e após a polimerização. O grau de conversão (GC) correspondente é calculado pela diferença desta taxa para 100% como segue:

$$(\%\ C{=}C) = \frac{\text{Abs } (1637\ cm^{-1}) / \text{Abs } (1610\ cm^{-1})\ \text{polímero}}{\text{Abs } (1637\ cm^{-1}) / \text{Abs } (1610\ cm^{-1})\ \text{monômero}}$$

Grau de conversão = 100% - (% C=C) (*equação 5*)

Assim, tem-se que a percentagem de ligações duplas convertidas para esse compósito (%C=C) no tempo de 20 segundos é 68% e o grau de conversão é 32%.Seguindo o mesmo princípio, o grau de conversão para os compósitos de micropartíclas (Durafill) e microhíbrido (Z250) foram 27% e 25%, respectivamente.

Ao comparar o grau de conversão com as propriedades mecânicas, o compósito de nanopartículas Z350 apresentou maior grau de conversão e maior resistência flexural do que o compósito microhíbrido (TABELA 9). Muitos estudos relatam uma associação direta entre grau de conversão e propriedades mecânicas. Quanto maior o grau de conversão, melhores serão as propriedades mecânicas (OREFICE, et al, 2003, HTANG, OHSAWA, MATSUMOTO, 1995, MANHART, et al, 2000, BEUN, et al, 2007), o que também foi verificado nesse estudo.

TABELA 9: Comparação entre grau de conversão e propriedades mecânicas dos compósitos.

Material	Grau de conversão (%)	Resistência Flexural (MPa)	TG	Microdureza (VH)
Z350	32%	319.3	72 %	37,6
Z250	27%	253.7	77%	60,5
Durafill	25 %	125.1	55%	13,6

O compósito de micropartículas Durafill apresenta a composição química da matriz polimérica diferente dos outros dois compósitos, e não pode ter o grau de conversão comparado com os estes. (RODRIGUES JR. et al, 2007). A conversão do monômero em polímero depende de fatores tais como: a composição da resina, a transmissão da luz através do material, além da concentração de fotoiniciador, iniciador e inibidor presentes no compósito (SANTOS, et al., 2008).

Outros estudos relataram a relação entre grau de conversão e microdureza, (RUEGGBERG, CRAIG, 1988, TURBINO et al, 1992, NEVES et al, 2002). Nesses casos, a microdureza é avaliada na superfície superior e na superfície inferior do corpo de prova, para calcular o grau de conversão de forma indireta, a partir da diminuição do grau de polimerização com a profundidade da amostra. Neste trabalho, o grau de conversão foi calculado de forma direta através da

espectroscopia de infravermelho e não apresentou relação direta com a microdureza.

O baixo grau de conversão encontrado para todos os compósitos restauradores analisados (25% a 32%) pode ser explicado pelo fato de monômeros com alto peso molecular, como BISGMA e UDMA, exibirem um considerável número de ligações duplas remanescentes. A limitada conversão encontrada em muitos polímeros é devida à restrita mobilidade dos radicais terminais, metacrilatos pendentes e monômeros com alta densidade de cruzamentos (IMAZATO et al., 2001).

Vários autores correlacionaram a *quantidade* de carga inorgânica com as propriedades mecânicas dos compósitos (MANHART, et al 2000, KIM, ONG, OKUNO, 2002, SABBAGH et al, 2004, BEUN et al, 2007, RODRIGUES JR. et al, 2008, ILIE, HICKEL, 2009), assim como, a *morfologia* das partículas com as propriedades mecânicas e o grau de conversão do compósito (KIM, ONGOKUNO, 2002, TURSSI, FERRACANE, VOGEL, 2005) e *tamanho* das partículas de carga com o grau de conversão (TURSSI, FERRACANE, VOGEL, 2005, SANTOS, et al. 2008).

São necessários estudos que correlacionem variáveis como: tamanho, tipo, quantidade, forma e distribuição de carga inorgânica, com propriedades mecânicas, dureza e grau de polimerização dos compósitos de forma separadamente a fim de entender a influencia de cada variável.

2.5 CONCLUSÃO

Os procedimentos de caracterização dos compósito microhíbrido, de micropartículas e de nanopartículas, utilizados no presente estudo, revelaram que tamanhos diferentes das partículas de carga resultam em compósitos com arranjos microestruturais e propriedades diferentes. O compósito de micropartículas apresenta distribuição uniforme de tamanho das partículas de carga, porém em menor quantidade (55%) quando comparados aos compósitos de nanopartículas (75%) e aos microhíbridos (77%). Encontrou-se uma correlação positiva entre quantidade de carga inorgânica, resistência à fratura e microdureza Vickers nos compósitos. Os compósitos de nanopartículas e microhíbrido, com maior percentagem de carga inorgânica, apresentaram resistência flexural e dureza maiores do que o compósito de micropartículas. Entretanto, o compósito de nanopartículas com a menor quantidade de carga inorgânica, porém com grau de conversão maior, apresentou maior resistência à flexão do que o compósito microhíbrido. O teste de microdureza revelou que a fonte de luz LED se mostrou mais efetiva que o laser de argônio para a polimerização dos compósitos.

Capítulo 3:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE OXOCLUSTERES DE TITÂNIO COORDENADOS COM GRUPOS METACRÍLICOS E COMPÓSITO DENTAL.

3.1 INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2 ou titânia) é um material com múltiplas aplicações por apresentar algumas propriedades interessantes como alto índice de refração, alta dureza e baixa reatividade química. O dióxido de titânio é o principal semicondutor utilizado para fotocatálise, empregado na fotodegradação de diversos compostos orgânicos como alcoóis, aromáticos, aldeídos alcanos, alquenos, aminas, nitro e sulfetos. A titânia também tem sido empregada na conversão de energia solar, células solares, sensores, (MOURAO et al, 2009). Comercialmente, a titânia é utilizada como pigmento branco em tintas, agente opacificante em tintas coloridas, branqueador de papel, carga para plásticos e borrachas e em menor escala é utilizado para alvejar e remover o brilho do náilon (LEE, 2004).

O dióxido de titânio é empregado como agente opacificante nos compósitos restauradores dentais (YOSHIDA, TAIRA, ATSUTA, 2001; BIN YU et al, 2009). Compósitos restauradores opacos são utilizados em restaurações dentárias estéticas quando se deseja “cobrir” manchas indesejáveis, como manchas hipoplásicas de esmalte ou dentina, ou pinos metálicos e são utilizados para simular a opalescência do dente natural. A inserção de 0,1 a 0,25% de nanopartículas de dióxido de titânio de 40 nm de diâmetro em compósitos restauradores dentais experimentais é capaz de simular a opalescência do esmalte humano (Bin YU et al., 2009).

O dióxido de titânio também é utilizado como partículas de carga inorgânica em compósitos dentais a fim de melhorar as propriedades mecânicas, como resistência à flexão, resistência a compressão e microdureza (YOSHIDA, TAIRA , ATSUTA, 2001, XIA et al.,2008). A adição de 0,5 e 1% de nanopartículas de titânio de 20 nm de diâmetro, funcionalizadas com silano, obtiveram compósitos com resistência flexural, (139,84 MPa e 157,49 MPa) e microdureza Vickers (38,63 e 41.80 Kgf/mm^2) maiores do que resinas compostas com nanopartículas de titânio não funcionalizadas de 0,5 e 1% (121,76 MPa e 112 MPa), e (29.50 e 31.58 Kg/mm^2) e resinas compostas sem nanopartículas de titânio (XIA et al.,2008). Compósitos restauradores dentais com titânio recobertos com SiO_2/Al_2O_3, silanizados ou não, também apresentaram resistência mecânica maior do que compósitos restauradores sem titânio. Porém, após 1%, o módulo de elasticidade e resistência flexural dos compósitos diminuíram com o aumento da concentração das partículas de TiO_2 (YOSHIDA, TAIRA, ATSUTA, 2001). Nanocompósitos dentais contendo 2 a 15% em peso de nanofibras de TiO_2 (com 10 nm de diâmetro) funcionalizadas com ácido metacrílico (n-TiO_2-PMMA) obtiveram resistência flexural maior que os nanocompósitos com partículas esféricas de TiO_2 comercial sem recobrimento (99,5% Sigma-Aldrich) (KHALED et al, 2007).

A adesão interfacial entre a superfície da partícula de carga e a matriz polimérica interfere na resistência flexural (BEHERA, BATHIA, 2007). O tratamento da superfície da carga inorgânica tem a função de promover a união entre a carga inorgânica e matriz polimérica. Esse tratamento reduz o espaço viável para a difusão de água e deterioração da superfície da carga, impede a aglomeração das cargas melhorando a dispersão das cargas na matriz e a

distribuição das forças mecânicas da mastigação. Quando nenhum tratamento da superfície das partículas de titânio é realizado, a resistência flexural do compósito sem titânia foi melhor do que as partículas com titânio (XIA et al., 2008). Poucas informações são encontradas na literatura a respeito do tratamento da superfície de nanopartículas de TiO_2, que permita um aumento da ligação entre a partícula de TiO_2 e polímeros (YOSHIDA, TAIRA, ATSUTA, 2001).

A ligação de constituintes orgânicos e inorgânicos pode ser física ou podem ser químicas por ligações covalentes fortes ou iônicas. Há duas possibilidades para se funcionalizar nanopartículas de óxidos metálicos com grupos orgânicos: *(i)* ligar tais grupos funcionais na superfície das nanopartículas pré-sintetizadas ou (*ii*) funcionalizá-los durante a síntese (*in situ*).

Um dos métodos mais versáteis para a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânico é o processo sol-gel, o qual permite a formação de entidades inorgânicas a partir de precursores moleculares. O material híbrido orgânico-inorgânico compreende a combinação de moléculas orgânicas e inorgânicas em uma escala molecular para alcançar uma combinação sinérgica de propriedades típicas de cada um dos constituintes (MORARU, et al 2002).

Nos últimos anos, ocorreu um aumento significativo no interesse do uso de oxoclusters de metais de transição com grupos orgânicos polimerizáveis coordenados. Nestes oxoclusteres, a ligação dos constituintes orgânicos e inorgânicos ocorre durante a síntese. A adição desses clusters em polímeros, também conhecidos como OMTOCs (das iniciais das palavras em inglês *Organically Modified Transition Metal Oxide Clusters*), possibilita a obtenção de materiais com novas e melhores propriedades, proporcionando aumento na

resistência mecânica e térmica, melhoria nas propriedades óticas etc. (GRAZIOLA, 2008; IVOCLAR VIVADENT AG, 2006; KICKEBICK, 1999, 2001; MORARU, 2001; SCHUBERT, 2001a, 2001b, 2004; TRIMMEL, 200; TORMA, 2004). Existem vários trabalhos descritos na literatura científica que demonstram a síntese e caracterização de tais materiais. Um dos principais autores nesta área tem sido Schubert (2001, 2004) que demonstra em diversos trabalhos a determinação estrutural e utilização destes compostos em matrizes orgânicas polimerizáveis. Eles utilizaram como principal ligante, os grupos polimerizáveis metacrilato e acrilato. As fórmulas estruturais de alguns tipos de oxoclusters sintetizados por Schubert e colaboradores estão apresentadas na FIGURA 14. Os clusters possuem diferentes formas e número de ligantes metacrílicos polimerizáveis cobrindo suas superfícies (FIGURA 14).

Os oxoclusteres metálicos com ligantes metacrílicos possuem grande potencial de utilização em compósitos restauradores fotopolimerizáveis, uma vez que os grupos orgânicos metacrílicos coordenados podem polimerizar juntamente com monômeros/oligômeros da matriz polimérica por meio de polimerização por radical livre, fazendo com que estes, ao término da polimerização, se liguem covalentemente às cadeias poliméricas. O metacrilato possui um grupo carboxil para uma coordenação com titânio e um grupamento vinil para subseqüente polimerização (KHALED et al, 2007).

Na literatura, já foi citada à incorporação de oxoclusteres de zircônio com grupos metacrílicos coordenados ($Zr_4O_2(OM)_{12}$ em compósitos odontológicos restauradores. O compósito apresentou um aumento significativo na resistência à flexão e no módulo flexural, sem decréscimo desses valores após estocagem em

água a 37ºC, como seria esperado para o polímero com oxoclusteres de zircônio puro (SCHUBERT et al., 2001).

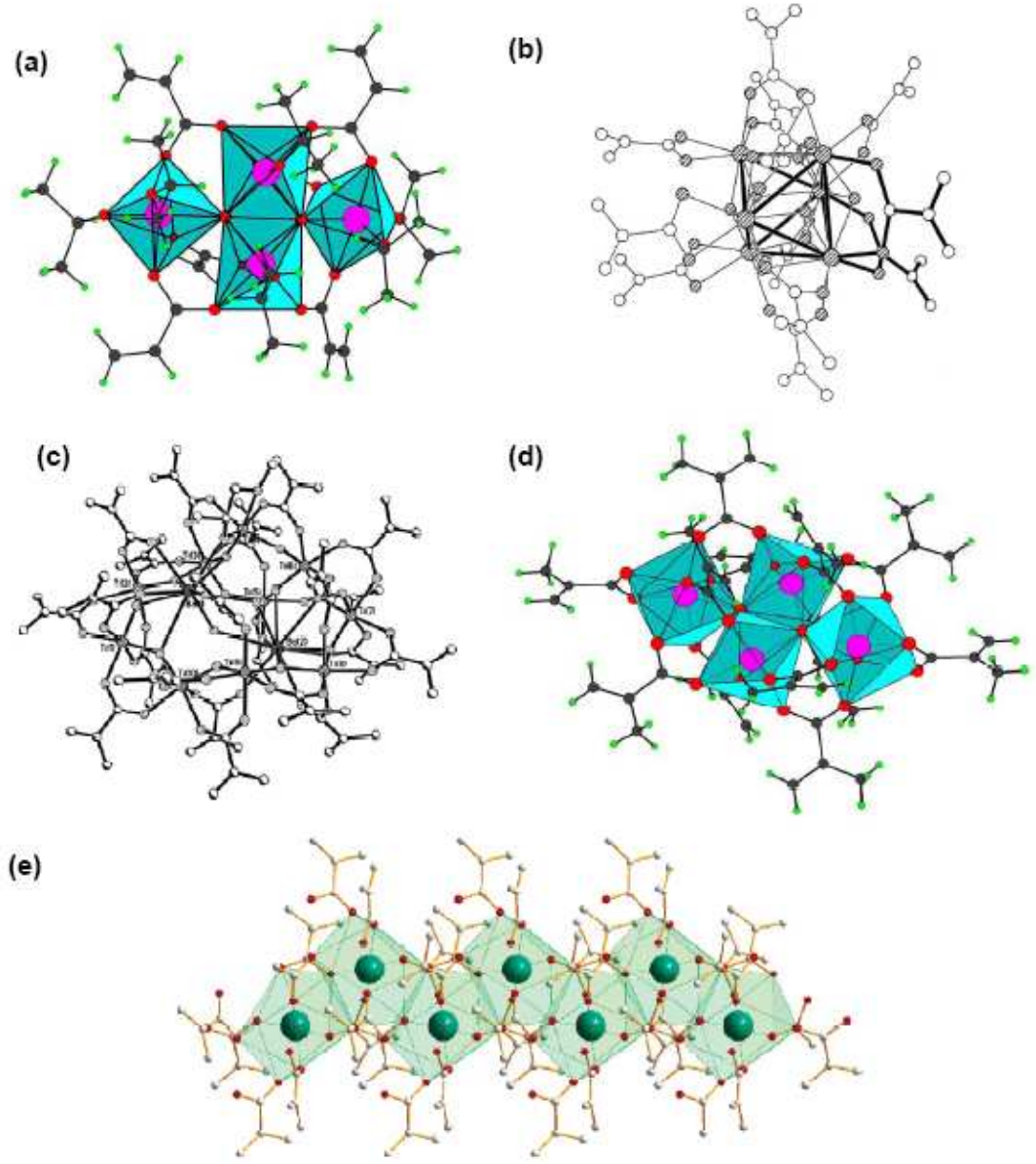


FIGURA 14: Estruturas dos oxoclusters com grupos metacrílicos coordenados (a) $Ti_4O_2(Oet)_6(Omc)_6$; (b) $Zr_6(OH)_4O_4(Omc)_{12}$; (c) $Ba_2Ti_{10}(\mu_3\text{-}O)8(\mu_2\text{-}OH)5(\mu_2\text{-}\ Omc)_{20}(O^iPrOMe)_2$; (d) $Hf_4O_4\ (Omc)_{12}$; (e) $[Ba(Omc)_2(McOH)_3]_n$- cadeia de poliedros de BaO_9 em *zigzag*.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GERAL:

Neste capítulo o objetivo geral foi sintetizar oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados pelo método sol-gel para utilização como carga inorgânica em compósitos restauradores.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1) Sintetizar e caracterizar os oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados;

2) Sintetizar o compósito dental experimental utilizando oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados como carga inorgânica;

3) Caracterizar o compósito dental experimental com oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados na concentrações de 0,5% e 5% em relação às propriedades ópticas e ao grau de conversão.

4) Verificar a radiopacidade do compósito experimental com oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados nas concentrações de 0,5% e 5%.

3.3 MATERIAL E MÉTODO

3.3.1 SÍNTESE DE OXOCLUSTER DE TITÂNIO COM GRUPOS METACRÍLICOS COORDENADOS:

Dentre os compostos de constituição simples, utilizados para a preparação de materiais via processo sol-gel, destacam-se os precursores alcóxidos. Alcóxido é um composto resultante da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor ácido, formado para deslocar a reação. Dentre os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi (OCH_3), o etóxi (OCH_2CH_3), o n-propóxi ($O(CH_2)_2CH_3$) e o séc-butóxi ($H_3C(O)CHCH_2CH_3$).

Os alcóxidos de metais de transição possuem elevada reatividade frente à hidrólise e condensação. Esse fato é justificável, levando-se em consideração a tendência desses metais em expandir o número de coordenação. O tetraetóxido de titânio $Ti(OC_2H_5)_4$ contém um átomo de Titânio ligado a quatro grupos alcóxidos, porém a razão carga/raio iônico do cátion Ti^{4+} indica que o número de coordenação ideal para esse íon é seis. O processo de hidrólise e condensação desses alcóxidos é significativamente mais complexo que o descrito para as espécies $Si(OR)_4$ em virtude do maior número de possibilidades estruturais, incluindo espécies com grupos –OH e –OR em ponte, entre dois ou três íons metálicos.

Para a síntese pelo método sol-gel de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$ (OMc= OOC-C(Me)=CH_2), utilizou-se como precursor alcóxido o etóxido de titânio (Sigma-Aldrich), MM =228.11 g/mol^{-1},

em reação com o ácido metacrílico (Lucite^{TM}), MM= 86,09 g/mol^{-1} na proporção de 1:7. Foi verificado por Schubert et al., 1992 que ao se utilizar um ácido carboxílico insaturado, como o ácido metacrílico, um grupo orgânico polimerizável pode ser introduzido, formando um cluster.

A mistura dos reagentes foi feita em câmara seca com atmosfera de N_2 ultra puro. As soluções foram deixadas em repouso durante uma semana para que ocorresse formação dos cristais. Os precipitados foram separados através de filtração à vácuo em funil de Büchner, utilizando-se papel de filtro quantitativo e, posteriormente, foram secos em estufa a 60ºC, durante 24 h.

As principais etapas envolvidas na transformação de um precursor molecular num óxido inorgânico, através do processo sol-gel, podem ser sumarizadas nas etapas de hidrólise e policondensação do precursor descritas como segue:

1 – Hidrólise do precursor

$M(OR)_n + H_2O$ --------- $M(OH)(OR)_{n-1} + ROH$

2 – A etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por olação e oxolação

Olação:

$M\text{-}OH + H_2O^+\text{-}M$ ------ $M\text{-}HO^+\text{-}M + H_2O$

$M\text{-}OH + R\text{-}HO^+\text{-}M$ ------ $M\text{-}HO^+\text{-}M + ROH$

Oxolação:

$M\text{-}OH + HO\text{-}M$ ------- $M\text{-}O\text{-}M + H_2O$

$M\text{-}OH + RO\text{-}M$ --------- $M\text{-}O\text{-}M + ROH$

Onde M= Ti

A etapa da hidrólise é realizada via uma adição nucleofílica da água ao metal. A alta eletronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. Quando a hidrólise é catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica e a velocidade da condensação será maior que a hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo

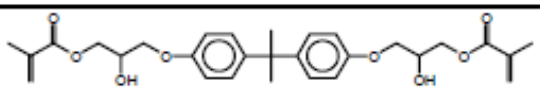
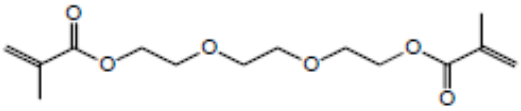
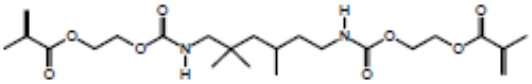
A etapa de condensação das espécies M-OH, leva à formação de ligações Ti-O-Ti. Esta etapa é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais: Olação e Oxolação.A ocorrência de vários estágios de hidrólise e condensação resulta na formação de uma rede MO_n. Quando existe um número suficiente de ligações M-O-M em uma determinada região, ocorre a formação, por efeito cooperativo, de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares dispersas no líquido (sol), com a superfície repleta de grupamentos OH.

3.3.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO RESTAURADOR:

A matriz polimérica do compósito dental experimental foi composta por monômeros a base de metacrilato: trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), *2,2-bis-4-(2 hidroxi 3-metacrilopropil-1-oxi)-fenil) propano* (BISGMA) e *uretano dimetacrilato* (UDMA) na proporção 40:40:20 m/m. A fórmula molecular, massa molecular e fórmula estrutural dos monômeros são demonstradas na TABELA 10.

A percentagem mássica de 40:40:20 desta matriz polimérica foi a que apresentou melhores propriedades mecânicas e físicas quando comparada a outras formulações com diferentes percentagens dos monômeros e fotoiniciadores (GATTI, 2008).

TABELA 10: Fórmula molecular, massa molecular e fórmula estrutural dos polímeros TEGDMA, BISGMA e UDMA.

Composto	Fórmula molecular	Massa molecular	Fórmula estrutural
Bis-GMA	$C_{29}H_{36}O_8$	512,0	
TEGDMA	$C_{14}H_{22}O_6$	286,0	
UDMA	$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470,0	

Os oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados sintetizados anteriormente, foram adicionados a essa matriz polimérica, na concentração de 0,5% e 5% para formar o compósito dental experimental.

A adição das partículas inorgânicas a matriz polimérica foi realizada através, primeiro, da diluição das nanopartículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados em etanol absoluto. Posteriormente, estas foram colocadas em ultra-som a 50℃ por 30 minutos para, em seguida, serem adicionadas à matriz polimérica de BISGMA:TEGDMA:UDMA 40:40:20 m/m. O excesso de álcool foi removido em rota-evaporador no laboratório de química na

Faculdade de Química UNESP em Araraquara, São Paulo, onde esta etapa do trabalho foi realizada.

Os monômeros metacrílicos utilizados em compósitos fotocuráveis polimerizam-se através de uma reação de adição que, para ocorrer, necessita de um agente iniciador. Este pode ser ativado por calor (termoativador), luz (fotoiniciador) ou pela simples mistura com o monômero (ativador químico). Nesse compósito experimental adicionou-se o fotoiniciador óxido de fosfina, fenil bis 2,4,6-trimetil benzoil – (BAPO), MM 418, a 0,2%, com absorção em 370 nm. (FIGURA 16)

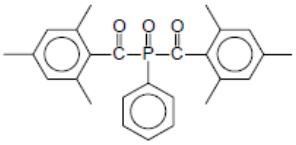
BAPO	Óxido de fosfina, fenil bis (2,4,6-trimetil benzoil)	

FIGURA 15: Fórmula estrutural do fotoiniciador BAPO.

O processo de polimerização por adição ocorre em quatro estágios distintos: indução, propagação, transferência de cadeia e terminação. A polimerização de adição parte de um centro ativo, adicionando-se um monômero de cada vez para rapidamente formar uma cadeia, sem mudanças na composição durante a polimerização (PEUTZFELDT 1997, MANO, MENDES,1999).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Caracterização dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados

Os oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados sintetizados pelo método sol-gel a partir de precursor alcóxido foram caracterizados morfológica e quimicamente através das análises de Microscopia eletrônica de transmissão, Espectroscopia de Raios X (EDS), Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de infravermelho (FTIR), BET, ASAP e Dispersão água e óleo, que serão descritas a seguir

3.4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para a análise na microscopia eletrônica de transmissão, as partículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados foram diluídas em acetona em concentrações de 0,5% e 0,05% e foram depositadas, através da técnica de gotejamento, com pipeta automática, em grades de cobre com 300 de granulação recobertas com polímero e, após secagem á temperatura ambiente, as amostras foram submetidas às análises no Microscópio Eletrônico de Transmissão Morgagni 268D (FEI-Quanta) de 100 Kv do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LAMM) do CETENE.

