



UFRJ

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE NANOARGILA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Camila Dolavale Mayworm

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro

Março de 2009

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS
COM PARTÍCULAS DE NANOARGILA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Camila Dolavale Mayworm

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr, D.Sc.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof. Hélio Rodrigues Sampaio Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2009

Mayworm, Camila Dolavale

Síntese e Propriedades de Compósitos Poliméricos
Reforçados com Partículas de Nanoargila para Aplicação
Odontológica/ Camila Dolavale Mayworm. – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 147 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 121-141.

1. Nanoargila. 2. Propriedades mecânicas. 3.
Compósitos odontológicos. I. Bastian, Fernando Luiz. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **Anesio e Virgínia**, pelo amor que me dedicaram.

Ao meu marido, **Wagner**, devido ao seu incondicional apoio, estímulo e certeza do sucesso no término desta árdua tarefa.

Os três formam um triângulo de sustentação que me apoiou nos bons e nos maus momentos. Formando sempre uma seta que, direcionada para cima, me impulsiona com estímulo e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Fernando Luiz Bastian, pela dedicação incansável a seus alunos, compreendendo as dificuldades individuais e orientando a todos com firmeza e paciência. Obrigada por fazer-nos acreditar que somos capazes.

Às minhas irmãs, Márcia e Natália, à Jamille, à Thainá, à Thatiana e a toda a minha família que me apoiaram em momentos difíceis.

Aos Professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Glória Dulce de Almeida Soares, Luiz Henrique de Almeida, Luis Carlos Pereira, Fernando Costa e Silva Filho, Marysilvia Ferreira, Maria Cecília de Souza Nóbrega, Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior, Luiz Marcelo M. Tavares pela dedicação e compreensão durante o curso.

Aos amigos Ledjane Lima Sobrinho, Marcelo Beltrão, Marília Beltrão, Vicente Helano, Tais Munhoz, Fernando Stavale, Thayara Tábata, Carolina, Denis, Edgard, Marta Cléa e muitos outros pela amizade, compreensão e ajuda diante de tantas dificuldades.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Robson A. dos Santos, Jackson Belmiro, Júlio Ferreira, Nelson S. Aguiar, Osvaldo Pires Filho, Alecir Z. de Oliveira, Laércio Rosignoli Guzela, Paulo Roberto de Jesus Menezes, Francisco de Assis L. de Souza Jr., Fábio Alves Aguiar, João Gomes e João Silva, Elias Xavier Pereira por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Às empresas Dentsply, Vigodent e Southern Clay Products pela doação dos materiais utilizados nesta tese.

A todos, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização dessa pesquisa, o meu carinho e gratidão.

O dia mais belo? Hoje.
A coisa mais fácil? Errar.
O maior obstáculo? O medo.
O maior erro? O abandono.
A raiz de todos os males? O egoísmo.
A distração mais bela? O trabalho.
A pior derrota? O desânimo.
Os melhores professores? As crianças.
A primeira necessidade? Comunicar-se.
O que mais lhe faz feliz? Ser útil aos demais.
O mistério maior? A morte.
O pior defeito? O mau humor.
A pessoa mais perigosa? A mentirosa.
O sentimento pior? O rancor.
O presente mais belo? O perdão.
O mais imprescindível? O lar.
A receita mais rápida? O caminho certo.
A sensação mais grata? A paz interior.
A proteção mais eficaz? O sorriso.
O melhor remédio? O otimismo.
A maior satisfação? O dever cumprido.
A força mais potente do mundo? A fé.
As pessoas mais necessárias? Os pais.
A mais bela de todas as coisas? O amor

(Madre Teresa de Calcutá)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE NANOARGILA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Camila Dolavale Mayworm

Março/2009

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente estudo teve como objetivo avaliar o comportamento mecânico e a contração de polimerização de compósitos odontológicos experimentais reforçados com a argila esmectita montmorilonita (MMT) de tamanho nanométrico. Foram realizadas análises de difração de raios-x (esfoliação da argila), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman (grau de cura), picnometria à água (contração de polimerização), microdureza Vickers, resistência à compressão diametral e à flexão, antes e após ciclagem térmica em amostras de compósitos com diferentes teores de partículas de sílica e de montmorilonita. Por meio do exame dos resultados, concluiu-se que foi possível esfoliar 5 e 7,5% de partículas de MMT satisfatoriamente na matriz Bis-GMA/TEGDMA. A inserção de MMT aumentou a resistência à flexão e à compressão dos compósitos odontológicos, e, efetivamente, resultou na diminuição da contração de polimerização da matriz.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF RESIN BASED COMPOSITES
REINFORCED BY NANOCCLAY FOR DENTAL APPLICATION

Camila Dolavale Mayworm

March/2009

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of the present study was to evaluate the mechanical behaviour and the polymerization shrinkage of experimental dental composites reinforced with the esmectite nanoclay montmorillonite (MMT). X-ray diffraction (clay exfoliation), scanning eletronic microscopy, Raman spectroscopy (degree of conversion), water picnometry (polimerization shrinkage), microhardness and diametral and flexural tensile strength tests, before and after thermocycling, were performed on composite specimens with differents amounts of silica and montmorillonite fillers. The results showed that it was possible to obtain satisfactory exfoliation of 5 and 7,5% of MMT fillers into Bis-GMA/TEGDMA matrix. The reinforcement with MMT particles increased flexural and diametral tensile strength of dental composites, and, effectively, decreased matrix polymerization shrinkage.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Materiais Compósitos	04
2.2. Compósitos Odontológicos de Matriz Polimérica	06
2.2.1. Histórico	07
2.2.2. Composição	09
2.3. Nanocompósitos e Nanopartículas	14
2.3.1. Interface Matriz / Partícula	19
2.3.2. Nanocompósito Polímero-Argila (Montmorilonita)	21
2.3.2.1. Metodologia de Preparação do Nanocompósito Polímero-Argila (Montmorilonita)	27
2.3.2.2. Intercalação e Esfoliação	28
2.3.2.3. Aplicações	31
2.4. Propriedades dos Materiais	33
2.4.1. Grau de Cura	34
2.4.2. Contração de Polimerização	36
2.4.3. Microdureza	37
2.4.4. Resistência à Compressão Diametral	39
2.4.5. Resistência à Flexão	41
2.4.6. Ciclagem Térmica	43
3. MATERIAL E METODOLOGIA	47
3.1. Material	47
3.1.1. Formulação dos Compósitos Experimentais	48

3.2. Metodologia	51
3.2.1. Síntese dos Compósitos Experimentais	51
3.2.2. Confeção das Amostras	53
3.2.3. Análise Microestrutural	56
3.2.3.1. Análise por Difração de Raios-X	56
3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	57
3.2.4. Grau de Cura	58
3.2.5. Contração de Polimerização	59
3.2.6. Ensaio de Microdureza Vickers	60
3.2.7. Ensaio de Resistência à Compressão Diametral	61
3.2.8. Ensaio de Resistência à Flexão	62
3.2.9. Ciclagem Térmica	64
3.2.10. Análise Estatística	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Análise Microestrutural	66
4.1.1. Análise por Difração de Raios-X	66
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	69
4.2. Grau de Cura	82
4.3. Contração de Polimerização	86
4.4. Ensaio de Microdureza Vickers	89
4.5. Ensaio de Resistência à Compressão Diametral	93
4.6. Ensaio de Resistência à Flexão	104
5. CONCLUSÕES	117
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
8. APÊNDICE	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Dimetacrilatos usados em compósitos dentários.	10
Figura 2	Molécula de silano.	14
Figura 3	Tenacidade à fratura e resistência à flexão de nanocompósitos com matriz epoxídica e nanopartículas de Al_2O_3 e TiO_2 .	18
Figura 4	Correlação entre os valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$) e a fração volumétrica de partículas (%), levando-se em consideração partículas de Al_2O_3 tratadas e não tratadas com silano.	18
Figura 5	Representação de um cristal de argila esmectita com somente uma dimensão em escala nanométrica.	22
Figura 6	Estrutura dos 2:1 filosilicatos.	23
Figura 7	Intercalação do surfactante catiônico entre as camadas da MMT.	24
Figura 8	Ilustração dos diferentes tipos de compósitos produzidos a partir da interação de silicatos lamelados e monômeros: a) microcompósito (tactóides), b) nanocompósito intercalado, c) nanocompósito esfoliado.	26
Figura 9	Ilustração esquemática do processo de esfoliação destacando as forças que atuam em um par de lamelas de argila.	30
Figura 10	Estrutura dos silicatos lamelados.	31
Figura 11	Representação das duplas ligações alifáticas ($\text{C}=\text{C}$) (setas) que reagem para a formação das cadeias poliméricas.	35
Figura 12	Simulação do deslocamento sobre rolos da Igreja de São Pedro.	39
Figura 13	Ilustração esquemática do ensaio de compressão diametral.	40
Figura 14	Distribuição de forças no ensaio de resistência à flexão.	42

Figura 15	Dispositivo criado para a confecção das amostras cilíndricas.	54
Figura 16	Molde utilizado para confecção de corpos de prova para ensaio de flexão (25 x 2 x 2 mm).	54
Figura 17	Fotopolimerizador UNIXS.	55
Figura 18	Esquema do ensaio de compressão diametral.	61
Figura 19	Ensaio de resistência à compressão diametral.	62
Figura 20	Esquema da fratura no ensaio de flexão em três pontos.	63
Figura 21	Ensaio de resistência à flexão.	63
Figura 22	DRX de partículas de cloisite 20A (a), compósito 5% MMT – 1h de agitação e ultrassom (b), compósito 5% MMT – 2h de agitação e ultrassom (c), compósito 5% MMT – 3h de agitação e ultrassom (d), compósito 5% MMT – 4h de agitação e ultrassom (e), compósito 7,5% MMT – 1h de agitação e ultrassom (f), compósito 7,5% MMT – 2h de agitação e ultrassom (g), compósito 7,5% MMT – 3h de agitação e ultrassom (h) e compósito 7,5% MMT – 4h de agitação e ultrassom (i).	69
Figura 23	EDS dos (a) grupo 2, (b) grupo 3, (c) grupo 4, (d) grupo 5, (e) grupo 6, (f) grupo 7, (g) grupo 8, (h) grupo 9 e (i) grupo 10.	75
Figura 24	Fotomicrografias em MEV das partículas de montmorilonita.	76
Figura 25	Fotomicrografias em MEV das partículas de sílica (40nm).	77
Figura 26	Fotomicrografias em MEV das partículas de vidro de bário silicato (1,5µm).	77
Figura 27	Fotomicrografias em MEV do grupo 1 – resina.	78
Figura 28	Fotomicrografias em MEV do grupo 2 – 40.	78
Figura 29	Fotomicrografias em MEV do grupo 3 – 40 / 1,5.	79
Figura 30	Fotomicrografias em MEV do grupo 4 – 5%.	79
Figura 31	Fotomicrografia em MEV do grupo 5 – 5% / 40.	80

Figura 32	Fotomicrografias em MEV do grupo 6 – 5% / 40 / 1,5.	80
Figura 33	Fotomicrografia em MEV do grupo 7 – 7,5%.	81
Figura 34	Fotomicrografia em MEV do grupo 8 – 7,5% / 40.	81
Figura 35	Fotomicrografias em MEV do grupo 9 – 7,5% / 40 / 1,5.	82
Figura 36	Fotomicrografias em MEV do compósito TPH3 (grupo 10).	82
Figura 37	Espectroscopia Raman de uma amostra do grupo 5 – 5% / 40.	83
Figura 38	Valores de grau de cura dos compósitos estudados.	86
Figura 39	Valores de contração de polimerização dos compósitos estudados.	89
Figura 40	Valores de microdureza Vickers dos compósitos estudados.	93
Figura 41	Fotos das amostras após ensaio de compressão diametral.	95
Figura 42	Superfície de fratura do grupo 1 – resina.	95
Figura 43	Superfície de fratura do grupo 2 – 40.	96
Figura 44	Superfície de fratura do grupo 3 – 40/1,5.	96
Figura 45	Superfície de fratura do grupo 4 – 5%MMT.	97
Figura 46	Superfície de fratura do grupo 5 – 5%/40.	97
Figura 47	Superfície de fratura do grupo 6 – 5%/40/1,5.	98
Figura 48	Superfície de fratura do grupo 7 – 7,5%MMT.	98
Figura 49	Superfície de fratura do grupo 8 – 7,5%/40.	99
Figura 50	Superfície de fratura do grupo 9 – 7,5%/40/1,5.	99
Figura 51	Superfície de fratura do grupo 10 – TPH3.	100
Figura 52	Valores de tensão de compressão diametral dos compósitos estudados.	104
Figura 53	Fotos das amostras após o ensaio de flexão.	105
Figura 54	Superfície de fratura do grupo 1 – resina.	105
Figura 55	Superfície de fratura do grupo 2 – 40.	106
Figura 56	Superfície de fratura do grupo 3 – 40/1,5.	106

Figura 57	Superfície de fratura do grupo 4 – 5% MMT.	107
Figura 58	Superfície de fratura do grupo 5 – 5%/40.	107
Figura 59	Superfície de fratura do grupo 6 – 5%/40/1,5.	108
Figura 60	Superfície de fratura do grupo 7 – 7,5% MMT.	108
Figura 61	Superfície de fratura do grupo 8 – 7,5%/40.	109
Figura 62	Superfície de fratura do grupo 9 – 7,5%/40/1,5.	109
Figura 63	Superfície de fratura do grupo 10 – TPH3.	110
Figura 64	Valores de tensão de flexão dos compósitos estudados.	113
Figura 65	Valores de módulo de elasticidade em flexão dos compósitos estudados.	115
Figura 66	Gráfico tensão de flexão X deflexão dos compósitos estudados não ciclados termicamente.	116
Figura 67	Gráfico tensão de flexão X deflexão dos compósitos estudados ciclados termicamente.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Correlação entre o peso molecular e a viscosidade dos monômeros.	11
Tabela 2	Formulações dos grupos experimentais.	49
Tabela 3	Testes realizados.	53
Tabela 4	Valores de grau de cura dos compósitos estudados (desvio padrão).	84
Tabela 5	Valores de contração de polimerização dos compósitos estudados (desvio padrão).	88
Tabela 6	Valores de microdureza dos compósitos estudados (desvio padrão).	91
Tabela 7	Valores de resistência à compressão dos compósitos estudados (desvio padrão).	103
Tabela 8	Valores de resistência à flexão dos compósitos estudados (desvio padrão).	112
Tabela 9	Valores de módulo de elasticidade em flexão dos compósitos estudados (desvio padrão).	114
Tabela 10	Valores-p para contração de polimerização (tabela LSD-Fisher).	142
Tabela 11	Valores-p para grau de cura (tabela LSD-Fisher).	143
Tabela 12	Valores-p para microdureza vickers (tabela LSD-Fisher).	144
Tabela 13	Valores-p para resistência à compressão diametral (tabela LSD-Fisher).	145
Tabela 14	Valores-p para resistência à flexão (tabela LSD-Fisher).	146
Tabela 15	Valores-p para módulo de elasticidade em flexão (tabela LSD-Fisher).	147

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Lei de Bragg.	57
Equação 2	Grau de conversão.	58
Equação 3	Contração de polimerização.	59
Equação 4	Microdureza Vickers.	60
Equação 5	Tensão em compressão diametral.	62
Equação 6	Tensão em flexão.	64
Equação 7	Módulo de elasticidade em flexão.	64

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, diversos materiais têm sido utilizados na reposição de dentes naturais ou de estruturas dentárias perdidas, incluindo dentes e ossos de animais, dentes humanos, conchas marinhas, marfim, hidroxiapatita, ligas metálicas e outros. Atualmente, todas as classes de materiais, metais, polímeros, cerâmicos e compósitos, têm sido empregadas nesse intuito. Entretanto, nenhum desses materiais pode ser considerado ideal ou permanente. Por esse motivo, muitas pesquisas são realizadas com o objetivo de produzir um material restaurador biocompatível, estético, aderente às estruturas dentárias de forma permanente, e que, além disso, apresente propriedades similares às do dente (ANUSAVICE, 2005).

Os materiais compósitos restauradores devem possuir requisitos físicos, químicos, biológicos, mecânicos e estéticos, os quais incluem adequada resistência mecânica, resiliência, tenacidade, resistência à abrasão, coeficiente de expansão térmica próximo ou igual ao dente, estabilidade dimensional durante o processamento e subsequente uso, contração mínima durante a polimerização, opacidade/translucência apropriadas, boa estabilidade de cor, radiopacidade, resistência à saliva, aos alimentos, tolerância aos tecidos bucais e baixa toxicidade.

Atualmente, os compósitos odontológicos fotopolimerizados se encontram entre os materiais mais estudados e utilizados em restaurações dentárias. Várias modificações são propostas tanto na matriz polimérica quanto na fase dispersa no intuito de diminuir problemas clínicos como, a fratura do material e do dente, perda de adesão do compósito com o dente, desenvolvimento de cáries secundárias, sensibilidade pós-operatória, descoloração, contração de polimerização, desgaste superficial da restauração e outros.

As propriedades físicas dos compósitos dentários melhoram com a incorporação de partículas. Todavia, o comportamento desses materiais está intimamente associado à composição das partículas, sua superfície, tamanho, forma, modificadores de superfície, índice ótico, quantidade e distribuição de tamanhos. Além disso, é muito importante a adequada molhabilidade entre partículas e matriz. Esse fator limita a quantidade de partículas que pode ser incorporada pela resina (JONES, 1998).

Um significativo avanço tem sido observado nas últimas décadas no que se refere a esses compósitos. Alterações em sua estrutura como a inserção de maiores quantidades de partículas de carga inorgânica em tamanhos cada vez menores e a incorporação de monômeros metacrilatos multifuncionais resultaram em materiais com maiores resistências mecânica e ao desgaste (HIRATA *et al.*, 2000, MARCHINI *et al.*, 2000, LIM *et al.*, 2002). Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de novas fontes de luz polimerizadora de alta intensidade possibilitou um maior grau de conversão do monômero, melhorando ainda mais suas propriedades (SILIKAS *et al.*, 2000, DENNISON *et al.*, 2000).

De acordo com MANHART *et al.* (2000), a quantidade de partículas, seu tamanho e distribuição têm grande influência nas propriedades dos compósitos odontológicos. Sabe-se que o volume e o tamanho das partículas estão relacionados com a resistência e o módulo de elasticidade do material. A resistência ao desgaste dos compósitos é aumentada significativamente com a diminuição do tamanho das partículas e com o aumento da quantidade das mesmas. Compósitos com partículas grandes apresentam altas taxas de desgaste. Portanto, aumentando a quantidade e reduzindo o tamanho das partículas pode-se produzir compósitos com resistências ao desgaste e dureza adequadas a fim de suportar as forças da mastigação.

Um dos mais importantes avanços dos últimos anos nessa área surgiu por meio da aplicação da Nanotecnologia aos compósitos dentários. A utilização de partículas em tamanho nanométrico (1-100nm) melhora propriedades mecânicas como

resistência à compressão, flexão e tenacidade à fratura, além de aumentar a resistência ao desgaste e aprimorar a aparência estética. Devido ao seu pequeníssimo tamanho, as nanopartículas conferem maior lisura superficial da restauração, tornando-a esteticamente mais aceitável (BEUN *et al.*, 2007).

As nanopartículas são utilizadas atualmente em diversas aplicações, incluindo indústria, transporte, embalagem, recobrimento de alto desempenho, eletrônica, biomédica e outras, nas quais essas partículas melhoram propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas. Tais características devem-se à presença física das nanopartículas, sua interação com a matriz polimérica (grande área de superfície específica) e seu estado de dispersão (SCHMIDT, 2003).

Nesse sentido, a presente pesquisa utilizou um tipo de silicato lamelado como partícula de reforço em compósitos resinosos dentários, com a finalidade de aprimorar suas propriedades. As argilas do tipo esmectita modificadas por um surfactante orgânico possuem potencial para formar uma nanoestrutura quando dispersas em matriz polimérica. A incorporação dessa argila aumenta a resistência mecânica de materiais poliméricos, além de proporcionar uma redução na contração de polimerização, devido ao aumento do espaçamento interlamelar, com consequente desenvolvimento de volume livre adicional (SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001).

Este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de compósitos restauradores experimentais nanoestruturados compostos por uma matriz polimérica convencional à base de Bis-GMA e TEGDMA reforçada com partículas de argila esmectita, no caso a montmorilonita, de dióxido de silício e de vidro de bário silicato. Tais compósitos foram testados quanto as suas propriedades mecânicas, tais como microdureza, resistência à compressão diametral e à flexão. Além disso, foram avaliados a contração de polimerização e o grau de cura da matriz. Também foi testado um compósito comercial com a finalidade de comparar suas propriedades com as dos compósitos experimentais.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS COMPÓSITOS

Estruturalmente, os materiais podem ser divididos em quatro categorias básicas: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Os compósitos, que consistem em dois ou mais materiais diferentes combinados em uma única estrutura, são formados pelas mais variadas combinações dos outros três materiais (GIBSON, 1994).

As vantagens dos compósitos são três. Primeiro, com os compósitos pode-se obter uma combinação única de propriedades. Além disso, outra vantagem é que suas propriedades podem variar continuamente de acordo com a quantidade dos seus componentes. A terceira propriedade importante é que os compósitos podem adquirir, algumas vezes, propriedades físicas com valores que não sejam intermediários aos valores dos seus componentes isolados (pode ocorrer com a condutividade térmica, por exemplo) (CHOU, 1993).

Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases: uma chamada de matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. Como já foi dito, as propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa. A geometria da fase dispersa, nesse contexto, significa o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação da mesma.

Tanto os polímeros, quanto os metais e as cerâmicas podem ser usados como matrizes em compósitos, de acordo com sua exigência específica. A matriz e a fase dispersa formam uma unidade estrutural. A primeira protege a segunda contra danos externos, transfere e distribui as cargas aplicadas no material e, em alguns

casos, confere propriedades como ductilidade, tenacidade ou isolamento elétrico. Uma boa adesão na interface entre a fase dispersa (fibras ou partículas) e a matriz é fundamental; para isso, a matriz deve ser capaz de desenvolver uma união mecânica e química com a fase dispersa. Os polímeros são, indubitavelmente, os mais utilizados como matriz em compósitos modernos (GIBSON, 1994).

CALLISTER (2002) classifica os materiais compósitos em três categorias principais: reforçados com partículas, reforçados com fibras e os compósitos estruturais. O compósito em estudo neste trabalho é o reforçado com partículas. Sendo assim, há duas subclassificações: os compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão.

A distinção entre essas subclassificações está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência. O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula/matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas.

No caso dos compósitos que têm a sua resistência aumentada por dispersão (assunto abordado nesta pesquisa), as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre $0,001\mu\text{m}$ e $0,1\mu\text{m}$ (1 e 100nm), as chamadas partículas com tamanho nanométrico. As interações partícula-matriz que levam ao aumento de resistência ocorrem no nível atômico ou molecular. Tal assunto será abordado com maiores detalhes posteriormente.

2.2. COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Os compósitos restauradores odontológicos são constituídos basicamente por uma matriz polimérica, uma fase de reforço composta por partículas inorgânicas e um agente de união (silano) o qual promove a adesão entre a fase de reforço e a matriz. Os últimos anos têm representado um tempo de mudanças na formulação dos compósitos odontológicos evidenciado pela chegada de micro-híbridos e agora nano-compósitos. É razoável acreditar que esse último tipo de compósito irá representar em breve a grande maioria dos materiais usados nos consultórios odontológicos (ALLEN *et al.*, 2003).

Tal material deve ser capaz de suportar os esforços mastigatórios e resistir ao meio ambiente oral, além de restabelecer a estética, o conforto e a saúde do paciente. A seleção dos melhores compósitos para restauração dentária tem sido baseada no menor número de passos clínicos, na estética e nas comparações em relação a propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à fratura e ao desgaste (VENHOVEN *et al.*, 1996, ALLEN *et al.*, 2003).

De acordo com WELLINGHOFF (2003), o material ideal para restaurações odontológicas não poderia apresentar contração de polimerização, deveria ter resistência ao desgaste próxima à do esmalte, aderir ao esmalte e à dentina, ser biocompatível e ter a cor dos dentes, selar facilmente a interface dente/restauração e ter alta resistência. Até hoje, nenhum compósito disponível comercialmente possui todos esses requisitos. Tendo isso em vista, desgaste e fratura são limitações clínicas comuns.

Além disso, a presença de superfícies rugosas favorece a retenção de placa, a descoloração superficial, gera menor brilho, e com isso causa irritação gengival além de prejudicar a estética. Quanto maior o tamanho das partículas de reforço dos compósitos, maior será sua rugosidade superficial (VENHOVEN *et al.*, 1996, MOURA *et al.*, 1999).

WILLEMS *et al.* (1992) e KUGEL *et al.* (2003) afirmam que a quantidade e o tamanho das partículas determinam diretamente as propriedades físicas e mecânicas dos materiais compósitos, das quais o módulo de elasticidade, a dureza e a rugosidade superficiais parecem ser clinicamente relevantes em seu desempenho mecânico.

Com o passar dos anos, os compósitos vêm sofrendo constantes modificações a fim de aperfeiçoar suas propriedades físicas e mecânicas. Atualmente eles são indicados para restaurações estéticas diretas e indiretas em dentes anteriores e posteriores (CHAIN, 2001).

2.2.1. HISTÓRICO

A fim de se obter uma maior longevidade dos tratamentos, é preciso que as restaurações tenham propriedades mecânicas, físicas e químicas que suportem o esforço mastigatório e um ambiente oral agressivo, além de bom contorno anatômico e boa adaptação marginal (MEZZOMO, 1997). Dessa forma, a escolha e a utilização corretas dos materiais são fatores decisivos para o sucesso do tratamento (PAREL e SULLIVAN, 1997).

Anteriormente à década de 60, o material mais utilizado para restaurar partes de estrutura dentária perdida era o amálgama de prata. Alguns materiais como o cimento de silicato e a resina acrílica começaram a ser utilizados, principalmente devido à demanda estética em dentes anteriores e à possível toxicidade do mercúrio, porém apresentavam uma série de problemas. Nesse sentido várias pesquisas se voltaram para o desenvolvimento de um material alternativo esteticamente aceitável, biologicamente compatível e com boas propriedades mecânicas, físicas e químicas (WILSON, 1988, GOMES *et al.*, 1996, BARATIERI *et al.*, 1998).

O cimento de silicato foi o primeiro material restaurador direto que apresentou alguma propriedade estética. O mesmo é formado por partículas de vidro de silício envoltas por uma matriz de um gel orgânico. Apesar de suas propriedades físicas e estéticas serem bastante aceitáveis no momento de sua inserção, a restauração se deteriorava em pouco tempo (3 a 5 anos), devido a sua alta solubilidade no meio oral (FLETCHER, 1971, PHILLIPS, 1984).

O polimetacrilato de metila (PMMA), derivado dos ácidos acrílico e metacrílico, foi utilizado como material para bases de dentadura a partir de 1930. Alguns anos depois, com o desenvolvimento de um sistema que possibilitou a cura do PMMA em temperatura ambiente, o mesmo passou a ser utilizado em restaurações de dentes anteriores. O PMMA foi bem aceito devido a propriedades como, facilidade de manipulação, lisura superficial e boa reprodução de cor, para a época. Com o passar do tempo, o cimento de silicato não foi mais utilizado com esse fim (PHILLIPS, 1984).

Apesar de o PMMA apresentar baixa solubilidade em ambiente oral, aproximadamente dois anos após a sua inserção no dente, apareceram alguns problemas clínicos até maiores do que aqueles relacionados ao cimento de silicato. A resina acrílica possuía alta contração de polimerização, baixa resistência ao desgaste e coeficiente de expansão térmica muito diferente do dente, além disso, suas propriedades estéticas não eram satisfatórias (PHILLIPS, 1984; LEINFELDER e LEMONS, 1989).

Pesquisadores, então, sugeriram a incorporação de partículas de carga inorgânica às resinas acrílicas a fim de melhorar suas propriedades. Sendo assim, partículas de silicato de alumínio foram adicionadas à fase orgânica (PAFFENBARGER *et al.*, 1953). Entretanto, a quantidade de carga adicionada era insuficiente, além disso, a mesma não se aderiu quimicamente à matriz, o que não trouxe resultados satisfatórios (PHILLIPS, 1984).

Ao iniciar suas pesquisas, BOWEN (1956) utilizou uma resina epoxídica como matriz de compósitos para restaurações dentárias. Todavia, tal resina

apresentou baixa velocidade de polimerização e tendência à descoloração. Percebeu-se então, naquele momento, que seria necessário encontrar uma resina com baixa contração de polimerização, como a resina epoxídica, e rápida velocidade de polimerização, como a resina acrílica. Então, através da combinação entre resina epoxídica e acrílica, formando uma resina híbrida, Bowen produziu o Bis-GMA (Bisfenol A-glicidil metacrilato), resultado da união entre o éster do bisfenol A com o metacrilato de glicidila (BOWEN, 1962).

Apesar das melhorias obtidas, alguns problemas clínicos permaneciam, como alto desgaste, baixa resistência à fratura, sensibilidade pós-operatória, falta de adesividade à cavidade e aparecimento de cáries secundárias (FUSAYAMA, 1990).

A inserção de maiores quantidades de carga inorgânica com tamanhos cada vez menores, preparadas para se unirem quimicamente à matriz, e a inclusão de monômeros metacrilatos multifuncionais resultaram em materiais com menor coeficiente de expansão térmica, maior resistência mecânica e ao desgaste. Atualmente, os compósitos odontológicos resistem a um esforço oclusal 10 a 15 vezes maior do que os originais (LEINFELDER, 1991; HIRATA *et al.*, 2000; MARCHINI *et al.*, 2000, KIM *et al.*, 2002).

Não obstante, o que se observa, hoje em dia, nos materiais compósitos odontológicos mais modernos, é que ainda persistem problemas como alta contração de polimerização e baixa resistência ao desgaste e à fratura.

2.2.2. COMPOSIÇÃO

Os compósitos restauradores modernos contêm inúmeros componentes. Os principais constituintes são a matriz polimérica, uma fase de reforço composta por partículas inorgânicas e um agente de união (silano), o qual promove a adesão entre a fase de reforço e a matriz. Além desses componentes principais, há também um

ativador (mais comumente a canforoquinona), necessário para iniciar a polimerização da matriz, aditivos que melhoram a estabilidade da cor (absorção de luz ultravioleta – UV) e previnem a polimerização prematura (um inibidor como o hidroxí butil tolueno). O compósito necessita, também, conter pigmentos para aproximar-se da cor das estruturas dentárias (PEYTON *et al.*, 1975, CHAIN, 2001, ANUSAVICE, 2005).