Nas micrografias, as partículas de titânio coordenadas com grupos metacrílicos apresentaram-se com formato arredondado com tendência a formar

pequenos aglomerados (FIGURA 16). O padrão de distribuição de tamanho das partículas mostrou-se uniforme, com as partículas apresentando aproximadamente tamanho de 50 nm (FIGURA 17).

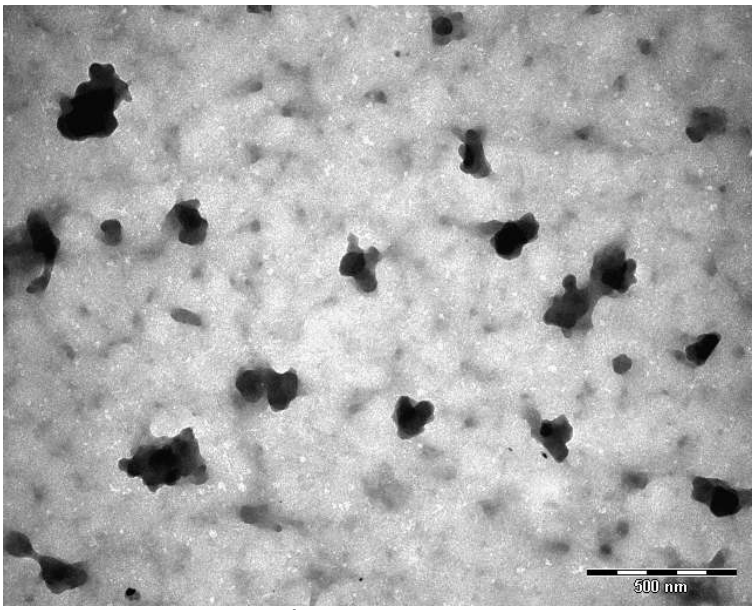


FIGURA 16: Micrografia eletrônica de partículas de titânia sintetizadas

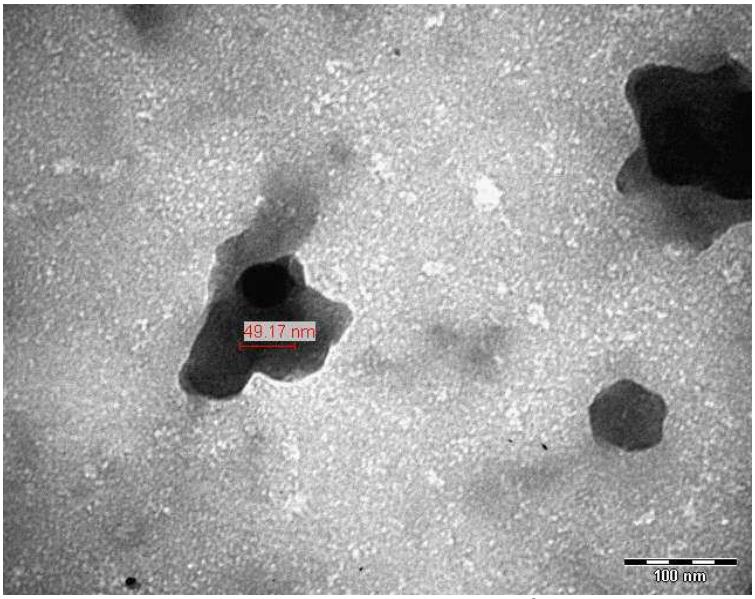


FIGURA 17: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de titânia com tamanho da partícula de aproximadamente 50 nm.

A aglomeração se dá preferencialmente na forma de cachos (FIGURAS 18, 19).

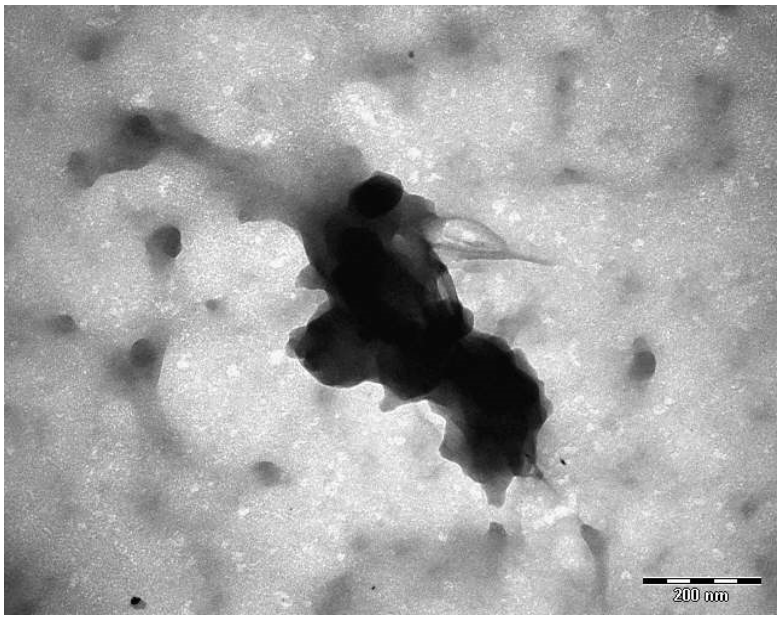


FIGURA 18: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de titânia em forma de cacho com recobrimento com polímero.

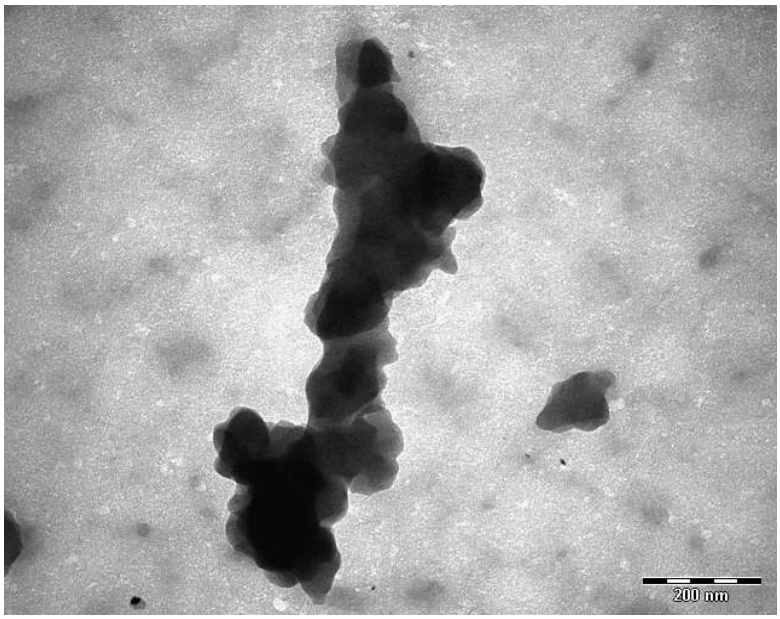


FIGURA 19: Micrografia eletrônica de aglomerado de partículas de TiO_2 funcionalizadas com polímero em forma de cacho.

Podem-se observar imagens sugestivas de camadas poliméricas ao redor das partículas e/ou dos aglomerados das partículas de titânia. Estas camadas poliméricas muitas vezes se interligam com outras camadas poliméricas possibilitando a interligação cruzada entre as cadeias poliméricas dos grupos metacrílicos em volta das partículas (FIGURA 20).

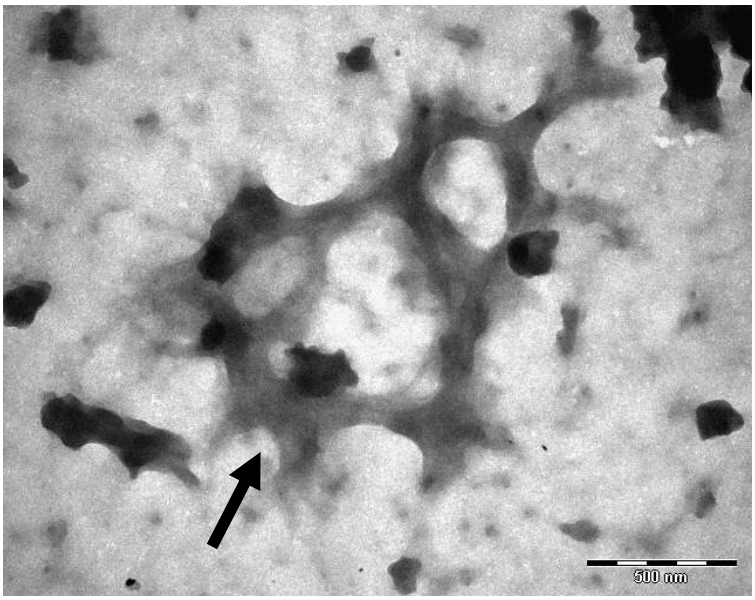


FIGURA 20: Micrografia eletrônica mostrando o entrecruzamento de parte polimérica ao redor das partículas e ou aglomerados de partículas de titânia.

3.4.1.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Amostras das partículas sintetizadas em forma de pó foram depositadas em um porta-amostra específico, compactadas e submetidas à análise por EDS (*energy-dispersive spectroscopy*) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do CETENE (FIGURA 21).

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. A radiação característica origina-se da interação do feixe de elétrons incidente com as camadas de elétrons dos orbitais internos dos átomos do material, de forma a arrancar um elétron de seu orbital, ocasionando uma vacância e deixando o átomo como um íon em seu estado excitado. Instantaneamente o átomo retorna ao seu estado normal com a emissão da energia característica da transição ocorrida entre os níveis de elétrons (K, L e M). As energias dos elétrons em cada nível são bem definidas, com valores característicos para cada átomo, possibilitando a identificação e a quantificação dos elementos químicos no material. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (KeV) e a ordenada, o número de fótons recebidos (contagens).

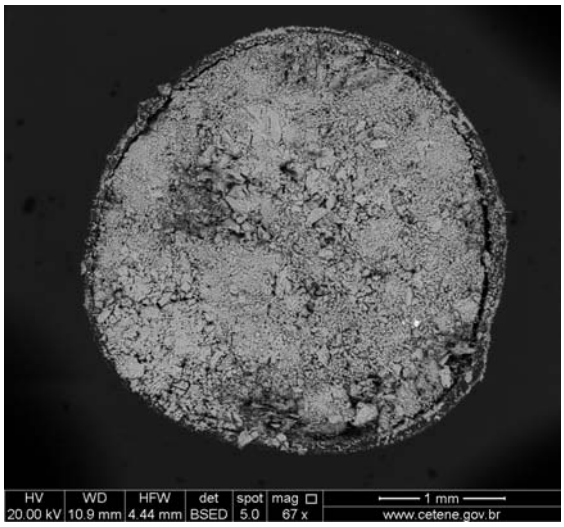


FIGURA 21: Foto da amostra de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados submetida à análise no EDS.

A microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva comprovou que os elementos químicos Titânio, Carbono e Oxigênio estão presentes na amostra. O Titânio e Oxigênio presentes aproximadamente em 35% e 36% em peso respectivamente (GRÁFICO 8).

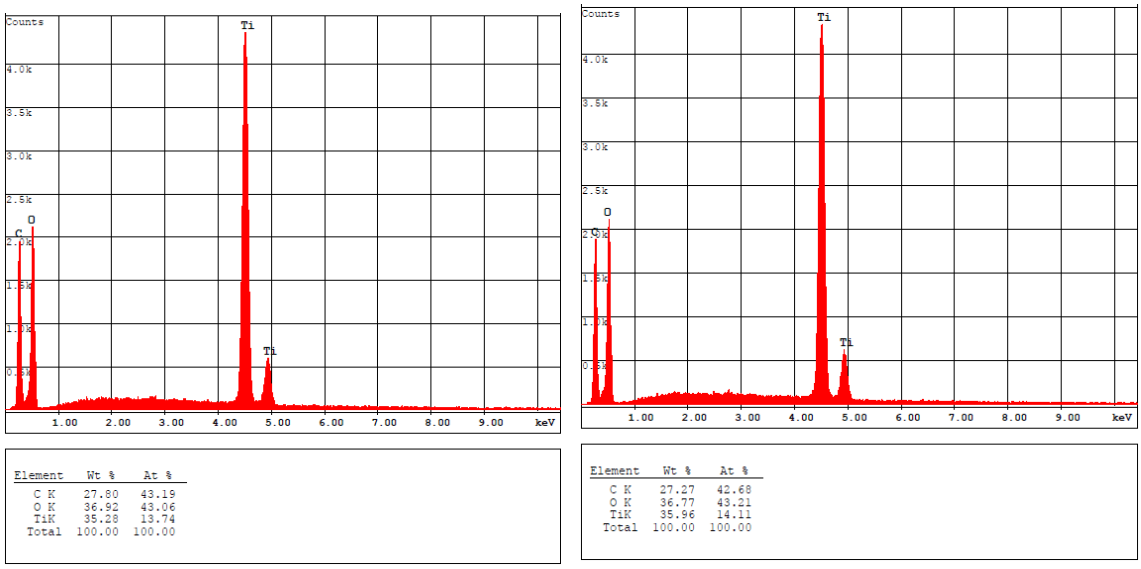


GRÁFICO 8: Espectros obtidos por microanálise de raios-X característicos com tabela da percentagem em peso dos elementos químicos analisados.

3.4.1.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A análise de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de luz foi realizada no CETENE com o Analisador de tamanho de partículas e medidor de potencial Zetatrac legacy que permite análise de dispersões em meio líquido. Quando um feixe de luz incide sobre uma dispersão coloidal, as partículas em suspensão espalham a radiação incidente. A intensidade da luz espalhada sofre flutuações que podem ser correlacionadas com o movimento aleatório (Browniano)

dessas partículas, que por sua vez, depende de suas dimensões. Assim, é possível determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas.

Para a realização da análise de distribuição dos tamanhos das partículas dos compósitos com 0,5% e 5% de oxoclusteres de titânio, foi necessário primeiro, determinar a viscosidade e o índice de refração do meio dispersante, no caso, a matriz polimérica de (BisGMA:TEGDMA:UDMA 40:40:20 m/m) e posteriormente, determinar o índice de refração das partículas. A viscosidade da matriz polimérica foi analisada pelo Reômetro (Physica MR 301 Anton Par), no CETENE, nas temperaturas a 20° e 50°C (GRÁFICO 9).

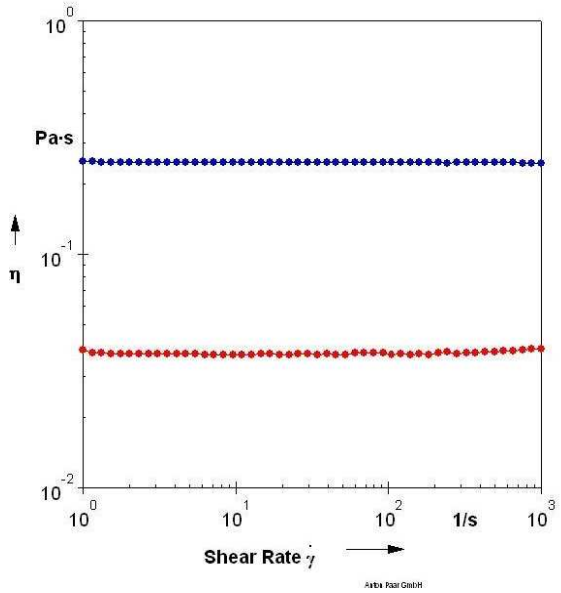


GRÁFICO 9: Taxa de cisalhamento X viscosidade da matriz polimérica

A solução de BISGMA, TEGDMA, UDMA 40:40:20 m/m apresentou comportamento newtoniano com viscosidade de 248 mPas.

O índice de refração da matriz monomérica foi analisado por Refratômetro de Abbe´s do departamento de Física (UFPE), com *n*=1,49. O índice de refração das partículas de óxido de titânio foi de *n*= 2,55, de acordo com o banco de dados

do equipamento. Assim, uma pequena quantidade da matriz polimérica e dos compósitos com 0,5% e 5%, respectivamente, foram colocados na cubeta do analisador de partículas Zetatrac legacy de forma a cobrir os dois eletrodos e a fibra óptica. Com o auxílio de uma bomba, motor de agitação mecânica e ultra-som, a dispersão é recirculada através da cela para suspensões, que calcula o tamanho das partículas em uma faixa de 0,8 nm a 6,5 µm.

O compósito com 0,5% de partículas de titânia não apresentou carregamento suficiente. O próprio analisador de partículas indica, através de um código de cores seqüencial, o nível ideal de obscurecimento do feixe de luz que permite análise. Não foi possível a análise da distribuição de tamanhos de partículas para o compósito com concentração de 0,5% de carga. Para o compósito com 5% com oxoclusteres de titânio fez-se duas análises do tamanho de distribuição das partículas (GRÁFICO 10 e GRÁFICO 11).

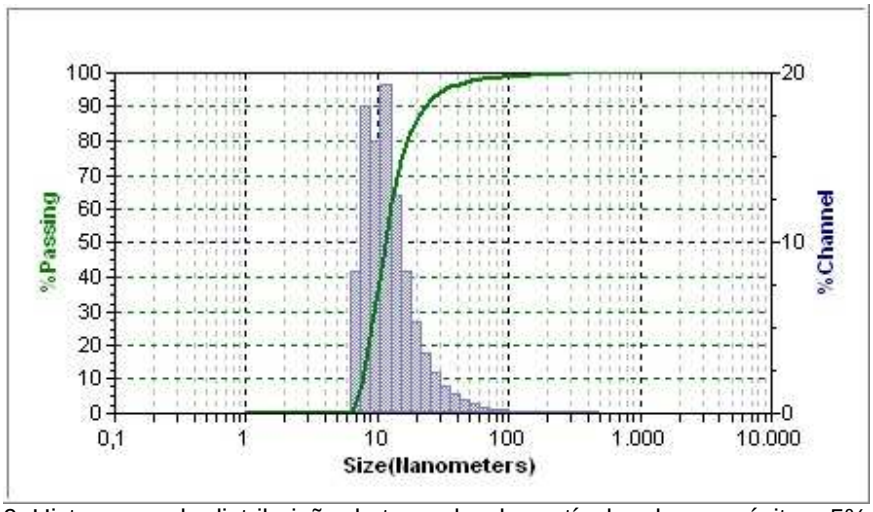


GRÁFICO 10: Histograma de distribuição de tamanho de partículas do compósito a 5%, amostra 1.

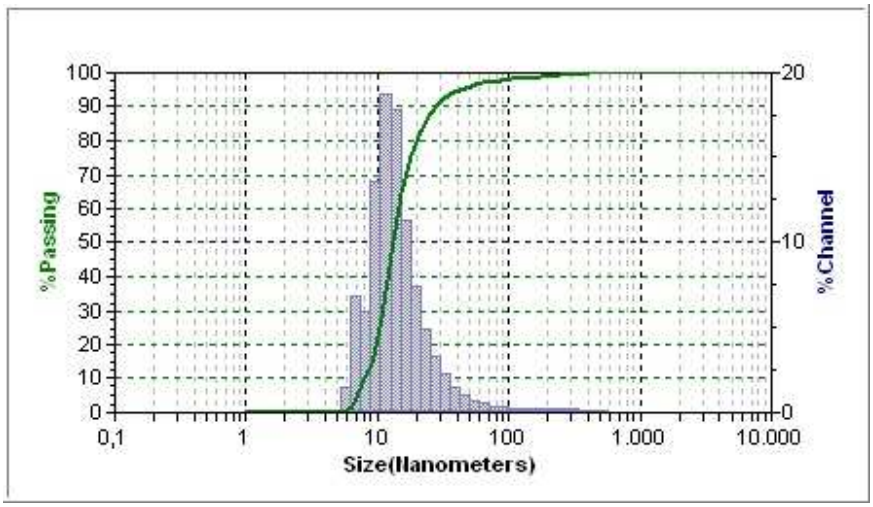


GRÁFICO 11: Histograma de distribuição de tamanho de partículas do compósito a 5%, amostra 2.

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

A análise confirma que os oxoclusteres de titânio sintetizados estão em tamanhos nanométricos. A distribuição do tamanho das partículas mostra aproximadamente que 90% das partículas apresentam tamanho de 10 nm.

3.4.1.4 ANÁLISE TEXTURAL (BET) POROSIDADE BET/ ASAP

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2) permite a determinação da área específica, distribuição de tamanho e volume de poros. A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluído” depende diretamente da área específica do reagente sólido. Os dois

modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Braunuer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química. A medida da superfície interna de materiais (BET) é baseada na determinação de isotermas de adsorção de gás nitrogênio em baixas temperaturas e pressões. Estes autores observaram que o início do trecho linear das isotermas de adsorção corresponde à cobertura da superfície do adsorvente (sólido) com uma camada monomolecular do gás adsorvido e calcularam a superfície BET a partir destes pontos.

A área superficial de pó é calculada pelo volume de gás adsorvido na superfície do sólido. A área a ser medida inclui toda a superfície acessível ao gás interna e externamente. Em geral, os sólidos adsorvem gases fracamente devido à presença somente das forças de Van der Waals. Para que os gases sejam suficientemente adsorvidos no sólido para a medida da sua área superficial, os sólidos devem ser resfriados – normalmente até o ponto de ebulição dos gases. O nitrogênio é o gás mais usado e as partículas são resfriadas em nitrogênio líquido a -200º C. A adsorção é contínua até que a quantidade de N_2 adsorvida esteja em equilíbrio com a concentração da fase gasosa. Esta quantidade é próxima da necessária para cobrir toda a superfície da partícula usando uma pequena amostra. No experimento, a isoterma é traçada medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores de pressão crescentes, até atingir a saturação. A isoterma de dessorção é obtida fazendo-se o caminho inverso. Em muitos casos essas curvas não coincidem, resultando em uma histerese, cuja forma é determinada pela geometria dos poros.

Neste trabalho, 280 g das nanopartículas de titânia funcionalizadas com grupos metacrilatos foram analisados em um Analisador de superfície e de tamanho de poros Micromeritics ASAP 2420 do LAMM no CETENE.

O GRÁFICO 12 apresenta as curvas de adsorção e dessorção das partículas de titânia sintetizadas. As curvas de adsorção e dessorção se coincidem, devido provavelmente ao tamanho do poro ser grande.

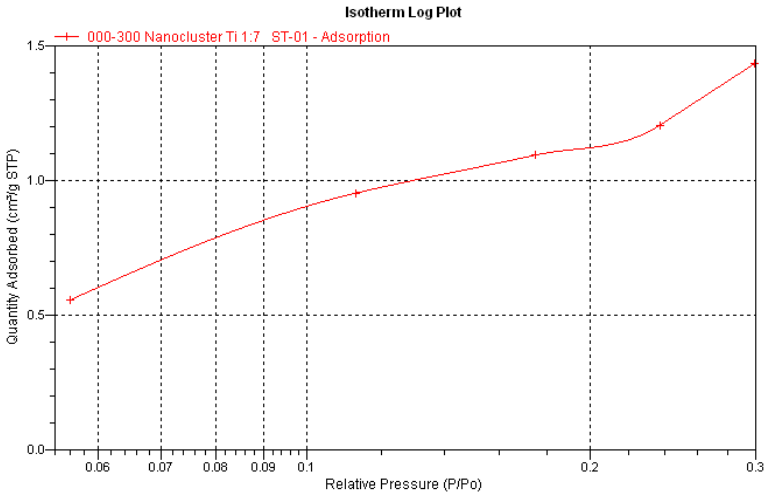


GRÁFICO 12: Isoterma de adsorção de nitrogênio em amostra de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados.

O GRÁFICO 13 apresenta o cálculo BET para as partículas sintetizadas.

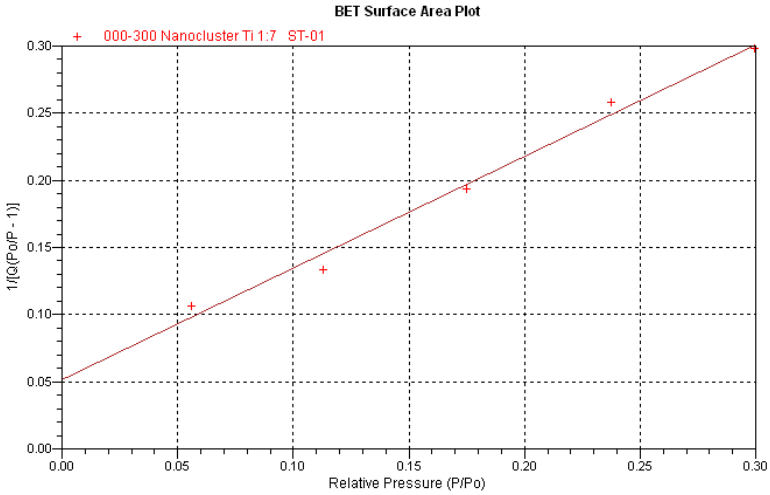


GRÁFICO 13: Área superficial BET dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados.

A área superficial dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados foi de 4.9306 m^2/g. Segundo a IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados de acordo com seu tamanho de poro: microporosos (diâmetro de poro de até 2 nm); mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm) e macroporosos (diâmetro de poro maior que 50 nm), logo, oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados são macroporosos.

3.4.1.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises por difração de Raio X (Método do Pó) foram realizadas em amostras de nanopartículas de TiO_2 puras (Sigma-Aldrich) - (TiO_2P) e em nanopartículas de TiO_2 sintetizadas com grupos metacrílicos coordenados (TiO_2F).

As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e peneiradas para obter-se um pó com tamanhos de grãos homogêneos. O pó de TiO_2F foi peneirado em peneira de aço de 350 *mesh* (0,43 um) e deixado no dessecador até a realização da medida. O pó de TiO_2P foi colocado em estufa a 80℃ por 12h e peneirado a 200 *mesh* e acondicionados em béquer de vidro cobertos com plástico até a análise. As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios X da marca Siemens, modelo D5000, operando com radiação K_α do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40 Kv e uma corrente de 40 mA, com a radiação K_β filtrada pelo Ni, no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Utilizou-se um goniômetro vertical varrido no modo tempo fixo com passo de 0,04 graus e tempo de coleta de 2s em cada ângulo no intervalo de 4 a 90° (2 θ). Após análise por DRX, foi feita a identificação das fases presentes nas

amostras utilizando o banco de dados PDF2 ”*Powder Diffraction file – PDF2 database*” distribuído por *Join Commitee on Powder Difraction Standards, JCPDS*, que contem cerca de 150 mil padrões de difração. *(Data base Copyright International Centre for Diffaction data - ICDD).*

O Difratograma de RX das nanopartículas de titânia comercial apresentou picos cristalinos característicos de Rutila com tamanho do cristalito de 350 nm. (GRÁFICO 14).

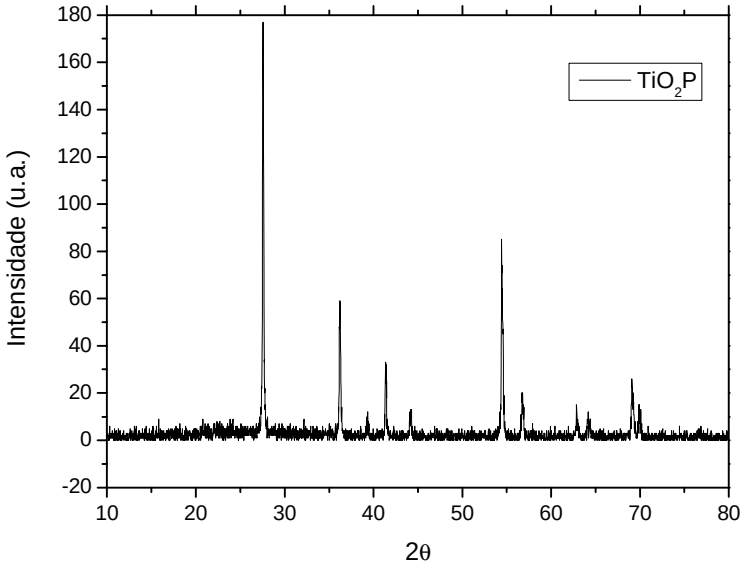


GRÁFICO 14: Difração de Raios X de titânia comercial (TiO_2P).

O DRX das partículas de TiO_2 funcionalizadas com ácido metacrílico não detectou as intensidades características de nenhuma das fases cristalinas da titânia (GRÁFICO 15).

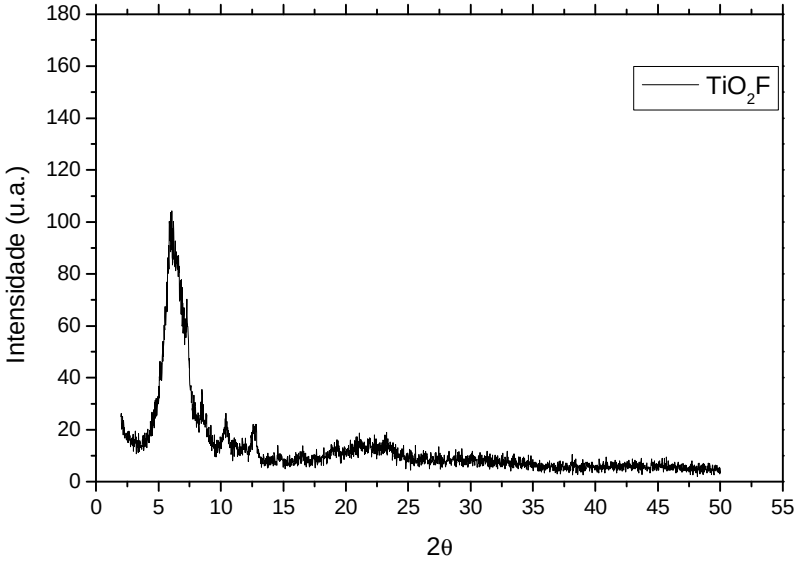


GRÁFICO 15: DRX das partículas de TiO_2 funcionalizas com grupos metacrílicos (TiO_2F).

Os picos das partículas de titânia funcionalizadas com ácido metacrílico sintetizadas aparecem entre $4 < 2\theta < 15$, diferente dos picos da rutila que estão entre $25 < 2\theta < 80$.

Aparentemente, a concentração de titânia foi insuficiente para detecção no DRX. O difratograma dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrilicos coordenados foi comparado ao difratograma encontrado na literatura para formações tubulares de óxido de titânio ou titanato de hidrogênio e nanotubos de titânio, obtidos em pH básico (ZHANG, PENG, CHEN, 2003, MOURAO et al, 2009), entretanto não houve correlação.

3.4.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As análises de espectroscopia de infravermelho das partículas de titânia coordenadas com grupos metacrílicos sintetizadas e das partículas de titânia pura (Sigma-Aldrich) foram realizadas no espectrofotômetro Vertex 70, na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras pela técnica de transmitância no modo absorbância, no Laboratório de Microscopia e Microanálise eletrônica (LAMM) no CETENE.

As partículas de TiO_2 foram primeiramente masseradas com grau e pistilo de ágata a fim de obter-se um pó fino para a confecção da pastilha com KBR. As amostras foram colocadas no adaptador para a confecção das pastilhas e prensadas hidráulicamente (Specac), com 7 ton. por um minuto e meio. Antes das análises fizeram-se os espectros de infravermelho com as pastilhas de KBR puras.

A seguir serão mostrados e discutidos os espectros de infravermelho das nanopartículas de titânio puros e o espectro de infravermelho de nanopartículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados, sintetizadas pelo método sol-gel (GRÁFICOS 16 e 17).

No espectro de infravermelho da amostra de titânia puro (GRÁFICO 16), pode-se verificar o pico de absorção correspondente a vibração assimétrica da ligação (Ti-O) em 675 cm^{-1} e os picos em 1500 e 3500 cm^{-1} que correspondem a vibração de estiramento da água O-H. O espectro da titânia pura não mostrou picos entre 1300 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}.

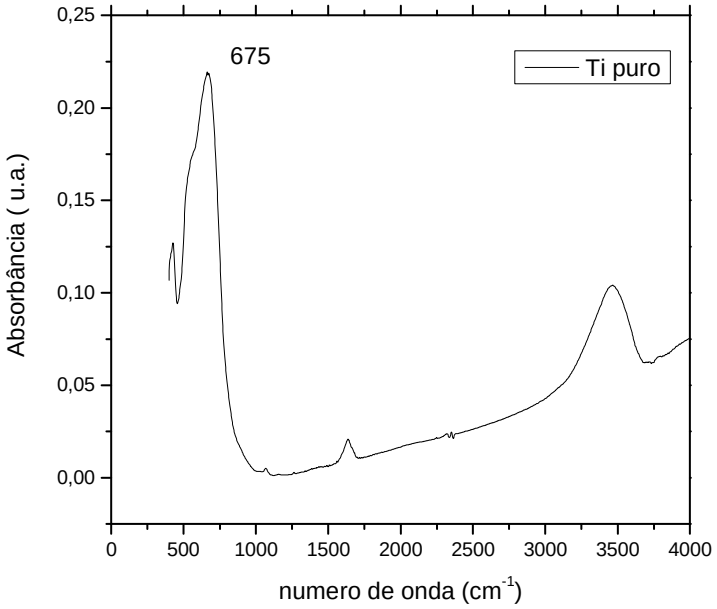


GRÁFICO 16: Espectro de infravermelho de nanopartículas de titânia puro.

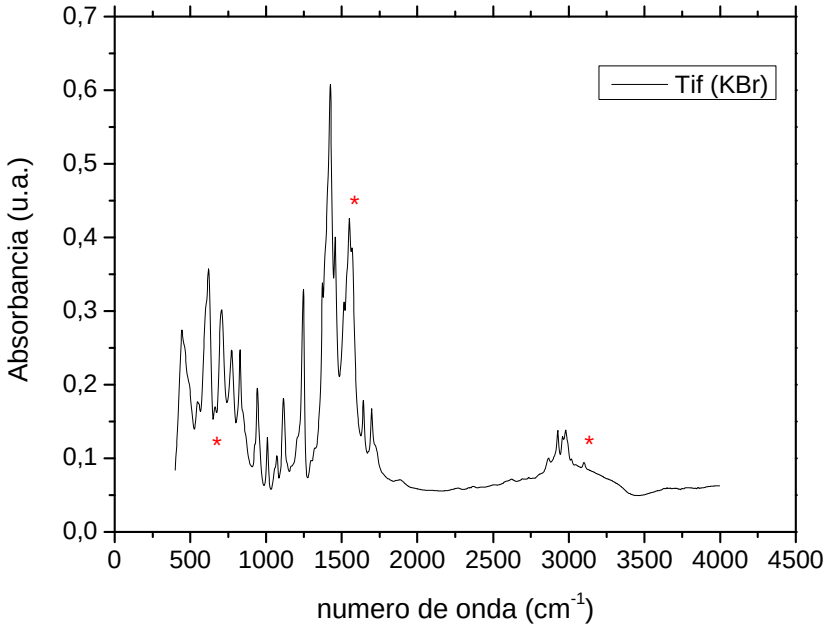


GRÁFICO 17: Espectro de infravermelho de nanopartículas de titânia com grupo metacrílico coordenados na região de 400 a 4500 cm^{-1}.

No espectro de infravermelho de nanopartículas de titânio com grupos metacrílico coordenados pode-se verificar um aumento da quantidade de picos na região entre de 1300 e 1800 cm^{-1} correspondente a vibrações ν(C-H) e ν(C-O) do metacrilato (GRÁFICO 17). Estes picos e as vibrações referentes estão descritos na TABELA 11.

TABELA 11: Picos de absorção e vibrações correspondentes de partículas de titânia coordenadas com grupos metacrílicos.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibrações	
1115 cm^{-1}	ν(C-O)	Do éter
1246	ν(C-O)	
1373	ν_s(C-H)	umbrela
1423	ν(C-H) $_{sp3}$	
1456	$\nu_s(COO^-)$	
1551	$\nu_a(COO^-)$	
1643	ν(C=C)	
1697	ν(C=O)	
2866	ν(C-H)	
2928	ν(C-H)	
2959	ν(C-H)	
2978	ν(C-H)	
3018	ν(C-H)	
3099	ν(C-H)sp2	

A banda 675 cm^{-1} da vibração Ti-O presente na amostra de titânia pura aparece com intensidade muito fraca na amostra da titânia funcionalizada, em asterisco (GRÁFICO 17).

O grupo carboxilato do ácido metacrílico pode se ligar de três formas diferentes com um átomo de metal pelo oxigênio, como um ligante monodentado, bidentado ou pode ainda atuar como ponte entre dois átomos de metal. A FIGURA 22 representa os três casos (GRATZEL, 2005).

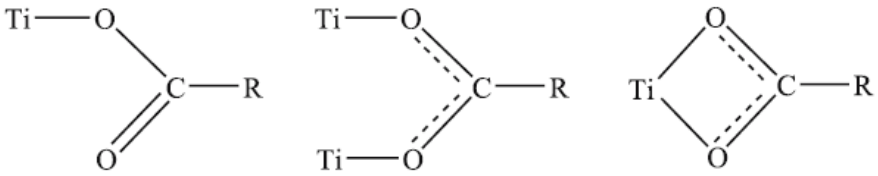


FIGURA 22: Modos pelos quais o carboxilato pode se coordenar a um metal (GRATZEL, 2005).

Os picos 1551 cm^{-1} $\nu_a(COO^-)$ e 1456 cm^{-1} $\nu_s(COO^-)$ comprovam que os átomos de titânio estão ligados aos grupos carboxílicos do ácido metacrílico pelo tipo bidentada. O pico 1720 cm^{-1} da carbonila do ácido metacrílico desaparece, o pico em 1697 cm^{-1} ν(C=O) representa o sinal da carbonila na forma de complexo e o pico em 663 cm^{-1} (Ti-O) corresponde ao pico do titânio. (GRÁFICO 18).

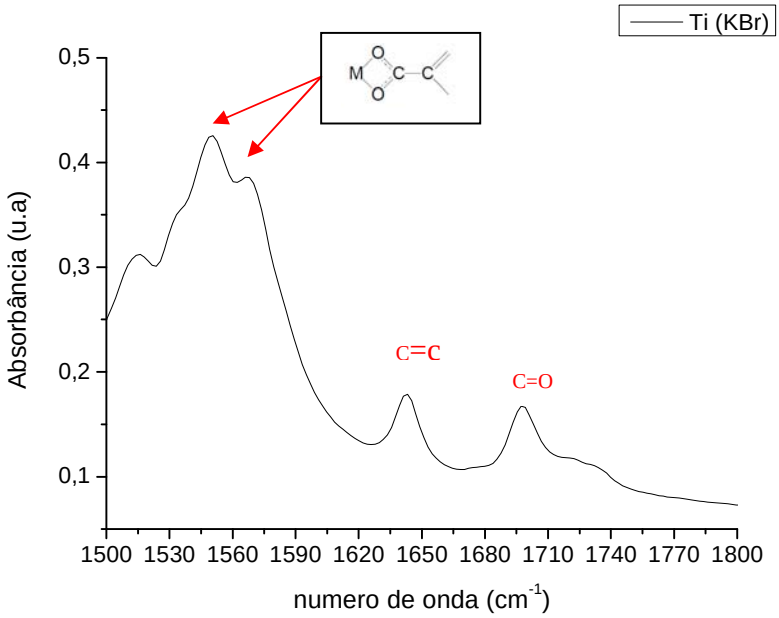


GRÁFICO 18: Espectro do infravermelho de oxoclusters de titânio com grupos metacrílicos coordenados na região entre 1500 a 1800 cm^{-1}

O pico em 3099 cm^{-1} corresponde a vibração $\nu(C\text{-}H)_{sp2}$, que implica em vibrações de estiramento $\nu(C\text{-}H)_{sp3}$ nas terminações da molécula do oxocluster de titânio.

A partir da análise da espectroscopia do infravermelho oxoclusteres de titânio, (GRÁFICO 17, picos em asteriscos), pode-se comprovar a existência de ligação química entre o titânio e o grupo metacrílico e que esses oxoclusteres de titânio estão na forma octaédrica, corroborando com o modelo proposto por Schuber ,1992 (FIGURA 23).

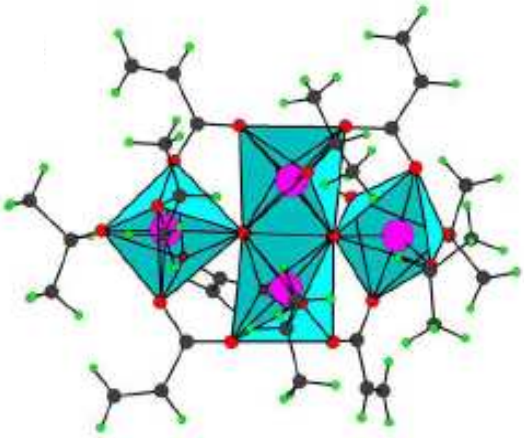


FIGURA 23: Estrutura molecular do $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$ octaédrica segundo Schubert et al 1992.

3.4.1.7 DISPERSÃO ÁGUA – ÓLEO

Para analisar o caráter hidrofílico dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos formados, foi realizado experimento de fracionamento monômero-água. Primeiro, pesou-se na balança analítica do laboratório de Química do Departamento de Física da UFPE a mesma quantidade das amostras dos oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados e das partículas de titânia puras (0,158 g), e a mesma quantidade de monômero, 1 ml, e misturados em frascos de 5 ml a temperatura ambiente. Posteriormente foram colocados na estufa a 80ºC por 30 minutos.

A FIGURA 24a mostra a dispersão em água, á temperatura ambiente, dos oxoclusteres de titânia coordenados com grupos metacrílicos e das partículas de titânia puras. As partículas não funcionalizadas foram bem dispersas em água (fase), indicando a hidrofilicidade (FIGURA 24 a, 2). Entretanto, os oxoclusteres de titânio funcionalizados exibiram boa dispersão na fase orgânica do monômero, com a tendência permanecer na interface (FIGURA 24 b, 1). Isto indica que os oxoclusteres de titânio são principalmente organofílicos devido a CH_2=CH- do grupo metacrilato e um pouco hidrofílico, possivelmente devido aos grupos hidroxilas na superfície da titânia.

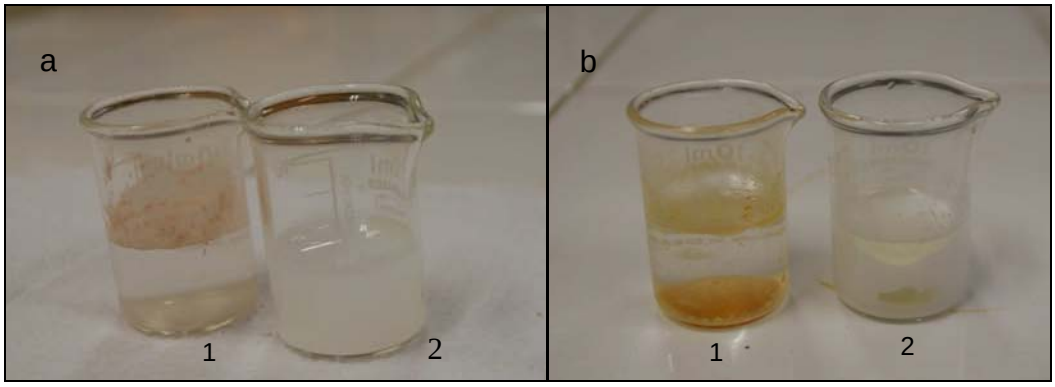


FIGURA 24. Oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados (1) e partículas de titânia pura (2), em água (a); em água-monômero (b).

Após aquecimento a 80ºC, uma camada os oxoclusteres com grupos metacrílicos coordenados tornou-se suspenso na interface do monômero e da água com aumento do comportamento hidrofílico. Em um meio sem água, com apenas o monômero, os oxoclusteres funcionalizados se dispersaram bem em temperatura ambiente e à temperatura de 80°C.

3.4.2 **Caracterização dos compósitos dentais**

A seguir serão descritos as análises de caracterização da matriz polimérica BISGMA:TEGDMA:UDMA 40:40:20 m/m sem carga inorgânica e dos compósitos sintetizados com oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados a 0,5% e 5% através da Microscopia eletrônica de transmissão, Espectroscopia de infravermelho, Espectroscopia UV-Vis, DRX, EDS, e Teste de Radiopacidade com a metodologia, resultados e discussão.

3.4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Os compósitos restauradores com 0,5 e 5% de nanopartículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados foram polimerizados por 60 segundos com aparelho LED (*Radiical SDI,* Austrália) dentro de um tubo plástico com formato cônico. As amostras foram cortadas no ultra-micrótomo com ponta de diamante, depositados na grade de cobre com 300 de granulação, sem recobrimento para a análise. As análises foram realizadas no Microscópio eletrônico Morgagni 268 D (FEI-Quanta) 100 Kv do Laboratório de Microscopia eletrônica e Microanálise (LAMM) do CETENE.

Na análise por microscopia eletrônica de transmissão do compósito restaurador, observou-se que as partículas de TiO_2 com grupos metacrílicos coordenados não apresentam formato esférico característico para essas partículas encontrado no item 4.1. O entrecruzamento de cadeias poliméricas das partículas de titânia com o polímero dental fez surgir novas formas. No nanocompósito a

0,5% de concentração de titânia estes aspectos são mais discretos, em menor quantidade, ao passo que com o aumento da concentração das partículas de titânia funcionalizadas com acido metacrílico para 5%, verificou-se uma maior quantidade desses padrões. Os padrões são espículas, bastões, ou linhas com comprimentos equivalentes que se interligam ou entrecruzam ou se organizam em paralelo formando figuras diversas.

Primeiramente tem-se a micrografia de um corte do polímero com oxoclusteres de titânio a 0,5% , na qual pode se observar a carga inorgânica, mais escura, com formato esférico inserida no polímero, mais claro (FIGURA 25).

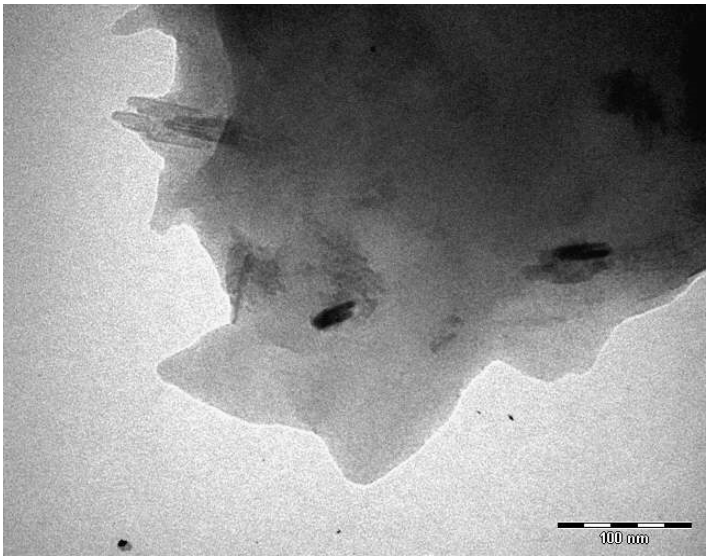


FIGURA 25: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5%.

O tamanho médio da partícula de carga de titânia com grupo metacrílicos coordenados no compósito é de aproximadamente 41 nm de diâmetro, medido através do software do microscópio, como verificado na FIGURA 26.

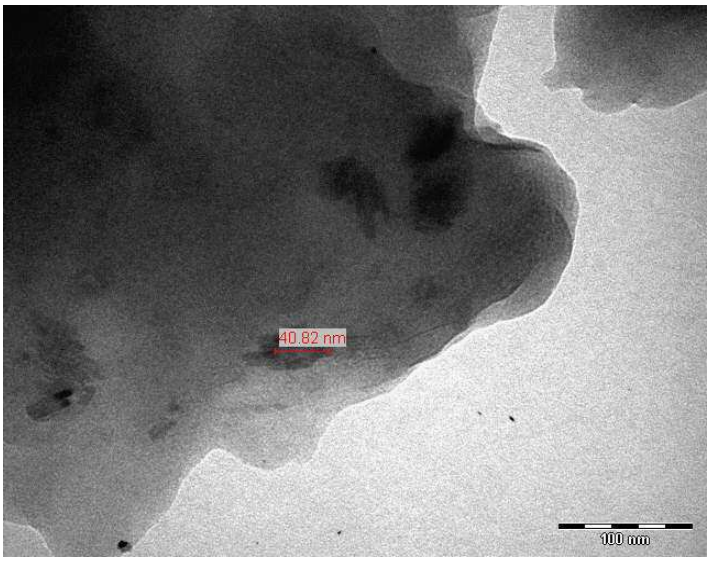
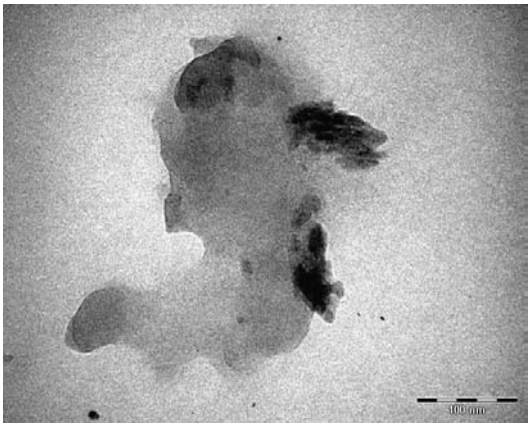


FIGURA 26: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% com tamanho aproximado de 41 nm.

O formato dos oxoclusteres de titânio coordenados com grupos metacrílicos dentro do compósito com concentração de 0,5% apresenta-se com formato irregular, esférico, em multicamadas, distribuídos com maior prevalência em padrões “isolados” (FIGURA 27 e FIGURA 28) do que “agrupados” (FIGURA 29).