Matriz de resina: é constituída geralmente de monômeros que são diacrilatos alifáticos e/ou aromáticos, sendo o Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato – Figura 1) e o UDMA (uretano dimetil metacrilato – Figura 1) os mais utilizados. Nela, existem também monômeros diluentes de baixo peso molecular, principalmente o TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol – Figura 1), os quais diminuem a viscosidade dos monômeros de alto peso molecular, como o Bis-GMA e o UDMA (Tabela 1) (COOK *et al.*, 1985, CHAIN, 2001, MOSZNER *et al.*, 2001, ANUSAVICE, 2005).

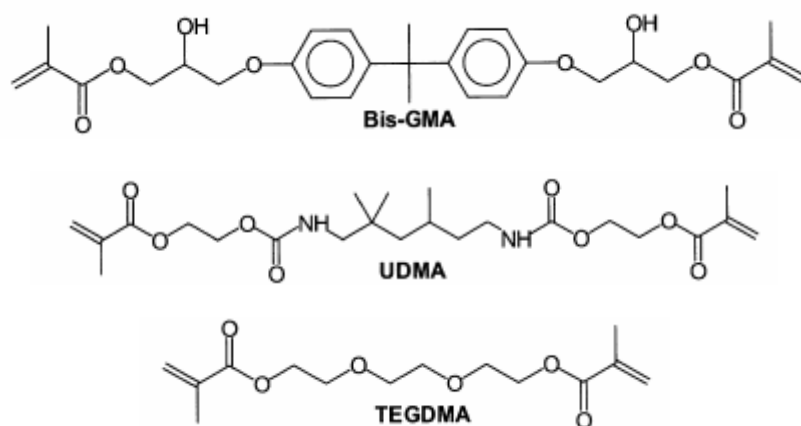


Figura 1 – Dimetacrilatos usados em compósitos dentários (MOSZNER *et al.*, 2001).

Tabela 1 – Correlação entre o peso molecular e a viscosidade dos monômeros (MOSZNER *et al.*, 2001).

Monômero	Peso molecular (g/mol)	Viscosidade (mPa's)
TEGDMA	286	100
UDMA	470	5000-10000
Bis-GMA	512	50000-80000

O Bis-GMA é um éster aromático de um dimetacrilato, sintetizado a partir de uma resina epóxi (etileno glicol do bis-fenol A) e metacrilato de metila. A presença de dois grupos hidroxila (-OH), que formam pontes de hidrogênio entre os monômeros), deixa esse material ainda mais viscoso. Além disso, o núcleo rígido de grupamentos aromáticos restringe a capacidade rotacional da molécula durante a polimerização (ANUSAVICE, 2005).

De acordo com CONCEIÇÃO *et al.* (2002), a adição de TEGDMA tem por finalidade facilitar a incorporação de carga à matriz resinosa. Uma mistura de 75% em peso de Bis-GMA e 25% em peso de TEGDMA tem uma viscosidade de 4300cP (centiPoise), enquanto a viscosidade de uma mistura de 50/50 é de 200cP. Infelizmente, a adição de TEGDMA ou outra molécula de baixo peso aumenta a contração de polimerização, um fator que limita a quantidade de dimetacrilato de baixo peso molecular que pode ser usada em um compósito. O monômero de dimetacrilato permite que uma grande extensão de ligação cruzada ocorra na reação entre as cadeias. Isso resulta em uma matriz mais resistente à degradação por solventes (ANUSAVICE, 2005).

A tensão gerada durante a contração de polimerização pode causar fendas na interface dente/restauração, acarretando infiltração, dor pós-operatória, cárie secundária e deslocamento da restauração, ou ainda a indução de tensões internas,

resultando em deflexão cuspídea ou microfraturas de esmalte (BAUSCH *et al.*, 1982, DAVIDSON *et al.*, 1984).

Fase dispersa – partículas de carga: proporcionam estabilidade dimensional à matriz resinosa e melhoram suas propriedades (PEYTON, 1975, CHAIN, 2001). A adição dessas partículas à matriz reduz a contração de polimerização, a sorção de água e o coeficiente de expansão térmica, aumenta sua resistência à tração, à compressão e à abrasão, além do módulo de elasticidade. Todos esses melhoramentos ocorrem com o aumento da fração volumétrica de partículas (CHAIN, 2001, KUGEL, 2003, ANUSAVICE, 2005).

Segundo ANUSAVICE (2005), devido à menor quantidade de resina presente em um compósito, a contração de polimerização é reduzida, quando comparada à resina sem carga. Embora a contração varie de um produto para outro, ela está na ordem de 3 - 4% em volume nas primeiras 24 horas.

As propriedades físicas dos compósitos dentários melhoram com a incorporação de partículas. Todavia, o comportamento desses materiais está intimamente associado à composição das partículas, sua superfície, tamanho, forma, modificadores de superfície, índice ótico, quantidade e distribuição de tamanhos. Além disso, é muito importante a adequada molhabilidade entre partículas e matriz. Esse fator limita a quantidade de partículas que pode ser incorporada pela resina. As partículas mais comumente utilizadas são de sílica, flúor-silicatos, sílica coloidal, zircônia e os radiopacos silicatos de bário e estrôncio, entre outros (JONES, 1998).

Partículas de quartzo ou vidro, obtidas com diferentes tamanhos (0,1 a 10µm) através de um processo de moagem, são as mais empregadas. Também são usadas partículas de sílica com aproximadamente 40nm (nanopartículas) obtidas através de processos pirolíticos (queima) e de precipitação (sílica coloidal). As partículas, juntamente com a matriz polimérica, são o principal objeto de investigação dos fabricantes, pois são os principais ingredientes para a formulação ideal. A

tendência atual é a diminuição do tamanho das partículas maiores, fazendo com que a distribuição seja a mais estreita possível, em torno de 0,5µm (JANDRESEN *et al.*, 1998, CHAIN, 2001, ALLEN *et al.*, 2003, ANUSAVICE, 2005).

Atualmente, os compósitos odontológicos mais utilizados são os chamados microhíbridos e nanohíbridos, que possuem, geralmente, distribuição bimodal de partículas, variando entre 5 a 100nm e 1 a 2,5µm, somando por volta de 70% em peso do total do compósito.

Agente de união: é o material responsável pela união entre as partículas de carga e a matriz. A incorporação de carga ao polímero melhora consideravelmente as propriedades dessa matriz, se as cargas forem bem unidas a ela. Caso contrário, as cargas podem enfraquecer o material. Devido à importância dessa adesão, é óbvio que o emprego de um agente de união seja extremamente importante para o sucesso de um compósito (ANUSAVICE, 2005).

Esse agente é essencial à melhoria das propriedades físicas e mecânicas, pois estabelece uma transferência de tensões da matriz, que se deforma mais facilmente para as partículas que são mais rígidas e praticamente indeformáveis. Também conhecidos como silanos, os agentes de cobertura ainda previnem a penetração de água na interface resina/carga promovendo estabilidade hidrolítica (CHAIN, 2001).

A molécula de silano (Figura 2) é formada por um átomo de silício no centro, contendo um grupo funcional orgânico (R) [ex.: vinil, amino, cloro, etc.] e um segundo grupo funcional (X) [ex.: metóxi, etóxi, etc.]. O grupo funcional (R - organofílico) liga-se à resina orgânica, enquanto que o grupo funcional (X - hidrofílico) liga-se ao material inorgânico (partículas) por meio de seus grupos silanol (~Si-OH) (Power Chemical Products, 2003).

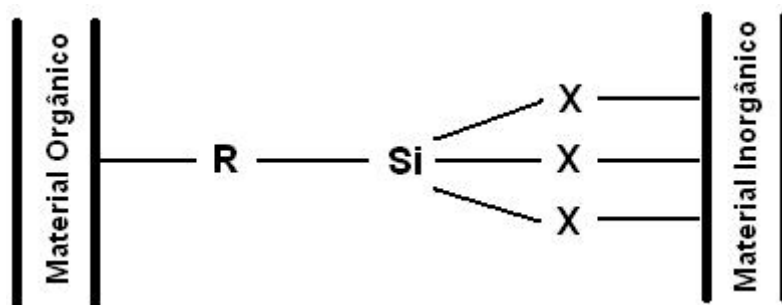


Figura 2 – Molécula de silano.

Iniciadores de polimerização: são agentes químicos que, quando ativados ou excitados, dão início ao processo de polimerização. Nos compósitos odontológicos fotopolimerizáveis, os iniciadores são as canforoquinonas ou outras diquinonas, que quando excitadas por uma luz visível de comprimento de onda que varia entre 420 e 450nm, iniciam o processo (CHAIN, 2001, CONCEIÇÃO *et al.*, 2002).

2.3. NANOCOMPÓSITOS E NANOPARTÍCULAS

Um nanocompósito é formado quando a mistura de fases ocorre em uma escala de dimensão nanométrica (GIANNELIS *et al.*, 2002), frequentemente um componente inorgânico (óxido metálico, sílica, sol-gels ou minerais da argila, por exemplo) e outro orgânico (polímeros, copolímeros e dendrímeros, por exemplo).

Ao se combinar polímeros e nanopartículas, isto é, partículas que apresentam, no mínimo, uma dimensão com tamanho nanométrico (abaixo de 100nm), formam-se os nanocompósitos poliméricos. Basicamente, pode haver três tipos de nanopartículas: as isodimensionais são aquelas que possuem suas três medidas em escala nanométrica, como por exemplo, algumas esferas de sílica produzidas através do processo sol-gel. Quando apenas duas dimensões estão na faixa nanométrica, uma estrutura alongada é formada, como os nanotubos de carbono e os whiskers. O

último tipo de nanopartícula possui somente uma medida em escala nanométrica, apresentando a forma de uma placa medindo poucos nanômetros de espessura e centenas ou milhares de nanômetros de comprimento e largura, como alguns tipos de argilas esmectitas chamadas de silicatos lamelados (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Especificamente no caso da maioria dos chamados nanocompósitos restauradores dentários que vem sendo comercializada, as partículas nanométricas isodimensionais são uma parte do conteúdo inorgânico. O que ocorre, portanto, é a evolução dos compósitos microhíbridos para os compósitos nanohíbridos.

Recentemente, os compósitos nanoparticulados têm atraído o interesse de muitos pesquisadores. Esses materiais oferecem propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, óticas e térmicas únicas. Aumentam a sua dureza, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, à corrosão e mecânica. Tais características são induzidas pela presença física de nanopartículas e pela interação da matriz polimérica com essas partículas e seu estado de dispersão.

Uma vantagem das nanopartículas usadas como reforço em polímeros quando comparadas aos reforços tradicionais é a menor quantidade de carga requerida. Uma dispersão eficiente das nanopartículas combinada a uma boa adesão na interface matriz-carga confere uniformidade nas propriedades do material dentro da sua estrutura e possibilita o desenvolvimento de materiais muito resistentes (SCHMIDT, 2003).

Geralmente, quanto maior for a quantidade de partículas e menor for seu tamanho, melhores serão as propriedades físicas e estéticas, menor o desgaste e a rugosidade dos compósitos odontológicos. Não obstante, a área de superfície das partículas é uma característica fundamental nesse processo. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será sua área de superfície específica. Por exemplo, uma partícula cúbica com 2 μm de lado possui 24 μm^2 de área de superfície. Cortando-se essa partícula cúbica ao meio a área de superfície das duas partículas resultantes somará 32 μm^2 . Por isso, quando se utilizam partículas muito pequenas em um

compósito com matriz polimérica aumenta-se bastante a área de interface matriz/partículas e, como consequência disso, a transferência da carga recebida pela matriz para a fase de reforço é mais efetiva, melhorando suas propriedades. Por outro lado, para que isso ocorra, as partículas devem estar intimamente unidas à matriz e bem dispersas. Devido à grande área de superfície específica é mais difícil a inserção (dispersão) de uma grande quantidade dessas partículas no compósito. Por esse motivo, são utilizadas, com muita frequência, estruturas pré-polimerizadas, principalmente em compósitos microparticulados e, agora, nanohíbridos, no intuito de se tentar aumentar o volume da fase dispersa nesses materiais (WETZEL *et al.*, 2003).

Em se tratando de nanopartículas, essas possuem um valor altíssimo de área de superfície específica, proporcionando um material com propriedades únicas, determinadas pelas interações interfaciais (matriz/partículas) as quais ocorrem em nível atômico ou molecular. As interações químicas e físicas mais importantes são determinadas pela superfície e suas propriedades (WETZEL *et al.*, 2003). Em escala nanométrica, a fração de átomos localizada na superfície é muito maior que em escala micrométrica. Consequentemente as propriedades físicas de um mesmo material podem ser diferentes em nanoescala resultando em materiais mais resistentes e tenazes (WETZEL *et al.*, 2006).

Os mecanismos de reforço de matrizes poliméricas por nanopartículas têm sido muito pesquisados. WETZEL *et al.* (2003) afirmam que para um mesmo volume de partículas a quantidade de nanopartículas é muito maior que a quantidade de micropartículas, o que faria com que uma trinca, por exemplo, tivesse que ultrapassar muito mais obstáculos para se propagar em um nanocompósito, alterando sua propriedade mecânica em fratura. Além disso, nanopartículas podem promover, por exemplo, a formação de um grande número de microtrincas e microvazios subcríticos retardando o colapso de trincas críticas por coalescência (WETZEL *et al.*, 2006, CHEN *et al.*, 2008).

Atualmente, em materiais compósitos poliméricos reforçados com partículas, essas últimas se apresentam em dimensões que variam de 1-10 ou até mais micrômetros. Elas aumentam a dureza do material, como também sua resistência sob certas condições de tensão. Porém, deve-se admitir alguns efeitos negativos em propriedades importantes, como a resistência ao impacto. Uma provável solução para esse problema está sendo analisada através da nanotecnologia com o uso de cargas em escala nanométrica. Com isso, características de polímeros termoplásticos e termorrígidos podem ser modificadas fundamentalmente, a fim de melhorar seu desempenho de modo geral.

Segundo pesquisas realizadas por ZHANG e SINGH (2004) e WETZEL *et al.* (2006), tem-se observado um aumento na tenacidade à fratura e na resistência à flexão em compósitos de matriz polimérica reforçados por nanopartículas (Figura 3). Esse aumento está diretamente relacionado ao tamanho em escala nanométrica das partículas de reforço. Isto é, quanto menor for o tamanho das partículas, mais resistente o material será à fratura. Porém, esse fato não ocorre quando se trata de reforços convencionais para polímeros, através de partículas micrométricas de vidro, os quais não influenciam ou até mesmo diminuem a tenacidade à fratura. Outro ponto importante mencionado por esse autor refere-se ao uso de um silano organofuncional a fim de aumentar a adesão entre as partículas e a matriz, pois sem esse fator também não se consegue obter melhoras significativas na tenacidade à fratura (Figura 4).

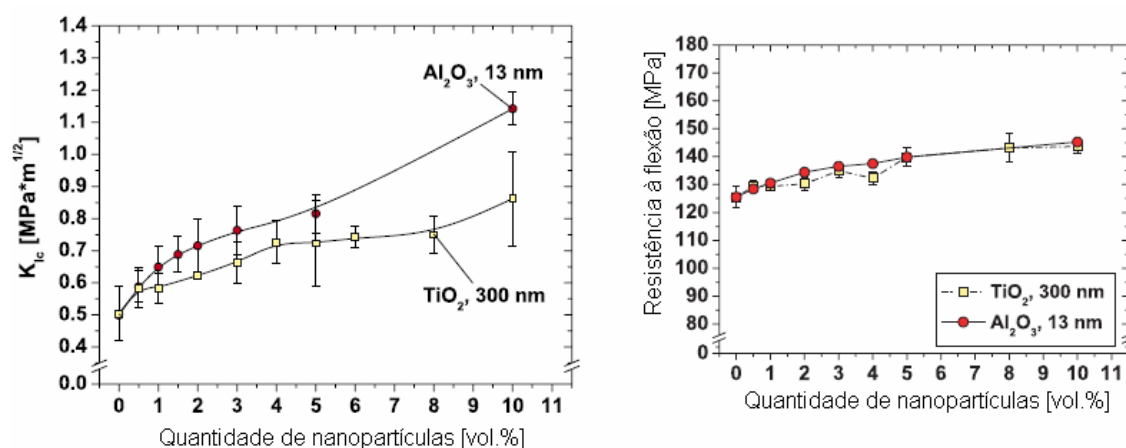


Figura 3 – Tenacidade à fratura e resistência à flexão de nanocompósitos com matriz epoxídica e nanopartículas de Al_2O_3 e TiO_2 (WETZEL *et al.*, 2006).

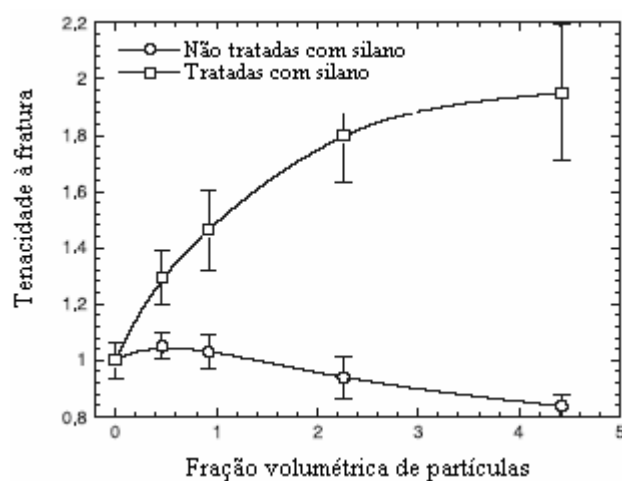


Figura 4 – Correlação entre os valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e a fração volumétrica de partículas (%), levando-se em consideração partículas de Al_2O_3 tratadas e não tratadas com silano (ZHANG e SINGH, 2004).

De fato, foi verificado experimentalmente por vários grupos de pesquisa que somente o reforço de polímeros com nanopartículas aumenta o módulo de elasticidade sem prejudicar a resistência à flexão. Esse efeito vem acompanhado por um aumento na tenacidade à fratura e na energia de impacto. Foi demonstrado que

um volume pequeno de carga nanométrica, algo em torno de 1-5%vol, já é suficiente. Todavia, esses efeitos só se tornam efetivos se as nanopartículas estiverem bem dispersas através da matriz polimérica (WETZEL *et al.*, 2003, WETZEL *et al.*, 2006). RONG *et al.* (2003) apresentaram resultados experimentais indicando que a resistência ao desgaste depende significativamente do estado de dispersão e de uma microestrutura homogênea das cargas.

Quanto à relação tamanho de partícula / comprimento de onda da luz polimerizadora, há divergência na literatura. Apesar de as nanopartículas nos materiais comerciais estarem na ordem de 10% em volume, ANGELATAKIS e KOBASHIGAVA (2003) acreditam que as ondas de luz visível não interagem substancialmente com essas partículas. Esse fato promoveria uma penetração de luz a uma maior profundidade no compósito, ocorrendo assim uma direção preferencial de luz dentro do material com diminuição do efeito de espalhamento durante a polimerização. Se por um lado, a direção preferencial de luz dentro do material implica em dizer que são obtidos maiores valores de conversão em profundidade, é ao efeito do múltiplo espalhamento de luz no interior do compósito durante a polimerização que se atribui o aumento do grau de conversão com o aumento do teor de carga.

2.3.1. INTERFACE MATRIZ / PARTÍCULA

As propriedades únicas das nanopartículas advêm de seu tamanho muito reduzido. Quando uma partícula possui tamanho nanométrico (abaixo de 100nm), tem-se uma grande área de superfície por unidade volume e, o que é mais importante, um aumento significativo na quantidade de moléculas e átomos em sua superfície. A partir do momento em que os tamanhos das partículas, dos cristais e dos grãos estão na mesma escala dos fenômenos químicos e físicos, novas propriedades e fenômenos surgem, determinando novas características aos materiais nanoestruturados. As

propriedades macroscópicas desses materiais são fortemente influenciadas por essas interações atômicas e moleculares (ROCO, 1999).

No caso dos nanocompósitos com matriz polimérica, o efeito mais importante ocorre nas áreas de interface das nanopartículas com a matriz. É a partir dessa interação que nascem as novas características do nanocompósito. Por isso, uma boa dispersão das nanopartículas é fundamental (YONG, 2005).

A maior dificuldade em se produzir um nanocompósito com matriz polimérica reside na tendência de aglomeração de suas partículas. As forças de atração entre as partículas podem ser classificadas em dois grupos: (1) van der Waals (ligações fracas) e (2) covalentes (ligações fortes). Para partículas maiores de 10 μ m essas forças de atração são pequenas comparadas ao peso da partícula, perdendo, portanto, sua importância no processo de mistura com a matriz, sendo importantes apenas as forças macroscópicas aplicadas. Todavia, para a mistura de partículas menores de 1 μ m deve-se levar em consideração a atuação significativa das forças de van der Waals e covalentes no sentido de formar aglomerados de partículas. Nesse caso, se a força externa aplicada não for grande o suficiente para desfazer os aglomerados, não haverá na mistura partículas menores que o tamanho dos mesmos. Isso se deve também ao fato de a energia de superfície das nanopartículas ser muito alta. Três requisitos são importantes para se obter uma dispersão estável entre partículas e matriz: molhabilidade (capacidade da resina em “molhar” as partículas), capacidade de desaglomeração (penetração da resina nos aglomerados) e estabilidade das partículas dispersas na matriz contra floculação. O poder de molhabilidade das partículas possui relação direta com a viscosidade da resina e a afinidade química entre elas. O contorno e a rugosidade da superfície das partículas também influenciam na sua aglomeração. Quanto maior a irregularidade da superfície menor o poder de atração entre elas, pois superfícies mais lisas proporcionam uma maior área de contato entre as partículas, permitindo uma união mais forte (YONG, 2005).

A interação entre nanopartícula e resina depende mais da superfície das partículas do que da sua composição interna. A inserção de um agente de união silano diminui a energia de superfície das nanopartículas, reduzindo também a tendência de aglomeração das mesmas, melhorando a dispersão. Além disso, confere a elas uma maior afinidade com a matriz, proporcionando uma união química entre esses componentes, como já foi abordado anteriormente. Portanto, o agente de união pode atuar como um modificador de superfície ou um adesivo, dependendo de sua espessura na interface partícula/matriz. Um modificador de superfície deve apresentar teoricamente uma monocamada (YONG, 2005).

É dito na literatura que os nanocompósitos apresentam melhor desempenho nas suas propriedades, quando comparados aos compósitos convencionais, pela sua morfologia de fase única e propriedades interfaciais acentuadas (ANGELETAKIS e KOBASHIGAVA, 1999, PINNAVAIA e BEALL, 2000).

2.3.2. NANOCOMPÓSITO POLÍMERO-ARGILA (MONTMORILONITA)

Como comentado anteriormente, alguns tipos de argilas esmectitas possuem apenas uma medida em escala nanométrica (silicatos lamelados) (Figura 5). Existem várias classes desses silicatos com potencial para serem utilizados como preenchimento de polímeros. São materiais que já vêm sendo estudados há algum tempo e abundantes na natureza. Os mais utilizados são a Montmorilonita (MMT), a Hectorita e a Caolinita (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

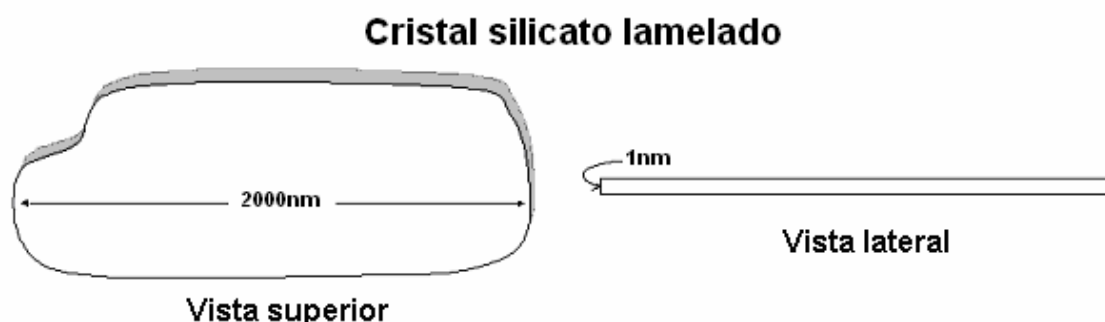


Figura 5 – Representação de um cristal de argila esmectita com somente uma dimensão em escala nanométrica.

Recentemente, os nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com partículas de silicatos lamelados têm atraído grande interesse, tanto para a indústria quanto para a pesquisa, devido aos mesmos exibirem melhoras notáveis quando comparados ao polímero puro ou reforçado com micro ou macropartículas. Tais melhoras incluem altos módulo de elasticidade e resistência mecânica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, RAY e OKAMOTO, 2003). Pequenas quantidades dessas argilas podem melhorar muito as propriedades dos polímeros devido à sua geometria específica, em forma de prato fino, ao seu tamanho e à ocorrência de dispersão em nível molecular. Além da grande área de superfície específica, aumentando a interface entre partícula inorgânica e matriz polimérica, os silicatos lamelados podem servir como centros adicionais de ligações cruzadas, aumentando a resistência do sistema, da mesma forma que o negro de fumo na borracha (FOURNARIS *et al.*, 2001, SOUNDARARAJAH *et al.*, 2009).

Os silicatos lamelados comumente utilizados em nanocompósitos pertencem à família estrutural conhecida como 2:1 filosilicatos. Sua estrutura cristalina consiste de camadas bidimensionais, onde uma lâmina central octaédrica de alumina ou magnésia está fundida a duas lâminas tetraédricas externas de sílica através dos íons oxigênio compartilhados pelas lâminas octaédrica e tetraédricas. A espessura da

camada está em torno de 1nm e sua dimensão lateral pode variar de 300Å a alguns microns ou mais, dependendo do silicato. As lamelas se organizam formando pilhas mantendo um espaço entre as mesmas sustentada por forças de van der Waals, este espaço é chamado de intercamada, galeria, espaçamento basal “d” ou espaço interlamelar (Figura 6). A MMT, principalmente a sódica, é a mais utilizada no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. A mesma é um hidrosilicato de sódio-alumínio cuja fórmula molecular é $(\text{Na}_{0,7}\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, RAY e OKAMOTO, 2003).

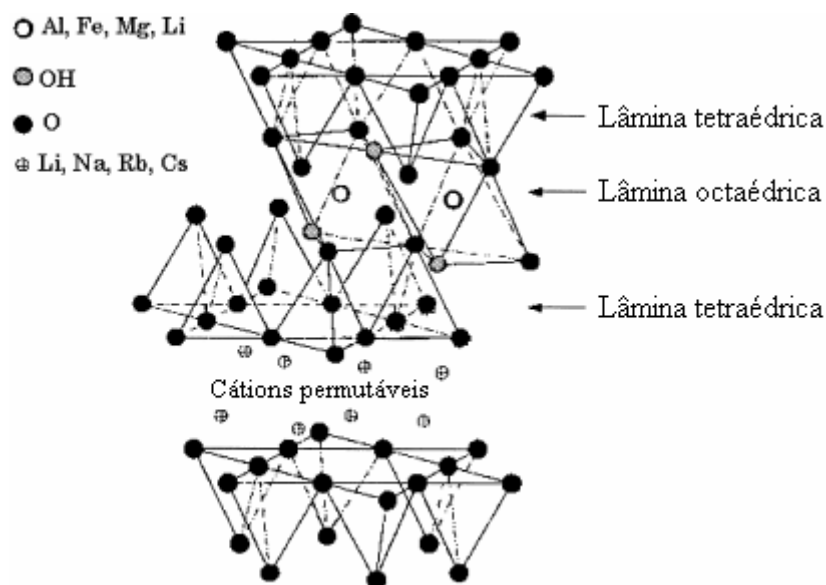


Figura 6 – Estrutura dos filosilicatos 2:1 (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Substituições isomórficas entre as camadas como, por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou por Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ , geram cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos situados na intercamada. Esses íons não apresentam um local constante, e podem variar de camada para camada, devendo-se considerar um valor médio ao longo de todo o cristal. Esses valores são traduzidos como a capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em meq/100g, específica para

cada material. Como as forças que mantêm as pilhas unidas são relativamente fracas, pequenas moléculas podem ser intercaladas nos espaços entre as lamelas. A fim de tornar esses silicatos hidrofílicos mais organofílicos, os cátions hidratados da intercamada podem ser trocados por surfactantes catiônicos como os alquilamônios, por exemplo. A extremidade polar, ou cabeça da molécula, se fixa preferencialmente na superfície da lamela, deixando a cauda orgânica livre na intercamada e aumentando o espaço das galerias. A argila modificada (ou organossilicato) torna-se organofílica, sua energia de superfície é diminuída e aumenta-se sua afinidade a polímeros orgânicos (Figura 7). Nesse momento, polímeros são capazes de se intercalar entre as galerias sob condições experimentais bem definidas como será abordado posteriormente. Porém, deve-se adiantar que dois parâmetros definirão o equilíbrio do novo espaçamento interlamelar: a capacidade de troca catiônica (CTC) do silicato e o comprimento da cauda do surfactante orgânico (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001, RAY e OKAMOTO, 2003, FORNES e PAUL, 2003).

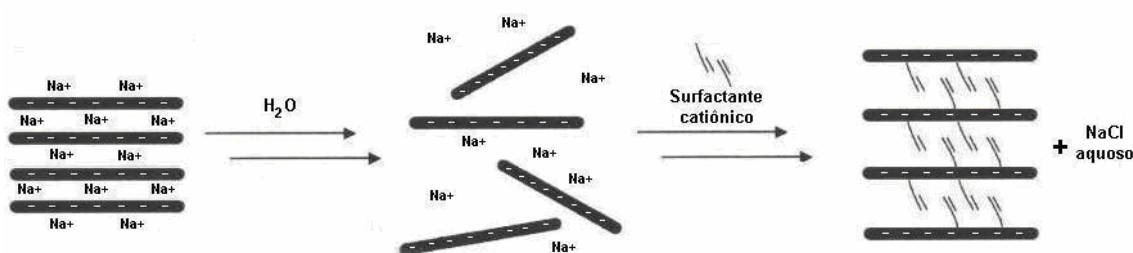


Figura 7 – Intercalação do surfactante entre as camadas da MMT (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Após tornar a argila organofílica, ela está pronta para ser incorporada à matriz orgânica. Na incorporação, uma pequena quantidade de polímero ou monômero (dependendo da metodologia de preparação) se desloca para o interior dos espaços interlamelares do organossilicato, intercalando-se entre as camadas e provocando a separação entre as lamelas na faixa de 20Å ou 30Å. Para a ocorrência de esfoliação ou delaminação as moléculas poliméricas devem separar as estruturas lamelares em mais de 80Å ou 100Å. Somente quando os aglomerados são quebrados até uma escala de partículas individuais é que se obtém um nanocompósito, formam-se, então, estruturas intercaladas ou esfoliadas, distribuídas homogeneamente ao longo do material. Aglomerados de lamelas não separadas após a introdução no polímero ou monômero são chamados de tactóides. Duas técnicas têm sido bastante utilizadas para caracterizar essas estruturas. A difração de raios-X (DRX) é usada para identificar o aumento da distância entre as lamelas após sua esfoliação, levando a uma mudança ou ao desaparecimento do pico de difração, pois o espaçamento interlamelar se torna muito grande (acima de 80Å nos casos de estruturas esfoliadas ordenadas) ou porque o nanocompósito não apresenta mais ordenação lamelar. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é normalmente utilizada para caracterizar a morfologia do nanocompósito (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, FORNES e PAUL, 2003).