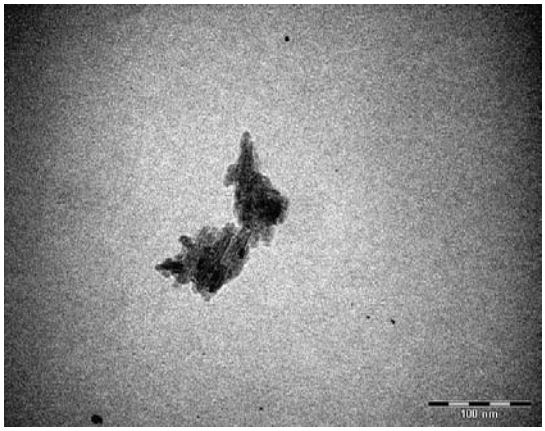


FIGURA 27 e FIGURA.28: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% apresentando partículas com formato irregular e isoladas.

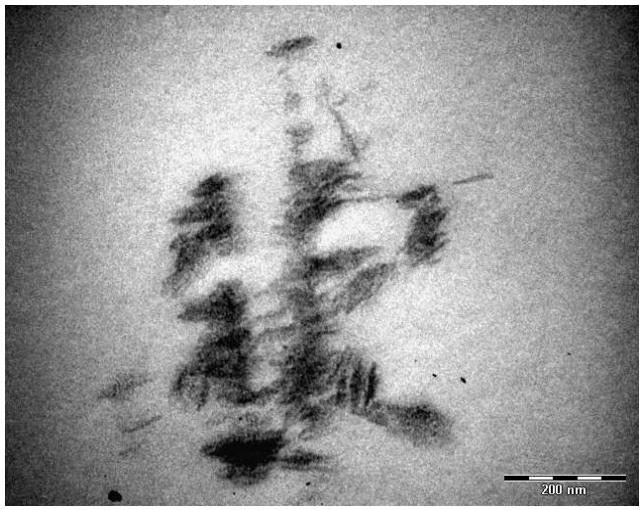


FIGURA 29: Micrografia eletrônica do compósito com partículas de TiO_2 a 0,5% apresentando partículas com formato irregular em grupo.

Com o aumento da concentração de 0,5% para 5% das partículas de titânia coordenadas com grupo metacrílico no compósito restaurador, verificou-se uma mudança no formato das cargas inorgânicas. Esta passou do formato predominante esférico para o formato alongado, (FIGURA 30) que se organizam com uma grande variedade de padrões.

FIGURA 30: Micrografias eletrônicas do compósito com partículas de TiO_2 a 5% . Partículas em forma de bastões.

Os padrões formados pelas linhas ou espículas variam desde arranjos esferulíticos, como mostrados na FIGURA 31, como paralelos, (FIGURA 32a), cruzados (FIGURA 32b) assim como, em distribuição aleatória (FIGURA 33).

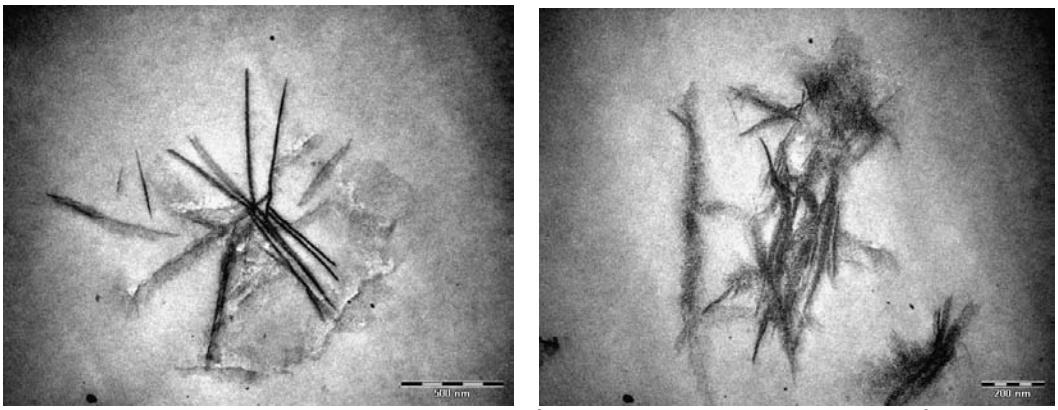


FIGURA 31: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados, com arranjo em forma esferulítica.

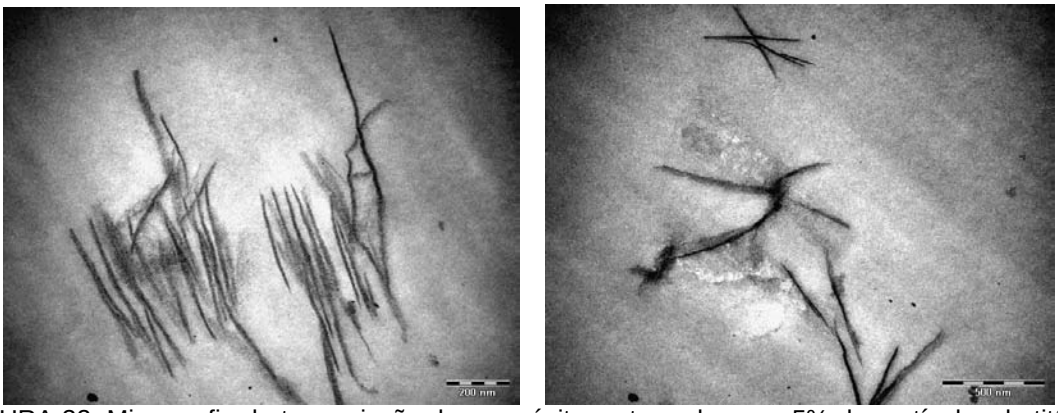


FIGURA 32: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados com arranjo em forma paralelo e cruzado.

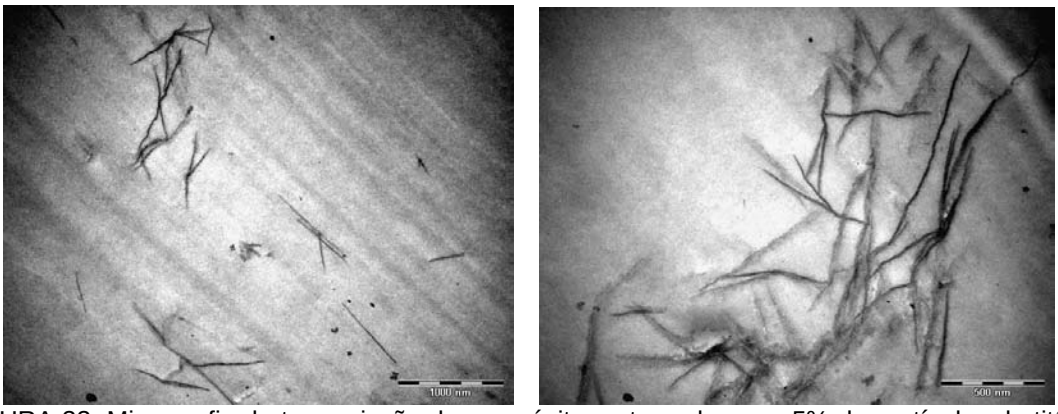


FIGURA 33: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânia com grupos metacrílicos,com arranjo em forma aleatória.

Nas micrografias do compósito restaurador com 5% de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados observou-se também, embora em menor quantidade, partículas com formato esférico agrupadas em cachos, semelhante ao encontrados nas micrografias para as partículas de titânio sem polímero (FIGURA 34)

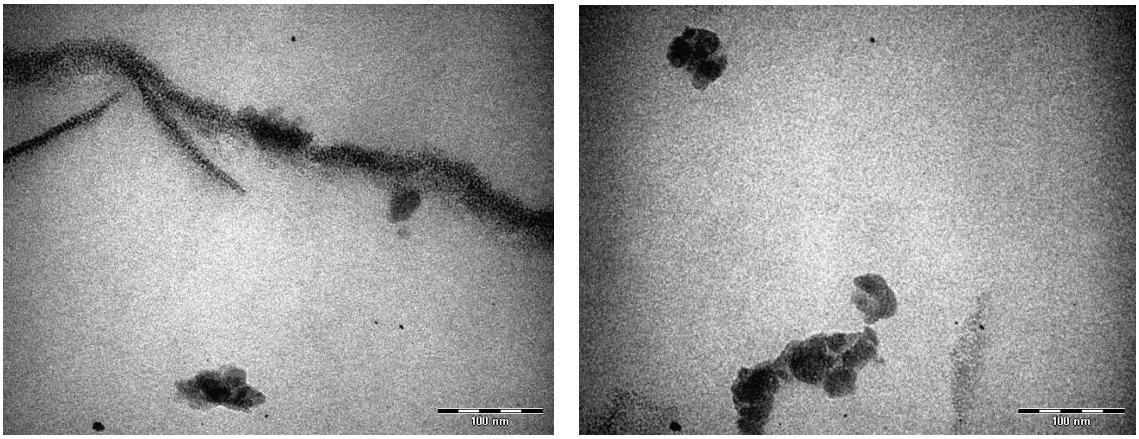


FIGURA 34: Micrografia de transmissão do compósito restaurador com 5% de partículas de titânia com grupos metacrílicos em formato esférico e em bastões.

Na literatura há nanopartículas de titânia sintetizadas com diferentes formatos: esféricos com formato de cachos, bastões ou nanotubos através de diversos métodos (MASHID, et al. 2006, MOURAO, et al. 2009). A variação do pH da solução, durante a síntese, é o principal responsável pelos diferentes formatos das partículas (MOURAO, et al. 2009). Neste trabalho, ao se colocar uma maior concentração das partículas de titânia no compósito, elas se organizaram em espículas ou bastões, com tamanho homogêneo. Através do microscópio óptico observou-se que o compósito com 5% de partículas de titânio apresenta aglomerados de partículas de forma alongada, ou seja, este padrão independe da interação com feixe eletrônico. Esses padrões não foram relatados para

compósitos restauradores sintetizados com oxoclusteres de Zircônia com grupos metacrílicos coordenados (GATTI, 2008).

È importante entender por que e como esse padrão das nanopartículas de titânia se forma e se organiza no compósito, para deixar esta carga inorgânica em forma de linhas organizadas, paralelas, como acontece com os prismas do esmalte. Há relatos na literatura que a carga inorgânica no formato de fibra (TIAN et al., 2008) e organizadas (WAN, SHEFFIELD, McCOOL, BARAN, 2008), aumentam a propriedade mecânica do compósito.

3.4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS (DRX)

Foram realizados a DRX dos compósitos restauradores sem carga (monômeros), dos compósitos com 0,5% de partículas de titânia sintetizadas com grupos metacrílicos coordenados (Ti0,5%) e dos compósitos sintetizados com 5% de partículas de titânia com grupos metacrílicos coordenados (Ti5%). As amostras foram polimerizadas em forma de pastilhas com 0,6 mm de espessura para análise no difratômetro de Raios X, no Departamento de Física da UFPE.

O GRÁFICO 19 apresenta a DRX das amostras. Pode-se verificar que, ao aumentar a percentagem de titânia no monômero, ocorreu uma diminuição da intensidade da banda (GRÁFICO 19), que corresponde a uma diminuição de ordem de pequeno alcance, ou seja, uma maior tendência ao estado desorganizado, amorfo. Também se pode verificar que a largura de banda a meia altura ficou mais larga, que corresponde a um aumento do tamanho do cristalito.

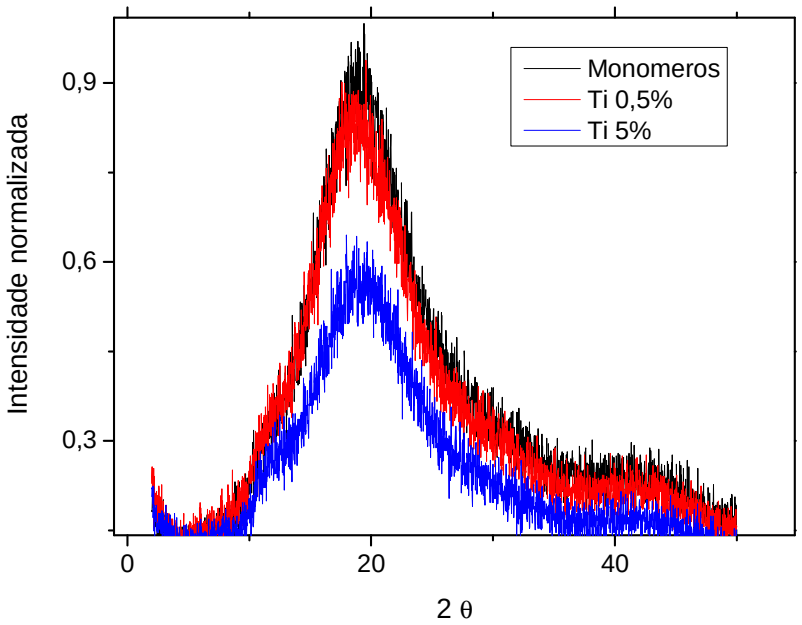


GRÁFICO 19: DRX normalizado dos compósitos: Monômero, Ti0,5% e Ti5%

3.4.2.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Foi utilizado a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), com resolução de 4 cm^{-1} e com 20 varreduras no espectrômetro Vertex, no Laboratório de Microanálise e Microscopia eletrônica (LAMM) do CETENE para análise química da matriz polimérica antes e depois de polimerizada e determinação do grau de conversão dos compósitos.

3.4.3.2.3.1 Análise química da matriz polimérica antes e após a polimerização

Os espectros de infravermelho médio da matriz polimérica BisGMA:TEGDMA:UDMA 40:40:20 m/m antes e após a polimerização podem ser visualizados nos GRÁFICOS 20 e 21.

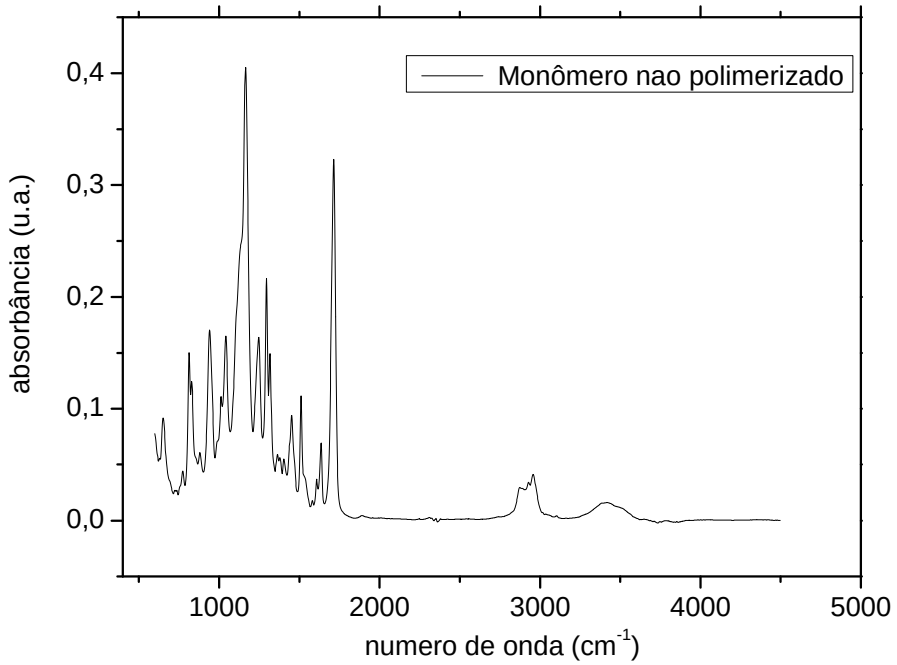


GRÁFICO 20: Espectro de infravermelho da matriz polimérica antes da polimerização.

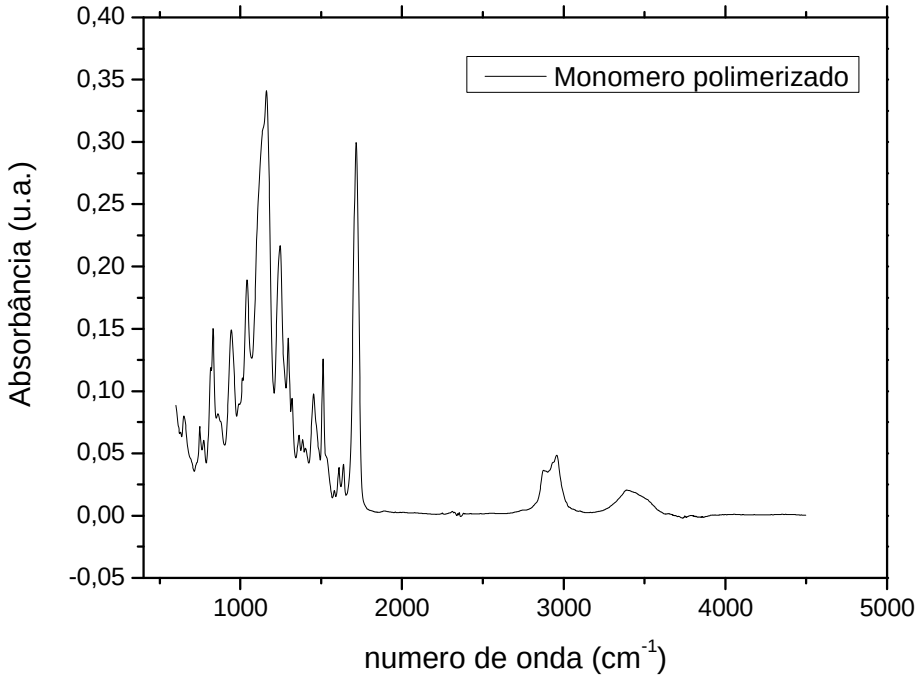


GRÁFICO 21: Espectro de infravermelho da matriz polimérica depois de polimerizada.

Após a polimerização da matriz polimérica, ocorre a diminuição no pico 1637 cm^{-1} correspondente a vibração C=C vinílica, que é utilizado para determinar o grau de conversão dos polímeros. Ocorre também a diminuição do pico 1010 cm^{-1} e inversão no pico 1000 cm^{-1} (GRÁFICOS 20 e 21).

3.4.2.3.2 Grau de conversão dos compósitos em função do tempo de polimerização e da concentração de partículas de TiO_2.

O grau de conversão dos monômeros e dos compósitos com 0,5% e 5% de oxoclusteres de titânio foi avaliado em função do tempo de polimerização. Foram realizados 5 análises de espectroscopia de infravermelho com a técnica de reflexão total atenuada para cada amostra: antes de polimerizar e após 20s, 40s, 60s, e 80s de polimerização.

As amostras foram posicionadas sob o cristal de seleneto de zinco do ATR antes de polimerizadas, onde, fez-se a primeira varredura com FTIR-ATR. Após a fotopolimerização, com aparelho portátil LED (1200 mW/cm^2), *in situ,* por 20 segundos, fez-se nova varredura com FTIR- ATR na mesma amostra sob o cristal, imediatamente após a polimerização, e 40s, 60s e 80s após a polimerização.

Para avaliação do grau de conversão dos compósitos, verificou-se o decréscimo da intensidade da banda de estiramento C=C em 1637 cm^{-1} e calculou-se o grau de polimerização como descrito na equação 2. Os resultados para cada amostra serão abordados em seguida.

O GRÁFICO 22 apresenta o comportamento do grau de conversão da matriz polimérica de BisGMA:TEGDMA:UDMA 40:40:20 m/m em função do tempo.

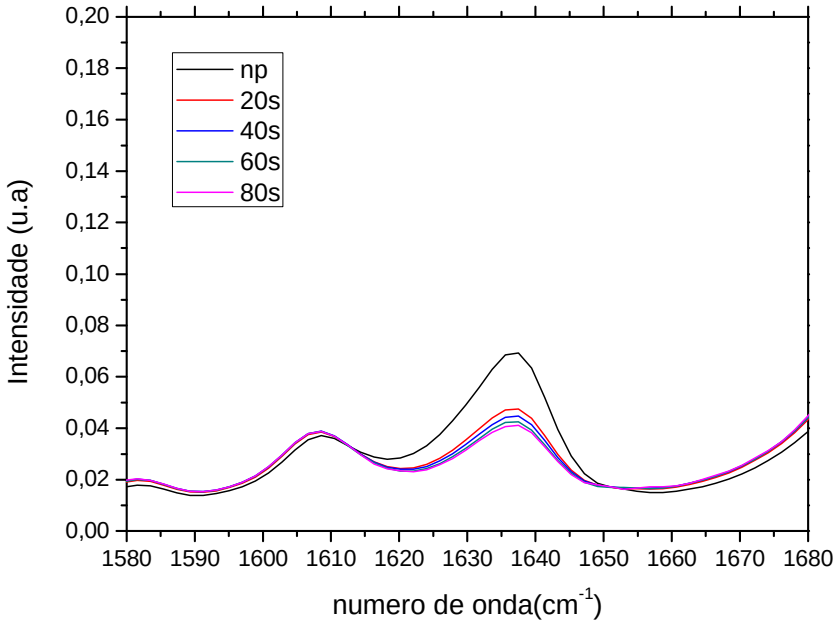


GRÁFICO 22: Grau de conversão da matriz polimérica em função do tempo de polimerização; np = não polimerizado.

A matriz polimérica apresentou uma redução acentuada do percentual de duplas ligações de carbono nos primeiros 20 segundos da polimerização do compósito. O grau de polimerização para esse compósito foi 34% em 20 segundos (TABELA 12), resultado equivalente ao encontrado para essa mesma matriz polimérica com a técnica de fotocalorimetria, (33,1%) (GATTI, 2007).

TABELA 12: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para os monômeros.

Tempo (s)	Grau de polimerização (%)
20	34%
40	39%
60	41%
80	43%

No GRÁFICO 23 pode-se observar a taxa do grau de conversão em função ao tempo de polimerização para a matriz polimérica, sem carga.

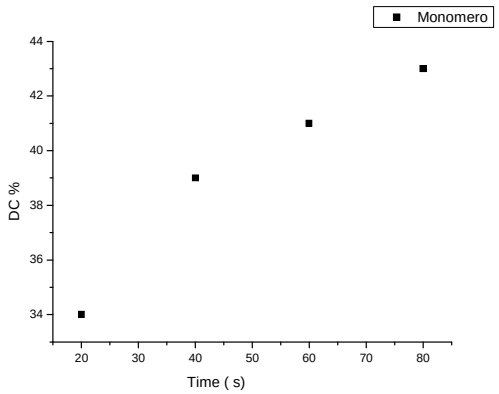


GRÁFICO 23: Grau de conversão em função do tempo para a matriz polimérica

O GRÁFICO 24 apresenta os espectros de infravermelho para o compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio em função do tempo de polimerização.

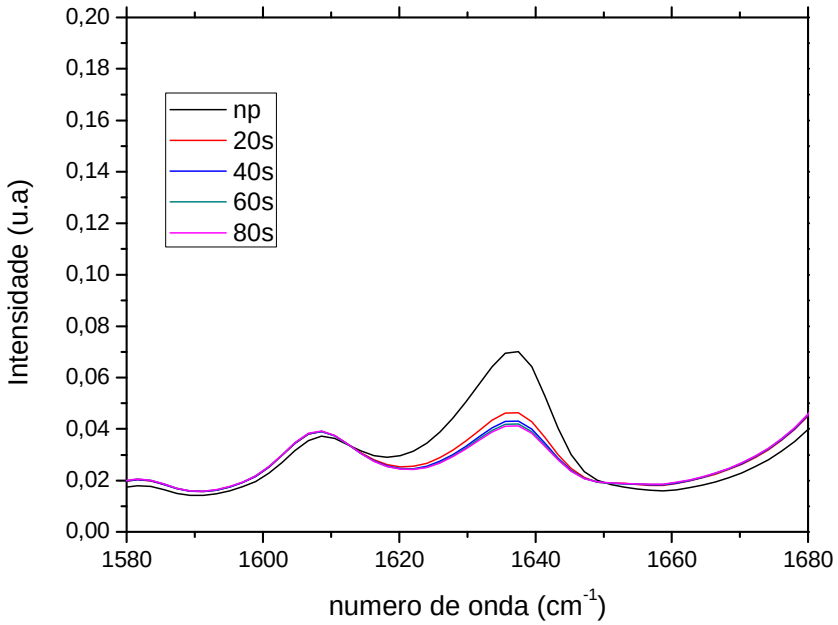


GRÁFICO 24: Grau de conversão do compósito a 0,5% em função do tempo de polimerização; np = não polimerizado.

O grau de conversão para esse compósito dental foi acentuado nos primeiros 20 segundos após a polimerização, assim como aconteceu para a matriz polimérica sem carga.

O grau de polimerização do compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio coordenados a grupos metacrílicos em 20s foi de 38%. O grau de polimerização para esse compósito em função do tempo pode ser visto na TABELA 13.

TABELA 13: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito 0,5%.

Tempo (s)	Grau de polimerização (%)
20	38%
40	42%
60	45%
80	45%

Este compósito apresentou a estabilidade do grau de conversão após 60s (GRÁFICO 25).

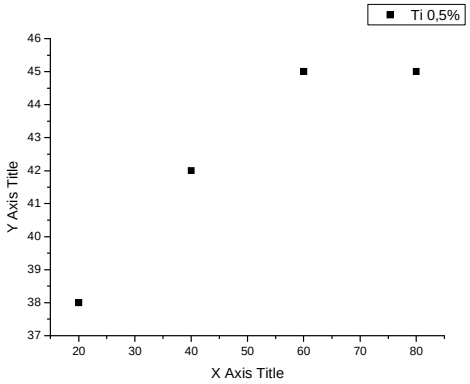


GRÁFICO 25. Grau de conversão em função do tempo para o compósito a 0,5% (FTIR-ATR).

Os espectros de infravermelho do compósito a 5% de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados em função do tempo de polimerização podem ser visualizados no GRÁFICO 26.

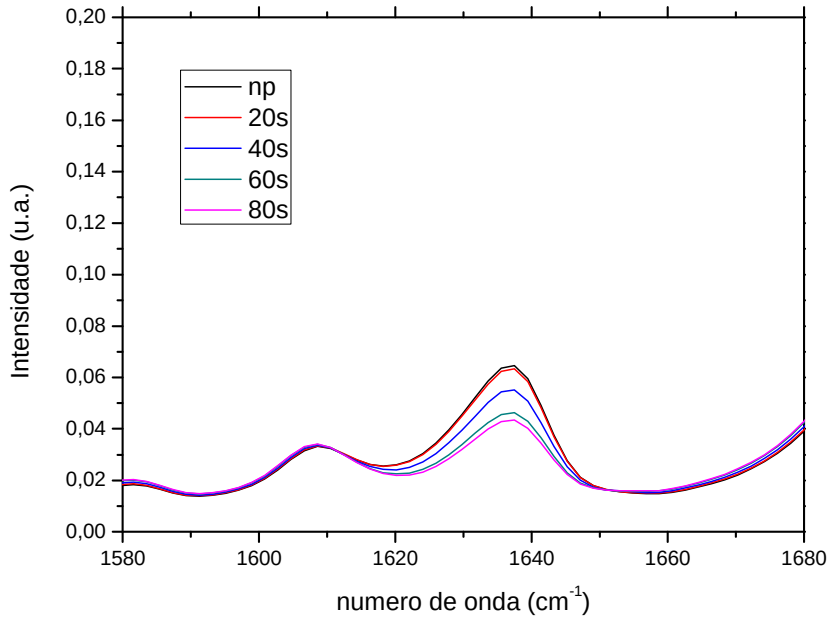


GRÁFICO 26: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito com 5% de carga.

O compósito dental com partículas de titânia a 5% apresentou um reduzido grau de conversão das ligações duplas de carbono (C=C) nos primeiros 20 segundos, diferente dos compósitos com menor concentração de titânia e sem titânia (GRÁFICO 26). Este material apresentou um grau de polimerização de 35% em 80 segundos enquanto os outros conseguiram este grau de polimerização em 20 s. O grau de polimerização para esse compósito em 20 segundos foi de 2% (TABELA 14 e GRÁFICO 27)

TABELA 14: Grau de conversão em função do tempo de polimerização para compósito com 5% de carga.

Tempo (s)	Grau de polimerização (%)
20	2%
40	15%
60	31%
80	35%

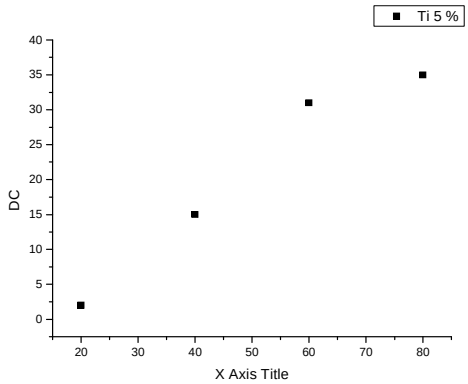


GRÁFICO 27: Grau de conversão em função do tempo para o compósito com 5%.

Pode-se inferir que o aumento da concentração de partículas de Titânia interferiu no grau de polimerização do material, uma maior concentração destas partículas diminuiu acentuadamente o grau de conversão do compósito, que passou de 38% para 2% nos primeiros 20 segundos. É necessário um tempo de fotopolimerização quatro vezes maior para esse compósito para ter o mesmo grau de polimerização do compósito restaurador sem carga e do compósito restaurador com concentração de titânio a 0,5%.

Em relação ao grau de polimerização em função do tempo, todas as amostras mostraram um aumento da taxa de polimerização nos primeiros 60s, e apenas, o compósito com partículas de titânio a 0,5% apresentou uma estabilidade dessa taxa após esse tempo (GRÁFICOS 23, 25, 27).

3.4.2.3.3 Grau de polimerização em função da profundidade de polimerização

Avaliou-se o grau de conversão dos compósitos restauradores em função da profundidade na amostra. Fabricou-se portas-amostra de alumínio na oficina mecânica do departamento de Física da UFPE com o diâmetro compatível ao cristal de seleneto de zinco, utilizado na espectroscopia de infravermelho com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) e espessuras de 1 mm, 2 mm e 3 mm.

As amostras para cada compósito, compósito restaurador sem carga, com partículas de titânio a 0,5% e com partículas de titânio a 5% foram preparadas no porta-amostra, polimerizadas com LED (1200 mW/cm^2) por 80s.

As amostras sólidas foram posicionadas sob o cristal de ATR com a superfície inferior, que ficou mais longe da fonte de luz durante a polimerização, em contato com a superfície do cristal e é essa superfície que é medida (FIGURA 12). Utilizou-se um dispositivo para pressionar as amostras sólidas no cristal para garantir a máxima superfície de contado entre as duas superfícies.

Os espectros de infravermelho para as amostras do compósito com oxoclusteres de titânio a 5% em diferentes espessuras estão descritos nos GRÁFICOS 28 a 30.

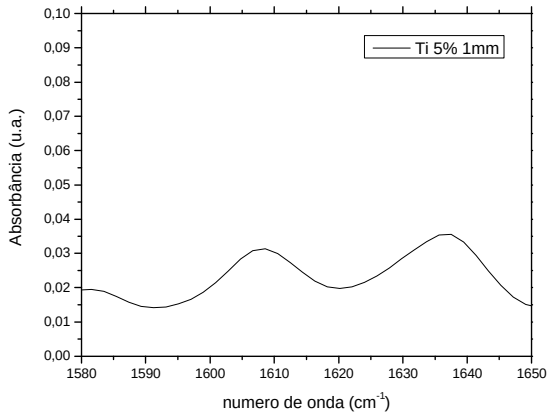


GRÁFICO 28: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 1 mm.

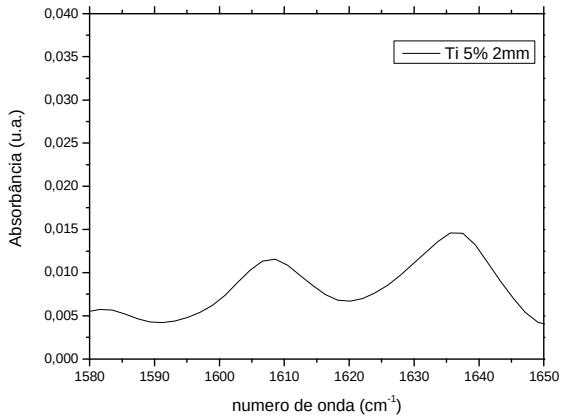


GRÁFICO 29: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 2 mm.

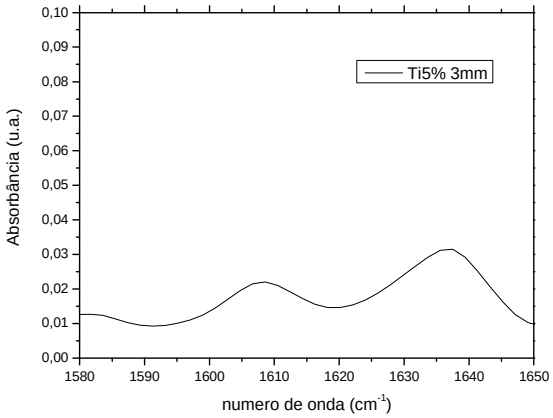


GRÁFICO 30: Espectro de infravermelho do compósito TiO_2 a 5% com 3 mm.

Verificou-se que o pico em 1637 cm^{-1} da amostra com 3 mm está maior em relação ao pico de 1608 cm^{-1}, o que implica em um menor grau de conversão da ligação C=C aos 3 mm de profundidade. Este resultado está de acordo com o esperado, pois a superfície inferior do compósito com 3 mm de espessura está mais distante da fonte de luz polimerizadora.

3.4.2.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Os monómeros BisGMA, TEGDMA, UDMA 40:40:20 m/m (Mon) e os compósitos com 0,5% e 5% de partículas de oxoclusteres de titânio coordenados com grupos metacrílicos, (Ti0,5) e (Ti5) respectivamente, foram fotopolimerizadas com LED (1200 mW/cm^2) por 60s, em matrizes de aço com diâmetro interno de 8 mm e espessura de 0,6 mm, e colocados sob suporte para avaliação da transmitância e opacidade desses materiais. As medidas de absorbância foram realizadas com o espectrômetro UV-VIS (Specro-photometer Perkin-Elmer Lambda 6), do laboratório de Química do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando uma resolução de 0,5 nm, com espectro de luz variando de 400 a 2500 nm.

O GRÁFICO 31 apresenta o espectro de absorbância UV-Vis para os três materiais.

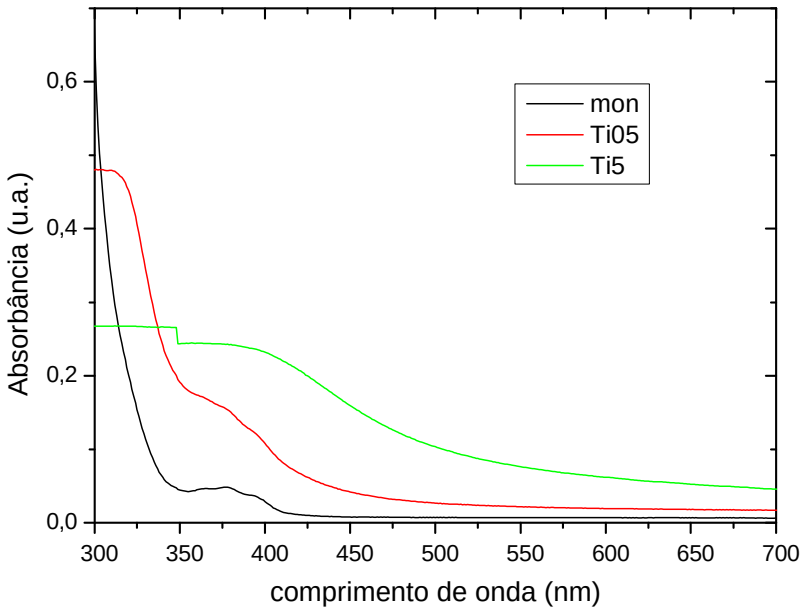


GRÁFICO 31: Espectro de absorbância UV-VIS das amostras.

Observa-se uma forte absorção, na região de 350 nm, região de absorção do fotoiniciador BAPO utilizado, pela matriz polimérica sem carga (Mon). À medida que se aumenta a concentração das partículas de titânia coordenadas com grupos metacrílicos, verifica-se a diminuição da absorção nesta região. Por outro lado, há um aumento da intensidade de absorção na região do comprimento de onda do visível quando se adiciona partículas de titânia.

O grau de translucidez e opacidade depende das características internas de refletância e transmitância. O feixe de luz transmitido têm a direção defletida e exibe uma aparência difusa como resultado de múltiplos eventos de espalhamento. A opacidade advém quando o espalhamento é tão intenso que nenhuma fração do feixe incidente é transmitida sem deflexão para a superficie posterior (CALLISTER, 2006).

Os fatores que afetam a transmitância das resinas compostas fotopolimerizavéis são a absorção e espalhamento da luz pela carga e outros aditivos. Quanto maior espalhamento e absorção, menor a translucidez dos compósitos.

Neste trabalho, o aumento da concentração de TiO_2, diminuiu a transmitância (GRÁFICO 32) e aumentou o espalhamento da luz pela carga, o que torna o compósito mais opaco.

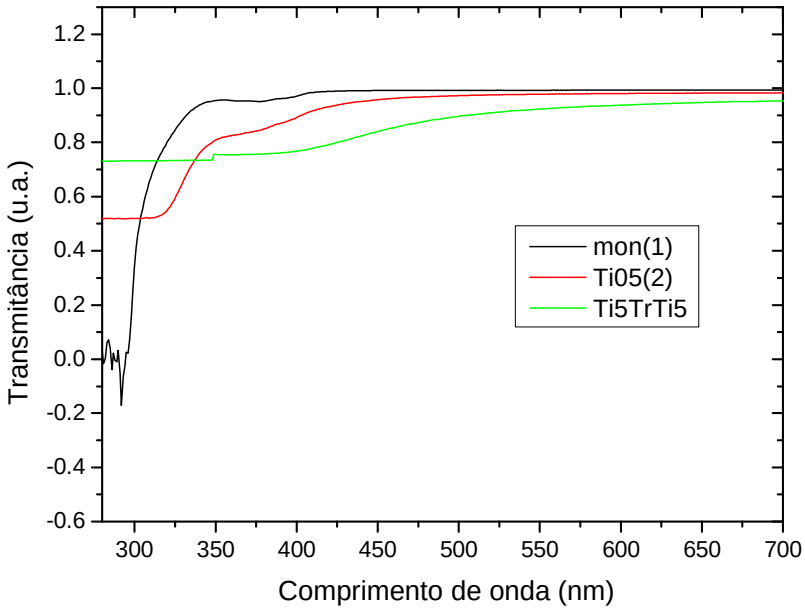


GRÁFICO 32: Espectro de transmitância UV-Vis das amostras.

As diferenças das características de transmitância afetam a profundidade de polimerização (SANTOS, et al 2008). Durante o processo de fotoativação, a luz que passa através da resina composta é absorvida e espalhada. A intensidade da luz é atenuada com o aumento da profundidade, e sua eficácia é reduzida. A

conversão do monômero em zonas profundas pode ser aumentada se a transmitância dos compósitos for aumentada.

Alguns estudos prévios mostraram que fatores como: índice de refração da carga e da matriz, tipos de monômeros, tipo de carga e quantidade de carga podem influenciar a transmissão da luz nas resinas compostas (SUZUKI, et al. 1991, BRIE, et al.,1999).

O índice de refração das amostras foi medido pelo Refratômetro de Abble do departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. O índice de refração da matriz polimérica composta pelos monômeros BisGMA (*n*=1,551), TEGDMA (*n*=1,460) e UDMA (*n*=1,484) na proporção mássica de 40:40:20 após a polimerização foi *n* = 1,532 (HIRABAYASHI, HIRASAWA, 1990).

O dióxido de titânio apresenta índice de refração mais alto (*n* = 2,4) do que a matriz orgânica *(n* = 1,532). Quando adicionados a matriz polimérica, a 0,5% não alterou o índice de refração do compósito, mas quando a concentração de partículas de titânio no compósito aumentou para 5%, o índice de refração do compósito restaurador aumentou (*n* = 1,658) (TABELA 15).

TABELA 15: índice de refração das amostras.

Amostras polimerizadas	Índice de refração (*n)*	Temperatura
Monômero	1,532	23°C
Ti 0,5%	1,532	23°C
Ti 5%	1,658	23°C

Ao utilizar o modelo de dispersão da luz de Rayleigh tem-se que:

$$T = \exp -2{,}303\, \boldsymbol{d}\, [\, 3\, V_p\, r^{3}\, (n_p/n_m - 1) \,/\, 4\lambda^{4}] \qquad \text{(equação 5)}$$

Onde ***d*** é o caminho óptico (espessura), V_p é a fração de partículas, r é o raio das partículas, n_p o índice de refração das partículas, n_m o índice de refração do matriz, e λ o comprimento de onda da luz específico. Nesta equação, é importante salientar que os valores são exponenciais e que pelo logaritmo negativo, tem-se um comportamento quando o índice de refração da matriz for maior que o da carga inorgânica, e inverso caso o índice de refração da carga inorgânica seja maior que o da matriz.

Pode-se deduzir então, no caso deste estudo, em que o índice de refração da matriz é menor que o da partícula, e *d*, λ, (d= 0,6 mm, λ= 930 nm), n_p= 2,4 e n_m= 1,532 que com o aumento de V_p (fração das partículas) e o aumento do *r* ocorrerá uma diminuição da transmitância. Além disto, o efeito de cada um dos fatores é diferente, já que r é elevado a terceira potência, e V_p possui um fator multiplicador por 3.

Quando o índice de refração da carga concorda com o da mistura monomérica, a transmitância através das resinas fotopolimerizáveis pode ser maximizada. Quando o tamanho da partícula é próximo da metade do comprimento de onda emitido pela fonte de luz fotopolimerizadora acontece um alto espalhamento da luz (SUZUKI, et al. 1991).

Para propósitos estéticos, aditivos como corantes, opacificantes e agentes fluorescentes são adicionados as resinas compostas fotopolimerizáveis, embora prejudiquem a translucidez a 467 nm. O tratamento com silano, entre a carga e a matriz de resina, também pode diminuir a translucidez (KARABELA, SIDERIDOU, 2008). É importante balancear a necessidade de aumento da translucidez com a necessidade da aparência estética. Por esta razão, é recomendável o

desenvolvimento de cargas que transmitem a luz em certa região de comprimento de onda, mas que pode absorver a luz em muitos outros comprimentos.

3.4.2.5 RADIOPACIDADE

O teste de radiopacidade para a matriz polimérica sem carga, compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio (Ti0,5%) e com 5%, (Ti5%) foram realizados com o sistema de radiografia digital Digora Optime (Soeredex, Helsink, Finlândia).

No sistema Digora Optime, as imagens são obtidas através de uma placa de armazenamento de fósforo (*Photostimulated phosphor plates*- PSP) que quando exposta aos Raios X, parte da energia dos feixes de raios X é armazenada, resultando em uma imagem latente, sendo necessário que estas placas sejam escaneadas para que se possa visualizar a imagem no computador.

As amostras (n=3) foram polimerizadas com aparelho LED *Radiical* por 120 segundos em um molde plástico medido 8 x 3 mm. Três corpos de prova, sendo um de cada material, o phantom, o penetrômetro de alumínio e a lâmina de chumbo foram posicionados sobre a placa de fósforo. Este conjunto ficou posicionado sobre uma plataforma de acrílico a uma distância foco filme de 40 cm. O tempo de exposição de radiação selecionado foi de 0,32 segundos. Foram realizadas 3 exposições sendo que, em cada uma, foram utilizados corpos de provas e phantoms diferentes.

A fonte produtora de Raios X foi o aparelho Timex 70C (Gnatus, Ribeirão Preto, SP), com 70 Kvp e 7 mA e com filtragem total equivalente a 2 mm de alumínio, seguindo a norma PH 2.9 da American Dental Association (ADA), 1964,

que estabelece a sensitometria de filmes radiográficos intrabucais. O penetrômetro é um dispositivo constituído de alumínio, com pureza de 99,5%, contendo oito degraus, que aumentam a espessura de 2 em 2 mm.

Os resultados para os testes de radiopacidade estão nas FIGURAS 35-37

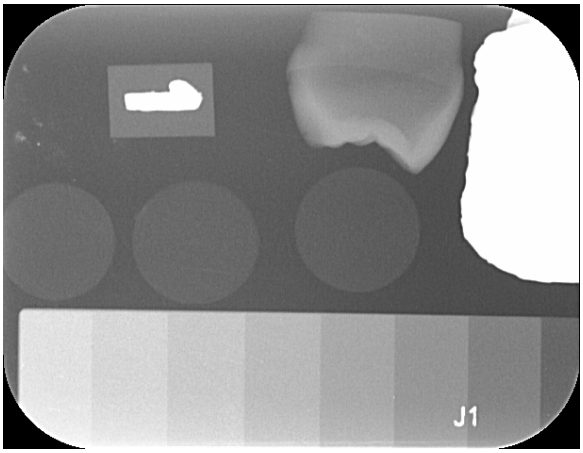


FIGURA 35: Teste de radiopacidade 1

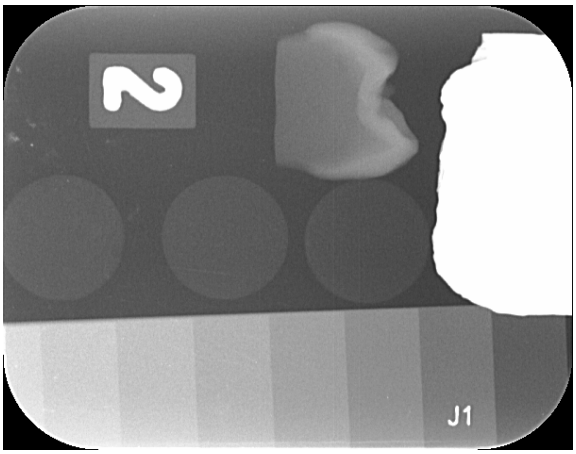


FIGURA 36: Teste de radiopacidade 2

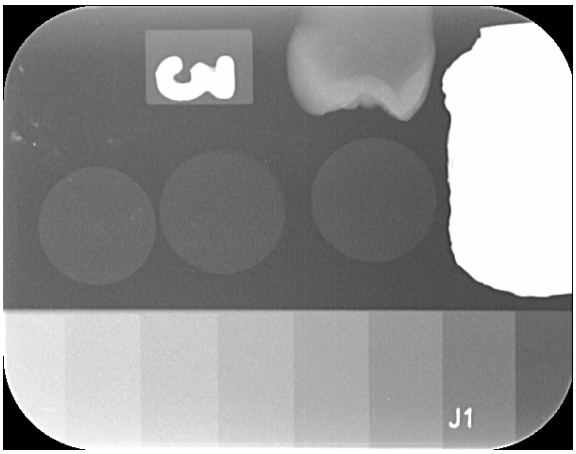


FIGURA 37: Teste de radiopacidade 3

A TABELA 16 apresenta os valores da radiopacidade a partir dos graus de cinza da imagem para o monômero, o compósito com 0,5% e o compósito com 5%. O material é considerado radiopaco quando apresenta o valor correspondente ao esmalte dental, de 2 mm de Alumínio.

TABELA 16: Valores da radiopacidade dos materiais em mm Al/mm da amostra.

Amostras	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Esmalte dental	170	133	150
Monômero	97	80	103
Ti05%	105	91	105
Ti5%	109	98	110

Verificou-se que a radiopacidade dos compósitos com oxoclusteres de titânio não apresentaou diferença significativa em relação à radiopacidade do compósito sem carga (Monômero). Todas as amostras apresentaram radiopacidade inferior ao esmalte dental.

3.4.2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foi realizado o teste de resistência flexural de 3 pontos para o monômero e para o compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados. O ensaio foi realizado na máquina universal EMIC DL1000 como descrito para os compósitos comerciais no capítulo 2.

Obteve-se, para o monômero, tensão máxima à ruptura de 19.58 MPa e módulo de elasticidade de 241.74 MPa. Para o compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio com grupos metacrílicos coordenados esses valores foram 29.90 MPa e 475.45 MPa respectivamente.

3.5 CONCLUSÃO

A hipótese de utilizar titânia como partículas de carga para compósitos para aumentar a resistência mecânica e para esse, como um meio espalhador, aumentar a profundidade de polimerização dos compósitos, além de proporcionar alguma radiopacidade ao material, foi descartada. Nenhum desses requisitos foram encontrados. O espalhamento da luz pelas partículas de carga de titânia não permite a luz penetrar e dificulta a polimerização do compósito. Até o momento, não daria para utilizar esse material em concentração de 5%, para materiais fotopolimerizáveis, apenas para resinas indiretas.

Os oxoclusteres de titânio, ao serem colocados no polímero com concentração de 5%, se organizaram em forma de espículas, com vários padrões

de distribuição, o que aumentou o caráter amorfo do compósito. O aumento da concentração de titânia diminui a absorção de luz pelo compósito na região UV e aumenta a absorção na região do visível, aumenta a opacidade do compósito e diminui a transmitância. As propriedades ópticas do compósito com titânia a 5% interferiram no grau de conversão e profundidade de polimerização do compósito de maneira insatisfatória, o que impossibilita a utilização destas partículas como carga inorgânica no compósito com essa concentração. As partículas de titânia, com alto índice de refração, espalham a luz no interior da amostra, e diminuem a penetração desta no compósito. As amostras com partículas de titânia não conferem radiopacidade aos materiais. Por outro lado, a partir do método sol-gel, pode-se ligar quimicamente o titânio aos grupos metacrílicos, evidenciado pela análise da espectroscopia do infravermelho. Este material híbrido orgânico–inorgânico pode ser vantajoso na utilização como partículas de carga para materiais compósitos, em pequenas concentrações.