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato lamelado, surfactante orgânico e matriz polimérica) e da metodologia de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila esmectita é associada a um polímero. Quando a matriz não está apta a se intercalar entre as camadas do silicato, um compósito de fases separadas é obtido e suas propriedades permanecem semelhantes às dos microcompósitos tradicionais. Além dessa clássica família de compósitos, dois tipos de nanocompósitos podem ser formados. O nanocompósito intercalado ocorre quando uma simples (ou, algumas vezes, mais de uma) cadeia polimérica se intercala entre as lamelas do silicato, resultando em uma morfologia

multilamelar bem ordenada, construída por alternância de camadas poliméricas e inorgânicas. Quando as camadas da argila são completa e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua forma-se uma estrutura esfoliada ou delaminada, é o chamado nanocompósito esfoliado (Figura 8) (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, RAY e OKAMOTO, 2003).

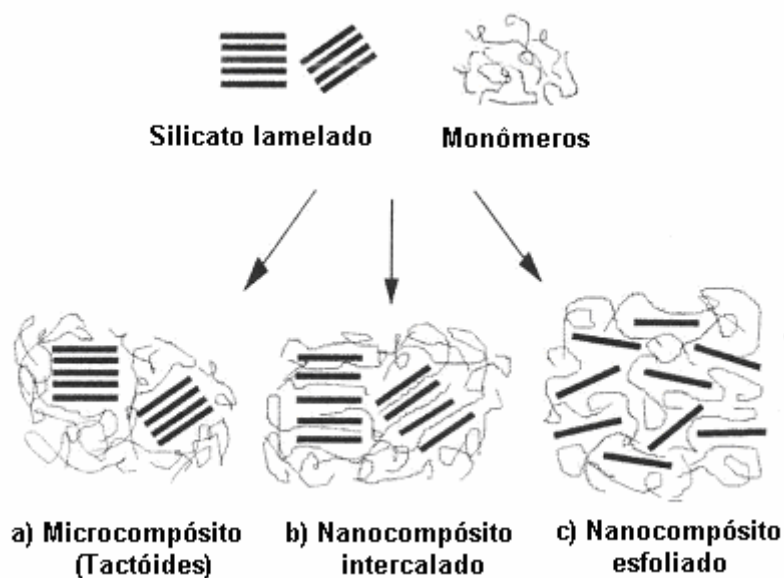


Figura 8 – Ilustração dos diferentes tipos de compósitos produzidos a partir da interação de silicatos lamelares e monômeros: a) microcompósito (tactóides), b) nanocompósito intercalado, c) nanocompósito esfoliado (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Além dessas estruturas bem definidas, outras organizações intermediárias podem coexistir apresentando tactóides, intercalação e esfoliação (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; FORNES e PAUL, 2003).

2.3.2.1. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO POLÍMERO-ARGILA (MONTMORILONITA)

Há várias maneiras de sintetizar um nanocompósito polímero-argila, as quais incluem quatro processos principais:

- Esfoliação-adsorção (*Exfoliation-adsorption*)
- Polimerização *in situ* (*In situ polymerization*)
- Intercalação por fusão (*Melt intercalation*)
- Síntese por moldagem (*Template synthesis*)

Nesta pesquisa, utilizou-se o método *in situ polymerization* (polimerização *in situ*). Essa técnica tem sido muito utilizada na síntese de nanocompósitos termorrígidos a base de resina epóxi e argila. Nesse caso, o silicato lamelado é esfoliado após sua inserção dentro do monômero líquido (ou de uma solução de monômeros) de modo que a formação do polímero ocorre por entre as lamelas do silicato numa etapa posterior. A fim de melhorar a esfoliação do silicato, pode-se utilizar ultrassom e elevar um pouco a temperatura no momento da dispersão das partículas. A polimerização pode ser iniciada por calor ou por radiação, devido à incorporação de um iniciador (MESSERSMITH e GIANNELIS, 1994, ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, RAY e OKAMOTO, 2003, WANG e QIN, 2007).

2.3.2.2. INTERCALAÇÃO E ESFOLIAÇÃO

Alguns autores relacionam a velocidade de cura da matriz, a taxa de polimerização da resina dentro e fora do espaçamento interlamelar e a quantidade de agente de cura com a formação de tactóides, estruturas intercaladas ou esfoliadas. A polimerização muito rápida da matriz dentro das galerias resulta em esfoliação devido à difusão gradual do monômero para o espaço interlamelar. Já uma velocidade de polimerização maior fora das galerias produz uma estrutura intercalada. Além disso, quanto menor a concentração de agente de cura, mais lenta é a polimerização, nesse caso, uma estrutura esfoliada também é formada. Um excesso na quantidade de agente de cura resulta predominantemente em ligações cruzadas fora das galerias com insuficiente difusão dos polímeros para o interior das mesmas (VAIA e GIANNELIS, 1997, CHIN *et al.*, 2001, KORNMANN *et al.*, 2001).

PARK e JANA (2003a, 2003b) afirmam que forças elásticas desenvolvidas dentro do espaço interlamelar da argila durante a cura da resina são responsáveis pela esfoliação das lamelas. Esse processo é baseado na teoria do enovelamento do polímero. Isto é, cadeias poliméricas com ligações cruzadas armazenam muita energia para se espiralar, com o aumento do peso molecular, conforme evolui a cura. Porém, lamelas adjacentes à polimerização impedem o enovelamento devido a (1) forças atrativas eletrostáticas entre íons de amônia quaternária e as partículas de argila carregadas negativamente e (2) forças de van der Waals entre os fragmentos orgânicos dos íons da amônia quaternária. Conseqüentemente, as cadeias não conseguem relaxar, e sua conformação entrópica gradualmente aumenta até um ponto crítico no qual as forças atrativas equilibram as forças elásticas entrópicas. Além desse ponto crítico, as forças elásticas superaram as forças atrativas e as camadas adjacentes do silicato se distanciam umas das outras. No entanto, a viscosidade da matriz, fora das galerias, precisa também ser superada para se conseguir a separação das lamelas da argila.

Além disso, o processo de relaxamento após a cura das cadeias monoméricas e a possibilidade das camadas da argila se separarem dos tactóides para produzir estruturas esfoliadas dependem fortemente de como a viscosidade das moléculas monoméricas que estão fora das galerias evolui com o tempo, já que esses monômeros oferecem resistência à separação das lamelas da argila. Assim sendo, se a viscosidade dos monômeros fora da galeria aumentar muito rapidamente a esfoliação lamelar é dificultada.

Estão presentes, então, todos os componentes de força operando num par de lamelas adjacentes. A soma da força advinda da viscosidade com as forças atrativas, devido à atração eletrostática, e as forças de van der Waals trabalham contra a esfoliação, enquanto que forças elásticas originadas na conformação entrópica trabalham para a separação das lamelas da argila. Se a força elástica supera as forças atrativas e viscosas, a esfoliação ocorrerá. Caso contrário, estruturas intercaladas, com moléculas com ligações cruzadas entre si, serão mantidas no sistema polimerizado (Figura 9).

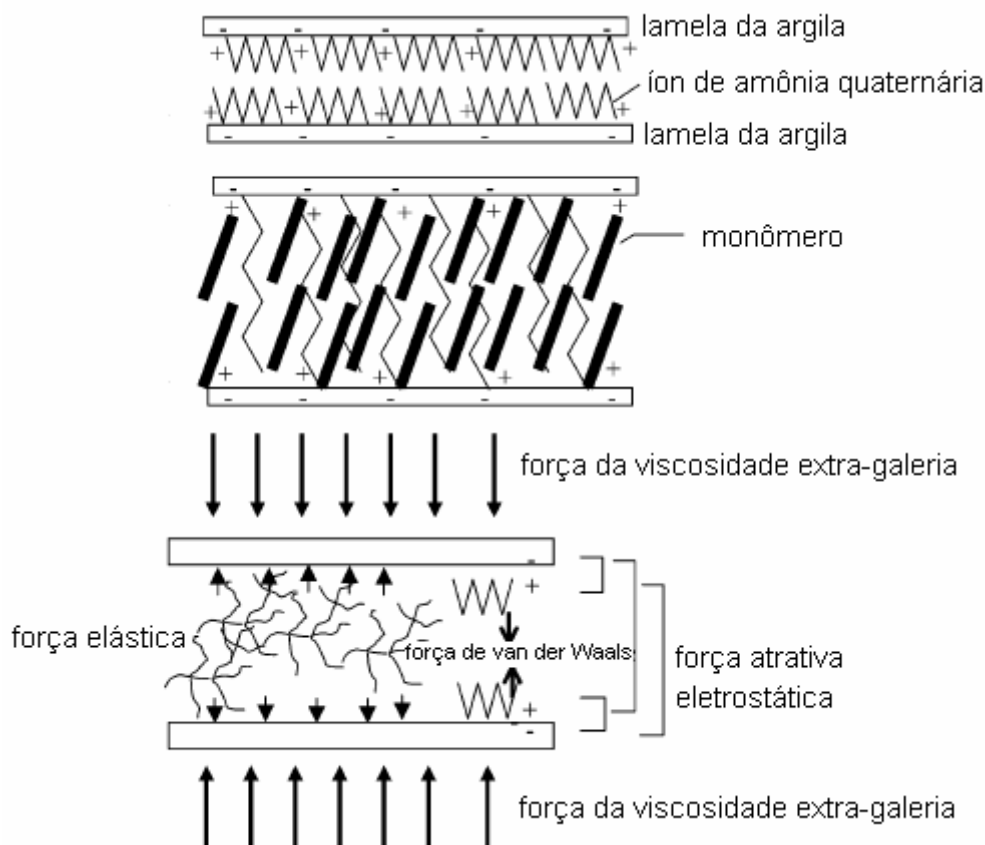


Figura 9 – Ilustração esquemática do processo de esfoliação destacando as forças que atuam em um par de lamelas de argila (PARK e JANA, 2003).

O afastamento das partículas a partir dos aglomerados começa pelas camadas mais externas. Forças entre lamelas adjacentes originam-se a partir da energia atrativa e repulsiva entre átomos vizinhos. As lamelas mais internas têm uma maior energia de ligação do que as da superfície. Por conseguinte, as camadas superficiais são separadas mais facilmente do que as camadas mais internas, e o processo de esfoliação deve começar com a separação de camadas superficiais a partir dos aglomerados (Figura 10). A esfoliação completa ocorre se todas as camadas do aglomerado forem separadas. O afastamento gradual de lamelas a partir dos aglomerados avança até o ponto gel da matriz, uma vez que nesse momento, redes tridimensionais vão sendo formadas e há um aumento significativo da viscosidade.

Nesse estágio, a relaxação das moléculas diminui consideravelmente devido a maior viscosidade das cadeias e a altos valores de tensão atuando contra o movimento das camadas de argila. Portanto, uma completa esfoliação do sistema acontece se todas as camadas de todos os aglomerados foram esfoliadas antes do ponto gel (VAIA *et al.*, 1995).

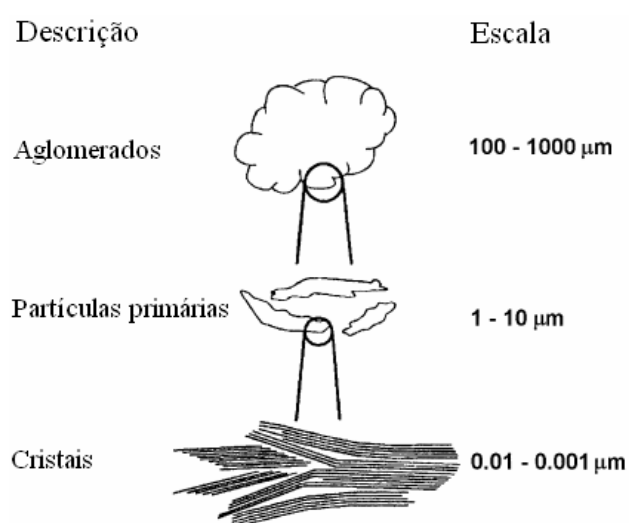


Figura 10 – Estrutura dos silicatos lamelados (VAIA *et al.*, 1995).

2.3.2.3. APLICAÇÕES

As nanopartículas de argila esmectita têm sido bastante efetivas em melhorar as propriedades de diferentes polímeros, termorrígidos e termoplásticos, como elastômeros, polietileno, PVC, epóxi e outros. O grau de dispersão da carga mineral na matrix orgânica é determinante para a melhora das propriedades mecânicas desses materiais (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001, BECKER *et al.*, 2003, RAY e OKAMOTO, 2003, YEH *et al.*, 2006, LAM e LAU, 2007, SIDDIQUI *et al.*, 2007).

Os compósitos reforçados com silicatos lamelados apresentam um significativo aumento em suas propriedades mecânicas. Entre essas propriedades encontram-se um grande aumento em seus módulos de elasticidade e de flexão. Com pequena quantidade de argila incorporada ao polímero (1 a 5%) já se alcançam tais melhoramentos (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). WANG e QIN (2007) e PARK e JANA (2003b) afirmam que ocorre um significativo aumento na tenacidade à fratura e na resistência à tração nos compósitos reforçados com silicato lamelado. WANG *et al.* (2007) pesquisaram a resistência à fratura e à tração da poliamida reforçada com montmorilonita e detectou um expressivo aumento em tais propriedades. SIDDIQUI *et al.* (2007) também encontraram maiores valores de módulo de flexão e tenacidade à fratura em compósitos com até 7% de nanoargila. LAM e LAU (2007) obtiveram uma redução de quase 50% do desgaste de compósitos com matriz epoxídica reforçado com 4% de nanoargila.

Outras aplicações, baseadas na provável propriedade expansiva dos silicatos lamelados, começaram a ser pesquisadas. No caso dos compósitos de matriz polimérica, ao invés da água, o surfactante orgânico está presente nos espaços interlamelares. Da mesma forma como a MMT natural libera água durante o pico exotérmico, o surfactante vai liberar produtos gasosos entre 45 e 80°C. O calor para a reação é fornecido pela própria polimerização da resina, com picos exotérmicos entre 75 e 80°C. Esses gases são armazenados nas partículas de argila, sendo responsáveis pela expansão do material, compensando a contração de polimerização (LIU *et al.*, 1990).

XU e LEE (2004) também utilizaram partículas de silicato lamelado com a finalidade de reduzir a contração de polimerização em compósitos de matriz polimérica (poliéster insaturado) reforçados com fibra de vidro, os quais apresentam de 7 a 10% de diminuição de volume. Segundo seus resultados, houve diminuição na contração de polimerização e até, em alguns casos, expansão de 1,44%.

De acordo com LAN *et al.* (1996), SALAHUDDIN e SHEHATA (2001) e BECKER *et al.* (2003), a capacidade das argilas, entre elas a MMT, de adsorver moléculas orgânicas faz com que suas lamelas se distanciem umas das outras ou se dispersem ao longo da matriz, formando um volume livre adicional dentro do material. Em virtude dessa natureza expansiva ocorre uma compensação da contração de polimerização e uma redução na tensão residual dos compósitos.

Na odontologia, partículas de MMT organofílica foram adicionadas ao pó de um produto comercial para confecção de próteses totais, à base de polimetacrilato de metila por SALAHUDDIN e SHEHATA (2001). De acordo com os autores, foi observada uma menor alteração dimensional e, com isso, uma melhor adaptação das amostras, devido ao aumento no espaçamento interlamelar da argila após a polimerização.

2.4. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

De acordo com ANTUNES e RAMALHO (2003), os compósitos odontológicos e os dentes estão sujeitos a condições muito específicas durante suas funções (mastigação, principalmente) no ambiente oral; são elas:

1. temperatura – 5 a 55°C;
2. saliva – solução salina, constituída também por proteínas complexas; pH – 1 a 9;
3. carga durante contato – 1 a 700N;
4. carga durante mastigação – 6 a 130N;
5. tensão durante contato – 200MPa;
6. ciclos (número de contatos dente/dente ou dente/restauração ou restauração/restauração) – 1 a 1500 ciclos por dia;

7. distância percorrida durante esses ciclos – 30km em 50 anos;
0,5 a 1mm por ciclo;
0,6km por ano.

MANHART *et al.* (2000) afirmam que a fratura no corpo das restaurações e nas margens e o desgaste têm sido os maiores problemas das falhas dos compósitos.

Atualmente, já se sabe que diferentes fatores como: tipo e composição da matriz, método de cura, intensidade e tempo de polimerização, tipo, tamanho e fração volumétrica da fase de reforço, além de cura secundária, afetam diretamente as propriedades mecânicas dos materiais compósitos odontológicos.

2.4.1. GRAU DE CURA

O grau de conversão polimérica é um fator importante que influencia nas propriedades físicas dos compósitos odontológicos, como desgaste, dureza, resistência à flexão, compressão e outras. Quanto maior o grau de cura, melhores são as propriedades do material. Durante a fotopolimerização, as duplas ligações alifáticas ($C=C$) existentes nos monômeros (Bis-GMA e TEGDMA) (Figura 11) são convertidas para ligações simples ($C-C$) resultando na formação das cadeias poliméricas. O tempo de cura, a composição da matriz (quantidade de diluente – TEGDMA), a intensidade da luz fotopolimerizadora, a quantidade e o tamanho das partículas, a concentração de iniciador e de inibidor e a pós-cura interferem diretamente no grau de conversão polimérica (ELIADES *et al.*, 1987, YOSHIDA e GREENER, 1994, KIM e JANG, 1996, SIDERIDOU *et al.*, 2002, TURSSI *et al.*, 2005, OGUNYINKA *et al.*, 2007).

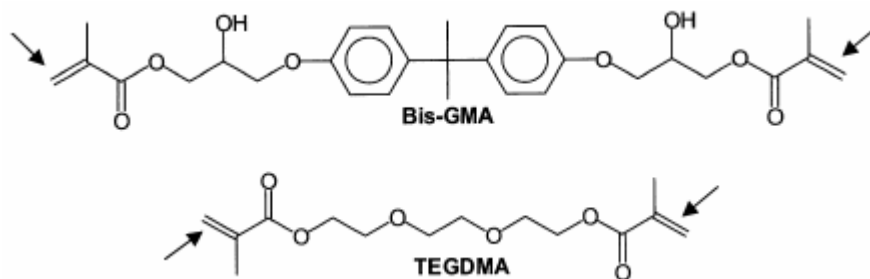


Figura 11 – Representação das duplas ligações alifáticas (C=C) (setas) que reagem para a formação das cadeias poliméricas (MOSZNER *et al.*, 2001).

De acordo com resultados de KIM e JANG (1996), quanto maior a quantidade de partículas, maior é o grau de conversão polimérica devido ao espalhamento de luz proporcionado pelas mesmas. O monômero TEGDMA apresenta maior grau de cura do que o Bis-GMA, por ter uma estrutura mais flexível. Quanto maior o tempo de cura, maior a conversão. Assim também ocorre com a pós-cura. Maiores concentrações de iniciadores resultam em maior cura, bem como menores quantidades de inibidores. Além disso, as amostras com maior grau de conversão polimérica apresentam maiores valores de dureza e de compressão diametral.

Os valores médios de grau de conversão polimérica dos compósitos odontológicos pesquisados por vários autores encontram-se na faixa de 50 a 60% e esses valores diminuem gradativamente com a profundidade de polimerização. Por isso, fabricantes e pesquisadores recomendam que a polimerização desses materiais seja feita em incrementos não maiores que 2mm, profundidade na qual o grau de cura não é significativamente afetado (ELIADES *et al.*, 1987, SHIN *et al.*, 1993, KIM e JANG, 1996, MENDES *et al.*, 2005, OBICI *et al.*, 2006, CALHEIROS *et al.*, 2008).

2.4.2. CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Os monômeros que compõem a matriz resinosa de um compósito odontológico sofrem polimerização por adição. Durante as reações por adição, ocorre uma significativa contração volumétrica por diferentes motivos. O principal deles está relacionado à formação de uma rede macromolecular, a partir de monômeros e pré-polímeros, que envolve a conversão de ligações intermoleculares secundárias de van der Waals, cujas distâncias variam entre 3Å e 4Å, em ligações covalentes primárias, com distâncias de aproximadamente 1,5Å (THOMPSON *et al.*, 1979; PEUTZFELDT, 1997). Por isso, quanto maior o grau de conversão polimérica, ou seja, número de unidades monoméricas que são convertidas para polímero, e a densidade de ligações cruzadas maior será a contração de polimerização. Além disso, o volume livre relativo, determinado pelo empacotamento das moléculas, existente no monômero e no polímero também interfere na intensidade da contração (THOMPSON *et al.*, 1979).

Fatores como a composição química da matriz, o conteúdo de carga inorgânica, as características de cura, a quantidade de fotoiniciador e a intensidade de luz, nos casos de fotoativação, também afetam a contração de polimerização. Resinas mais fluidas, isto é, com menor peso molecular e cadeias com maior mobilidade, apresentam maior grau de cura e, portanto, maior contração de polimerização. No caso dos compósitos particulados, maior volume de carga inorgânica significa menor quantidade de matriz resinosa implicando uma menor contração durante a polimerização (MUNKSGAARD *et al.*, 1987, IGA *et al.*, 1991, KREJCI e LUTZ, 1991, UNO e ASMUSSEN, 1991, FEILZER *et al.*, 1995, UNTERBRINK e MUESSNER, 1995, CONDON e FERRACANE, 1998).

A contração de polimerização é um grande problema no uso de compósitos em restaurações dentárias. Fendas poderão ser formadas na interface dente/restauração quando a força da contração for maior que a adesividade do material à parede do dente, possibilitando o desenvolvimento de cáries secundárias e

sensibilidade pós-operatória. Em contra-partida, se a força da adesão do compósito à parede dentária superar a força da contração, surgirão tensões as quais poderão induzir a deflexão das cúspides dentárias, além de microfraturas no esmalte (DAVIDSON e DE GEE, 1984, McCULLOCK e SMITH, 1986, STANINEC *et al.*, 1986, FEILZER *et al.*, 1987, LUTZ *et al.*, 1991, SAKAGUCHI *et al.*, 1991, CARVALHO *et al.*, 1996, ABBAS *et al.*, 2003, FLEMING *et al.*, 2007, BORKOWSKI *et al.*, 2007).

De acordo com vários autores, os compósitos odontológicos apresentam contração de polimerização entre 3 a 5%, chegando a 7% em compósitos com pouca carga e a 12% em resinas puras (PUCKETT e SMITH, 1992, PRICE *et al.*, 2000, BAROUDI *et al.*, 2007, ELLAKWA *et al.*, 2007, RÜTTERMANN *et al.*, 2007, SUN e LIN-GIBSON, 2008).

2.4.3. MICRODUREZA

Dureza é a medida da resistência de um material a uma deformação permanente ou plástica localizada (CALLISTER, 2002, DIETER, 1981).

Uma das propriedades físicas mais importantes para os materiais compósitos odontológicos é a dureza superficial, a qual se correlaciona à resistência à compressão e à abrasão. A dureza de um compósito odontológico reflete diretamente a eficiência na sua polimerização como também a sua quantidade de partículas (OKADA *et al.*, 2000, HEINTZE *et al.*, 2007).

Segundo GREGORY *et al.* (1992), os valores de dureza de compósitos variam com o tipo de cura, a quantidade e o tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho das partículas e maior a quantidade das mesmas, maiores serão os valores de dureza. Além disso, estudos mostram que a dureza desses materiais diminui com a maior profundidade na amostra testada, reflexo de uma polimerização menos eficiente

em áreas mais distantes da superfície da amostra, devido ao menor alcance da luz polimerizadora (POSKUS *et al.*, 2004, PRICE *et al.*, 2005).

WILLEMS *et al.* (1992) realizaram testes comparativos de dureza entre vários compósitos, o esmalte e a dentina usando microdureza Vickers. Encontraram valores médios de dureza Vickers para o esmalte dentário de 408 e para a dentina de 60. Esses resultados foram comparados com os valores obtidos para os compósitos, que foram: compósitos de partículas híbridas – 65 a 97 e compósitos de micropartículas – 23 a 54.

MAYWORM (2005) pesquisou a microdureza Vickers de dois compósitos odontológicos comerciais reforçados com nanopartículas de sílica antes e após envelhecimento em saliva artificial por 60 dias. Os materiais apresentaram uma diminuição estatisticamente relevante em sua dureza após o envelhecimento, passando o índice de 62, em média, para 53, devido à difusão de componentes da saliva artificial, principalmente moléculas de água, para o interior de espaços vazios presentes entre as cadeias poliméricas, amolecendo a matriz, e como também à degradação do silano na interface matriz-partículas resultando na perda de partículas de carga.

CESAR *et al.* (2001) avaliaram a influência da armazenagem em água por trinta dias nas propriedades mecânicas de quatro compósitos indiretos e um direto. O ensaio de dureza Knoop foi realizado em três pontos de cada corpo de prova após 24h e após trinta dias de armazenagem em água a 37°C. Todos os compósitos apresentaram valores de dureza menores após trinta dias.

2.4.4. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio de compressão diametral foi desenvolvido pelo Professor Fernando Luiz Lobo B. Carneiro devido à necessidade de se deslocar a Igreja de São Pedro no Rio de Janeiro para a construção da Av. Presidente Vargas (Figura 12). Este ensaio é conhecido como o ensaio brasileiro e tem sido adotado oficialmente pela American Society of Testing (ASTM), pelo Research Laboratories for Materials and Structures (RILEM), e também pela International Standardization Organization (ISO) (MORILLHA, 2004).

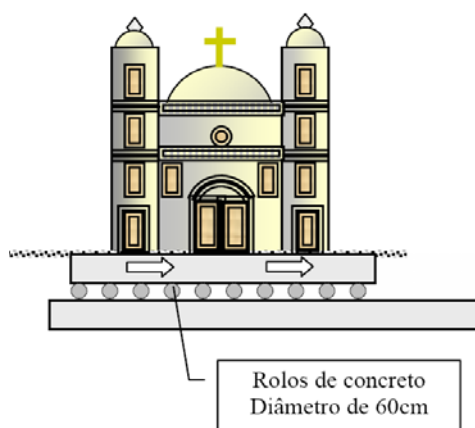


Figura 12 – Simulação do deslocamento sobre rolos da Igreja de São Pedro (MORILLHA, 2004).

O ensaio de compressão diametral mede indiretamente a tração e tornou-se popular para determinar essa propriedade nos materiais dentários. Esse teste apenas deve ser feito em materiais que exibem predominantemente deformação elástica e pouca, ou nenhuma, deformação plástica (ANUSAVICE, 2005).

No referido ensaio, uma força compressiva é aplicada a um corpo de prova cilíndrico através do diâmetro por superfícies de compressão. O corpo de prova é

posicionado diametralmente em relação à direção da compressão, resultando em tração agindo perpendicularmente ao longo do plano diametral que pode promover a ruptura da amostra nessa direção. A Figura 13 ilustra a distribuição de tensões no ensaio de resistência à compressão diametral (BRESCIANI *et al.*, 2004).

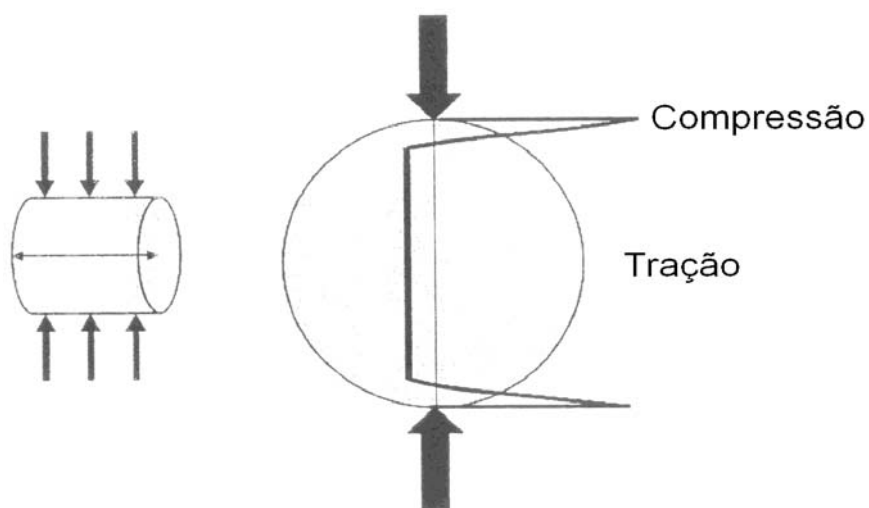


Figura 13 – Ilustração esquemática do ensaio de compressão diametral (CLAESSON e BOHLOLI, 2002).

Como se pode observar na Figura 13, a aplicação vertical de tensão provoca a ruptura do corpo de prova ao longo do diâmetro vertical por tração. Mostra como a tensão diametral é idealmente distribuída, agindo suavemente por todo diâmetro. Na verdade, um pequeno volume nas partes superior e inferior da amostra sofre compressão (ANUSAVISE, 2005, CLAESSON e BOHLOLI, 2002).

A atual norma NBR 6118-2003 indica a relação entre a resistência à tração medida em diferentes ensaios. De acordo com essa norma, a F_{ct} (Resistência à tração direta) é igual a $0,9 \times F_{ct.sp}$ (Resistência à tração indireta, medida no ensaio de compressão diametral - NBR-7222-94).

O referido ensaio começou a ser realizado em materiais dentários por volta da década de 70 para testes em cimentos, como o cimento de óxido de zinco e

eugenol. Mais tarde outros materiais também foram testados como os ionômeros de vidro e, hoje em dia, praticamente todas as classes de materiais dentários já foram testados quanto a sua resistência à compressão diametral, inclusive compósitos resinosos, para restauração e para cimentação (JENDRESEN e TROWBRIDGE, 1972, COURY *et al.*, 1981, PENN *et al.*, 1987, MATHIS e FERRACANE, 1989, WHITE e YU, 1993, AGUIAR *et al.*, 2005).