Capítulo 4:

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DENTAIS RESTAURADORES POR TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓPTICA (OCT)

4.1 INTRODUÇÃO

A Tomografia por Coerência Óptica (do inglês - *Optical Coherence Tomography*, OCT) é uma técnica de diagnóstico por imagem que explora a propriedade de coerência óptica da luz para fornecer imagens de secções transversais internas de materiais e tecidos biológicos, medindo a luz que é refletida e retro espalhada (NEJADMALAYERI, 2001). A OCT é comparável, quanto à sua execução, ao ultra-som modo B, exceto por utilizar luz ao invés de ondas sonoras (FUJIMOTO, 2003).

A propriedade de coerência da luz é verificada quando fótons de mesmo comprimento de onda se propagam na mesma direção (em fase, no tempo e no espaço) e vibram na mesma taxa. A vantagem de a luz ser coerente é especialmente a possibilidade de focalização em regiões pequenas até o limite teórico do comprimento de onda do laser. O comprimento de coerência da fonte determina a capacidade do sistema em distinguir axialmente a presença de dois pontos próximos, ou seja, a resolução axial do sistema é determinada pelo comprimento de coerência da fonte (HARTL et al., 2000).

A resolução das imagens de OCT é de 1-15 µm, uma ou duas ordens de magnitude maior do que o ultra-som. Por se tratar de um método digital, medidas quantitativas precisas podem ser obtidas, podendo-se calcular a espessura do tecido através da multiplicação do atraso sofrido pela luz e da velocidade da luz neste tecido, a qual depende do índice de refração do tecido e da velocidade da luz no vácuo (HUANG et al., 1991).

A técnica de tomografia por coerência óptica é baseada na detecção e análise do sinal de interferência produzido entre uma reflexão de referência e o sinal refletido ou retroespalhado vindo de vários pontos da amostra que esta sendo testada. O princípio de operação do OCT é a interferometria de baixa coerência ou com luz branca. Uma montagem típica para este sistema consiste em um interferômetro (de Michelson) com uma fonte de luz de baixa coerência de grande largura espectral.

O interferômetro proposto por Michelson em 1881 consiste em um sistema óptico (espelhos, divisor de feixe, fotodetector) capaz de produzir a interação entre dois feixes originários de uma mesma fonte (FIGURA 38).

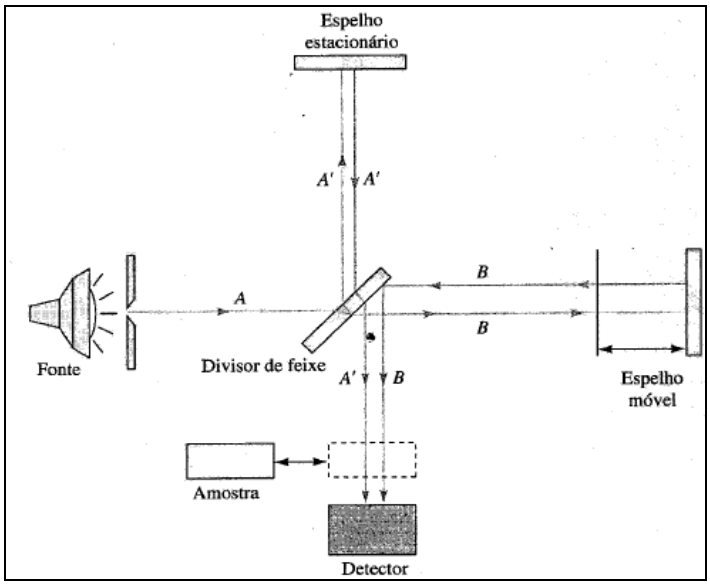


FIGURA 38: Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson (SKOOG, 2011)

A luz gerada por uma fonte de baixa coerência é dividida em duas partes que seguem caminhos distintos, mas de mesma extensão. Na extremidade de cada percurso a luz é refletida ou retroespalhada, os feixes são recombinados e a interferência entre eles é observada no braço de saída do interferômetro. A

alteração do comprimento de um dos braços leva à mudança ou à completa destruição do sinal de interferência. Alterações na extensão do braço de referência do interferômetro permitem a interferência seletiva do feixe de referência com a luz espalhada por diferentes camadas da amostra estudada. (HECHT e ZAJAC, 1979).

As imagens por Tomografia por Coerência Óptica foram empregadas, primeiramente, na indústria de Telecomunicações para identificar e caracterizar reflexões nos componentes ópticos. A partir de 1991, a OCT começou a ser utilizada como um método de diagnóstico por imagem para tecidos biológicos em diversas áreas da Medicina (HUANG et al., 1991). Áreas como Oftalmologia, Cardiologia e Dermatologia foram beneficiadas pelas imagens detalhadas do globo ocular, do coração, de vasos sanguíneos e camadas da pele, realizadas com OCT (REISS et al 1999; TEARNEY e BOUMA, 2000; GLADKOVA, et al., 2000).

Na Odontologia, pesquisas utilizaram a OCT para obtenção de imagens *in vivo* de estruturas de tecidos moles e duros da cavidade bucal tais como: esmalte dental, dentina, gengiva marginal, sulco gengival, osso alveolar, osso mandibular (COLSTON et al. 1998, FELDCHTEIN et al. 1998, OTIS et al. 2000). Foi possível também avaliar lesões cariosas em esmalte e dentina, assim como, verificar fendas entre o material restaurador e o dente. (FELDCHTEIN et al 1998, MELO, 2005). O primeiro trabalho que utilizou a OCT para caracterização de materiais foi o de pesquisadores do grupo do Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da UFPE (KYOTOKU et al., 2007; BRAZ et al., 2009) que utilizou a OCT para caracterização da propagação de fraturas em material compósito dental,

demonstrando que esta técnica tem potencial para a caracterização interna de fraturas em materiais compósitos.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 OBJETIVO GERAL:

Este trabalho teve como objetivo geral dar continuidade a linha de pesquisa do Laboratório de Fotônica do departamento de Física da UFPE em estudar a Tomografia por coerência óptica para caracterização de materiais compósitos restauradores.

4.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

a) Analisar e comparar a progressão da fratura em diferentes tipos de compósitos restauradores: compósitos de micropartículas, de nanopartículas, compósitos microhíbridos e compósitos com oxoclusteres de titânio, através da OCT;

b) Analisar as propriedades ópticas de compósitos restauradores de micropartículas, de nanopartículas, microhíbrido e com oxoclusteres de titânio através da OCT;

c) Analisar as propriedades ópticas em função da concentração das partículas de titânia nos compósitos através da OCT;

d) Comparar o coeficiente de atenuação dos compósitos comerciais com o dos compósitos sintetizados com oxoclusteres de titânio.

4.3 MATERIAL E MÉTODO

No decorrer desse trabalho foram utilizados vários equipamentos de OCT que serão descritos em cada etapa.

4.3.1 Caracterização do processo de fratura dos compósitos comerciais através da tomografia por coerência óptica.

Para a caracterização do processo de fratura nos compósitos comerciais, foi utilizado um modelo experimental de OCT, montado no Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da UFPE, que utiliza como fonte de luz um diodo superluminescente (SLD *Lightsource* S840, SUPERLUM, Moscou, Rússia) operando com comprimento de onda em 840 nm, com uma largura de banda de 50 nm, potência de 25 mW e resolução espacial de 10 µm (FIGURA 39). Este sistema baseado no interferômetro de MIchelson (FIGURA 38) é controlado por um software “OCT 800 Complex-square”, desenvolvido através da linguagem de programação LabView, que coleta os resultados e gera a imagem. O tempo de aquisição da imagem é menor que 1 segundo.

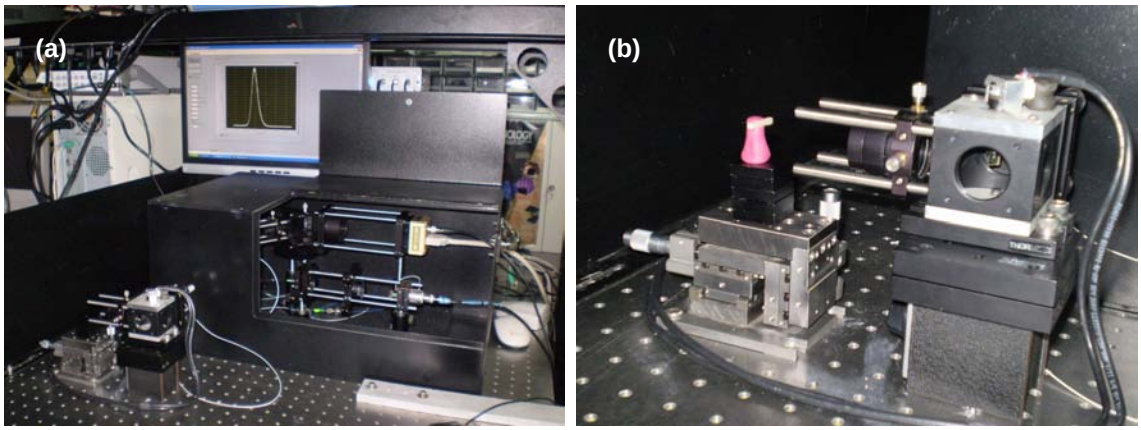


FIGURA 39: (a) Modelo experimental de tomografia por coerência óptica de 840 nm. (b) Braço da amostra do OCT.

Foram analisados os compósitos comerciais de nanopartículas (Z350), microhíbrido (Z250) e microparticulado (Durafill), com e sem a adição de fibra de vidro pré-impregnada por resina composta (Fibra de reforço Interlig- ANGELUS). As imagens de OCT foram realizadas nos momentos antes e após os testes de flexão de 3 pontos e teste de fadiga para ver se a formação das trincas ocorreria diferentemente para materiais diferentes. A fibra de vidro foi utilizada para aumentar a resistência mecânica de compósitos dentais e permitir a visualização da propagação das trincas.

Os compósitos foram posicionados em molde metálico de 2 X 3 X 25 mm, com a fibra de vidro inserida entre duas camadas do compósito, e polimerizados por 30 segundos em 3 pontos superiores e 2 pontos inferiores com LED (*Radiica*l-SDI). Os compósitos foram submetidos ao teste de flexão de 3 pontos, com carga de 20 Kg, na máquina universal Emic, no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE mas, utilizou-se uma tensão máxima 60% inferior à necessária para a ruptura da amostra. Essa tensão foi calculada mediante a avaliação da média da tensão máxima à ruptura realizada no teste de resistência à flexão de 3 pontos para os mesmos compósitos restauradores, em ensaio prévio (TABELA 17). Esta "ciclagem mecânica" teve como objetivo produzir uma propagação lenta da trinca antes da fratura do material para que fosse possível a visualização da formação e propagação da trinca com imagens de OCT. Foi utilizada velocidade de carregamento de 1 mm/min, freqüência de 5 HZ, e até 200 ciclos por amostra.

Para cada compósito, foi realizada uma imagem de OCT antes e outra após o ensaio mecânico. As análises com OCT foram realizadas na região inferior da

amostra, onde ocorre a tensão de tração durante o teste de flexão de 3 pontos (CALLISTER, 2006).

TABELA 17: Tensão máxima e força máxima para os ensaios de fadiga.

	Tens. Máx. (MPa) 100%	**Tens. Máx. (MPa) 60%**	**Força Máx. (N) 100%**	**Força Máx. (N) 60%**
Z 250	253,7	152,2	67,7	40,5
Z 350	319,3	191,6	85,1	50,9
Durafill	125,1	75,06	33,4	20,0

A FIGURA 40 apresenta um diagrama ilustrativo da posição da fibra de vidro no compósito antes do ensaio mecânico, durante o ensaio mecânico, com a propagação da trinca e a fratura com deslocamento horizontal e vertical. A fibra de vidro durante o ensaio mecânico é flexionada na direção da força de compressão exercida pela carga (KAUFFMAN, et al. 2010).

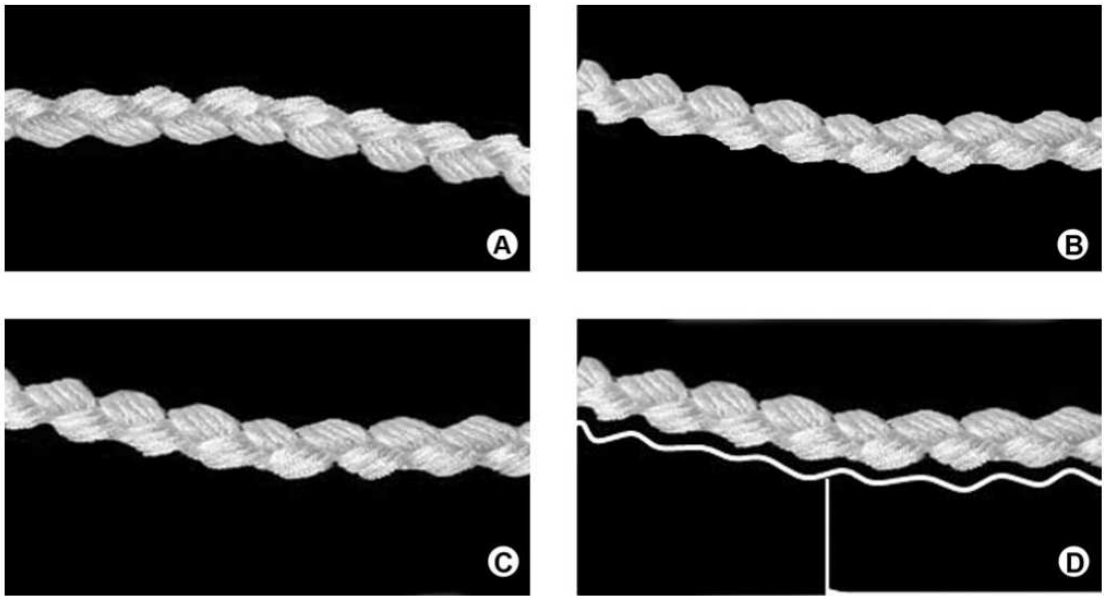


FIGURA 40: Diagrama ilustrativo da posição da fibra de vidro. (A) antes do ensaio mecânico, (B) durante o ensaio mecânico, (C) durante a propagação da trinca, (D) fratura, com deslocamento horizontal e vertical.

Na FIGURA 41 pode-se observar as imagens realizadas com OCT do compósito microhíbrido Z250, com fibra de vidro inserida, nos momentos antes e após o ensaio mecânico. As setas indicam a região da inserção da fibra. Neste caso, não ocorreu fratura no material.

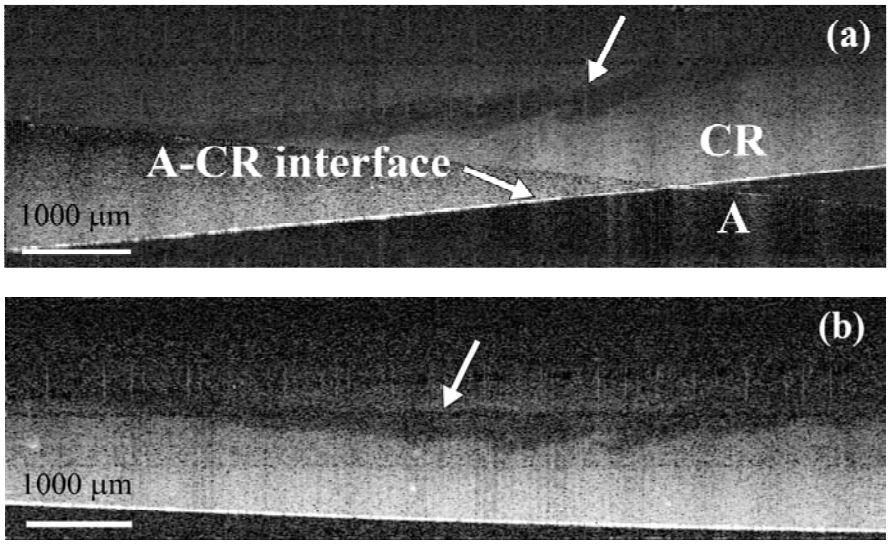


FIGURA 41: Imagens de OCT do compósito Z 250. (a) amostra antes do ensaio mecânico (A: ar, A-CR: interface ar - compósito, CR, compósito); (b) amostra após o teste mecânico, sem propagação da fratura. As setas indicam a região de inserção da fibra que aparece como uma região preta.

A FIGURA 42 apresenta imagens de OCT, do compósito de nanopartículas Z350, antes e após o ensaio mecânico. Neste caso houve uma propagação da trinca até ruptura da amostra. A ruptura apresenta-se como uma linha branca descontínua, na interface ar-compósito, e segue, como uma linha escura, em direção ao interior da amostra até a região da fibra de vidro.

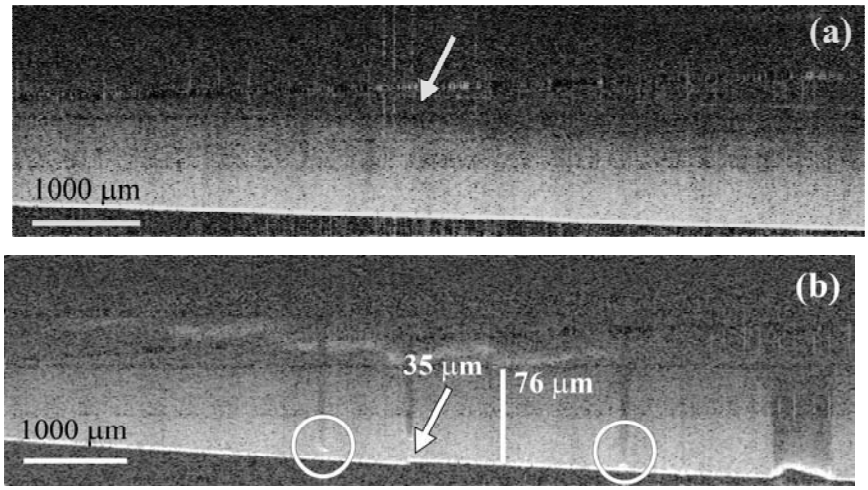


FIGURA 42: Imagens de OCT da amostra Z350 mostrando a propagação da fratura vertical e horizontal. (a) antes do teste mecânico. (b) após o teste mecânico. Círculos mostram regiões de pequenas fraturas.

A FIGURA 42 (b) apresenta as distâncias entre as extremidades da trinca (35 µm) e entre a fibra de vidro e a interface ar-compósito (76 µm), medidas através do software Image J (versão 1,3J) a partir da imagem feita com OCT.

Foram realizadas para comparação com a OCT, medidas na mesma região da amostra com Microscopia óptica (Olympus-BX 51, Tóquio, Japão) e Microscopia eletrônica de varredura (Quanta 200 FEG, Quanta, Hillsboro, OR, USA) (KAUFFMAN, et al. 2010).

A FIGURA 43 apresenta as distâncias entre os fragmentos do compósito de nanopartículas medidos a partir das imagens da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura.

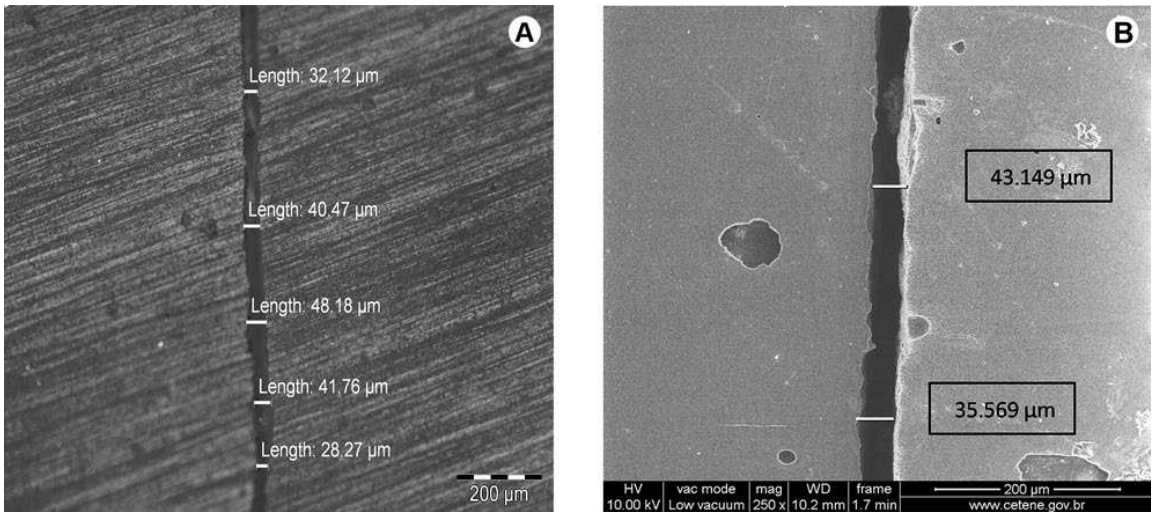


FIGURA 43: Distâncias entre os fragmentos do compósito Z350. (A), Microscopia Óptica (B) Microscopia Eletrônica de Varredura.

As medidas obtidas com imagens com microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura foram equivalentes às medidas obtidas com OCT. (FIGURA 42(b) e FIGURA 43). Através do OCT poderam-se realizar análises quantitativas das distâncias entre as trincas ou fraturas de materiais restauradores, correspondente ao tamanho real (KAUFFMAN et al. 2010). A tomografia por coerência óptica é uma técnica não destrutiva, não invasiva, que não utiliza Raios-X. A aquisição da imagem em tempo real traz mais uma indicação do OCT para a clínica odontológica: para estudos de fraturas de restaurações dentárias, e também em observar e medir a distâncias entre as margens subgengivais do dente e a restauração.

4.3.2 Caracterização do processo de fratura dos compósitos com oxoclusteres de titânio através da tomografia por coerência óptica

Foi utilizado o modelo comercial de OCT (Spectral Radar SR-OCT: OCP930SR/Thorlabs, New Jersey, USA), do laboratório de Fotônica do Departamento de Física da UFPE para a caracterização dos materiais. O sistema opera em domínio espectral usando como fonte de luz um diodo superluminescente com comprimento de onda de 930 nm. As imagens são geradas como uma matriz numérica, composta por 200 colunas e 512 linhas, com varredura lateral de 6 mm e resolução axial e transversal de 6.2 µm. O sistema captura aproximadamente 3 quadros por segundo, com profundidade de penetração máxima de 1.3 mm. O software foi desenvolvido com programa de linguagem LABVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench, National Instruments, United States) (FIGURA 44).

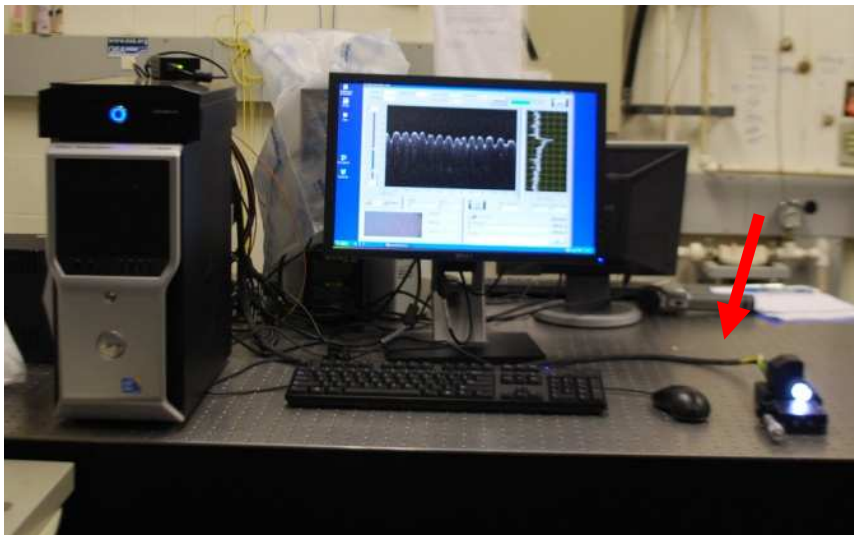


FIGURA 44: Modelo comercial do OCT OCP930SR/Thorlabs de 930 nm com peça de mão.

O OCT 930 nm da Thorlabs, com aquisição da imagem em tempo real, foi instalado junto á máquina de ensaio universal Emic no laboratório de ensaios não destrutivos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE (FIGURA 45). O

objetivo do experimento é analisar o comportamento do material no momento do teste mecânico com OCT, em tempo real.

FIGURA 45: Tomografia por coerência óptica e máquina de ensaios universal (EMIC) montados para realização de ensaio de flexão de 3 pontos em compósito dental.

Na FIGURA 46, pode-se observar a peça de mão do OCT em alinhamento com a amostra posicionada para o teste de flexão de 3 pontos.

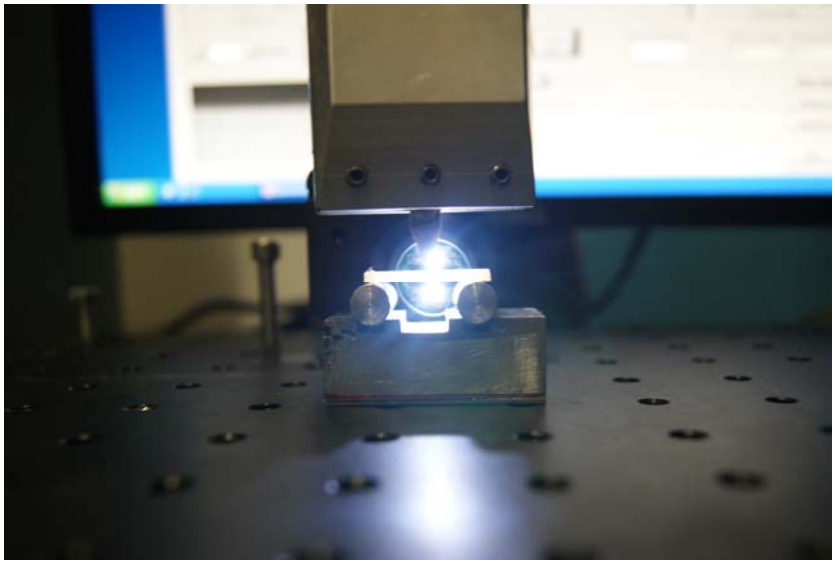


FIGURA 46: Peça de mão do OCT posicionada em frente à amostra durante o ensaio de flexão de 3 pontos.

Com o aparelho de OCT obtendo imagens em tempo real posicionado junto ao ensaio mecânico, pode-se acompanhar as deformações geradas no interior do compósito com oxoclusteres de titânio a 0,5% durante a aplicação da tensão, no ensaio de resistência flexural de 3 pontos e na ciclagem mecânica.

Durante o ensaio mecânico pode-se observar as deformações ocorridas no interior do compósito. O compósito com oxoclusteres de titânio a 0,5%. apresentou um módulo de elasticidade menor, favorecendo a visualização de propagação lenta de trincas e do alongamento, que não pode ser observado para os compósitos comerciais sem fibra (FIGURAS 47- 48).

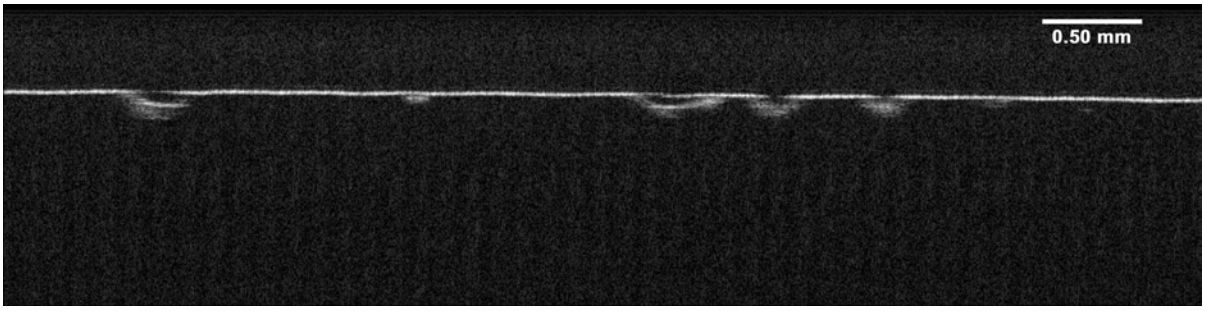


FIGURA 47: Imagem de trincas no compósito com oxoclusteres de titânio a 0,5% obtida com OCT de 930 nm.

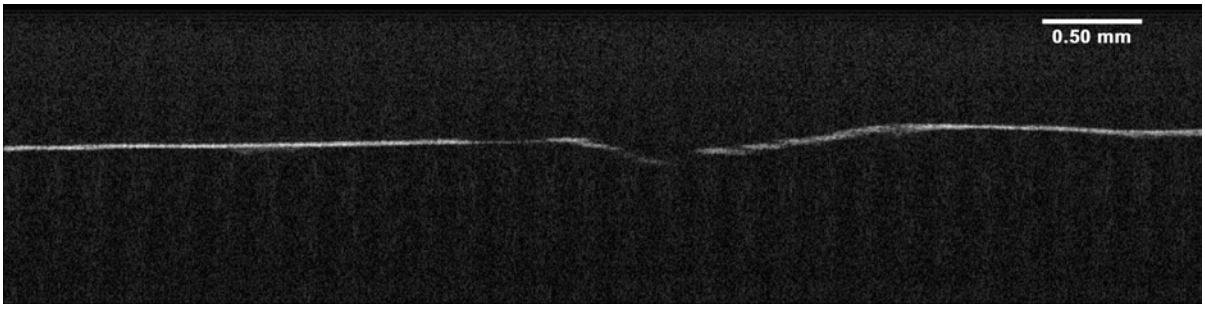


FIGURA 48: Imagem da região de alongamento do compósito com oxoclusteres de titânio a 0,5% antes da ruptura obtidas com OCT de 930 nm.

Na FIGURA 37 observa-se imagens de trincas formadas no compósito durante o ensaio de flexão de 3 pontos. Essas trincas vão aumentando de tamanho e mudando de posição de acordo com a flexão sofrida pela amostra com

o tempo. Na FIGURA 48 pode se observar a deformação sofrida pela amostra na região de carregamento antes da ruptura.

Os compósitos com oxoclusteres de titânio a 0,5% permitiram uma observação mais detalhada da formação das trincas e deformações do compósito durante o ensaio de flexão de 3 pontos. Isto se deve ao fato deste compósito apresentar um menor módulo de elasticidade e conseqüentemente não fraturar tão rápido quanto os compósitos comerciais com e sem inserção de fibra de vidro.

4.3.3 Caracterização óptica dos compósitos comerciais através do OCT

As propriedades ópticas dos compósitos restauradores comerciais e dos compósitos com oxoclusteres de titânio foram verificadas através de análises qualitativas e quantitativas de imagens de OCT.

Primeiramente, as amostras de todos os compósitos foram preparadas utilizando-se um molde metálico circular com 0,6 mm de espessura e 8 mm de diâmetro, confeccionados na engenharia mecânica do Departamento de Física, e polimerizadas com aparelho LED (Radii-cal,*SDI*) por 120 segundos. Este diâmetro da amostra foi calculado a partir do diâmetro do dispositivo acessório do OCT, necessário para padronização da posição e inclinação das amostras durante as varreduras. As espessuras das amostras foram obtidas de acordo de penetração do OCT para cada material. O equipamento utilizado foi o OCT 930 nm (Thorlabs) descrito anteriormente (FIGURA 44).

Na FIGURA 49, têm-se as imagens por tomografia por coerência óptica dos compósitos comerciais de micropartículas (Durafill), microhíbrido (Z250), de nanopartículas (Z350), e do monômero (BISGMA:TEGDMA:UDMA) sem carga.

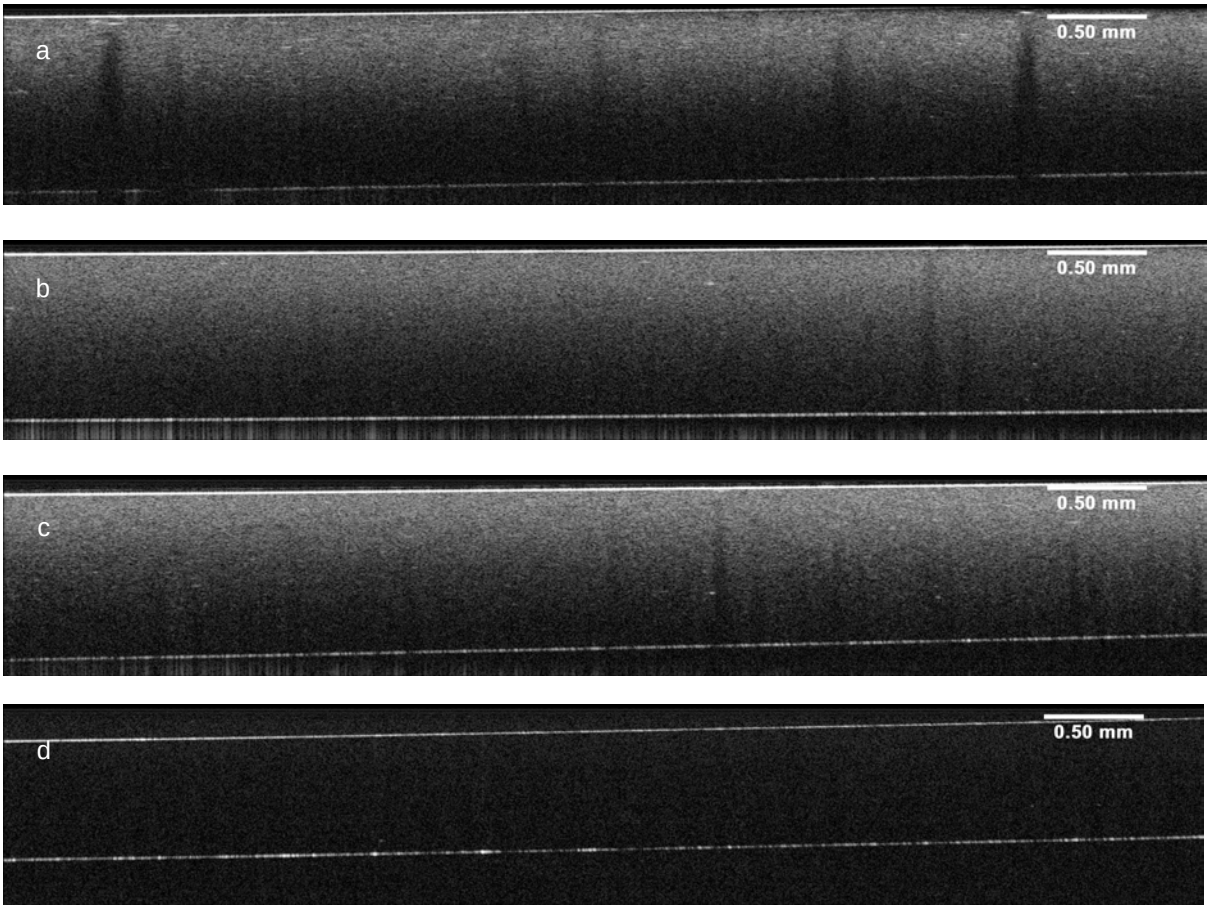


FIGURA 49: Imagens de OCT: (a) compósito de micropartículas, (b), compósito microhíbrido, (c) compósito de nanopartículas (d) monômero.

Ao comparar as imagens de OCT dos compósitos comerciais, tem-se que, visualmente, a resina de micropartículas FIGURA 49 (a) apresenta-se diferente dos compósitos microhíbrido FIGURA 49 (b) e de nanopartículas FIGURA 49 (c), por que apresenta mais áreas escuras e maior contraste, tendo-se o monômero 49 (d) como controle.

Sabe-se que, á medida que a luz passa através do material, a intensidade da luz é atenuada em relação ao aumento na profundidade. O coeficiente de atenuação para as várias resinas compostas pode variar consideravelmente de um material para o outro, pois, está na dependência da opacidade, do tamanho e da quantidade de carga e da cor dos pigmentos (SANTOS et al, 2008).

A partir das imagens de OCT dos compósitos (FIGURA 49), realizou-se um tratamento matemático utilizando-se o software MATLAB para determinar o coeficiente de atenuação da luz para cada compósito. O coeficiente de atenuação da luz em relação à profundidade foi obtido através do cálculo da média dos valores do grau de cinza nas colunas das matrizes das imagens da tomografia por coerência óptica. Não foi considerado o pico correspondente a reflexão inicial e o pico que representa a reflexão final da luz no compósito, considerando-se apenas a parte da luz que percorre o interior do compósito.

O GRÁFICO 34 apresenta o A-scan e o cálculo do coeficiente de atenuação (Ro) para o Monômero. Observa-se um decaimento da luz em função da profundidade da amostra ao utilizar um ajuste exponencial O coeficiente de atenuação observado foi de -5,6 mm^{-1} para o monômero (KAUFFMAN, et al 2011).

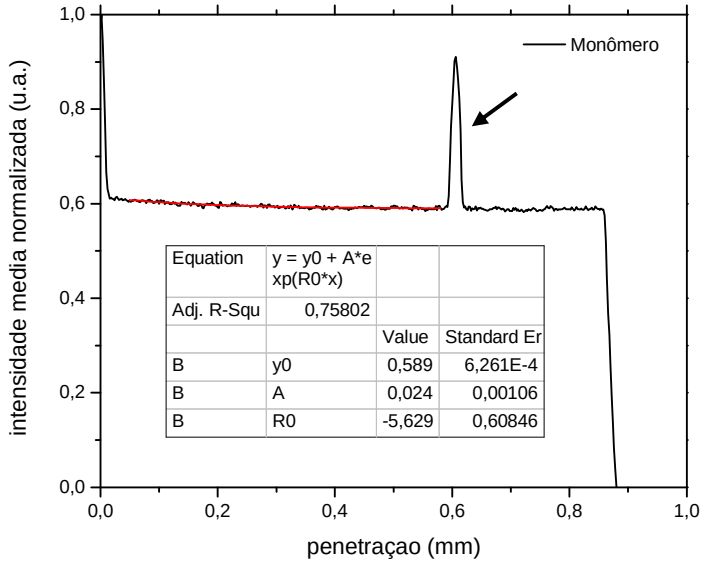


GRÁFICO 34: A-scan do monômero e cálculo do coeficiente de atenuação da luz no monômero. Pode-se ver o pico de reflexão final.

O GRÁFICO 35 apresenta, em vermelho, a curva utilizada no ajuste do modelo teórico utilizando a lei de Beer. O coeficiente de atenuação obtido para o compósito de micropartículas (Durafill) foi de -4,8 mm^{-1} (KAUFFMAN, et al 2011).

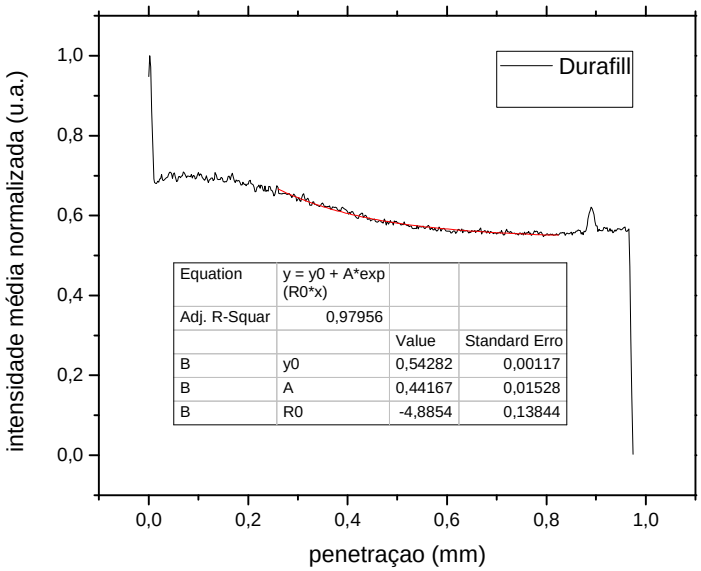


GRÁFICO 35: Cálculo do coeficiente de atenuação do compósito de micropartículas

O GRÁFICO 36 apresenta o cálculo do coeficiente de atenuação para o compósito microhíbrido (Z250), cujo valor foi de -3,19 mm^{-1} (KAUFFMAN, et al 2011).

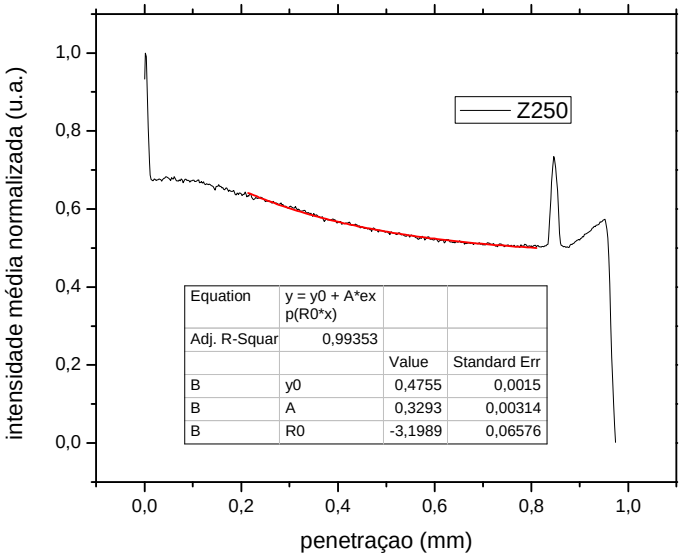


GRÁFICO 36: Cálculo do coeficiente de atenuação da luz pelo compósito microhíbrido Z250

O GRÁFICO 37 demonstra o coeficiente de atenuação para o compósito de nanopartículas (Z350) de -3,18 (KAUFFMAN, et al 2011).

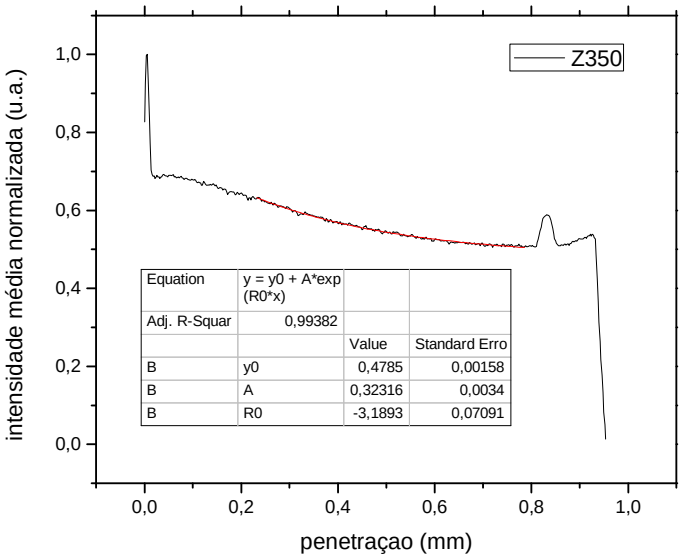


GRÁFICO 37: Cálculo do coeficiente de atenuação da luz pelo compósito de nanopartículas Z350

Neste estudo, os coeficientes de atenuação da luz foram diferentes para os diferentes compósitos. O compósito de micropartículas, Durafill, foi o material que apresentou o menor coeficiente de atenuação da luz (-4,7%), e que chegou mais próximo ao valor do coeficiente de atenuação do monômero sem carga (-5,7%). Os compósitos microhíbrido Z250 e de nanopartículas Z350 apresentaram coeficientes de atenuação semelhantes (-3,19; -3,18, respectivamente). Os compósitos microhíbridos e os de nanopartículas Z250 e Z350 apresentam o mesmo tipo e quantidade de carga inorgânica e a mesma matriz polimérica, diferindo no tamanho e na distribuição da carga, por isso tiveram os coeficientes de atenuação próximos.

A profundidade de penetração da luz depende do coeficiente de absorção das partes componentes da resina. Um fator limitante da profundidade de penetração da luz é o espalhamento da luz (AMIROUCHE-KORICHI, MOUZALI, WATTS, 2009).

Pode-se dizer que quanto menor o coeficiente de atenuação da luz no material, menores são os meios espalhadores da luz no compósito e menor a opacidade, o que irá facilitar a polimerização. O compósito comercial de micropartículas Durafill, que apresentou o menor coeficiente de atenuação, é um material mais translúcido do que os compósitos comerciais de nanopartículas Z350 e o microhíbrido Z250.

As propriedades ópticas de penetração da luz, coeficiente de atenuação e espalhamento da luz são importantes para avaliação dos compósitos

fotopolimerizáveis por que as propriedades destes materiais dependem diretamente do grau de conversão dos monômeros que são fotossensíveis.

4.3.4 Caracterização óptica dos compósitos sintetizados em função das partículas de titânia através da OCT

As amostras dos monômeros BISGMA:TEGDMA:UDMA na proporção 40:40:20 por peso e fotoiniciador BAPO a 0,2% sem oxoclusteres de titânio (M); matriz polimérica com oxoclusteres de Titânio a 0,5% (Ti05) e matriz polimérica e oxoclusteres de Titânio a 5% (Ti5) foram preparadas utilizando um molde metálico circular com 0,6 mm de espessura e 8 mm de diâmetro, conforme descrito anteriormente, e posicionadas no dispositivo do OCT de 930nm (Thorlabs) para caracterização óptica. Primeiro, avaliaram-se as propriedades ópticas desses compósitos em função da concentração das partículas de titânia. Segundo, foi avaliado o comportamento da luz em relação à profundidade na amostra. Por último, fez-se a comparação das propriedades ópticas, como coeficiente de atenuação desses com as dos compósitos comerciais.

As FIGURAS 50 a 52 mostram as imagens por Tomografia por Coerência Óptica do monômero sem carga e dos compósitos sintetizados com 0,5 e 5% de oxoclusteres de titânio coordenados com grupo metacrílicos.

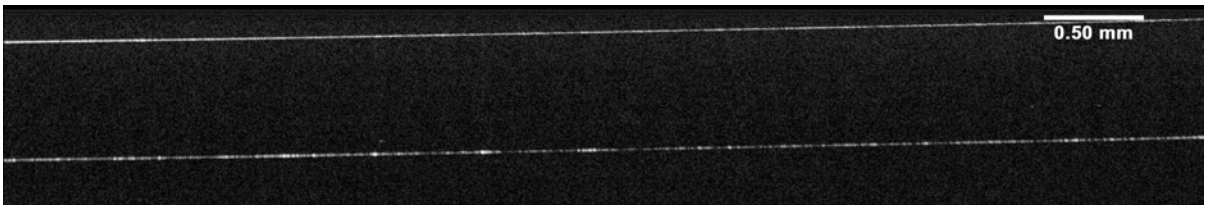


FIGURA 50: Imagem de OCT dos monômeros sem carga

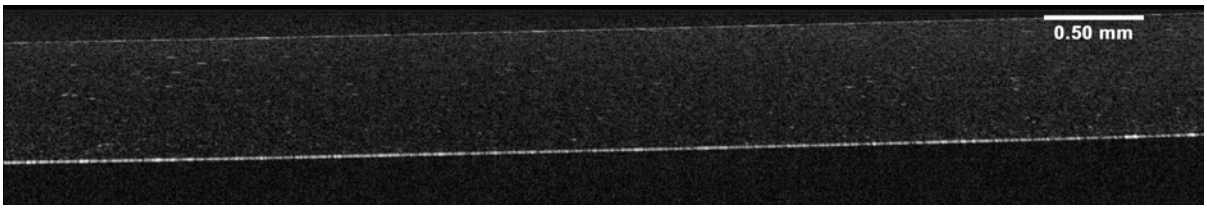


FIGURA 51: Imagem de OCT do compósito com 0,5% de oxoclusteres de titânio

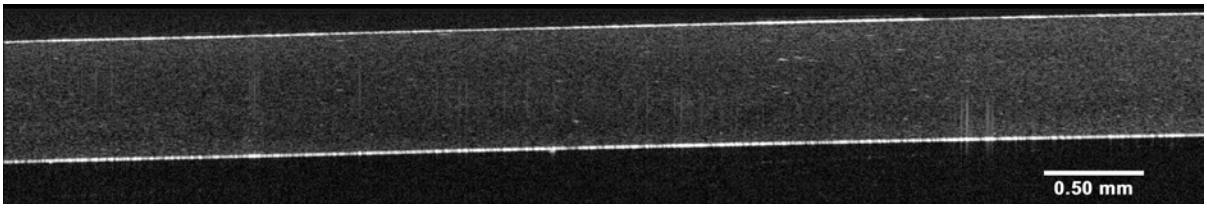


FIGURA 52: Imagem de OCT do compósito com 5% de oxoclusteres de titânio

A imagem de OCT dos monômeros sem adição de cargas inorgânicas é homogênea e escura (FIGURA 50). À medida que se aumenta a concentração das partículas de titânia, com índice de refração diferente do meio (n= 2,2), ocorre um acréscimo de “pontos brancos” nas imagens por tomografia por coerência óptica (FIGURAS 51 e 52). Os pontos brancos representam quantidade de luz espalhada no interior do material. Neste caso está diretamente relacionado com a concentração das partículas de carga, pois os materiais apresentam a mesma composição química da matriz polimérica e o mesmo tipo de partículas de carga.

Estudou-se, a partir das imagens com OCT, o comportamento da luz na medida em que essa penetra no compósito restaurador dental. Através do A-scan de cada amostra verifica-se um pico intenso de reflexão da luz no início (0.0 mm)

e no final da amostra (0,6 mm). Entre esses pontos, percebe-se o comportamento da luz no interior dos compósitos. O GRÁFICO 33 apresenta o decaimento da luz nos compósitos com partículas de titânia em concentração de 0,5% (Ti05) e 5% (Ti5) e monômeros (M) em relação à profundidade da amostra em mm.