2.4.5. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

O comportamento tensão-deformação de materiais como cerâmicas e compósitos odontológicos, em geral, tem sido avaliado através do ensaio de resistência à flexão, devido a sua fragilidade (ANUSAVICE, 2005).

Em trabalho na cavidade bucal, a grande maioria dos materiais dentários está simultaneamente sujeita a forças trativas como efeito da ação de alimentos aderentes, compressivas realizadas pelos dentes ou restaurações antagonistas e de cisalhamento, especialmente durante a mastigação. A escolha de um ensaio para avaliar a capacidade de um material resistir à deformação ou à fratura deve, portanto, submetê-lo a forças destas naturezas. O ensaio de resistência à flexão é uma boa opção, pois é simples, submete o corpo de prova a forças de diferentes naturezas e é bastante utilizado em materiais frágeis.

As tensões geradas pelo carregamento em flexão são uma combinação de tensões de compressão, tração e cisalhamento. Quando a carga é aplicada, o corpo de prova flexiona (dobra), a deformação resultante é evidente sob o aspecto de que há uma diminuição da dimensão linear da porção superior (deformação compressiva) e alongamento das dimensões da porção inferior (deformação tracional) (Figura 14). Conseqüentemente, pode-se aceitar que as tensões principais na superfície superior são compressivas, enquanto as da superfície inferior são de tração. Obviamente, as

tensões mudam de direção dentro do corpo-de-prova no trajeto entre as superfícies inferior e superior com ambas, tensão e deformação, sendo iguais a zero na região de mudança. Esta superfície neutra não muda de dimensão e é chamada de eixo neutro (ANUSAVICE, 2005).

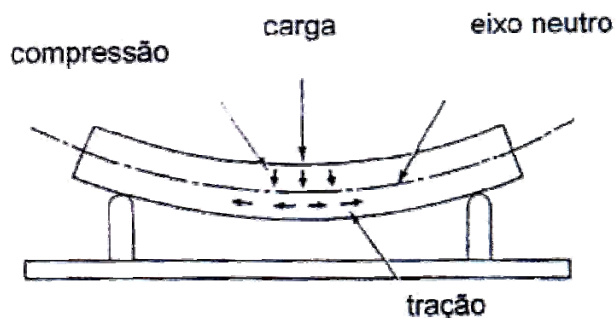


Figura 14 – Distribuição de forças no ensaio de resistência à flexão (ANUSAVICE, 2005).

Nesse ensaio mede-se a tensão fletora máxima e a máxima deflexão que o material pode suportar. A tensão de tração máxima ocorre na superfície inferior do corpo de prova, abaixo do ponto de aplicação da carga, onde ocorre a fratura (CALLISTER, 2002).

Foi comprovado por vários autores que somente o reforço de polímeros com nanopartículas aumenta o módulo de elasticidade sem prejudicar a resistência à flexão. Esse efeito vem acompanhado por um aumento na tenacidade à fratura e na energia de impacto (WETZEL *et al.*, 2003).

GÖHRING *et al.* (2005) concluíram em seu estudo que materiais compósitos com baixa porcentagem de fase de reforço e micro-particulados, em comparação com os híbridos de alta fração volumétrica de fase de reforço, possuem baixa resistência à flexão. Em contrapartida demonstraram alguma deformação elástica, enquanto os outros fraturaram sem nenhuma deformação visível.

Ainda segundo GÖHRING *et al.* (2005), o teste de resistência à flexão pode mostrar alguma variabilidade devido à sensibilidade da sua configuração a defeitos de superfície, que podem iniciar trincas que levem à fratura do material na superfície inferior, onde atua a tensão trativa máxima.

2.4.6. CICLAGEM TÉRMICA

Muitos pesquisadores têm utilizado aparelhos de ciclagem térmica com o intuito de simular a condição na qual os materiais restauradores estão expostos na cavidade oral. Estes aparelhos são capazes de repetir ciclos de temperatura oscilante em meio aquoso, simulando choques térmicos nos materiais a serem testados. A susceptibilidade das restaurações dentárias à variação brusca de temperatura tem sido evidenciada em muitos estudos como um dos fatores que pode influenciar diretamente na longevidade destes materiais.

GÖHRING (2005) testou diversos tipos de materiais compósitos restauradores antes e após ciclagem térmica (3000 ciclos; 5 °C - 50 °C). Exceto aqueles reforçados com fibras de vidro, que se mostraram pouco afetados com a termociclagem, todos sofreram um decréscimo na resistência à flexão e compressão.

Este mesmo autor ainda afirma que por mais que um conteúdo maior de partículas na fase dispersa possa aprimorar as propriedades mecânicas dos compósitos, os diferentes coeficientes de expansão térmica entre matriz e fase dispersa podem levar a um tensionamento na interface durante a ciclagem térmica. O que pode acarretar maior absorção de água, formação de microtrincas e degradação precoce. No entanto, WAHAB *et al.* (2003) afirmam que um percentual grande de partículas aproxima os valores de coeficiente de expansão térmica do dente e da restauração, diminuindo a possibilidade de formação de fendas nessa interface durante mudanças bruscas de temperatura.

Ainda segundo TIRADO *et al.* (2001), a termociclagem provoca nos materiais odontológicos uma deterioração significativa em suas propriedades mecânicas devido ao tensionamento que causa na matriz. No amálgama dental, esta deterioração é representada tanto pela corrosão como por uma alteração na própria matriz metálica ou uma modificação no seu coeficiente de expansão térmica. Já nos ionômeros de vidro, ela é causada pela própria susceptibilidade que apresentam em meio aquoso sem proteção.

ADDISON *et al.* (2003) testaram materiais cerâmicos submetidos a ciclos térmicos diferenciados, com variação de temperatura entre: 65°C – 37°C; 65°C – 4°C; 37°C – 4°C. Observaram que durante aquecimento ou resfriamento a superfície dos corpos de prova apresentava uma alta taxa de transferência de calor com o meio, o que fazia com que ela atingisse imediatamente a nova temperatura, ao contrário do centro do corpo de prova, ou interior, que permanecia com a temperatura prévia. Assim tanto a temperatura da superfície como a do interior se mostravam diferentes da temperatura média da amostra, o que ocasionava diferentes forças ao longo dos materiais. De acordo com os autores, quando o material resfriava sua superfície se tornava fria rapidamente e o interior permanecia quente, o que desencadeava na superfície forças de tensionamento, e no centro forças compressivas, pois a superfície tendia a contrair, enquanto o interior dificultava tal contração. Já quando aquecia os corpos de prova, sua superfície se tornava quente rapidamente e o interior permanecia frio, o que desencadeava na superfície forças de compressão, e no centro forças de tensionamento. Adicionalmente, quanto maior a diferença de temperatura, maior a força gerada. Assim o material pode falhar devido ao aparecimento de microtrincas e rachaduras em toda a sua extensão.

Além da mudança brusca de temperatura, a absorção de água pelos compósitos odontológicos é outro fator que pode influenciar negativamente em suas propriedades quando o mesmo é inserido no meio oral, já que a saliva é constituída em grande parte por água. Inúmeros fatores irão determinar o coeficiente de difusão

de água em compósitos odontológicos com matriz polimérica. Esses incluem: tipo de polímero, quantidade e tamanho de partículas, reatividade dos componentes das partículas e a presença de silano como agente de união. Desses, a natureza do polímero influencia de forma mais significativa na expansão higroscópica do compósito. A hidrofiliabilidade da matriz polimérica irá determinar a habilidade das moléculas de água se difundirem para a mesma, enquanto que a elasticidade e a resistência das ligações irão determinar o aumento na dimensão do material (MARTIN *et al.*, 2003).

Segundo KIM *et al.* (2002), a quantidade de partículas, seu tamanho e forma estão intimamente relacionados com a dureza, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade do compósito. Ao se aumentar a fração volumétrica de carga, obtém-se uma diminuição na absorção de água e um aumento na resistência à abrasão, como consequência da menor quantidade de matriz. Já SODERHOLM *et al.* (1996) constataram perda de partículas a partir de compósitos armazenados tanto em saliva artificial quanto em água destilada. De acordo com MUSANJE *et al.* (2003) a perda de partículas ocorre devido à degradação hidrolítica do adesivo presente na interface entre as partículas e a matriz, levando à diminuição da proteção da superfície do compósito e ao aumento da rugosidade.

FERRACANE *et al.* (1998) acreditam que o efeito de um solvente em compósitos dentários varia. Alguns estudos têm demonstrado uma substancial diminuição no módulo de elasticidade, na resistência à flexão e na resistência à tração de compósitos envelhecidos em água durante um ou mais meses. Enquanto outros reportam nenhuma mudança ou até mesmo aumento na resistência à flexão e na tenacidade à fratura após estocagem em água (McCABE *et al.*, 2004). Em seus estudos, FERRACANE *et al.* (1998) demonstraram haver uma redução limitada nas propriedades mecânicas dos compósitos envelhecidos em água e concluíram que a absorção de água causa um amolecimento da matriz provocando um aumento no espaço entre as cadeias poliméricas, além de contribuir com a diminuição da

intensidade das ligações entre as mesmas. A maioria das moléculas de água ocupou o volume livre entre as cadeias e os entrecruzamentos, além dos microvazios formados durante a polimerização.

Acredita-se que a capacidade de cura secundária ou a inserção de monômeros capazes de fazer copolimerização possam reduzir a difusão aquosa pelo compósito, fazendo com que o mesmo não perca resistência mecânica após exposição a ciclos térmicos. Este processo de polimerização continuada ocorre quando o compósito é exposto a altas temperaturas e a pós-cura se dá através do calor (TANAKA *et al.*, 1995).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E METODOLOGIA

3.1. MATERIAL

Para a síntese dos compósitos experimentais, os seguintes componentes foram utilizados:

Monômeros:

- Bisfenol A Glicidilmetacrilato (Bis-GMA), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0704000473.
- Trietilen Glicol Dimetacrilato (TEGDMA), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0704000338.

Cargas inorgânicas:

- Montmorilonita Cloisite® 20A (MMT), doada por Southern Clay Products, EUA. Lote: 20040728AG-007. Tratada com um surfactante catiônico – uma amônia quaternária (C_2H_8N) – segundo informação do fabricante, essa é a MMT organofílica mais indicada para os tipos de polímeros utilizados nesta pesquisa.
- Dióxido de silício silanizado (Aerosil - OX-50, tamanho médio de partículas 40nm), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0702000180.
- Vidro de bário silicato silanizado (tamanho médio de partículas 1,5 μ m), doado pela Vigodent SA, Brasil. Lote: 001/08.

Iniciadores:

- Canforoquinona, 97% (CQ), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0703000059.
- Etil 4-dimetilamino benzoato (EDAB), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0703000062.

Inibidor:

- Hidroxi butil tolueno (BHT), doado pela Dentsply, Brasil. Lote: 0704000601.

Unidade fotoativadora:

- UNIXS, Heraeus Kulzer, Alemanha.

3.1.1. FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS

Os monômeros foram proporcionados por massa, obedecendo à relação de 1/1 de Bis-GMA e TEGDMA. As quantidades dos iniciadores e do inibidor foram de 1,0% (0,5% de CQ e 0,5% de EDAB) e 0,1% (BHT), respectivamente, da massa total dos monômeros, quantidades usualmente utilizadas em compósitos comerciais. Os três tipos de cargas inorgânicas, previamente peneiradas (peneira de 500 mesh), foram incorporados à matriz orgânica, obedecendo a concentrações pré-estabelecidas em relação à massa total do compósito, estabelecendo, dessa forma, os grupos de compósitos experimentais estudados, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulações dos grupos experimentais.

	Bis- GMA	TEG- DMA	Sílica (40nm)	Bário silicato (1,5µm)	MMT	CQ	EDAB	BHT
Grupo 1	50%	50%	-	-	-	0,5%	0,5%	0,1%
Grupo 2	30%	30%	40%	-	-	0,3%	0,3%	0,06%
Grupo 3	15%	15%	5%	65%	-	0,15%	0,15%	0,03%
Grupo 4	47,5%	47,5%	-	-	5%	0,48%	0,48%	0,1%
Grupo 5	30%	30%	37%	-	3%	0,3%	0,3%	0,06%
Grupo 6	15%	15%	5%	63,5%	1,5%	0,15%	0,15%	0,03%
Grupo 7	46,25%	46,25%	-	-	7,5%	0,46%	0,46%	0,09%
Grupo 8	30%	30%	35,5%	-	4,5%	0,3%	0,3%	0,06%
Grupo 9	15%	15%	5%	62,75%	2,25%	0,15%	0,15%	0,03%

Nota 1: As partículas de sílica (40nm) só puderam ser incorporadas a uma porcentagem máxima de 40% em peso, pois, devido ao seu tamanho muito pequeno, o compósito torna-se excessivamente viscoso, impossibilitando a inserção de maiores quantidades.

Nota 2: As porcentagens em peso de MMT equivalem a 5% da quantidade de monômero, logo, correspondem a diferentes porcentagens em relação ao compósito como um todo como está inserido nessa tabela.

Além desses 9 grupos citados, ainda foi testado o **Grupo 10** formado pelo compósito comercial TPH3 (Dentsply, Alemanha). Segundo o fabricante, sua matriz é basicamente composta por Bis-GMA e, em menor porção, TEG-DMA. Apresenta como fotoiniciador uma combinação de canforoquinona e EDAB. Sua fase dispersa inorgânica é composta por partículas de vidro de borosilicato de alumínio e bário –

0,02 a 3,0 μm – 49,7%, vidro de fluoroborosilicato de alumínio e bário – 0,02 a 2,5 μm – 24,6% e dióxido de silício nanoparticulado – 10 a 20 nm – 0,97%.

Para ficar menos confusa a discussão dos resultados, a seguinte legenda será utilizada:

- **Grupo 1** – *Resina* (não possui partículas).
- **Grupo 2** – *40* (possui apenas partículas de sílica de 40nm).
- **Grupo 3** – *40 / 1,5* (possui partículas de sílica de 40nm e de bário silicato de 1,5 μm).
- **Grupo 4** – *5% MMT* (possui apenas 5% de partículas de MMT em relação à matriz).
- **Grupo 5** – *5% / 40* (possui 5% de partículas de MMT em relação à matriz e partículas de sílica de 40nm).
- **Grupo 6** – *5% / 40 / 1,5* (possui 5% de partículas de MMT em relação à matriz, partículas de sílica de 40nm e de bário silicato de 1,5 μm).
- **Grupo 7** – *7,5% MMT* (possui 7,5% de partículas de MMT em relação à matriz).
- **Grupo 8** – *7,5% / 40* (possui 7,5% de partículas de MMT em relação à matriz e partículas de sílica de 40nm).
- **Grupo 9** – *7,5% / 40 / 1,5* (possui 7,5% de partículas de MMT em relação à matriz, partículas de sílica de 40nm e de bário silicato de 1,5 μm).
- **Grupo 10** – *TPH3* (compósito comercial).

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS

Foi adotado o método da polimerização *in situ*. De acordo com dados da literatura (PARK e JANA, 2003, WANG e QIN, 2007), para resinas com características semelhantes às utilizadas como matriz em compósitos odontológicos, obtém-se esfoliação das partículas de MMT através de agitação e ultrassom por 2h. Além disso, a esfoliação mais eficiente é conseguida com a adição de até 5% de MMT (LIU *et al.*, 1990, SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001). Essa foi uma etapa crítica do trabalho que determinou a confecção de todos os grupos com MMT. Portanto, foram determinados, inicialmente, 4 procedimentos:

I – As partículas de MMT, previamente peneiradas, foram inseridas lentamente na mistura de monômeros sob agitação mecânica durante 1h a 60°C. Em seguida o conjunto foi levado ao ultrassom por 1h de modo a propiciar a esfoliação das lamelas de MMT.

II – Idem ao anterior, porém agitação mecânica por 2h a 60°C e ultrassom também por 2h.

III – Idem ao anterior, porém agitação mecânica por 3h a 60°C e ultrassom também por 3h.

IV – Idem ao anterior, porém agitação mecânica por 4h a 60°C e ultrassom também por 4h.

Adicionalmente, como mostra a tabela 2, foram produzidos compósitos com diferentes concentrações de MMT em relação à matriz, quais sejam: 5% e 7,5%.

A incorporação de partículas de dióxido de silício e de vidro de bário silicato foi feita aos poucos, manualmente.

Não foi possível incorporar mais de 40% em peso de partículas de dióxido de silício, pois seu tamanho muito pequeno (40nm) tornava a mistura excessivamente viscosa, foi o caso dos grupos 2, 5 e 8.

Nos grupos 3, 6 e 9, a intenção foi produzir compósitos semelhantes a materiais comerciais, a fim de identificar nos grupos 6 e 9 o efeito da incorporação da MMT em suas propriedades, além disso, procurou-se colocar uma quantidade de dióxido de silício nanométrico que possibilitasse sua dispersão evitando a formação de aglomerados.

3.2.2. CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram produzidas nas quantidades e nos formatos indicados na Tabela 3.

Tabela 3 – Testes realizados.

Testes	Quantidade e Dimensão das Amostras
Análise microestrutural (MEV e DRX)	Mesmas amostras de dureza (MEV) e amostras especialmente preparadas para o DRX
Microdureza	3 (7mm de diâmetro e 5mm de altura)
Compressão Diametral	6 (3mm de diâmetro e 6mm de altura)
Resistência à Flexão	6 (25mm de comprimento, 2mm de altura e 2mm de espessura)
Grau de cura (RAMAN)	3 (7mm de diâmetro e 5mm de altura)
Contração de Polimerização	6

As amostras cilíndricas foram confeccionadas a partir de moldes de acrílico (Figura 15), respeitando suas dimensões. Os mesmos apresentam borboletas laterais que, ao serem afrouxadas, permitem abrir o dispositivo a fim de que a retirada da amostra seja facilitada e não altere a forma da mesma.

Essas amostras foram polimerizadas no lado inferior e no superior, devido à sua altura de 5 e 6mm, para que as mesmas fossem polimerizadas em toda sua extensão. Uma placa de vidro foi utilizada como apoio para o molde.



Figura 15 – Dispositivo criado para a confecção das amostras cilíndricas.

As amostras para o ensaio de resistência à flexão foram confeccionadas com inserção do material compósito em uma matriz metálica de aço inox (Figura 16), com as dimensões requeridas. Uma placa de vidro foi utilizada como apoio para o molde.



Figura 16 – Molde utilizado para confecção de corpos de prova para ensaio de flexão (25 x 2 x 2 mm).

As amostras foram fotopolimerizadas em um fotopolimerizador fechado UNIXS (Heraeus Kulzer, Alemanha) (Figura 17), durante 90s a fim de se obter uma polimerização homogênea ao longo de toda a sua extensão. A intensidade luminosa do fotopolimerizador foi aferida periodicamente. As mesmas foram mantidas em água destilada por 24h a 37°C.



Figura 17 – Fotopolimerizador UNIXS.

Em seguida, as amostras passaram por um processo de lixamento feito em lixa d'água (granulação 600 e 1200 – 3M) com o objetivo de remover as rebarbas e aplainá-las, além de retirar a camada superficial cuja polimerização é inibida pela presença de oxigênio. As mesmas foram polidas em politriz industrial Prazis APL - 4 com o auxílio de um pano de polimento e pastas de diamante, para reduzir possíveis pontos de concentração de tensões e obter uma superfície isenta de riscos. Todas as amostras foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital.

3.2.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural neste trabalho objetivou observar o tamanho médio, a forma final e a distribuição das partículas, assim como a ocorrência da esfoliação da argila, além da confirmação dos elementos químicos presentes nas partículas de montmorilonita e de sílica e nos compósitos.

3.2.3.1. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise por difração de raios-X (DRX – Rigaku miniflex) determinou o espaçamento basal “d” entre as lamelas de MMT e o processo de separação dessas lamelas até formar um compósito esfoliado. Inicialmente, foram analisadas as partículas como recebidas. Após, também os grupos experimentais 4 e 7, produzidos com 1h, 2h, 3h e 4h de agitação mecânica e ultrassom. Dessa forma, foi possível: (1) obter o valor do espaçamento interlamelar “d” da argila como recebida e (2) verificar se houve a formação de tactóides, intercalação ou esfoliação da argila após sua inserção no polímero. Se o espaçamento interlamelar permaneceu o mesmo da argila como recebida, significa que houve formação de tactóides; se o valor de “d” aumentou, ocorreu intercalação; porém, se não se formaram picos na análise, houve esfoliação da argila (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Para uma distância “d” entre planos cristalinos do material, e um determinado comprimento de onda (λ) do feixe de raios-X, haverá um ângulo de incidência (θ) no qual os raios serão fortemente difratados. Isso significa que o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser igual ao comprimento de onda da radiação para que haja a difração dos raios-X, o que é conseguido variando-se a angulação de incidência do feixe (θ) (SKOOG e LEARY, 1992).

Os raios-X só serão difratados se o ângulo de incidência satisfizer a condição de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Onde:

n = um número inteiro

λ = comprimento de onda da radiação (Cu = 1,5418)

d = distância ou espaçamento entre planos cristalinos

θ = ângulo entre a radiação e a superfície do material

Conhecendo-se os valores de λ e de θ , o valor “ d ” é facilmente calculado.

3.2.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV – Jeol JSM-6460LV), foram analisadas as partículas de dióxido de silício, de vidro de bário silicato e de montmorilonita isoladamente, como também os compósitos experimentais após a sua fabricação e as superfícies de fratura das amostras após os ensaios de compressão diametral e flexão. Foram utilizadas, para essa análise, amostras dos pós de dióxido de silício, de vidro de bário silicato e de montmorilonita dispersas, separadamente, em álcool etílico e em ultrassom durante cinco minutos, e então dispensadas no porta-amostra, assim como, as mesmas amostras confeccionadas para o ensaio de dureza a fim de identificar a dispersão, a esfoliação e o tamanho das partículas presentes no compósito preparado e as amostras após os ensaios de compressão diametral e

flexão. Além disso, foram feitas análises por Espectrometria de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS – EDX Noran System SIX Modelo 200) com o objetivo de registrar os elementos químicos que compõem as amostras.

3.2.4. GRAU DE CURA

O grau de conversão polimérica foi determinado por Espectroscopia Raman (RAMAN Station 400, Perkin Elmer Precisely, EUA). Os parâmetros definidos para análise foram: 100% de intensidade do feixe de raio laser, 4 medidas e espectro de absorbância entre 1500 e 1700cm⁻¹. As leituras foram feitas a partir de amostras polimerizadas e não polimerizadas. A porcentagem de duplas ligações carbono-carbono (C=C) não reagidas foi obtida através dos valores de absorbância dos grupos alifáticos C=C (pico por volta de 1638cm⁻¹) em comparação com os grupos aromáticos C=C (pico por volta de 1610cm⁻¹). O grau de conversão (GC) foi calculado subtraindo-se a quantidade de duplas ligações C=C não reagidas de 100%, usando a equação 2 (FERRACANE, 1985):

$$GC\% = 100\% - \left(\frac{(C = \text{Califáticas} / C = \text{Caromáticas})_{\text{polímero}}}{(C = \text{Califáticas} / C = \text{Caromáticas})_{\text{monômero}}} \times 100 \right) \quad (2)$$

Onde:

GC% grau de conversão polimérica;

C=Califáticas pico de absorbância das duplas ligações C=C alifáticas;

C=Caromáticas pico de absorbância das duplas ligações C=C aromáticas.

3.2.5. CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Para se calcular a alteração dimensional sofrida pelos materiais durante a polimerização, foi determinada a massa específica dos mesmos antes e após a cura. Os valores iniciais de massa do material não polimerizado foram determinados em balança de precisão de quatro casas decimais, medindo-se por, no mínimo, 3 vezes consecutivas. O volume das mesmas foi obtido com o auxílio de um picnômetro. Foram aferidos também a massa e o volume dessas amostras após sua polimerização.

A alteração dimensional ou contração de polimerização foi então determinada por meio da relação entre os valores médios da massa específica dos materiais não polimerizados e polimerizados (COOK *et al.*, 1999), utilizando a equação 3:

$$CP\% = \left(\frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$CP\%$ é a contração de polimerização;

ρ_n é a massa específica dos materiais não polimerizados;

ρ_p é a massa específica dos materiais polimerizados.

3.2.6. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de dureza realizado foi o de microdureza Vickers. O mesmo utiliza um diamante piramidal de base quadrada como penetrador. O ângulo entre as faces opostas dessa pirâmide é de 136°. O índice que mede a dureza neste teste é chamado de DPH (diamond-pyramid hardness number) ou HV e é definido através da divisão entre a carga utilizada para provocar a endentação (variando entre 1 e 1000g) e a área de superfície da mesma. Na prática, essa área é calculada a partir das medidas do comprimento das diagonais da impressão analisada em um microscópio. O índice DPH ou HV pode ser determinado através da equação 4:

$$DPH = \frac{2P}{L^2} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = 1,854 \frac{P}{L^2} \quad (4)$$

Onde:

P é a carga aplicada, kg;

L é o comprimento das diagonais, mm;

θ é o ângulo entre as faces opostas do diamante = 136° (DIETER, 1981).

Para a realização dos ensaios de microdureza, foram utilizados 3 corpos de prova com dimensões de 7mm de diâmetro e 5mm de altura. De cada formulação, foram feitas 10 indentações em cada corpo de prova.

O ensaio foi realizado em um microdurímetro da marca Ernest Leitz Wetzlar – Alemanha, utilizando-se para indentação o peso de 50g durante 30 segundos.

3.2.7. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi feito de acordo com parâmetros encontrados na literatura corrente (BRESCIANI *et al.*, 2004). Foram utilizadas 6 amostras de 6mm de altura e 3mm de diâmetro para cada formulação de compósito experimental.

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal EMIC DL 10000, com velocidade do travessão de 1mm/min e célula de carga de 5KN. Os corpos de prova receberam aplicação de carga uniaxial compressiva em sua superfície horizontal, representada pela Figura 18. A Figura 19 mostra uma foto no momento do ensaio. As superfícies de fratura das amostras foram analisadas em MEV.

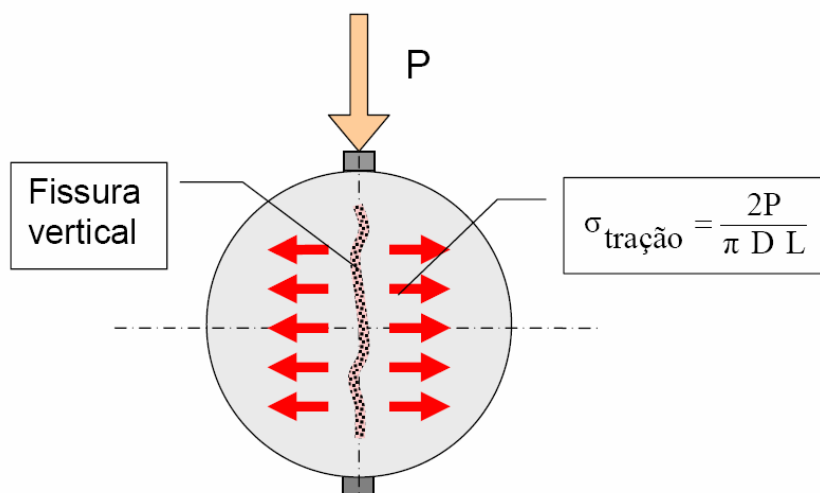


Figura 18 – Esquema do ensaio de compressão diametral (CLAESSON e BOHLOLI, 2002).

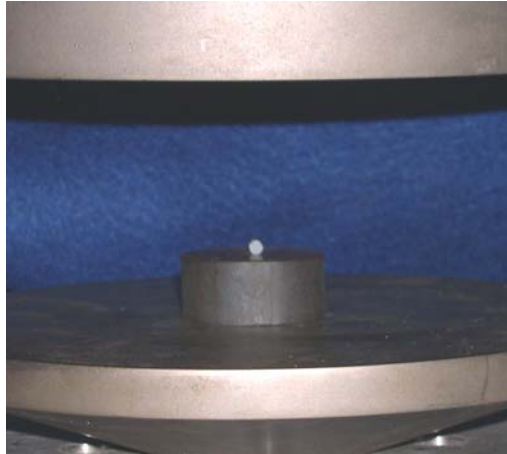


Figura 19 – Ensaio de resistência à compressão diametral.

O cálculo para os valores de tensão trativa, $\sigma_{\text{tração}}$, será efetuado através da equação 5:

$$\sigma_{\text{tração}} = \left(\frac{2P}{\pi DL} \right) \quad (5)$$

Onde:

$\sigma_{\text{tração}}$ tensão trativa;

P carga máxima de fratura;

D diâmetro da amostra;

L comprimento da amostra.

3.2.8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para o ensaio de resistência à flexão a três pontos, 6 barras de cada formulação, nas dimensões de 25 x 2 x 2 mm, foram apoiadas a 20mm entre os dois suportes (span). O ensaio obedeceu à ISO 4049/2000. O teste foi realizado em uma

máquina de ensaios universal EMIC DL 10000, com velocidade do travessão de 1mm/min e célula de carga de 5KN. As superfícies de fratura das amostras foram analisadas em MEV. Um esquema do ensaio pode ser visualizado na Figura 20. A Figura 21 mostra uma foto no momento do ensaio.

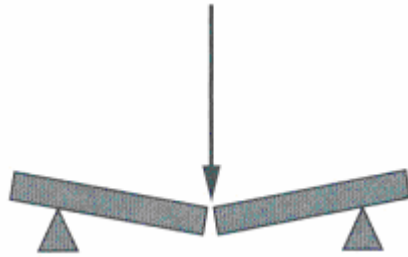


Figura 20 – Esquema da fratura no ensaio de flexão em três pontos.

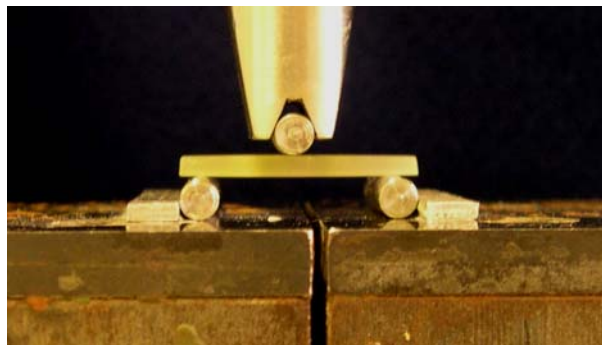


Figura 21 – Ensaio de resistência à flexão.

As equações 6 e 7 foram utilizadas a fim de se obter a resistência à flexão ($\sigma_{flexão}$) e o módulo de elasticidade em flexão ($E_{flexão}$) dos compósitos experimentais.

$$\sigma_{flexão} = \left(\frac{3PL}{2bd^2} \right) \quad (6)$$

Onde:

$\sigma_{flexão}$ resistência à flexão;

P carga máxima de fratura;

L comprimento do vão;

b largura da amostra;

d altura da amostra.

$$E_{flexão} = \left(\frac{PL^3}{4bd^3 \Delta L} \right) \quad (7)$$

Onde:

$E_{flexão}$ módulo de elasticidade em flexão;

ΔL deflexão da amostra.

3.2.9. CICLAGEM TÉRMICA

Com o objetivo de quantificar *in vitro* a influência das oscilações de temperatura que ocorrem devido à ingestão de alimentos quentes e frios nos compósitos estudados, os testes de grau de cura, microdureza, resistências à flexão e compressão diametral foram repetidos após ciclagem térmica (5°C – 55°C, 3000 ciclos, em água destilada) (GÖHRING 2005, MUNCK *et al.*, 2005) e os resultados foram comparados com os dos ensaios realizados das amostras não cicladas.

3.2.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a realização da análise estatística, foi utilizado o programa Statistica 6.0. Foram calculados a média, o desvio padrão, o valor-p e o coeficiente de variação para os resultados de todos os testes realizados. Para isso, foi utilizada análise de variância *ANOVA*, com nível de confiança de 95%. O valor-p abaixo de 0,05, para cada comparação entre médias, indica haver diferença estatística significativa entre os parâmetros testados.

Detalhes da análise estatística podem ser visualizados no Apêndice I.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

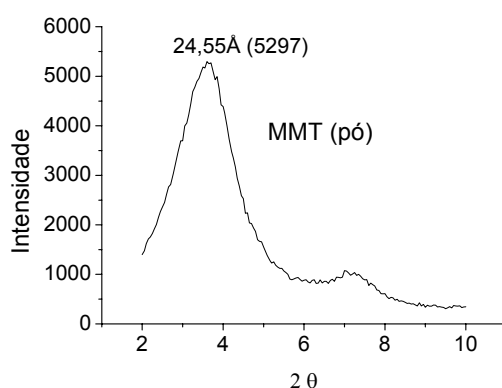
4.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.1.1. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

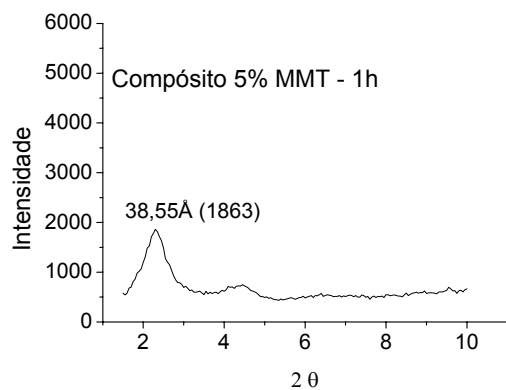
De acordo com HUSSAIN *et al.* (2006), a análise por DRX é um método eficaz para avaliar a intercalação e/ou esfoliação de argilas esmectitas em matriz polimérica. A Figura 22 traz os gráficos de DRX do pó de MMT e dos compósitos dos grupos 4 (5% MMT) e 7 (7,5% MMT) produzidos por agitação e ultrassom por 1h, 2h, 3h e 4h. O pico que aparece na Figura 22a indica que a MMT (cloisite 20A) possui espaçamento interlamelar de 24,55Å. Tal fato confirma a existência do composto orgânico por entre as lamelas da MMT, tornando-a organofílica, tendo em vista que o espaçamento interlamelar da MMT não-organofílica é de 10Å, como foi mencionado anteriormente.

No caso dos grupos 4 e 7, a estrutura do compósito foi se modificando conforme o tempo de agitação e ultrassom. Com 1h de processamento (Figura 22b, f), esses grupos ainda apresentaram uma fração de compósito intercalado, sendo que no grupo 7, que possui porcentagem maior de MMT, o pico tem uma intensidade um pouco maior, apesar de seu espaçamento interlamelar ser também maior. Após 2h de agitação e ultrassom ainda persiste um pequeno pico, bem menor que o de 1h, indicando ainda uma fração de compósito intercalado nos dois grupos (Figura 22c, g), sendo que no grupo 7 o pico tem maior intensidade e formato mais afilado. Com 3h de processamento o grupo 4 já não apresenta picos indicando a formação de uma

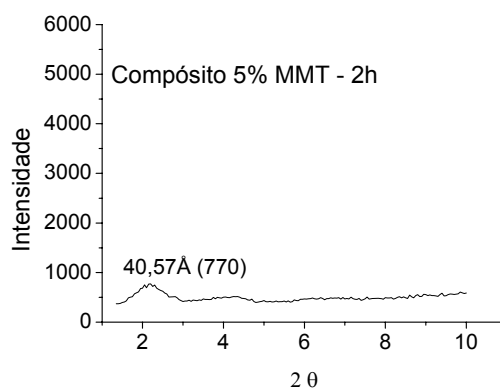
estrutura esfoliada (Figura 22d); porém o grupo 7, por possuir maior quantidade de argila, apenas resultou em esfoliação satisfatória passadas 4h de agitação e ultrassom (Figura 22i). Pode-se afirmar, com isso, que é possível obter bom grau de esfoliação com 7,5% em peso de MMT em uma combinação de 1/1 de Bis-GMA e TEGDMA, diferentemente do que ocorre com outros polímeros, em que isso só ocorre com até 5% em peso de MMT (LIU *et al.*, 1990, SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001, RAY e OKAMOTO, 2003, MATUSINOVIC *et al*, 2009). De posse desses dados, as amostras confeccionadas para os testes seguintes foram feitas a partir de compósitos polímero/MMT processados por agitação e ultrassom durante 3h para aquelas com 5% de argila e 4h para aquelas com 7,5%.



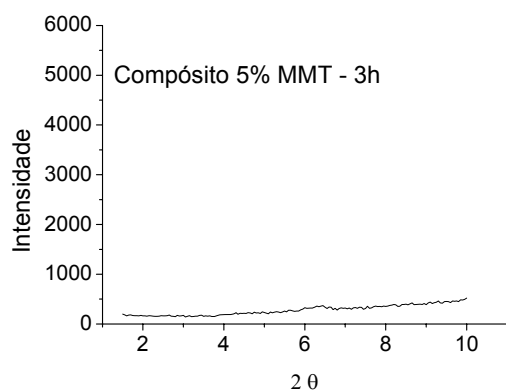
(a)



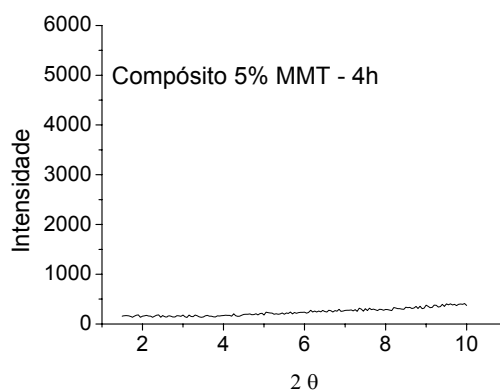
(b)



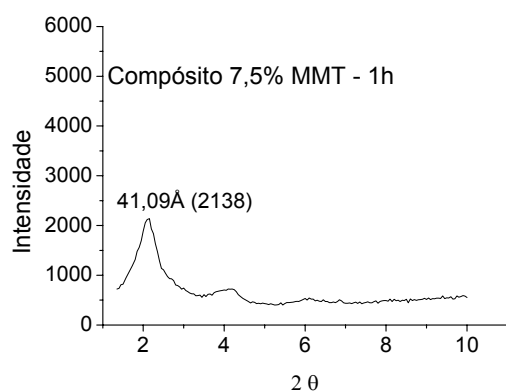
(c)



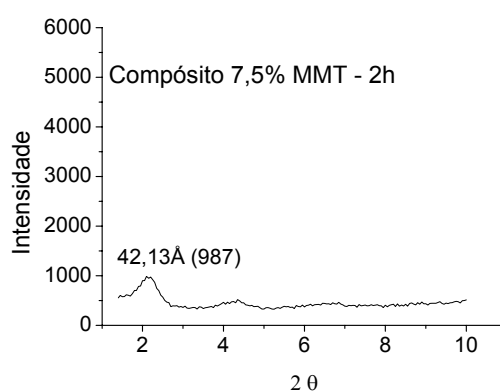
(d)



(e)



(f)



(g)

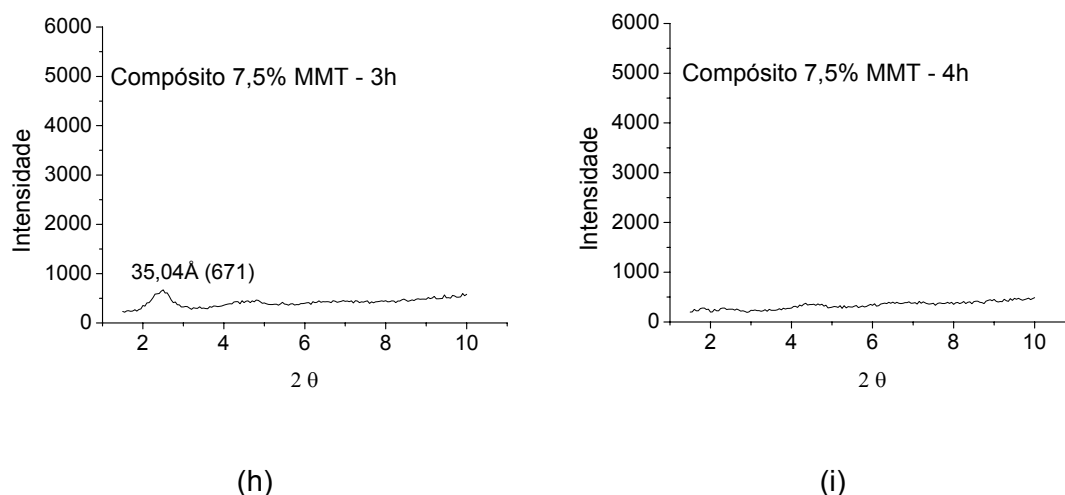


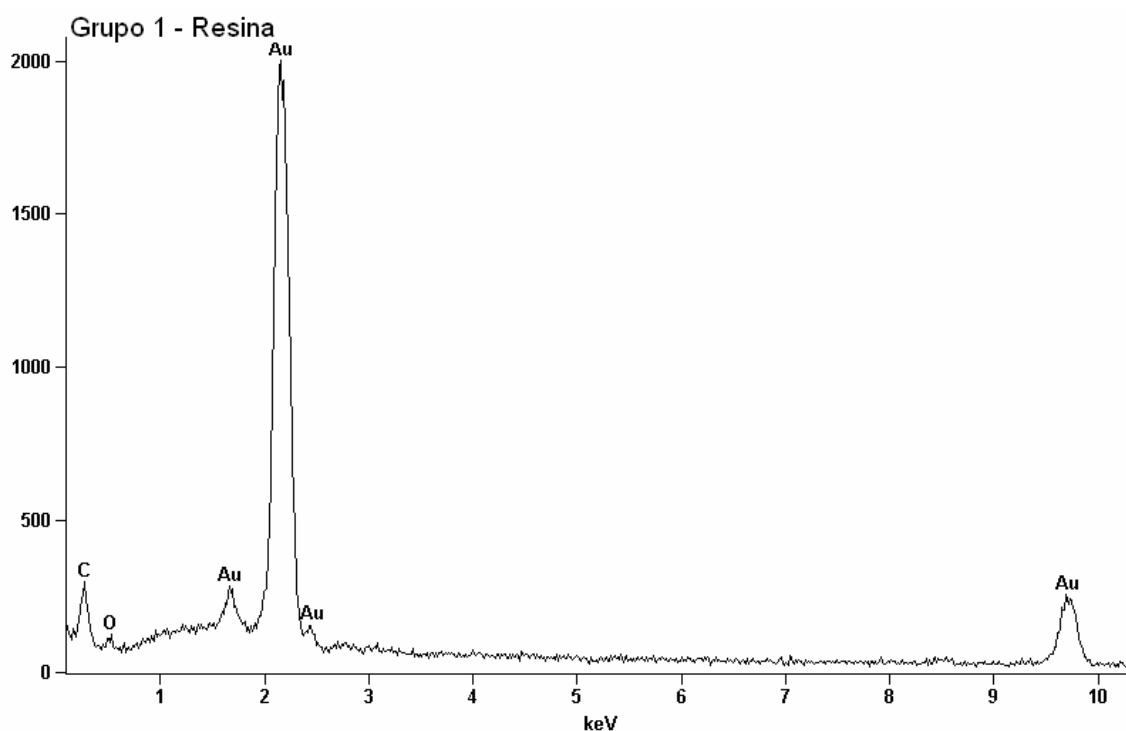
Figura 22 – DRX de partículas de cloisite 20A (a), compósito 5% MMT – 1h de agitação e ultrassom (b), compósito 5% MMT – 2h de agitação e ultrassom (c), compósito 5% MMT – 3h de agitação e ultrassom (d), compósito 5% MMT – 4h de agitação e ultrassom (e), compósito 7,5% MMT – 1h de agitação e ultrassom (f), compósito 7,5% MMT – 2h de agitação e ultrassom (g), compósito 7,5% MMT – 3h de agitação e ultrassom (h) e compósito 7,5% MMT – 4h de agitação e ultrassom (i).

4.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

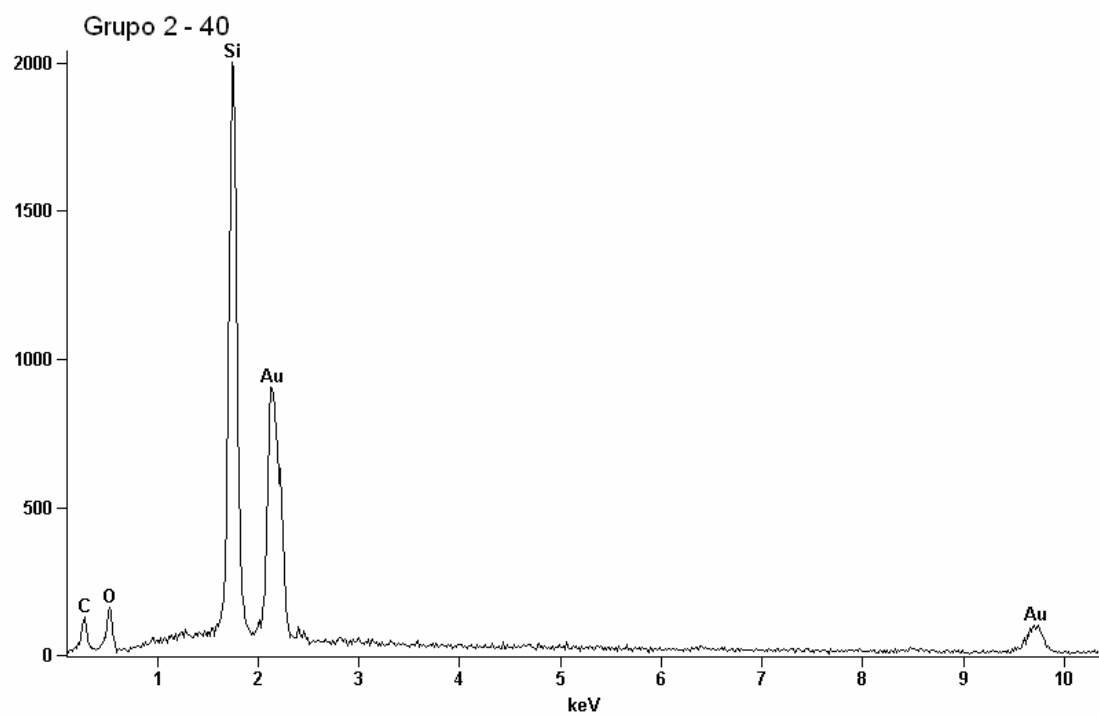
Antes de analisar as imagens geradas em MEV, avaliar-se-ão os resultados da espectrometria de energia dispersiva por raios-x. A Figura 23a (grupo 1) apresenta apenas dois picos correspondentes aos elementos C (carbono) e O (oxigênio) condizente com a amostra analisada composta somente de resina (Bis-GMA e TEGDMA). Diferentemente da Figura 23b (grupo 2) onde um pico de grande intensidade de Si (silício) demonstra a presença em grande quantidade de partículas de sílica (40nm). Na Figura 23c (grupo 3), o aparecimento de Si e Ba (bário) indicam as partículas de sílica (40nm) e de bário silicato (1,5µm). Já nos grupos 4 e 7 (Figuras 23d e 23g) foi possível identificar a presença de Al (alumínio) e Si componentes da

MMT ($(\text{Na}_{0,7}\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), além de um pequeno pico de N (nitrogênio) presente no surfactante orgânico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}$). Nas Figuras 23e e 23h (grupos 5 e 8), devido à grande quantidade de partículas de sílica, aparece um pico de grande intensidade de Si (40nm). Os picos de Al e N demonstram a presença das partículas de MMT nos grupos 5 e 8. Da mesma forma, no grupo 6 (Figura 23f) estão presentes Al, N e grande intensidade de Si (partículas de MMT e de sílica), todavia, ainda há picos de Ba indicando a inserção de partículas de bário silicato, idêntico ao que ocorre com o grupo 9 (Figura 23i). No grupo 10 (Figura 23j), Al, Si e Ba estão presentes nas partículas que compõem a fase dispersa do compósito comercial TPH3.

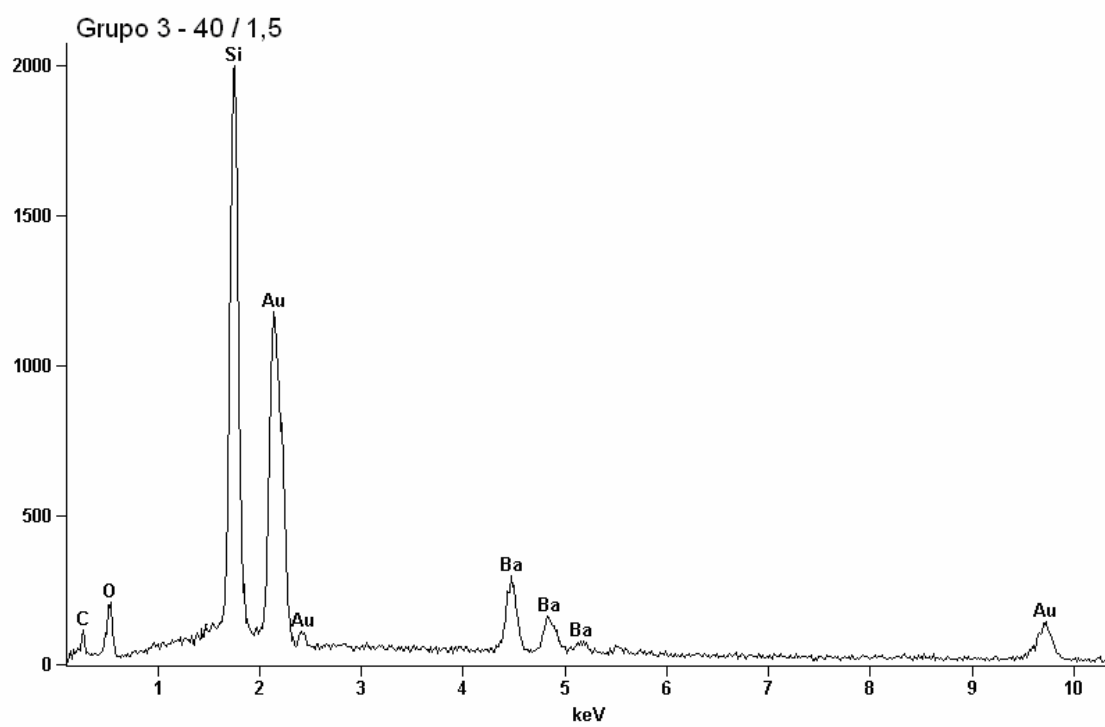
É importante ressaltar que um pico de grande intensidade de Si se formou nos gráficos correspondentes aos grupos 2, 3, 5, 6, 8, 9 e 10 devido à alta porcentagem em peso de partículas de sílica e/ou bário silicato. Já nos grupos 4 e 7, um pico de baixa intensidade de Si demonstra os 5% e 7,5%, respectivamente, de MMT.



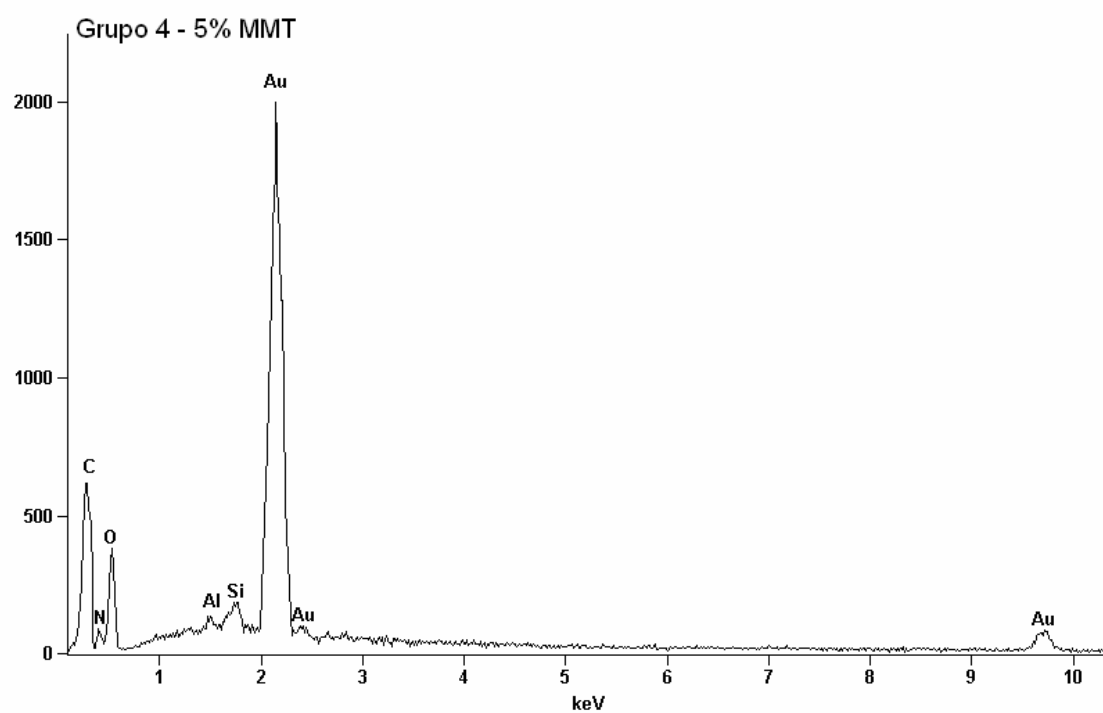
(a)



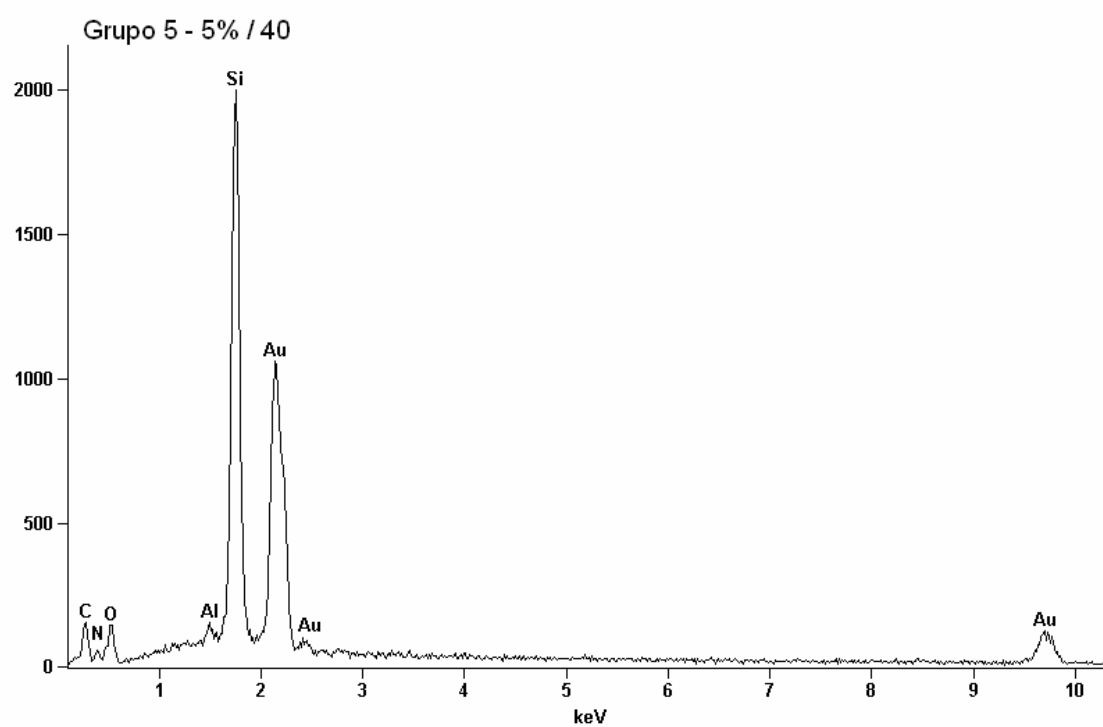
(b)



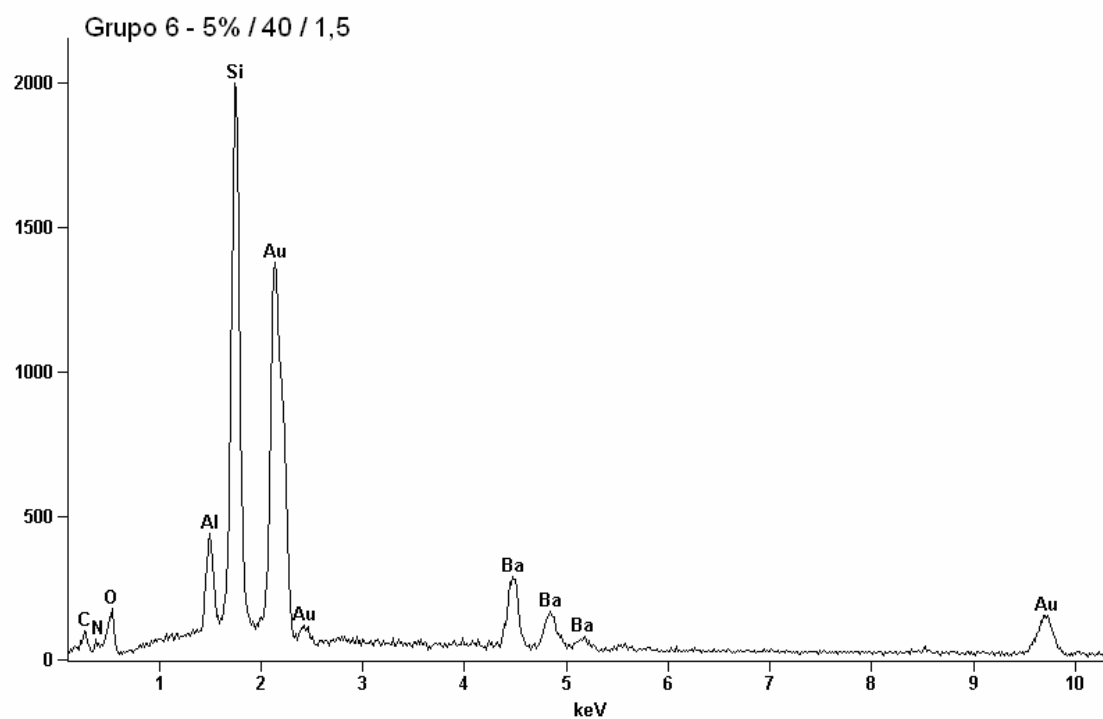
(c)



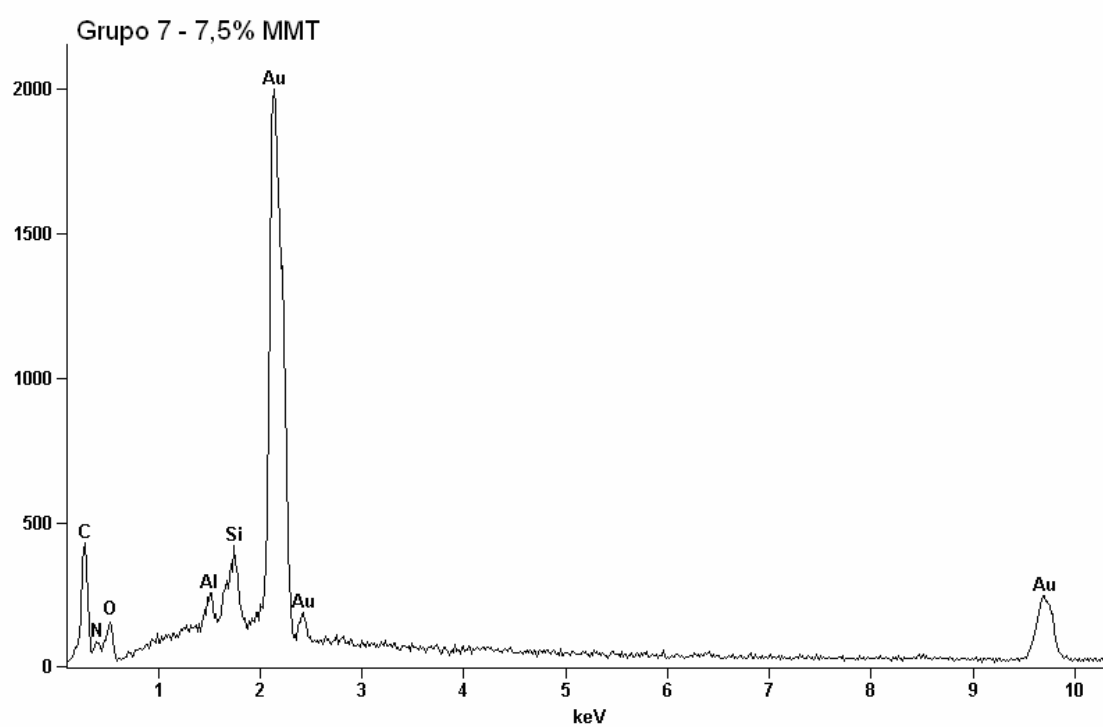
(d)