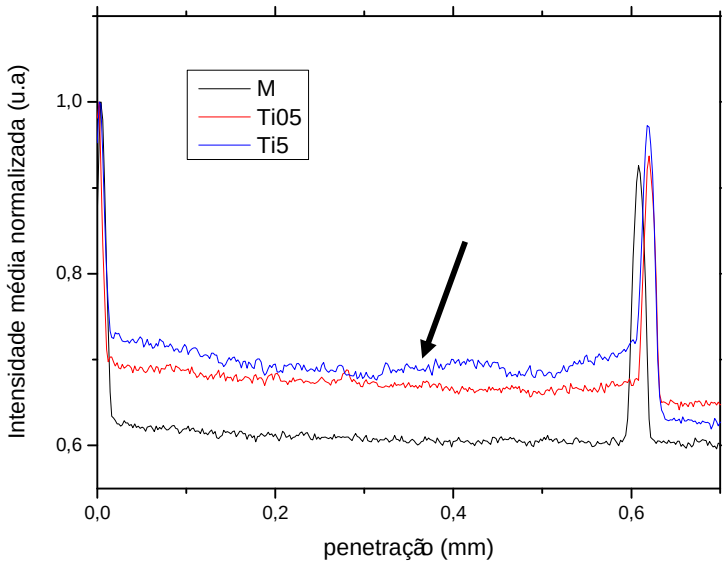


GRÁFICO 33: Comportamento da luz pelos compósitos restauradores com partículas de titânia a 0,5% (Ti05) e 5% (Ti5) e matriz polimérica (M) em relação a penetração em mm.

Para o monômero (M), sem partículas de carga, há uma atenuação da luz, à medida que a luz penetra, com decaimento exponencial, entretanto, nas amostras com 5% de partículas de titânia (Ti5) observa-se, ao invés de um decaimento, um aumento no espalhamento da luz à medida que a luz penetra no compósito. O aumento da concentração de partículas de titânio (de 0,5 para 5%) aumenta o espalhamento da luz, verificado através da OCT (GRÁFICO 33)

Com o aumento da adição de partículas de titânia no compósito restaurador, ocorreu um aumento do espalhamento de luz no interior desse

material compósito e interferiu no grau de polimerização. O grau de polimerização do compósito com 5% de titânio foi de 2% em oposição ao grau de polimerização de 34 e 38% para o monômero e para o compósito com oxoclusteres de titânio a 0,5%, respectivamente, no tempo de polimerização de 20 segundos, conforme descrito no capítulo 3. Com isso, pode-se concluir que o aumento no espalhamento da luz, verificado no compósito de titânio a 5%, prejudicou o grau de polimerização do compósito, devido ao espalhamento da luz pelas partículas de titânio e a diminuição da profundidade de penetração da luz no compósito.

4.3.5 Comparação das propriedades ópticas dos compósitos comerciais com os compósitos sintetizados com partículas de titânia.

O GRÁFICO 38 apresenta o coeficiente de atenuação obtidos através da tomografia por coerência óptica dos compósitos comerciais e dos sintetizados: Monômero (BisGMA:TEGDMA:UDMA), compósito de micropartículas (Durafill), compósito de nanopartículas (Z350), compósito microhíbrido (Z250), compósito com oxoclusteres de titânio coordenados com grupos metacrílicos a 0,5% (Ti05), compósito com oxoclusteres de titânio coordenados com grupos metacrílicos a 5% (Ti5).

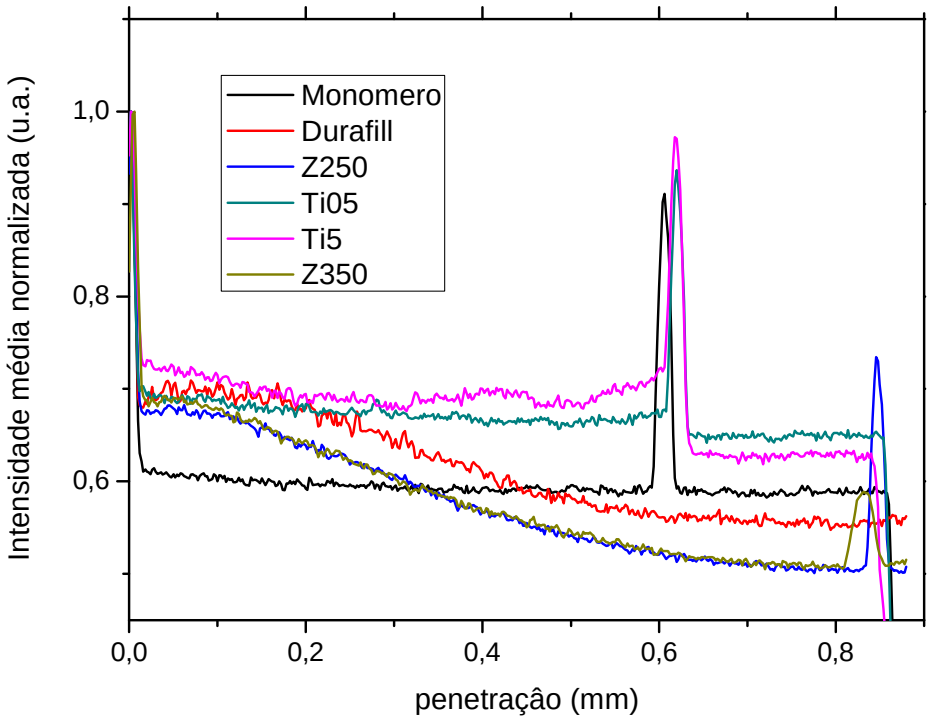


GRÁFICO 38: Caracterização óptica dos compósitos comerciais e sintetizados por OCT

Ao comparar o comportamento da luz em relação à profundidade nos compósitos restauradores, verificou-se que para os compósitos comerciais ocorreu uma atenuação da luz com decaimento exponencial enquanto que no compósito restaurador com partículas de titânia ocorreu um aumento do espalhamento da luz, com o aumento da concentração de partículas (GRÁFICO 38). Desta forma, as partículas de titânio estão do lado contrário ao que se deseja em termos de espalhamento de luz para um compósito fotopolimerizável. A luz nos compósitos comerciais penetrou mais (até 0,8 mm contra 0,6 mm com os compósitos de titânia) e teve-se um menor espalhamento de luz pelas cargas dos compósitos.

4.4 CONCLUSÃO

A tomografia por coerência óptica mostrou ser uma técnica de diagnóstico por imagem capaz de acompanhar a propagação da fratura no interior dos compósitos dentais de forma específica. Os compósitos com módulo de elasticidade menor são mais favoráveis a visualização. A OCT possibilita a mensuração da distância de fragmentos de forma fidedigna, correspondente às distâncias obtidas pela microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

A tomografia por coerência óptica mostrou ser uma técnica de diagnóstico por imagem útil para caracterização óptica de materiais compósitos. A partir de um tratamento matemático das imagens de tomografia por coerência óptica pode-se obter coeficientes de atenuação da luz para compósitos restauradores fotopolimerizáveis. Os coeficientes de atenuação do compósito de nanopartículas e microhíbridos foram semelhantes entre si, mas, diferentes dos compósitos de micropartículas e dos compósitos com nanopartículas de titânia.

Capítulo 5:

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÔES

Neste trabalho verificou-se que os constituintes inorgânicos dos compósitos restauradores interferem de forma simultânea em várias propriedades do material. O tamanho das partículas de carga inorgânica, por exemplo, interferem nas propriedades mecânicas, no grau de conversão, nas propriedades ópticas e na quantidade de partículas inseridas do compósito. Os compósitos de nanopartículas apresentaram maior resistência flexural e módulo de elasticidade. Os compósitos de micropartículas apresentaram menor quantidade de carga inorgânica inserida, menor resistência à fratura, módulo de elasticidade e grau de conversão Os compósitos microhíbridos apresentaram maior dureza Vickers. A concentração e a composição química da carga inorgânica também irão afetar as propriedades dos compósitos. Como exemplo, ao se adicionar partículas de titânia verificou-se alteração nas propriedades ópticas e mecânicas. A titânia conferiu maior resistência à fratura, aumento do módulo de elasticidade, porém interferiu nas propriedades ópticas do compósito. Na concentração de 0,5%, o grau de conversão do compósito não foi alterado, mas na concentração de 5% de partículas de titânia, houve um maior espalhamento de luz no compósito e uma diminuição acentuada do grau de conversão e conseqüentemente uma diminuição das propriedades mecânicas. Os compósitos com partículas de titânia a 5% apresentaram grau de conversão de 4%, muito inferior aos outros compósitos. O índice de refração das partículas de carga interfere na transmissão e no

espalhamento da luz pelo compósito, no grau de opacidade e na profundidade de polimerização.

A tomografia por coerência óptica pode ser empregada como uma técnica para caracterização em pesquisas básicas nas áreas de Odontologia e Materiais. O coeficiente de atenuação da luz nos compósitos restauradores dentais foi obtido a partir de imagens realizadas com OCT. O processo de fratura, desde a formação e propagação da trinca até a ruptura foi verificado com imagens de OCT em tempo real, em diferentes compósitos.

5.2 PERSPECTIVAS

a) avaliar as propriedades ópticas e mecânicas de compósitos dentais com nanopartículas de titânia com revestimento com silano, a fim de verificar o papel da ligação matriz- carga nas propriedades dos compósitos.

b) promover um estudo quantitativo, através das imagens por tomografia por coerência óptica, da contração de polimerização dos polímeros correlacionando com a quantidade de carga inorgânica, grau de conversão e profundidade de polimerização.

c) Utilizar a OCT como método de caracterização óptica para diferentes meios espalhadores nos compósitos dentais.

REFERÊNCIAS

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

AMIROUCHE-KORICHI, A., MOUZALI, M., WATTS, D. C. Effects of monomer ratio and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dental Materials*, v.25, p.1411-1418, 2009.

ANUSAVICE, K. J. *Philips, materiais dentários*. Elsevier Editora: Rio de Janeiro, RJ, 11°ed., 2005, 764 p.

BEHERA, D., BATHIA, K. BisGMA/TiO2 Organic-Inorganic hybrid nanocomposite. *Polymer-plastics Technology and Engineering,* v.46, p.1181-1186, 2007.

BEUN, S. et al. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dental Materials*, v.23, p.51-59, 2007.

BIN YU et al. Influence of TiO_2 nanoparticles on the optical properties of resin composites. *Dental Materials*, v.25, p.1142-1147, 2009.

BRAZ, A. K. S.; KYOTOKU, B. B. C.; BRAZ, R.; GOMES, A. S. L. Evaluation of crack propagation in dental composites by optical coherence tomography. *Dental Materials,* v. 25, p. 74-79, 2009.

BRIE, M., GRECU, M., MOLDOVAN, M., PREJMEREAN, C., MUSAT, O., VEZSENYI, M. The optical properties of some dimethacrylic composites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 60, p. 240-246, 1999.

BUENO, W. A. Manual de espectroscopia vibracional. São Paulo: McGraw-Hill,1989, 584p.

CALLISTER, JR., W. D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. LTC: Livros técnicos e científicos, editora S. A., 5°ed ., Rio de Janeiro, RJ, 2006

COLSTON, B. W. et al. Imaging of hard and soft tissue structure in the oral cavity by optical coherence tomography. *Applied Optics*, v. 6, p. 3582-3585, 1998.

CRAIG R. G., POWERS, J. M. *Materiais dentários restauradores*. Ed: Santos: São Paulo, SP, 2004.

DU, CHEN L.X. CHE, YUAN, PENG, Tem study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes. *Journal of nanoparticle research*. v.9, p., 2001.

FELDCHTEIN, F.L. et al. In vivo OCT imaging of hard and soft tissue of the oral cavity. *Opt. Express*, v. 3, p. 239-250, 1998.

FUJIMOTO, J. G. Optical coherence tomography for ultrahigh resolution *in vivo* imaging. *Nature Biotechnology*, v.21, p. 1361-1367, 2003.

GATTI, A. et al. Preparação e caracterização de compósitos para uso em odontologia – estudo da matriz polimérica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande. *Anais*... São Carlos: ABPol, v.1, p.92.

GATTI, A. et al *Síntese e caracterização de novos materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas*. 2008. 84 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

GLADKOVA, N.D.et al. In vivo opticalcoherence tomography imaging of human skin: norm and pathology. *Skin Research and Technology*, v.6, p.6 -16, 2000.

GRAZIOLA, F. et al. UV-photopolymerisation of poly(methyl methacrylate)-based inorganic-organic hybrid coatings and bulk samples reinforced with methacrylatemodified zirconium oxocluster. *Polymer*, v.49, p.4332-4343, 2008.

HARTL, I. et al. Ultrahigh-resolution optical coherence tomography using continuum generation in air silica microstructure optical fiber. *Optics Letters*, v. 26, p. 608-610, 2001.

HECHT, E., ZAJAC, A. *Optics*. 2 ed., Addison Wesley: New York, 1979.

HICKEL R. Trends in materials science from the point of view of a practicing dentist*. Journal of the European Ceramic Society,* v.29, p.1283–1289, 2009.

HTANG, A. OHSAWA, M. MATSUMOTO, H. Fatigue resistance of composite restorations: effect of filler content. *Dental Materials*, v.11, p.7-13, 1995.

HUANG, D., et. al. *Optical Coherence Tomography*. Science, v.254, p.1178-1181, 1991.

ILIE, N. HICKEL, R. Investigations on mechanical behavior of dental composites. *Clin. Oral Invest.*, v.13, p.427-438, 2009

IVOCLAR VIVADENT AG (Liechtenstein). N. Moszner et al. *Dental materials based on metal clusters*. US 7101942 B2, 2006.

JOSÉ, N. M., PRADO, L. A. S. de A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quim. Nova*, v.28, p.281-288, 2005.

IMAZATO, S., et al. Degree of Conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dental Materials,* v.17, p.178-183, 2001.

KARABELA, M. M., SIDERIDOU, I. D. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dental Materials,* v.24, p.1631-1639, 2008.

KAUFFMAN, C. M. F. et al. Fracture process characterization of dental composites evaluated by optical coherence tomography, SEM and optical microscopy*. Braz Dent J.*, v.21, p.420-427, 2010.

KAUFFMAN, C. M. F. et al. Optical properties of resin composites through Optical Coherence Tomography. *Journal of Dental Research 90 (Spec Iss A*), 1176, 2011.

KHALED, S. M. et al. Synthesis of TiO_2-PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent. *Langmuir*, v.23, p.3988-3995, 2007.

KICKELBICK, G. et al. Variations in capping the $Zr_6O_4(OH)_4$ cluster core: X-ray structure analyses of $[Zr_6(OH)_4O_4(OOC\text{-}CH{=}CH_2)_{10}]_2(\mu\text{-}OOC\text{-}CH{=}CH_2)_4$ and $Zr_6(OH)_4O_4(OOCR)_{12}(PrOH)$ (R = Ph, CMe = CH_2). *Inorg. Chim. Acta*, v.284, p.1-7, 1999.

KICKELBICK, G. et al. Inorganic clusters in organic polymers and the use of polyfunctional inorganic compounds as polymerization initiators. *Monatsh. Chem*., v.132, p.13-30, 2001.

KIM, K., ONG, J. L., OKUNO, O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *The journal of Prosthetic Dentistry*, v.87, p.642 -647, 2002

KLAPDOHR, S., et al. New inorganic components for dental filling composites. *Monatsh. Chem.,* v.136, p.21-45, 2005.

KYOTOKU, B. B. C.; BRAZ, A. K. S.; BRAZ, R.; GOMES, A. S. L. Fiber-reinforced composite analysis using optical coherence tomography after mechanical and thermal cycling. *Proceedings of SPIE*, v.6425, p.64250B, 2007.

LEE, J. D., *Química inorgânica não tão concisa*. Editora Edgard Blücher Ltda: tradução da 5ª edição inglesa, 1999, 4ª reimpressão: São Paulo, SP, 2004.

MANHART, J. et al. Mechanical properties of new composites restorative materials. *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, v.53, p.353-361, 2000.

MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blücher Ltda: 2° ed., São Paulo, SP,1999, 191p.

MASHID, S. et al. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semicondutor Physics, Quantum electronics & Optoletronics* , v. 6, p. 65-68, 2006.

MELO, L. S. A. et al., Evaluation of enamel dental restoration interface by optical coherence tomography. *J. of Biomed. Opt*., v.10, p. 064027, 2005.

MITRA, S. B., WU, D., HOLMES, B. N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J. Am. Dent. Assoc.*,v.134, p.1382–1390, 2003.

MORAES, L. G. P. Análise quantitativa de espectros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos [Dissertação]. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia da UNESP - Ilha Solteira, 2004.

MORAES, L G P, et al. A critical analysis of the degree of conversional of resin-based luting cements. *J Appl Oral Sci*. v. 16, p. 145-149, 2008.

MORARU, B., HUSING, N., KICKELBICK, G., SCHUBERT, U., FRATZL, P., PETERLIK, H. Inorganic-organic hybrid polymers by polymerization of methacrylate- or acrylate-substituted oxotitanium clusters with methyl methacrylate or methacrylic acid. *Chem. Matter*., v.14, p.2732-2740, 2002

MOSZNER, N., SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*, v.26, p.535-576, 2001.

MOSZNER, N, KLAPDOHR S. Nanotechnology for dental composites. *Int. J. Nanotechnol*., v.1, p.130–156, 2004

MOURAO, H.J.A.L. et al, Nanoestruturas em fotocatálise, uma revisão estratégica de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova*, v.32, p. 2181-2190, 2009.

NEJADMALAYERI, A. H. *Optical Coherence Tomography*. Private communication. Dec, 2001.

NEVES, A. D. et al. Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. *Pesqui. Odontol. Bras.,* v.16, p.349-354, 2002.

OREFICE, R. L. et al. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. *Polymer Testing,* v.22, p.77-81, 2003.

OTIS et al. Optical Coherence Tomography: a new imaging technology for dentistry. *J.A.D.A.*, v.131, p.511-514, 2000.

PEUTZFELD, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur. J. Oral Sci.*, v.105, p.97-116, 1997.

REISS, S.M. et al. An imaging modality for the new millennium. *Biophot. Int*., p. 36-46, 1999.

RODE, K.M. et al. Micro-hardness evaluation of a micro-hybrid composite resin light cured with halogen light, light-emitting diode and argon ion laser. *Lasers Med. Sci*., v. 24, p. 87-92, 2009.

RODRIGUES JUNIOR, S. A. et al. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. *Dental Materials*, v.24, p.1281-1288, 2008.

RODRIGUES JÚNIOR, S. A., ZANCHI, C. H., CARVALHO, R. V., DEMARCO, F. F. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin–based composites. *Braz. Oral Res.*, v. 21, p.16-21, 2007.

RUEGGEBERG, F.A. HASHINGER, D.T. FAIRHURST, C.W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dental Materials,* v. 6, p. 241-249, 1990.

RUEGGEBERG F.A., CRAIG R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J. Dent. Res.,* v. 67, p. 932-937, 1988.

SABBAGH J, RYELANDT L, BACHERIUS L, BIEBUYCK J. J., VREVEN J, LAMBRECHTS P., et al. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J. Oral Rehabil.*, v.31, p.1090–1101, 2004

SABBAGH J, VREVEN J, LELOUP G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Materials*, v.18, p.64–71, 2002

SANTOS, G. B. et al. Light transmission on dental resin composites. *Dental Materials,* v. 24, p. 571-576, 2008.

SCHERZER, T. Depth profiling of the conversion during the photopolymerization of acrylates using real time FTIR-ATR spectroscopy. *Vibrational spectroscopy*, v. 29, p.139-145, 2002.

SCHUBERT, U., ARPAC, E.,GLAUBITT, W., HELMERICH, A., CHAU, C. Primary hydrolysis products of methacrylate-modifies titanium and zirconium alkoxides. *Chem. Mat*., v.4, p. 291-295, 1992.

SCHUBERT, U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3487-3494, 2001a.

SCHUBERT, U. et al. Mechanical properties of an Inorganic – organic hybrid polymer cross-linked by the cluster Zr_4O_2(methacrylate)$_{12}$. *Chem. Mater*., v.13, p. 3811-3812, 2001b.

SCHUBERT, U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol*., v.31, p.18-24, 2004.

SILVERSTEIN R. M., WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2006

SKOOG D. A., HOLLER, F.J. NIEMAN, A. T. Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks Cole: 15th ed. 1995, 960 p.

SUZUKI, H. M., TAIRA, K., WAKASA, M. YAMAKI. Refractive-index-adjustable fillers for visible light cured dental resin composites: preparation of TiO_2-SiO_2 glass powder by the sol- gel process. *J. Dent. Res.,*v.70, p.883-888, 1991.

TEARNEY, G. J., BOUMA, B.E. Clinical applications of optical coherence tomography. *Laser Optic*.,v.32, p.59-63, 2000.

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

TORMA, V. et al. Small-angle X-ray scattering investigation of the cluster distribution in inorganic-organic hybrid polymers prepared from organically substituted metal oxide clusters. *CR. Chim.*,v.7, p.495-502, 2004

TRIMMEL, G. et al. Cross-linking of poly(methyl methacrylate) by the methacrylate-substituted oxozirconium cluster $Zr_6(OH)_4O_4$(methacrylate)$_{12}$. *Chem. Mater.,* v.12, p. 602-604, 2000.

TURBINO et al. Photopolimerized resins. Surface hardness variation in relation to time of polimerization and setting. *Braz. Dent. J*.,v.3, p.87-84,1992

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

URBAN M. W. *Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: theory and practice*. American Chemical Society, Washington DC, 215 p.,1996.

WAN, Q., SHEFFIELD, J., McCOOL, J. BARAN, G. Light curable dental composites designed with colloidal crystal reinforcement. *Dental Materials*, v.24, p. 1694-1701, 2008.

WANG, X, J. et al Characterization of dentin and enamel by use of optical coherence tomography. *Applied Optics*., v. 38, p. 2092-2096, 1999.

XIA, Y et al. Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites. *Journal of Dentistry*, v. 36, p. 450-455, 2008

XU, H. H. K., SMITH, D. T., JAHANMIR, S., ROMBERG, E. KELLY, J. R., THOMPSON, V. P., REKOW, E. D. Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin. *J. Dent. Res.,*v.77 p. 472-480, 1998.

YOSHIDA, K. TAIRA, Y., ATSUTA, M. Properties of opaque resin composite containing coated and silanized titanium dioxide. *J. Dent. Res*., v.80, p.864-868, 2001.

ZHANG, F. et al. Surface modification and microstructure of single wall carbon nanotube for dental resin-based composites. Disponível em: *www.interscience.wiley.com*, 2007

ZHANG, S. PENG, L.M. CHEN, Q. Formulation mechanism of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes. *Physical Review Letters,* v. 91, p. 256103, 2003.

APÊNDICE I

Resumos publicados em Anais de Congresso:

1. KAUFFMAN, C. M. F.; MATHEUS, T. C. U.; GOMES A. S. L. Structural characterization of dental composites by optical coherence tomography and scanning electron microscopy. *Anais do "Simpósio Brasil-Japão: Energia, Meio ambiente e materiais avançados*". Recife, 2008.

2. KAUFFMAN, C. M. F.; MATHEUS, T. C. U.; GOMES A. S. L. Structural characterization of dental composites by optical coherence tomography and scanning electron microscopy. *Anais do "CBPMAT*., Porto de Galinhas, 2008.

3. KAUFFMAN, C. M. F. ; MATHEUS, T. C. U; BRAZ, A. K. S.; MOTA, C.C.B.O.; GOMES A. S. L. Composite dental materials fracture analysis by optical coherence tomography. In: II Reunión International Óptica, Vida y Patrimonio, Habana, 2009.

4. KAUFFMAN, C. M. F.; MATHEUS, T. C. U.; GOMES A. S. L., SHINOHARA, A. H. Characterization of nanofilled, mycrohybrid and microfilled dental resin composites. *Anais do "SBPMAT"*. Ouro Preto, 2010

5. KAUFFMAN, C. M. F.; MATHEUS, T. C. U.; GOMES A. S. L. Fracture Process Characterization of Fiber-reinforced Dental Composites Evaluated by Optical Coherence Tomography. *Anais do "Simpósio Brasil-Japão: Energia, Meio ambiente e materiais avançados"*. Recife, 2010.

Artigos publicados em Revista

1. C. M. F. KAUFFMAN, T. C. U. MATHEUS , A. K. S. BRAZ, C. C. B. O. MOTA and A. S. L. Gomes. Fracture process characterization of dental composites evaluated by optical coherence tomography, SEM and optical microscopy. *Braz Dent J*, v.21, n.5, p.420-427, December, 2010.

2. KAUFFMAN, C. M. F. MOTA, C.C.B.O.; GOMES A. S. L. Optical properties of resin composites through Optical Coherence Tomography. *Journal of Dental Research 90 (Spec Iss A*), 1176, 2011.

Artigos submetidos

1. KAUFFMAN, C. M. F, Matheus, T. C. U.; Gomes A. S. L. Shinohara, A. H. Differences of the microstructure and mechanical properties of nanofilled, microhybrid and microfilled composites. *Dental Materials.*

2. KAUFFMAN, C. M. F, Matheus, T. C. U.; Gomes A. S. L. Shinohara, A. H. Device for three point bending test of composites. *Experimental Mechanics.*