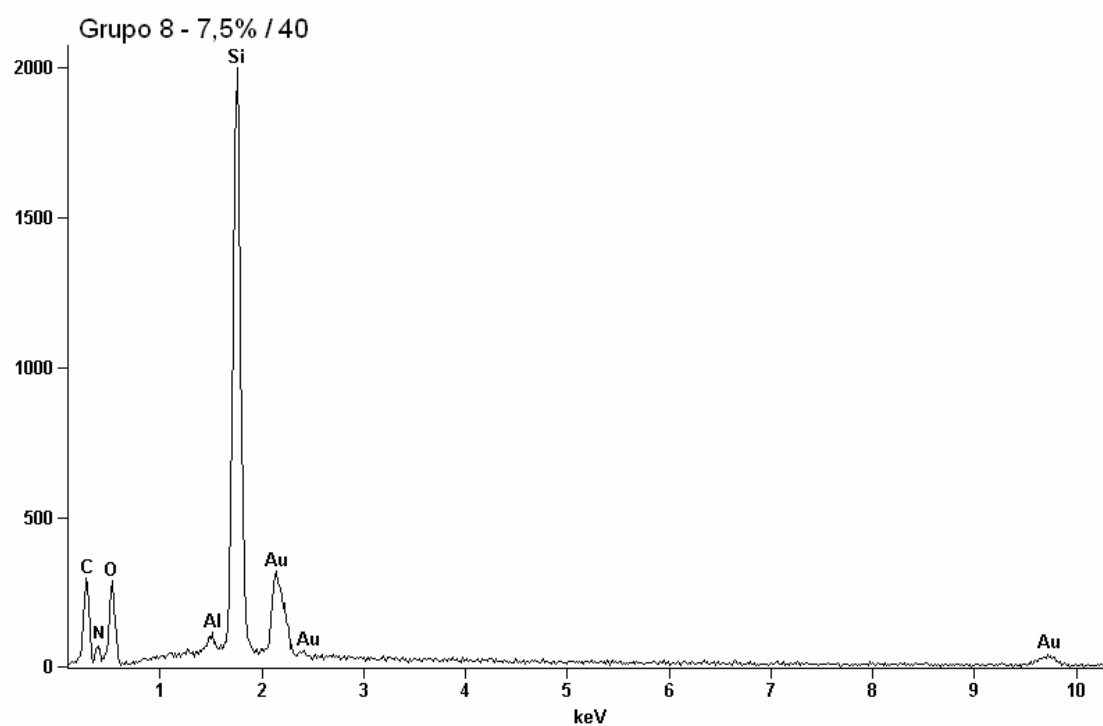
(e)



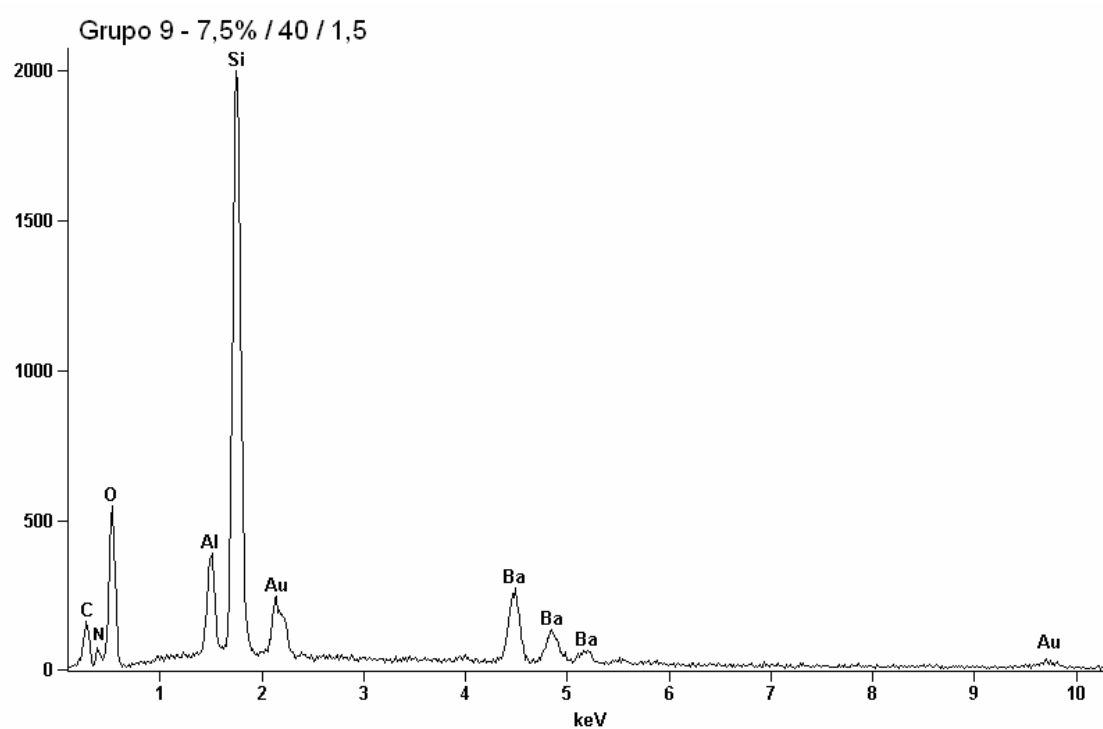
(f)



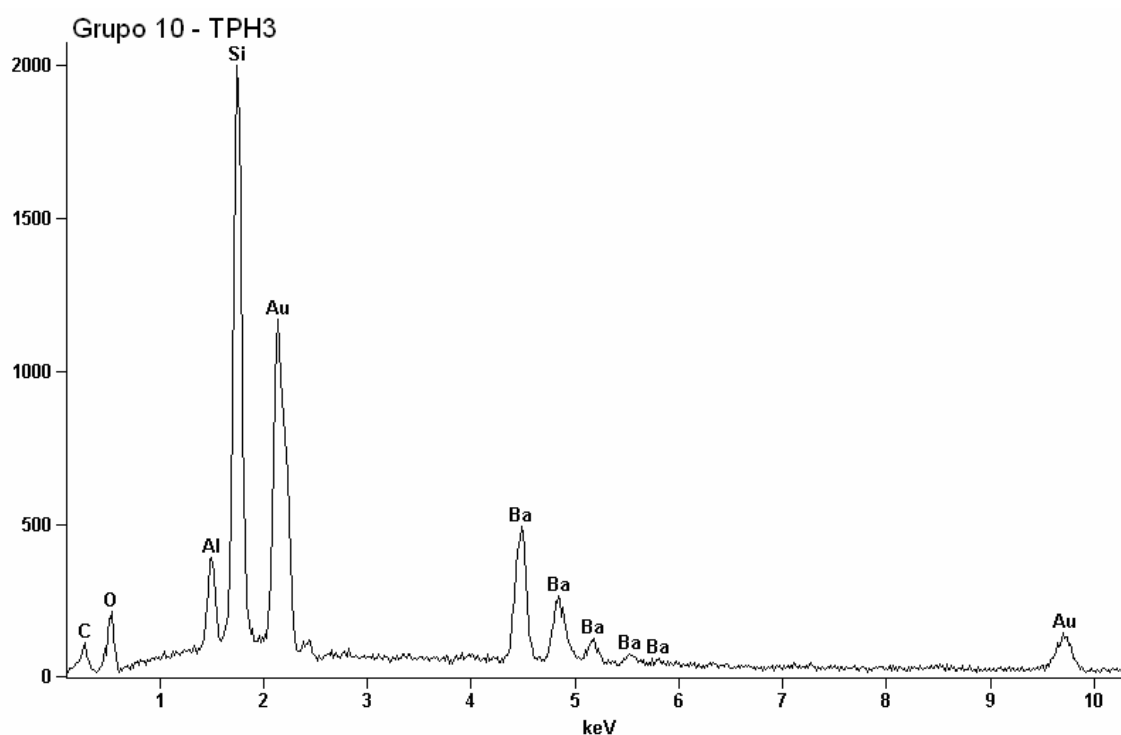
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 23 – EDS de: (a) grupo 2, (b) grupo 3, (c) grupo 4, (d) grupo 5, (e) grupo 6, (f) grupo 7, (g) grupo 8, (h) grupo 9 e (i) grupo 10.

A Figura 24 traz fotomicrografias das partículas de MMT, onde pode-se observar o seu aspecto lamelar e irregular composto por finíssimas camadas. Também foram analisadas as partículas de sílica (40nm); de fato, as mesmas são tão pequenas que é difícil individualizá-las na Figura 25. Já as partículas de vidro de bário silicato podem ser bem caracterizadas. Seu formato é irregular e é possível visualizar partículas maiores e menores que $1,5\mu\text{m}$ que é o seu tamanho médio (Figura 26).

As fotomicrografias dos grupos dos compósitos estudados encontram-se da Figura 27 até a 36. A Figura 27 mostra o grupo 1. Como esse grupo é composto apenas por resina, observa-se uma superfície sem muitas irregularidades. Os grupos 2, 4, 5, 7 e 8 são constituídos por partículas de sílica (40 nm) e/ou de MMT, por esse motivo, em suas fotomicrografias (Figuras 28, 30, 31, 33 e 34) não se pode distinguir bem tais

partículas. Como foi demonstrado também na Figura 25, é muito difícil visualizar as partículas de sílica (40nm), pois são muito pequenas, principalmente estando em meio à matriz de resina, assim como as partículas de MMT devido a sua espessura muito fina ($\approx 1\text{nm}$). Todavia, nas fotomicrografias dos grupos 2, 5 e 8 é possível encontrar algumas estruturas que parecem ser aglomerados de partículas de sílica (40nm).

Entretanto, nas Figuras 29, 32, 35 e 36 (grupos 3, 6, 9 e 10) são facilmente visualizadas as partículas de vidro de bário silicato em formato irregular e tamanho de 1 a $1,5\mu\text{m}$ em média. As partículas de MMT, presentes nos grupos 6 e 9, e as de sílica (40nm) também não podem ser individualizadas.

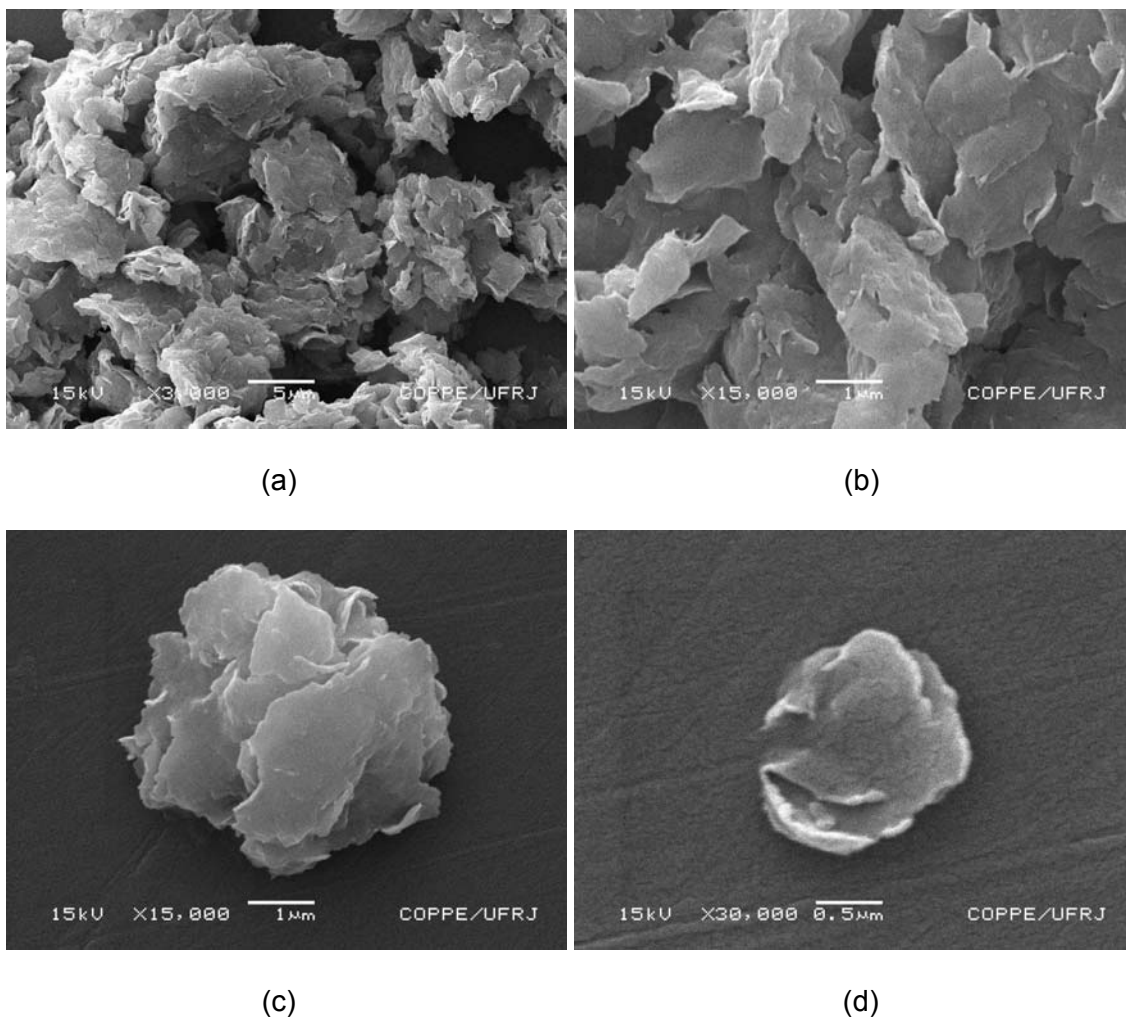
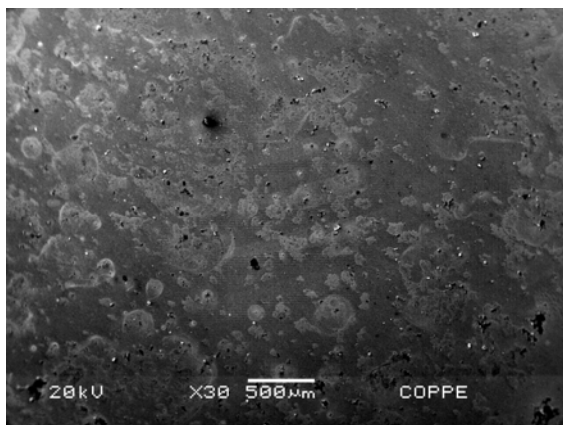
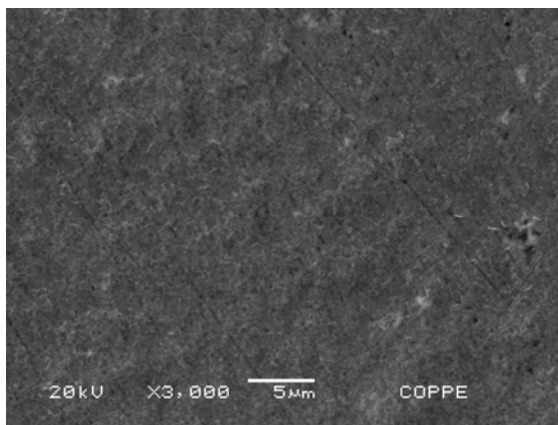


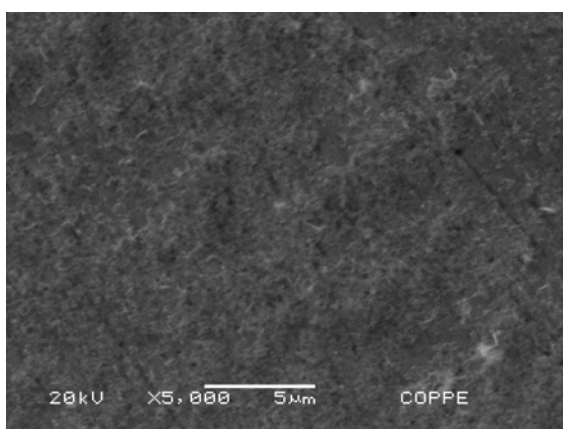
Figura 24 – Fotomicrografias em MEV das partículas de montmorilonita.



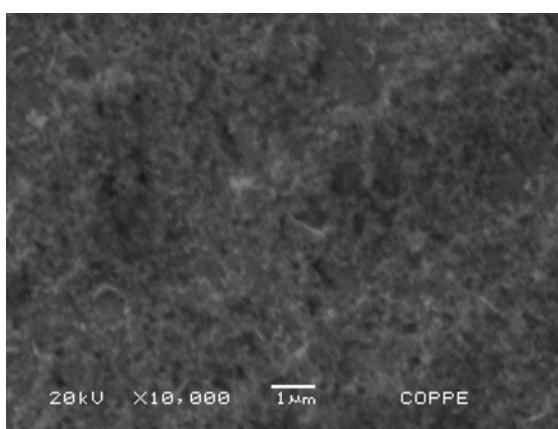
(a)



(b)

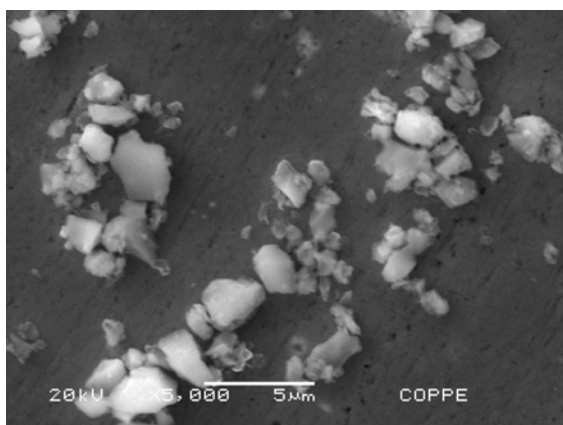


(c)

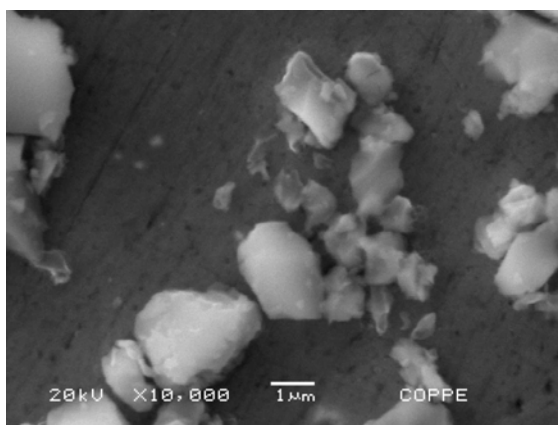


(d)

Figura 25 – Fotomicrografias em MEV das partículas de sílica (40nm).

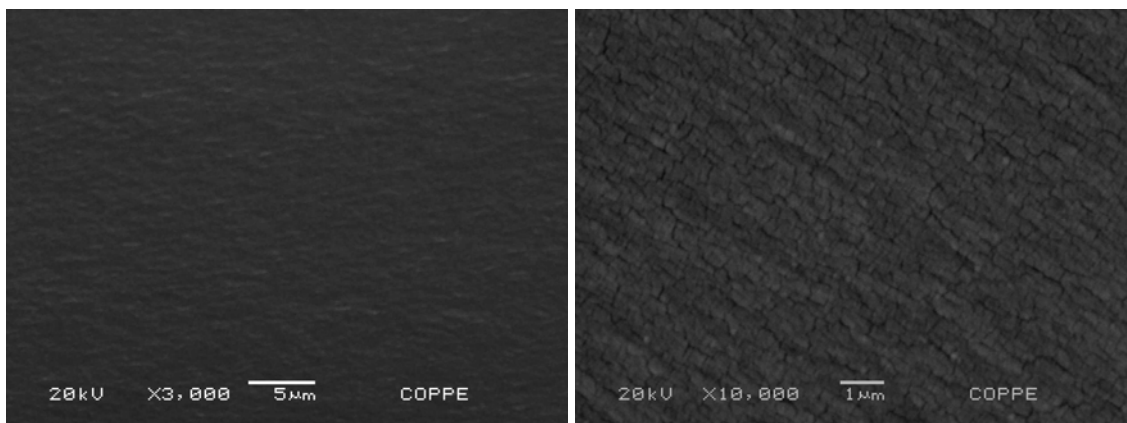


(a)



(b)

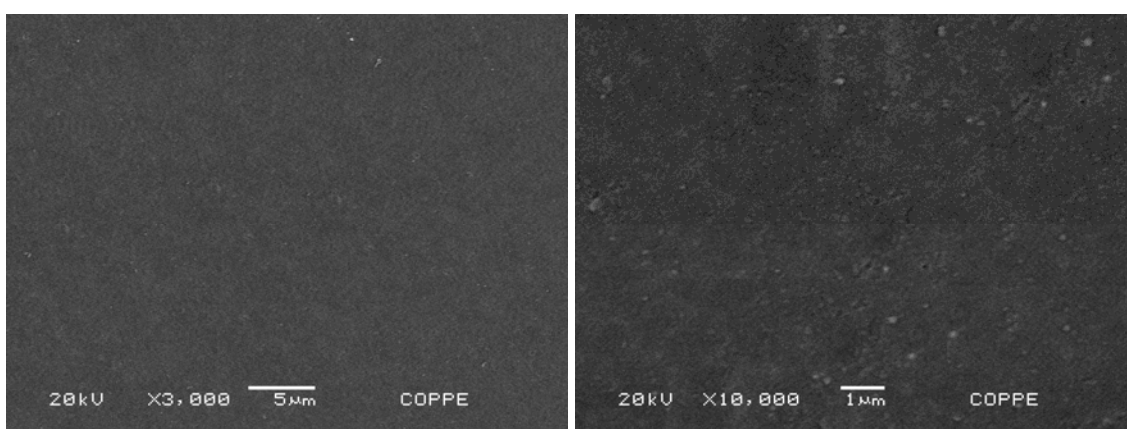
Figura 26 – Fotomicrografias em MEV das partículas de vidro de bário silicato (1,5 μm).



(a)

(b)

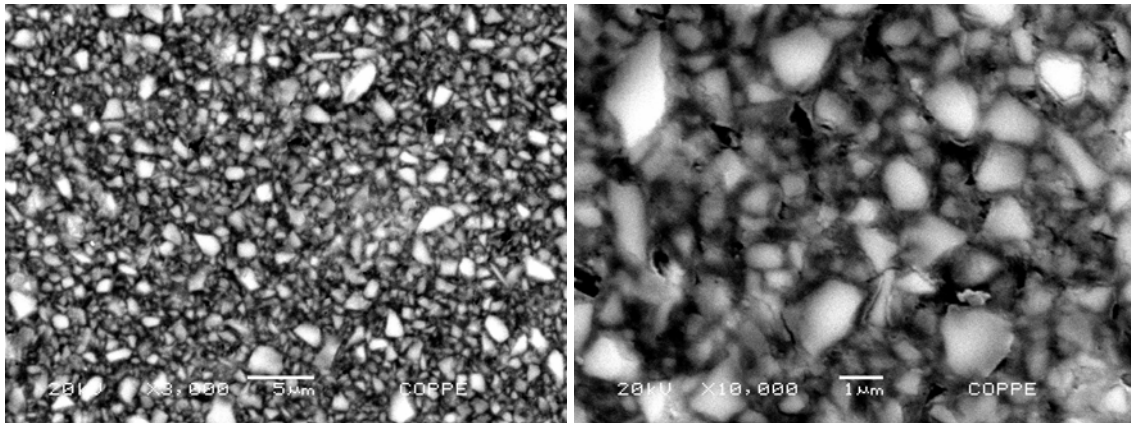
Figura 27 – Fotomicrografias em MEV do grupo 1 – resina.



(a)

(b)

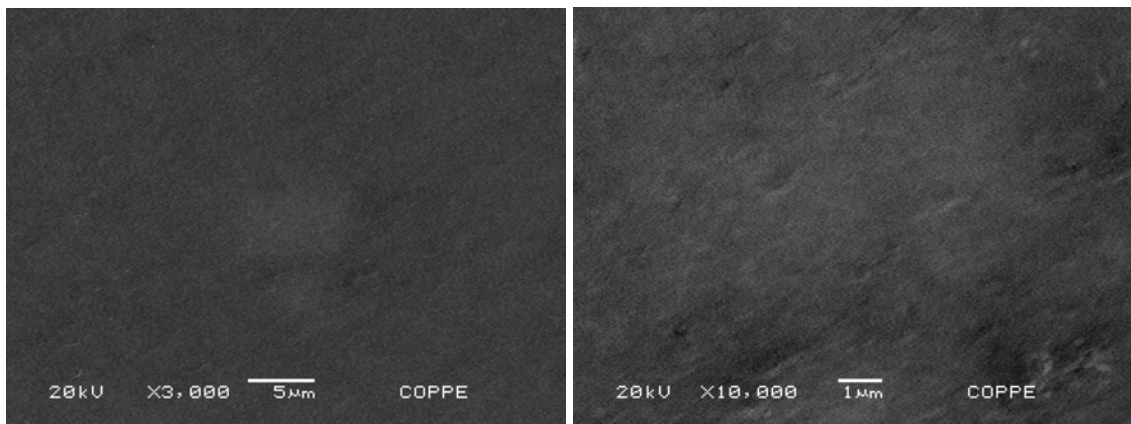
Figura 28 – Fotomicrografias em MEV do grupo 2 – 40.



(a)

(b)

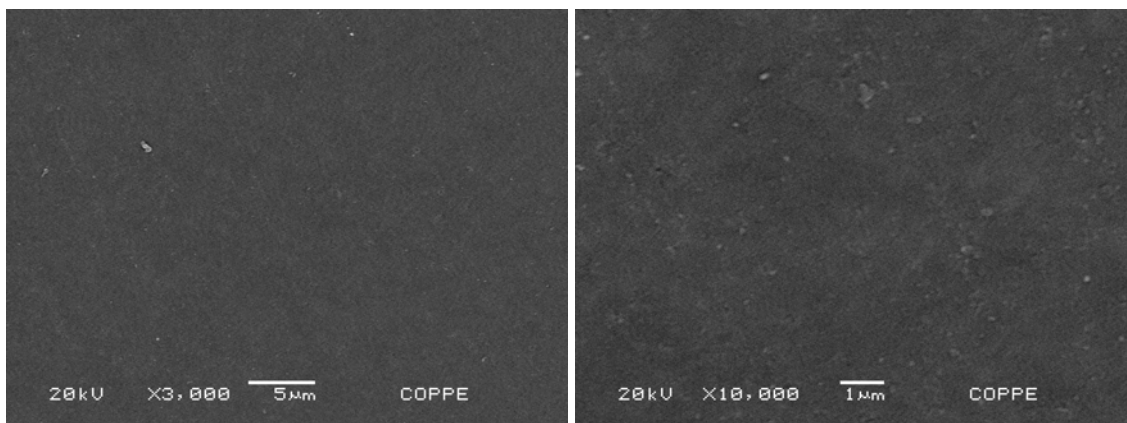
Figura 29 – Fotomicrografias em MEV do grupo 3 – 40 / 1,5.



(a)

(b)

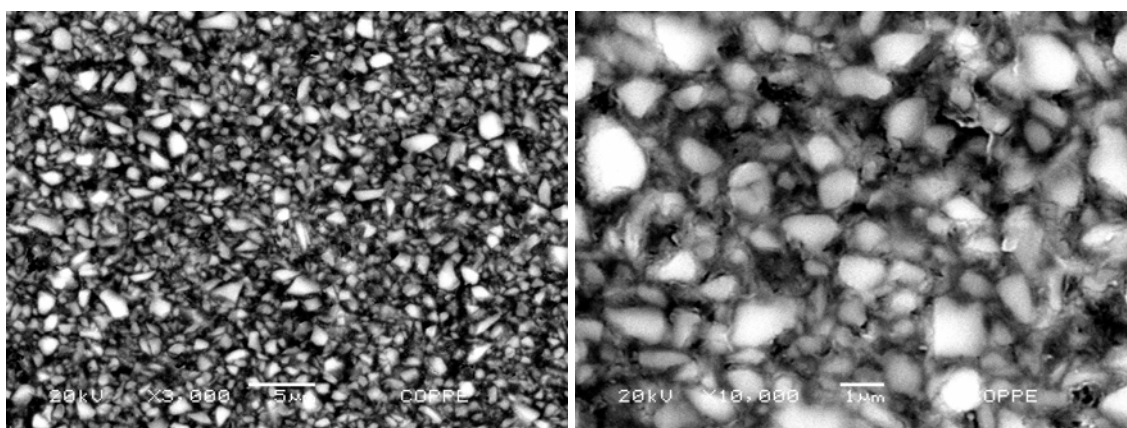
Figura 30 – Fotomicrografias em MEV do grupo 4 – 5%.



(a)

(b)

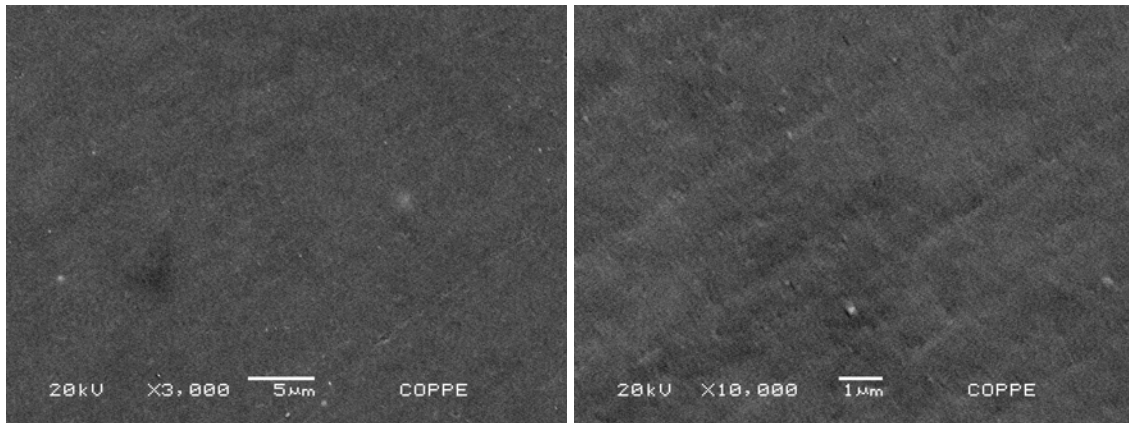
Figura 31 – Fotomicrografia em MEV do grupo 5 – 5% / 40.



(a)

(b)

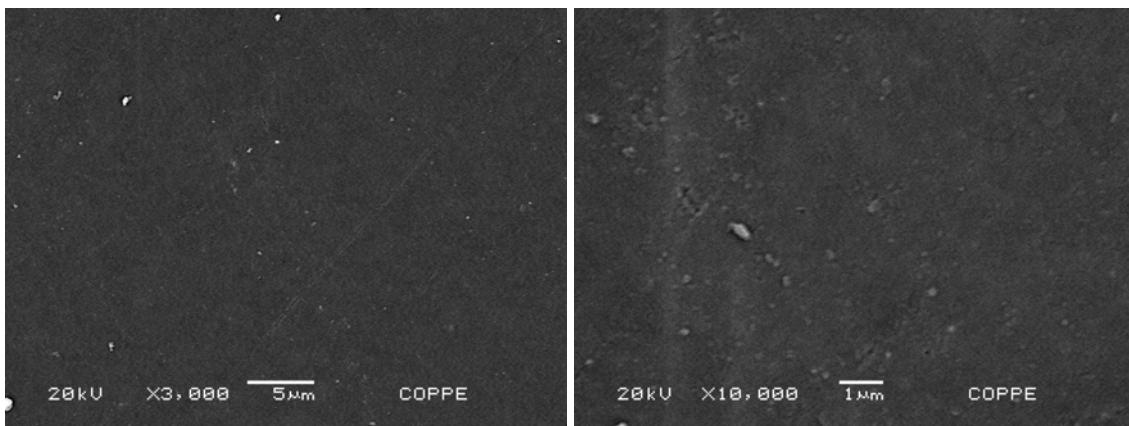
Figura 32 – Fotomicrografias em MEV do grupo 6 – 5% / 40 / 1,5.



(a)

(b)

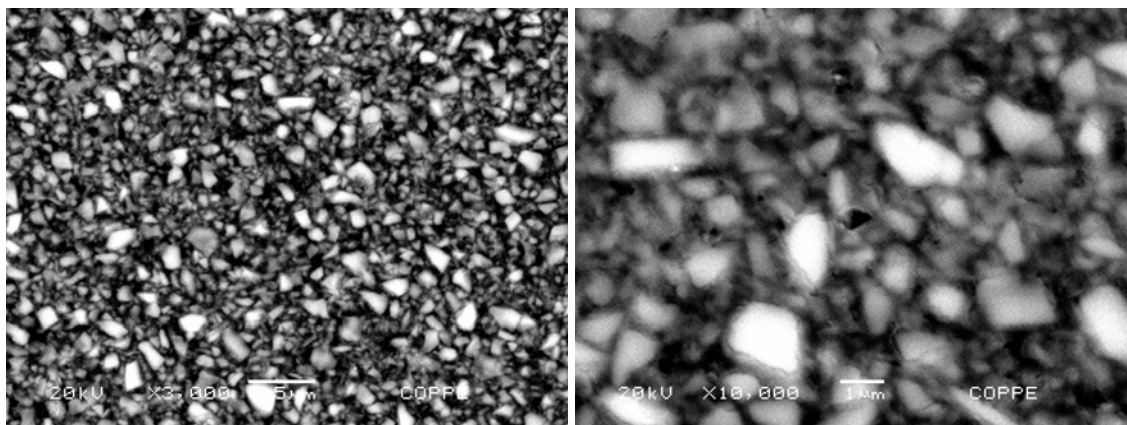
Figura 33 – Fotomicrografia em MEV do grupo 7 – 7,5%.



(a)

(b)

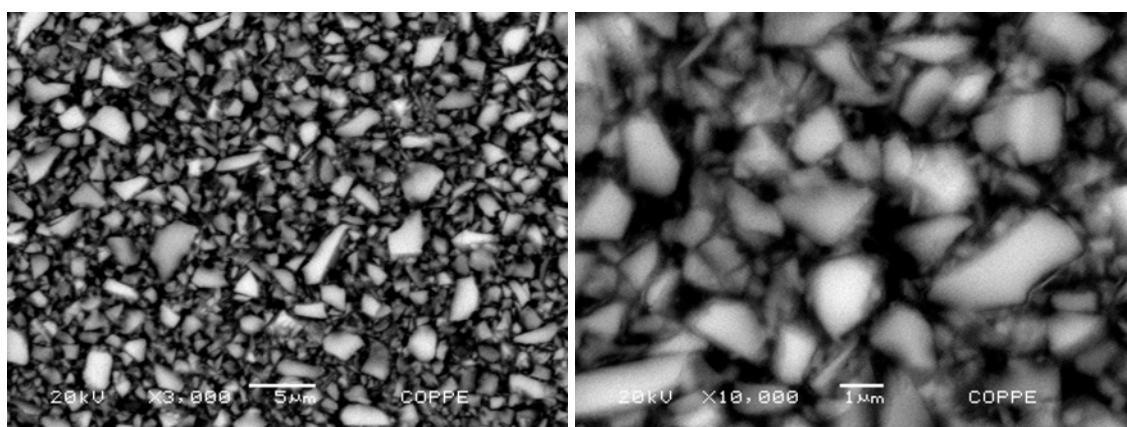
Figura 34 – Fotomicrografia em MEV do grupo 8 – 7,5% / 40.



(a)

(b)

Figura 35 – Fotomicrografias em MEV do grupo 9 – 7,5% / 40 / 1,5.



(a)

(b)

Figura 36 – Fotomicrografias em MEV do compósito TPH3 (grupo 10).

4.2. GRAU DE CURA

O grau de cura dos compósitos odontológicos está diretamente relacionado às suas propriedades mecânicas. Quanto maior o grau de conversão polimérica, maiores serão os valores de resistência à compressão e flexão desses materiais, assim como sua dureza e seu módulo de elasticidade. Porém, maior será também sua

contração de polimerização (ELIADES *et al.*, 1987, SHIN *et al.*, 1993, KIM e JANG, 1996, MENDES *et al.*, 2005, OBICI *et al.*, 2006, CALHEIROS *et al.*, 2008).

A Figura 37 ilustra o gráfico de absorbância (Raman) de uma das amostras do grupo 5 – 5%/40. Os dois picos, que aparecem a aproximadamente 1640cm^{-1} , representam a quantidade de duplas ligações alifáticas C=C, as quais reagem durante a cura, existentes antes e após sua polimerização, linhas preta e vermelha, respectivamente. Como se pode observar claramente no gráfico, houve uma queda acentuada na quantidade dessas duplas ligações após a polimerização da amostra, porém ainda persiste um pequeno pico em 1640cm^{-1} indicando que há ligações duplas remanescentes e que a polimerização não foi completa.

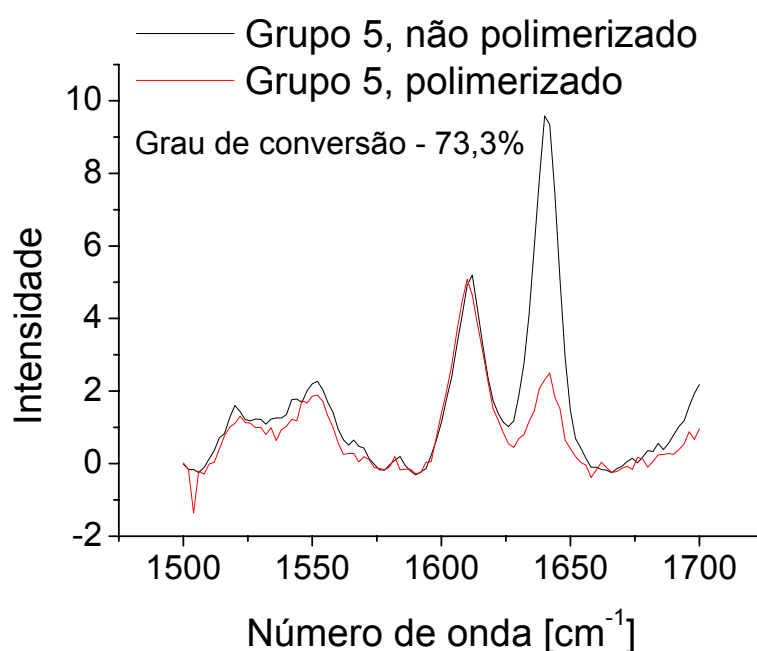


Figura 37 – Espectroscopia RAMAN de uma amostra do grupo 5 – 5% / 40.

Como já foi mencionado anteriormente, o grau de cura dos compósitos odontológicos polimerizados pela técnica direta encontra-se entre 50 e 60% (ELIADES *et al.*, 1987, SHIN *et al.*, 1993, KIM e JANG, 1996, MENDES *et al.*, 2005, OBICI *et al.*,

2006, CALHEIROS *et al.*, 2008). No entanto, tanto os compósitos experimentais quanto o TPH3 apresentaram, na presente pesquisa, valores de grau de cura entre 68 e 79%. As explicações para tal resultado são: (1) o tipo de polimerização (indireta, como em um laboratório de prótese) promove maior intensidade de cura devido ao maior controle da luz polimerizadora e do maior tempo de manipulação e de polimerização do compósito, além da polimerização ser mais uniforme. (2) Outro fator que aumentou o grau de cura dos materiais estudados foi a pós-cura ocorrida após a ciclagem térmica, como mostra a Tabela 4. (3) Além disso, na presente pesquisa, foram analisados compósitos com baixo teor de partículas (grupos 4 e 7) como também a resina pura (grupo 1), os quais apresentaram os mais altos valores de grau de cura.

Tabela 4 – Valores de grau de cura dos compósitos estudados (desvio-padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Grau de cura (%) (DP / CV) –	Grau de cura (%) (DP / CV)
	amostras não cicladas	– amostras cicladas
1 – Resina	76,83 (4,56 / 0,06)	78,56 (3,59 / 0,05)
2 – 40	71,76 (5,22 / 0,07)	72,92 (4,39 / 0,06)
3 – 40 / 1,5	68,72 (4,33 / 0,06)	69,19 (3,98 / 0,06)
4 – 5% MMT	74,96 (4,17 / 0,06)	77,10 (3,45 / 0,05)
5 – 5% / 40	72,03 (5,42 / 0,07)	73,19 (4,94 / 0,07)
6 – 5% / 40 / 1,5	69,15 (5,82 / 0,08)	69,65 (5,73 / 0,08)
7 – 7,5% MMT	75,24 (5,44 / 0,07)	77,50 (4,09 / 0,05)
8 – 7,5% / 40	71,38 (6,02 / 0,08)	72,61 (4,77 / 0,07)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	68,43 (5,76 / 0,08)	69,13 (5,12 / 0,07)
10 – TPH3	68,26 (3,91 / 0,06)	68,03 (3,77 / 0,05)

De acordo com os resultados na Tabela 4 e na Figura 38 e com a análise estatística da Tabela 11 em anexo, quanto maior a quantidade de partículas menor o grau de cura do compósito. Além disso, a ciclagem térmica gerou uma pós-cura nas amostras devido ao tempo e à temperatura a que foram expostas. No primeiro caso, acredita-se que, apesar do espalhamento de luz gerado pela presença das partículas como afirmam KIM e LANG (1996) e ANGELATAKIS e KOBASHIGAVA (2003), as partículas tenham atuado como uma barreira física à polimerização afastando as moléculas de monômero e dificultando sua ligação com outras moléculas, além de aumentar a viscosidade do compósito diminuindo a mobilidade do sistema. Como consequência, há uma diminuição, também, da capacidade de interação entre os monômeros e do grau de cura dos compósitos.

Adicionalmente, não houve qualquer interferência da presença da MMT no grau de polimerização dos compósitos estudados, o que pode ser constatado através da comparação dos grupos 3 e 10 com os grupos 6 e 9, e do grupo 2 com os grupos 5 e 8 (Tabelas 4 e 11). Outrossim, não houve diferença estatística entre os graus de cura das amostras feitas só com polímero (grupo 1) e as amostras com MMT (grupos 4 e 7).

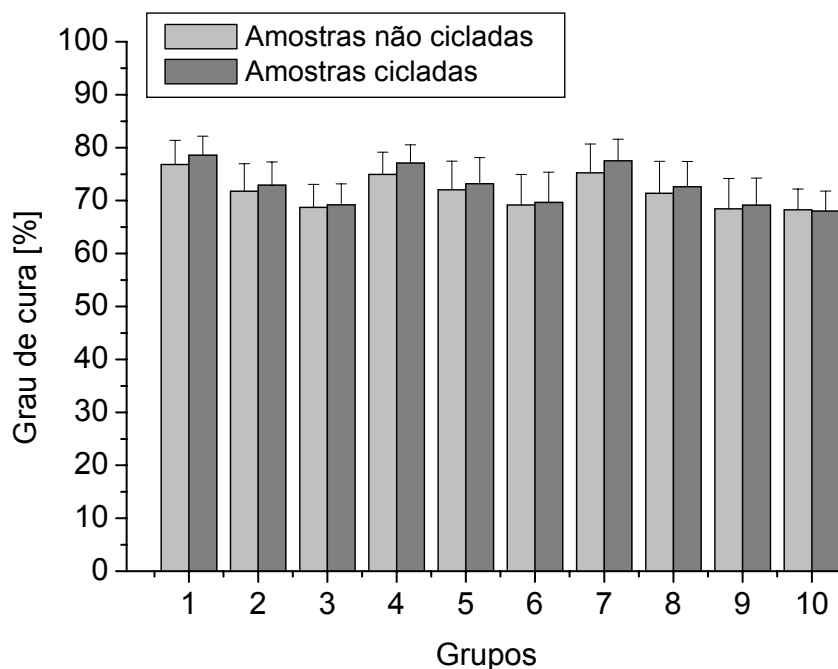


Figura 38 – Valores de grau de cura dos compósitos estudados.

4.3. CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A contração durante a polimerização ainda é um fator que limita o uso dos compósitos odontológicos pelos diversos motivos já discutidos anteriormente. Vários autores (PUCKETT e SMITH, 1992, PRICE *et al.*, 2000, RUTTERMANN, *et al.*, 2007, ELLAKWA *et al.*, 2007, SIMON *et al.*, 2008, MUCCI *et al.*, 2009) encontraram em seus estudos valores médios de contração de polimerização entre 3 e 4% para compósitos odontológicos comerciais, valores esses compatíveis com o que foi encontrado nesta pesquisa para os grupos 3 (grupo controle experimental semelhante a um compósito odontológico comercial) e 10 (TPH3) (Tabela 5 e Figura 39). De uma forma geral, para os grupos sem MMT, quanto maior a quantidade de partículas menor a contração de polimerização, consequência da menor quantidade de matriz polimérica presente, vide comparação entre os grupos 1, 2, 3 e 10. A resina sem carga (grupo 1) apresentou

uma contração de 12,39%, enquanto que os grupos 2, 3 e 10 apresentaram entre 3,24 e 4,79%. Além disso, observa-se que, de acordo com a Tabela 10 em anexo, há diferença estatística entre o grupo 2 e os grupos 3 e 10, justamente porque apesar de o grupo 2 possuir muitas partículas (40%), os grupos 3 e 10 apresentam ainda mais partículas ($\approx 70\%$), diminuindo sua contração.

Entretanto, a inserção de MMT reduziu bastante a contração sofrida pelas amostras. A presença de apenas 5 ou 7,5% de MMT diminuiu a contração para aproximadamente 1%. A hipótese mais provável para isso é que o volume livre criado durante a esfoliação da MMT em meio à matriz tenha compensado parte da contração de polimerização (KELLY *et al.*, 1994, LAN *et al.*, 1996, SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001 e BECKER *et al.*, 2003). A Tabela 10 no apêndice mostra que não houve diferença estatística entre os grupos 4 e 7, indicando que 5 ou 7,5% de MMT reduzem de forma igual a contração.

Tabela 5 – Valores de contração de polimerização dos compósitos estudados (desvio-padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Contração de polimerização (%) (DP / CV)
1 – Resina	12,39 (1,23 / 0,10)
2 – 40	4,79 (0,36 / 0,07)
3 – 40 / 1,5	3,24 (0,27 / 0,08)
4 – 5% MMT	1,03 (0,07 / 0,07)
5 – 5% / 40	0,82 (0,06 / 0,07)
6 – 5% / 40 / 1,5	0,76 (0,07 / 0,09)
7 – 7,5% MMT	0,98 (0,08 / 0,08)
8 – 7,5% / 40	0,84 (0,07 / 0,08)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	0,78 (0,07 / 0,09)
10 – TPH3	3,26 (0,31 / 0,09)

Observando a Figura 39, é possível diferenciar 3 níveis de contração de polimerização. No primeiro nível está apenas o grupo 1 (resina) com alta contração, 12,39%. O segundo nível abrange os grupos 2, 3 e 10, sem MMT, porém com grande quantidade de partículas de sílica, com graus intermediários de contração, entre 3,24 e 4,79%. Do terceiro nível participam os grupos 4 a 9 que, independentemente de terem sílica ou não, possuem MMT e os menores valores de contração durante a polimerização, 0,76 a 1,03%, uma redução de até 76,7% da contração em relação ao compósito experimental TPH3.

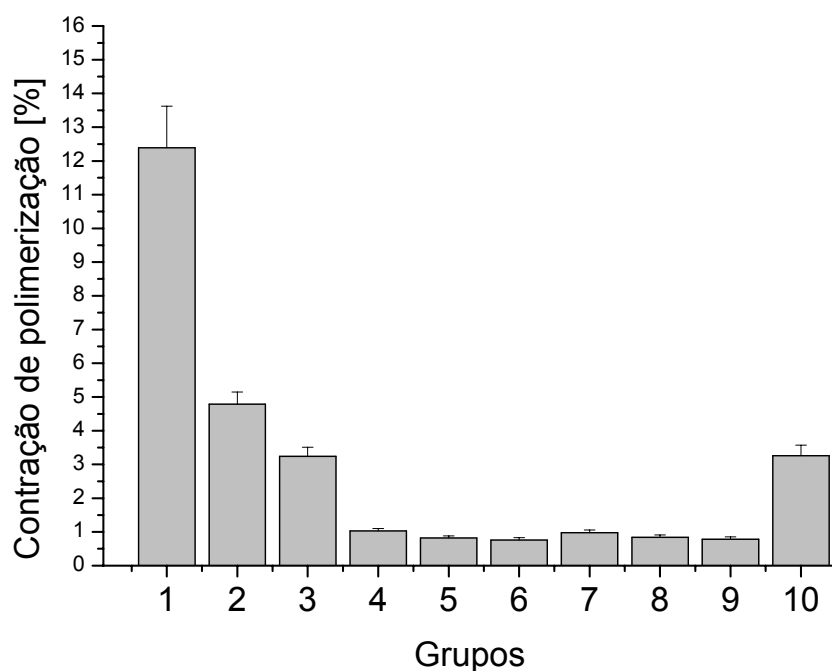


Figura 39 - Valores de contração de polimerização dos compósitos estudados.

4.4. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

A dureza de um compósito odontológico está diretamente relacionada com o tamanho e a quantidade de partículas, além do grau de polimerização da matriz. Quanto maior a quantidade e menor o tamanho de suas partículas, maior será a dureza do compósito. Assim também ocorre quanto maior for o grau de cura da resina (GREGORY *et al.*, 1992, OKADA *et al.*, 2000, POSKUS *et al.*, 2004, HEINTZE *et al.*, 2007). Por esse ponto de vista e de acordo com a Tabela 6 e a Figura 40, de uma forma geral, a presença de 5 ou 7,5% de MMT não alterou significativamente o comportamento de dureza dos compósitos testados.

Foi possível identificar 3 níveis de dureza (Figura 40). Os grupos 3, 6, 9 e 10 com 70% em peso de partículas apresentaram durezas elevadas de 72,36HV a 73,48HV. Não houve diferença estatística significativa entre os mesmos (Tabela 12 em

anexo), indicando que a presença de 5 ou 7,5% de MMT não influenciou na dureza desse tipo de compósito. Os grupos 2, 5 e 8, pertencentes a um segundo nível, apresentaram valores de dureza entre 57,56HV e 58,66HV, devido à menor quantidade de partículas em sua composição (40%), apesar de apresentarem maior teor de nanopartículas que os grupos 3, 6, 9 e 10. Significa dizer, então, que a quantidade de partículas tem uma maior influência na dureza desses materiais do que o tamanho das mesmas. Além disso, como a quantidade de nanopartículas incorporadas nos grupos 2, 5 e 8 foi muito grande, pequenos aglomerados acabaram se formando, pois a dispersão de partículas tão pequenas é dificultada devido a sua alta energia de superfície, elas têm tendência a se unirem, além de tornarem o compósito excessivamente viscoso o que também dificulta a dispersão das partículas. Essas estruturas aglomeradas se comportam como uma micropartícula e podem ser identificadas nas Figuras 43, 46, 49, 55, 58 e 61 que mostram as imagens das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de compressão diametral e flexão. Também não existiu diferença estatisticamente significativa entre esses grupos. O terceiro nível compreende os grupos com nenhuma partícula ou com baixo teor delas – 5 a 7,5% de MMT – (grupos 1, 4 e 7), os quais apresentaram valores de dureza variando entre 18,89HV e 23,87HV. Houve diferença estatística significativa entre os grupos 1 e 4 e os grupos 1 e 7, ou seja, a inserção de 5 e 7,5% de MMT efetivamente resultou em um aumento na dureza, mesmo que pequeno, porém, a comparação entre os grupos 4 e 7 não revelou diferença estatística significativa.

POSKUS *et al* (2004) estudaram vários compósitos odontológicos, entre eles o *Filtek A110*[®] (microparticulado – 0,1 a 0,9µm – com 56% em peso de partículas) e o *Solitaire 2*[®] (com partículas que vão de 2 a 20 µm, e em 72% em peso). Encontraram microdureza Vickers de 50,9HV para o primeiro e 67,4HV para o segundo. Mostrando que a quantidade de partículas influencia efetivamente na dureza desses materiais.

Em relação ao grau de polimerização da matriz, este estudo mostra que, devido à grande variação (0% - 70%) nas quantidades de partículas usadas nos

materiais em análise, sua dureza é fortemente influenciada pelo teor das mesmas, enquanto que o grau de cura da resina não atua fortemente em tal propriedade, nessas condições. Conforme mostra as Tabelas 4 e 6, os grupo 1, 4 e 7, que apresentaram as maiores porcentagens de polimerização, foram os que tiveram os menores valores de dureza, pois suas quantidades de partículas são muito baixas ou não existem. Já os grupos 3, 6, 9 e 10, que apresentaram os menores graus de cura, revelaram os maiores graus de dureza. Entretanto, se forem considerados compósitos com os mesmos teores de partículas, nesse caso, o grau de polimerização é um fator importante em sua dureza.

Tabela 6 – Valores de microdureza dos compósitos estudados (desvio-padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Microdureza Vickers (HV)	Microdureza Vickers (DP /
	(DP / CV) – amostras não cicladas	CV) – amostras cicladas
1 – Resina	18,89 (1,26 / 0,07)	15,84 (1,42 / 0,09)
2 – 40	57,77 (3,14 / 0,05)	45,73 (2,85 / 0,06)
3 – 40 / 1,5	72,36 (4,84 / 0,07)	60,28 (3,59 / 0,06)
4 – 5% MMT	22,84 (1,84 / 0,08)	18,63 (1,67 / 0,09)
5 – 5% / 40	57,56 (3,39 / 0,06)	46,85 (2,76 / 0,06)
6 – 5% / 40 / 1,5	72,54 (4,42 / 0,06)	61,47 (3,24 / 0,05)
7 – 7,5% MMT	23,87 (1,59 / 0,07)	20,73 (1,83 / 0,09)
8 – 7,5% / 40	58,66 (3,05 / 0,05)	46,38 (3,13 / 0,07)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	73,48 (4,24 / 0,06)	62,03 (3,69 / 0,06)
10 – TPH3	73,01 (4,09 / 0,06)	60,72 (3,93 / 0,06)

De uma forma geral, houve diferença estatística significativa entre os valores de dureza superficial das amostras antes e após a ciclagem térmica, exceto para os grupos 1 e 7 (Tabela 12 em anexo). Isso quer dizer que o contato constante com o meio aquoso e a variação de temperatura causaram uma diminuição efetiva na dureza superficial desses materiais. Há uma aparente contradição ao se comparar esses resultados com os de grau de cura, pois após a ciclagem térmica houve um aumento no grau de polimerização das amostras e, conseqüentemente, deveria ter havido um aumento na dureza das mesmas. Porém, como foi avaliado por MAYWORM *et al.* (2008), a absorção de água ocorre apenas na superfície desses materiais e em sua parte interna se dá pós-cura, ou seja, aumenta-se o grau de polimerização nessa região enquanto que na superfície da amostra há um amolecimento devido à absorção de água pela matriz e perda de partículas (SODERHOLM *et al.*, 1996, MUSANJE *et al.*, 2003 MARTIN *et al.*, 2003). Em seu estudo, MAYWORM *et al.* (2008) encontraram valores de microdureza Vickers de 64,8HV e 60,8HV para dois compósitos dentários comerciais (Esthet-X e Filtek Supreme) antes do envelhecimento em saliva artificial por 62 dias. Após o envelhecimento, a dureza superficial diminuiu para 53,3HV e 54,1HV, porém a dureza no interior das amostras aumentou para 74,3HV e 70,0HV.

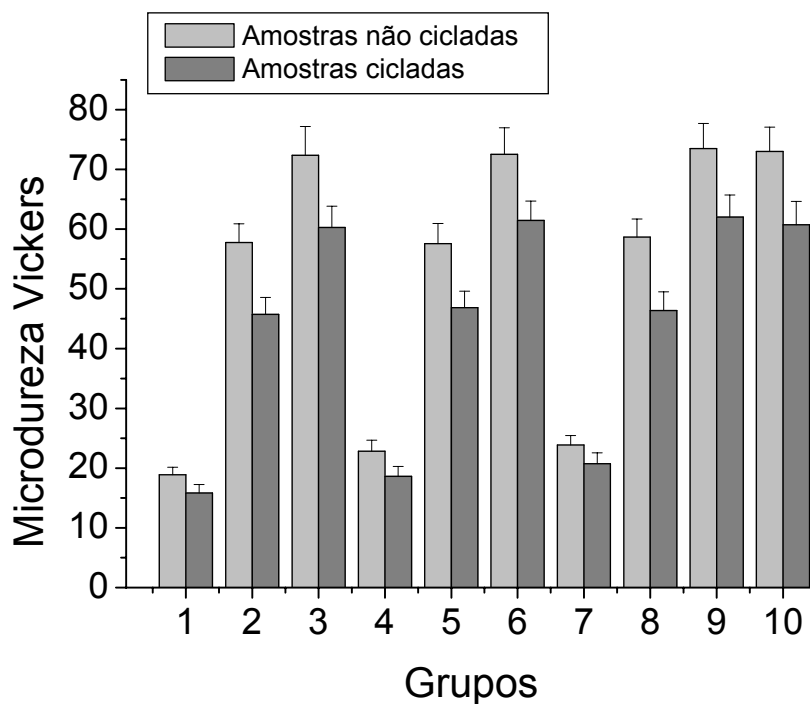


Figura 40 - Valores de microdureza Vickers dos compósitos estudados.

4.5. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio de resistência à compressão diametral, de fato, é considerado um ensaio de tração indireta. Como já foi mencionado anteriormente, o mesmo gera na amostra tensões trativas, sendo um importante parâmetro para mensurar o comportamento mecânico dos materiais (BRESCHIANI *et al.*, 2004, ANUSAVICE, 2005).

A Figura 41 mostra um corpo de prova fraturado após o ensaio, o mesmo foi dividido ao meio em duas partes devido à força trativa concentrada ao longo da seção transversal da amostra. Essa superfície de fratura foi analisada em MEV. De uma forma geral, pode-se afirmar, a partir das Figuras 42 a 51, que quanto maior a quantidade e o tamanho de partículas presentes no compósito maior é, visualmente, a

rugosidade da sua superfície de fratura no ensaio de compressão diametral. As superfícies de fratura das amostras dos grupos 1, 4 e 7 (Figuras 42, 45 e 48) apresentam-se com baixíssima rugosidade (irregularidade) em comparação com os outros grupos, isso porque o grupo 1 não possui partículas e os grupos 4 e 7, poucas partículas de MMT (5 e 7,5%) com espessura muito fina. Logo, o que se consegue visualizar através das imagens de MEV é, basicamente, a superfície da resina fraturada. Já nos grupos 2, 5 e 8 (Figuras 43, 46 e 49) é possível observar superfícies visualmente mais rugosas (irregulares) devido à presença de 40% de partículas de sílica (40nm), pequenos aglomerados podem ser vistos nas imagens, confirmando que a dispersão de grande quantidade de nanopartículas pode não ser viável devido a sua alta energia de superfície resultar na formação de clusters. Além disso, nota-se que houve descolamento do silano existente entre a matriz e as partículas (aglomerados), assim como a fratura da resina durante o ensaio. Nesses casos, a ancoragem física promovida por essas partículas é importante no aumento da resistência mecânica do material, associada ao reforço promovido pela transferência de carga matriz-partículas graças a sua união, gerada pelo silano.

As superfícies visualmente mais rugosas (irregulares) foram encontradas nos grupos 3, 6, 9 e 10 (Figuras 44, 47, 50 e 51) resultantes da inserção, principalmente, das partículas de vidro de bário silicato (1,5 μ m), assim como, das de sílica (40nm). Também se pode observar partículas expostas indicando a ocorrência de descolamento do silano, como aconteceu com os grupos 2, 5 e 8, além da fratura da matriz. Da mesma forma que nos grupos 2, 5 e 8, a ancoragem física dada pelas partículas é um fator importante no aumento da resistência mecânica, certamente ainda mais significativa para os grupos 3, 6, 9 e 10, devido a sua maior rugosidade.

Em todos os grupos preenchidos com partículas de MMT não foi possível encontrá-las nas imagens das superfícies de fratura. As mesmas não geraram irregularidades significativas visíveis através de MEV, ou seja, o reforço promovido por essas partículas possivelmente envolve, principalmente, a transferência de carga

matriz/partículas, devido a sua dispersão em nível molecular, e sua geometria em forma de prato fino favorece esse processo (FOURNARIS *et al.*, 2001, SOUNDARARAJAH *et al.*, 2009).

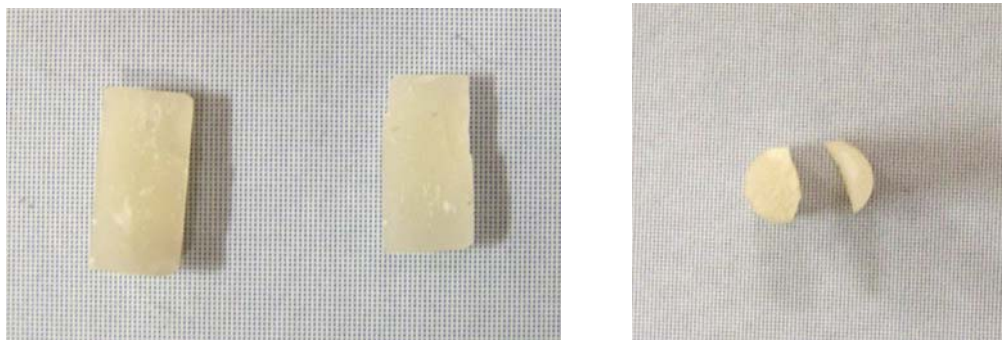
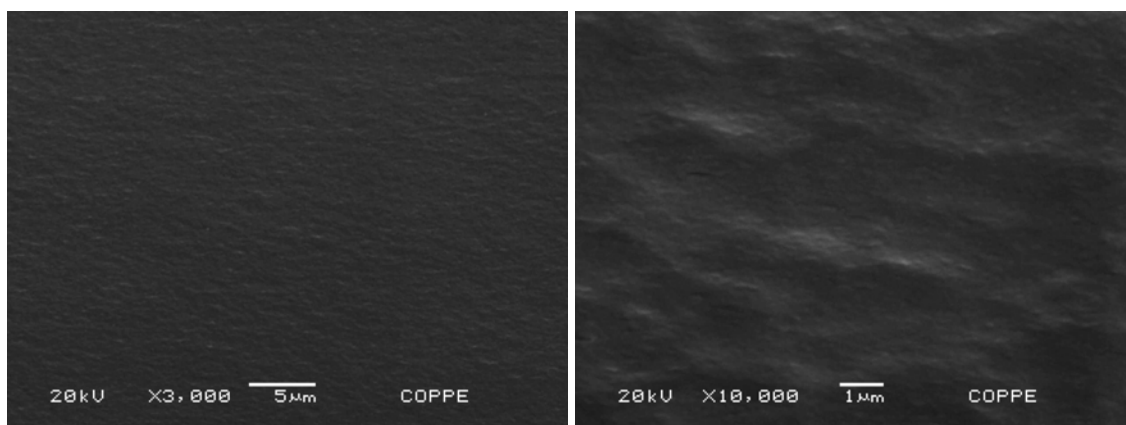


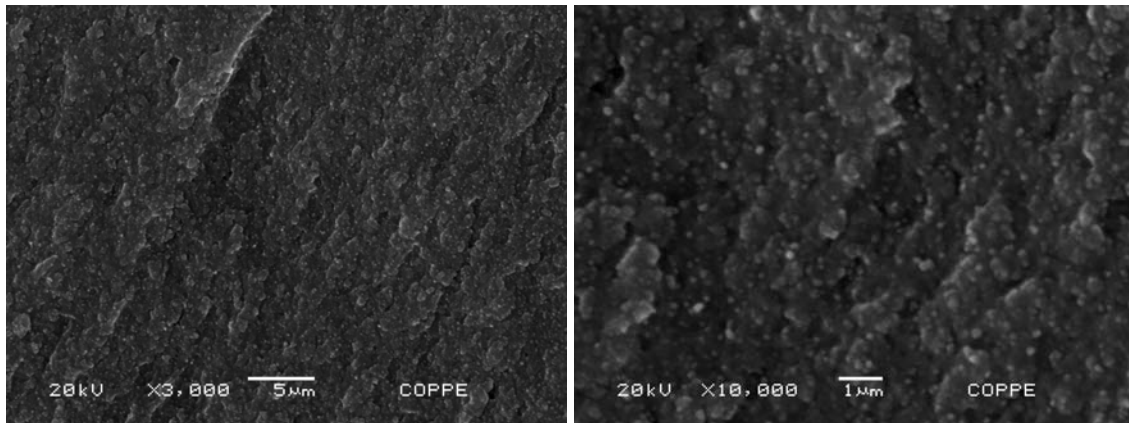
Figura 41 – Fotos das amostras após ensaio de compressão diametral.



(a)

(b)

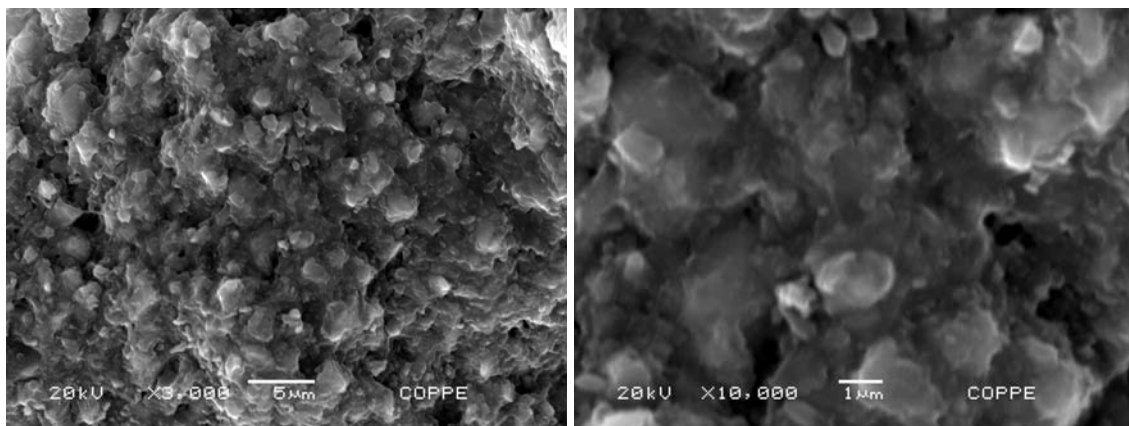
Figura 42 – Superfície de fratura do grupo 1 – resina.



(a)

(b)

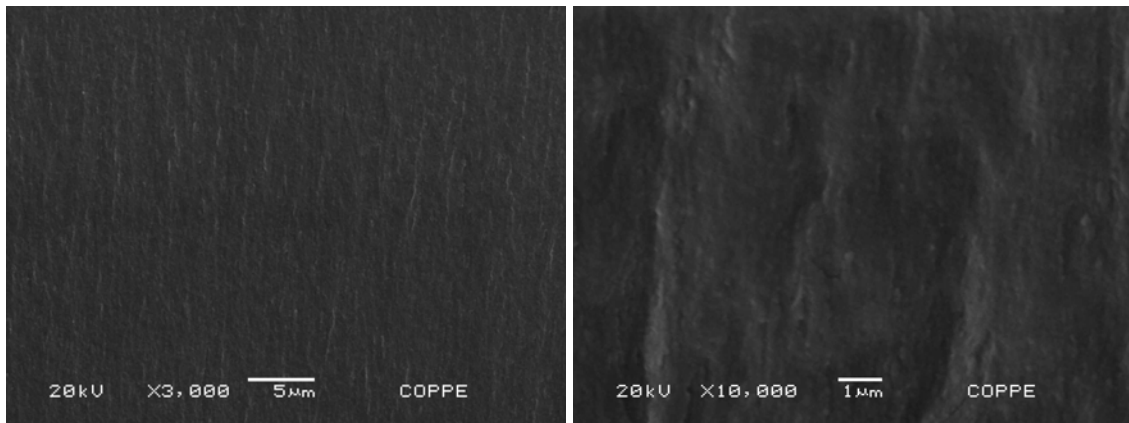
Figura 43 – Superfície de fratura do grupo 2 – 40.



(a)

(b)

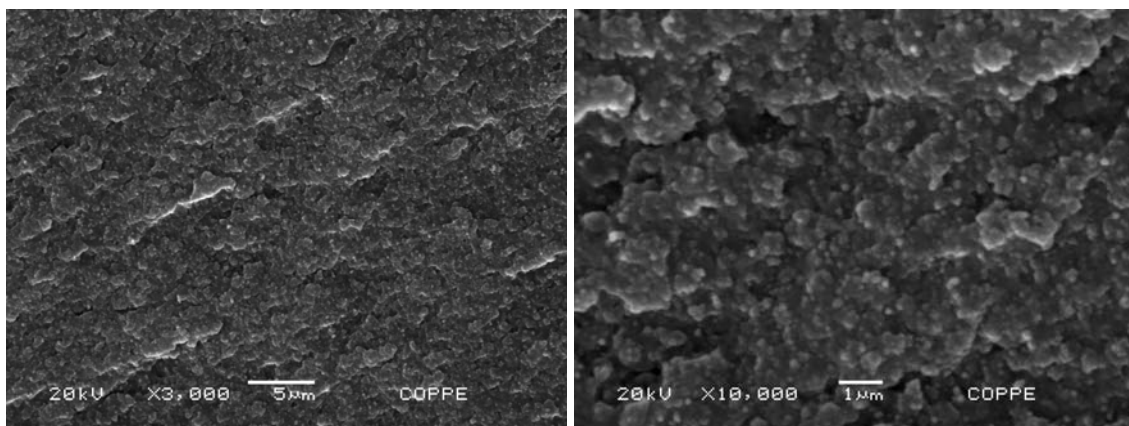
Figura 44 – Superfície de fratura do grupo 3 – 40/1,5.



(a)

(b)

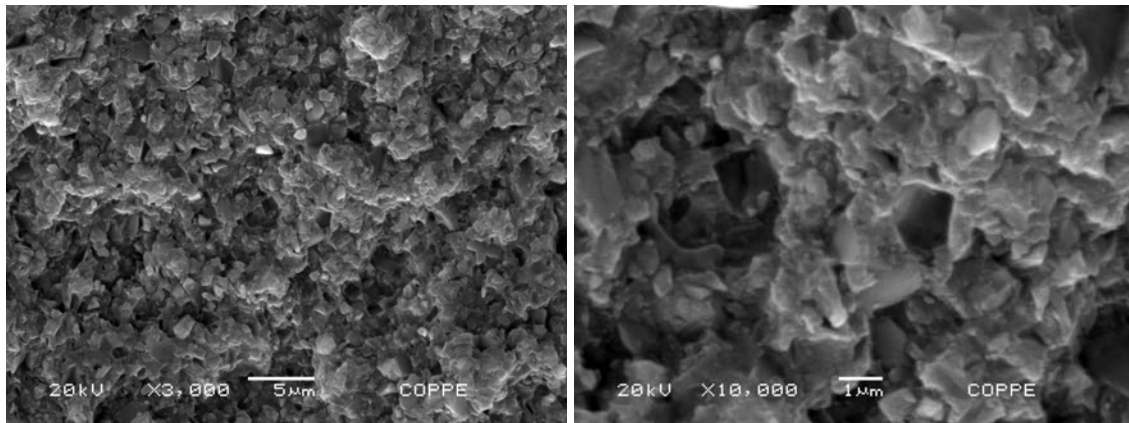
Figura 45 – Superfície de fratura do grupo 4 – 5%MMT.



(a)

(b)

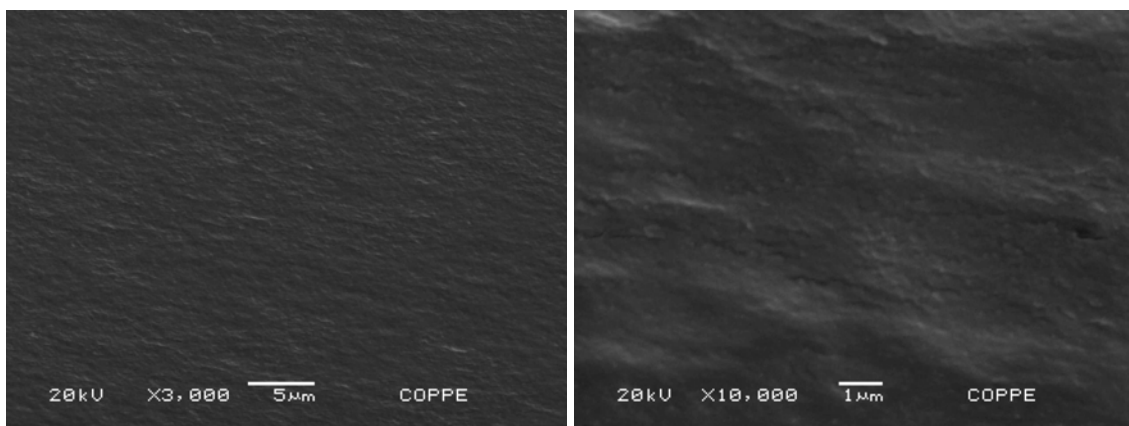
Figura 46 – Superfície de fratura do grupo 5 – 5%/40.



(a)

(b)

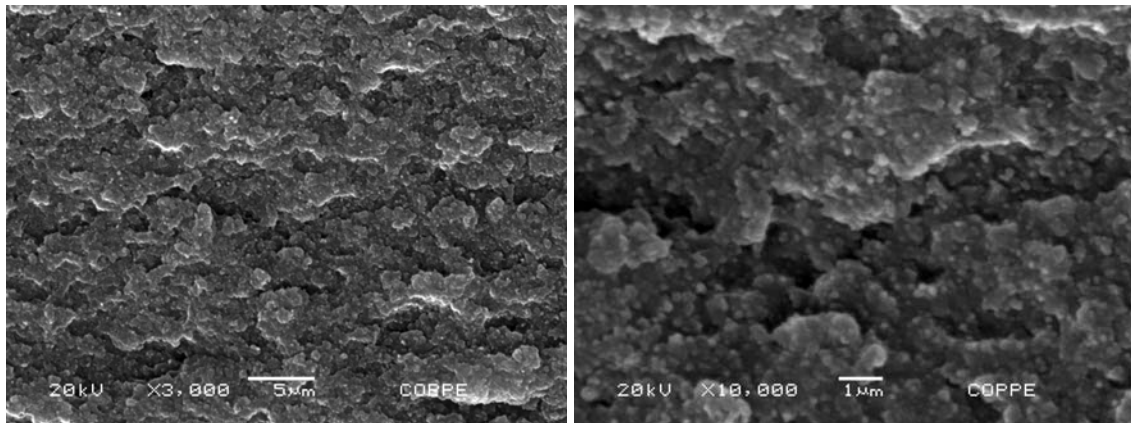
Figura 47 – Superfície de fratura do grupo 6 – 5%/40/1,5.



(a)

(b)

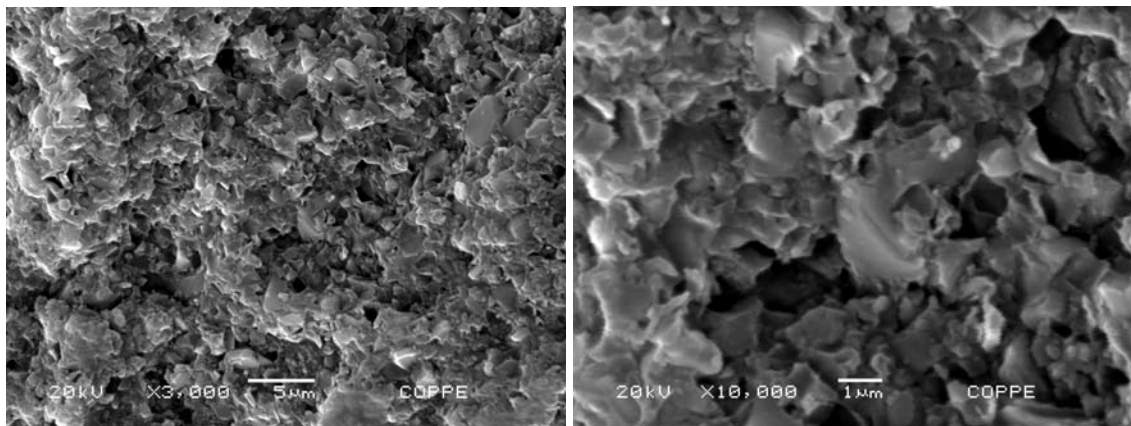
Figura 48 – Superfície de fratura do grupo 7 – 7,5%MMT.



(a)

(b)

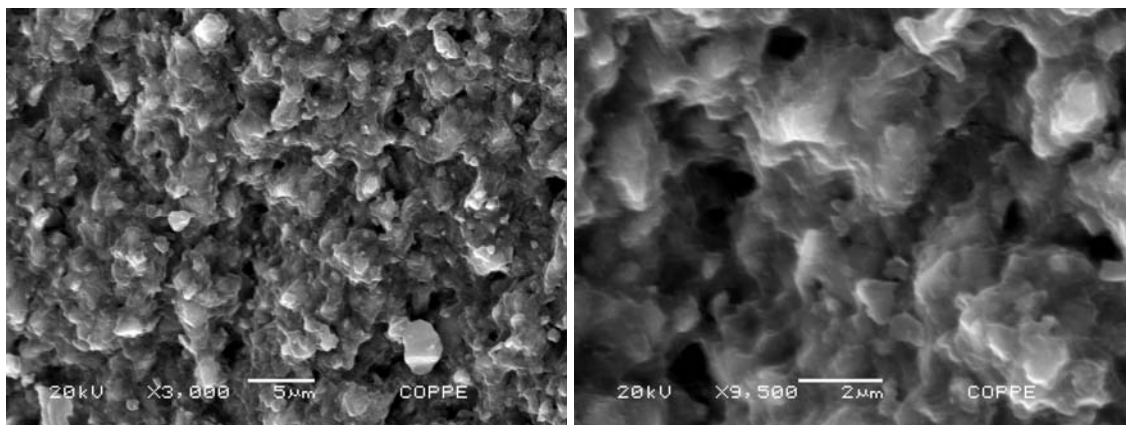
Figura 49 – Superfície de fratura do grupo 8 – 7,5%/40.



(a)

(b)

Figura 50 – Superfície de fratura do grupo 9 – 7,5%/40/1,5.



(a)

(b)

Figura 51 – Superfície de fratura do grupo 10 – TPH3.

De acordo com os resultados expostos na Tabela 7 e na Figura 52 e com a análise estatística da Tabela 13 em anexo, as amostras podem ser divididas em cinco estágios em ordem crescente de resistência à compressão diametral. No estágio I, encontra-se o grupo 1, composto pelas amostras feitas apenas de polímero. Logicamente, esse foi o grupo que apresentou a menor resistência (21,17MPa) pois não foi reforçado com nenhum tipo de partícula.

O estágio II abrange os grupos 2 (40), 4 (5% MMT) e 7 (7,5% MMT), com valores de resistência à compressão de 30,10MPa, 28,73MPa e 29,56MPa. Não houve diferença estatística significativa entre esses grupos. Pode-se afirmar, com isso, que a inserção de 5 e 7,5% de MMT causa o mesmo grau de reforço que a incorporação de 40% de sílica 40nm. De fato, como afirmam alguns autores, o formato de prato com espessura de poucos nanômetros favorece esse reforço, fornecendo uma boa área para transferência de carga matriz/partícula, devido a sua dispersão em nível molecular (FOURNARIS *et al.*, 2001, SOUNDARARAJAH *et al.*, 2009). Além disso, a formação dos aglomerados das partículas de sílica nanométrica prejudicou o desempenho do grupo 2, pois boa parte de seu reforço se comportou como micropartícula.

Os grupos 5 (5% / 40) e 8 (7,5% / 40) pertencem ao estágio III com resistência à compressão de 33,71MPa e 34,61MPa, respectivamente. Esses grupos também são semelhantes estatisticamente e apresentam maiores valores de resistência comparados aos grupos 2, 4 e 7; ou seja, a inserção de MMT contribuiu para aumentar o reforço dos compósitos preenchidos com sílica (40nm). Além disso, não houve diferença estatística com relação à incorporação de 5 ou 7,5% de MMT, isto é, entre os grupos 4 e 7 e os grupos 5 e 8.

Fazem parte do estágio IV os grupos 3 (40 / 1,5) e 10 (TPH3), ambos são grupos-controle e apresentaram resistência à compressão diametral de 37,27MPa e 38,17MPa, e também não se diferem estatisticamente. As amostras dos grupos 3 e 10 são compostas por, aproximadamente, 70% em peso de partículas, sendo esse um dos motivos pelo qual esses grupos suportam valores de tensão mais elevados do que os grupos 5 e 8 que, apesar de possuírem partículas de MMT, têm apenas 40% em peso de partículas. Conclui-se, com isso, que o carregamento é, também, um fator importante para a resistência desses compósitos, na medida em que aumenta o efeito físico da ancoragem das partículas na matriz. Além disso, quanto maior a quantidade de partículas, maiores são as barreiras que dificultam o crescimento de trincas no compósito. Outrossim, os grupos 3 e 10 possuem pouca quantidade de partículas de sílica nanométrica, porém bem dispersas, o que aumenta a área de transferência de carga matriz/partícula, enquanto que nos grupos 5 e 8 essas partículas formaram aglomerados.

Os maiores valores de resistência à compressão diametral foram obtidos no estágio V com os grupos 6 (5% / 40 / 1,5) e 9 (7,5% / 40 / 1,5), os quais, além de possuírem alto carregamento de partículas (70% em peso) e nanopartículas bem dispersas, são compostos por partículas de MMT, que, graças a sua geometria, aumentam a resistência desses materiais. Tanto faz a incorporação de 5 ou 7,5% de MMT, pois não houve diferença estatística significativa entre os grupos 6 e 9.

Com relação à ciclagem térmica, de uma forma geral, houve uma leve diminuição nos valores de resistência à compressão diametral, exceto para o grupo 1. Entretanto, apenas os grupos 2, 5, 8 e 10 são diferentes estatisticamente antes e após a ciclagem. Não se acredita ser a umidade do meio aquoso relevante para a resistência à compressão desses materiais, pois, como foi constatado por MAYWORM (2005) e MAYWORM *et al.* (2008), a absorção de fluido oral ocorre bastante superficialmente na amostra e por isso não afeta a resistência mecânica dos compósitos. Todavia, a variação brusca de temperatura pode resultar em diminuição na resistência uma vez que os diferentes coeficientes de expansão térmica entre matriz e fase dispersa podem levar a um tensionamento nessa interface, o que pode acarretar formação de microtrincas e degradação precoce da matriz (TIRADO *et al.*, 2001, GÖHRING, 2005). Embora nesta pesquisa tenha sido detectada apenas uma pequena diminuição nos valores de resistência à compressão diametral após a ciclagem térmica, a mesma ocorreu e, talvez, com envelhecimentos mais longos essa variação possa ser mais significativa.

Tabela 7 – Valores de resistência à compressão dos compósitos estudados (desvio padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Resistência à compressão	Resistência à compressão
	(MPa) (DP / CV) – amostras não cicladas	(MPa) (DP / CV) – amostras cicladas
1 – Resina	21,17 (2,05 / 0,10)	22,32 (2,03 / 0,09)
2 – 40	30,10 (2,34 / 0,08)	27,23 (2,45 / 0,09)
3 – 40 / 1,5	37,27 (3,03 / 0,08)	35,22 (2,48 / 0,07)
4 – 5% MMT	28,73 (2,58 / 0,09)	27,17 (2,16 / 0,08)
5 – 5% / 40	33,71 (2,32 / 0,07)	29,34 (1,91 / 0,07)
6 – 5% / 40 / 1,5	42,63 (2,47 / 0,06)	40,83 (2,88 / 0,07)
7 – 7,5% MMT	29,56 (2,11 / 0,07)	28,23 (1,96 / 0,07)
8 – 7,5% / 40	34,61 (1,66 / 0,05)	31,10 (2,52 / 0,08)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	43,85 (2,50 / 0,06)	41,28 (2,87 / 0,07)
10 – TPH3	38,17 (1,98 / 0,05)	34,87 (2,02 / 0,06)

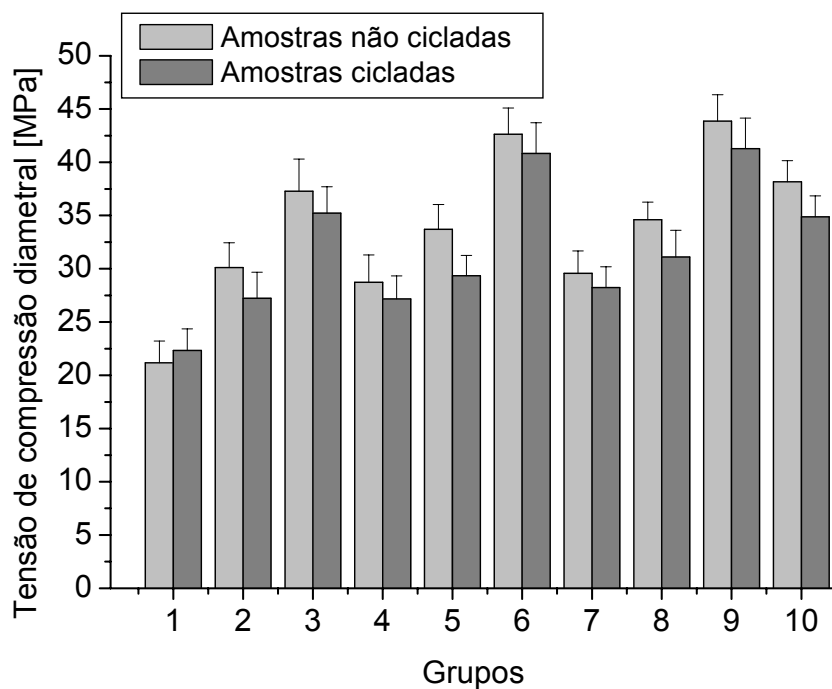


Figura 52 - Valores de tensão de compressão diametral dos compósitos estudados.

4.6. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

O comportamento tensão-deformação de materiais frágeis como cerâmicas e compósitos odontológicos, geralmente, é avaliado por meio do ensaio de resistência à flexão, em que a amostra sofre tensão trativa em sua extremidade inferior e compressiva na superior, e o rompimento da mesma se inicia no lado trativo (ANUSAVICE, 2005).

A Figura 53 ilustra uma das amostras após o ensaio. A superfície de fratura das mesmas foi analisada em MEV. O mesmo tipo de imagem visto nas superfícies de fratura do ensaio de resistência à compressão diametral foi reproduzido no ensaio de resistência à flexão, isto é, os grupos 1, 4 e 7 (Figuras 54, 57 e 60) apresentam superfícies de fratura com baixa rugosidade (irregularidade) (nenhuma ou poucas

partículas – 5 e 7,5% MMT). Os grupos 2, 5 e 8 (Figuras 55, 58 e 61) possuem superfícies visualmente um pouco mais rugosas (irregulares) (partículas de sílica de 40nm e seus aglomerados) e os grupos 3, 6, 9 e 10 (Figuras 56, 59, 62 e 63) têm as maiores rugosidades (irregularidades) na superfície de fratura (partículas de vidro de bário silicato de 1,5 μ m e de sílica de 40nm). Dessa forma, os mesmos mecanismos de reforço explicados anteriormente para a resistência à compressão se aplicam no caso da flexão (ancoragem física das partículas e transferência de carga na interface matriz/partículas).

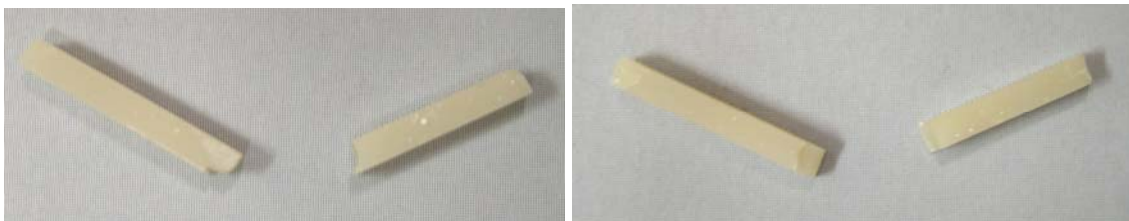
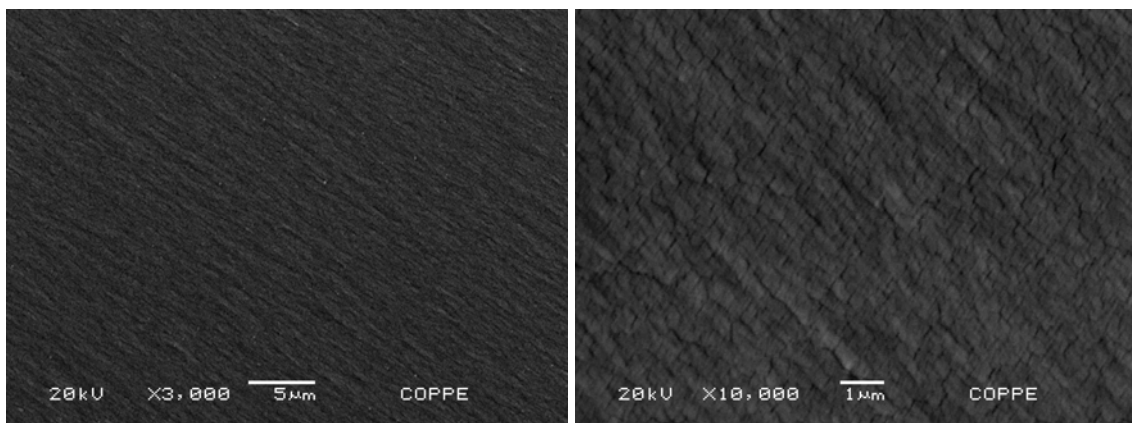


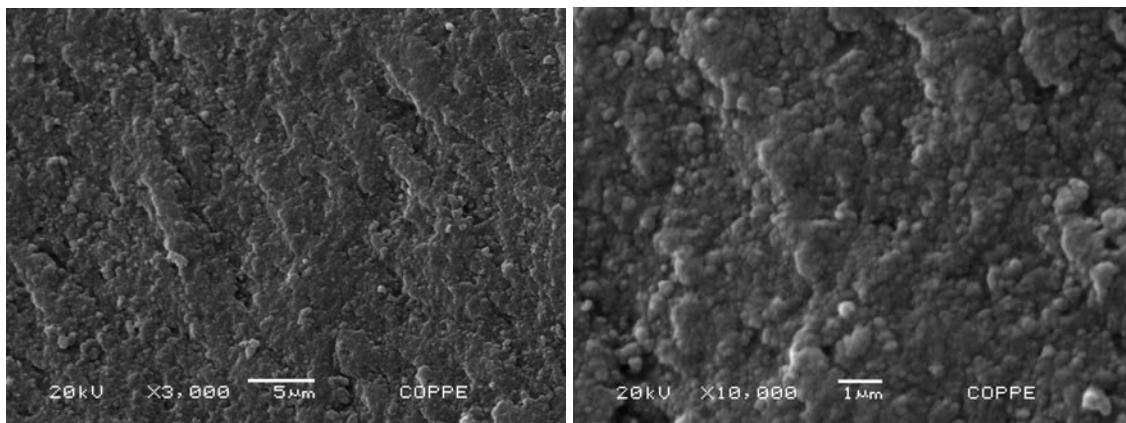
Figura 53 – Fotos das amostras após o ensaio de flexão.



(a)

(b)

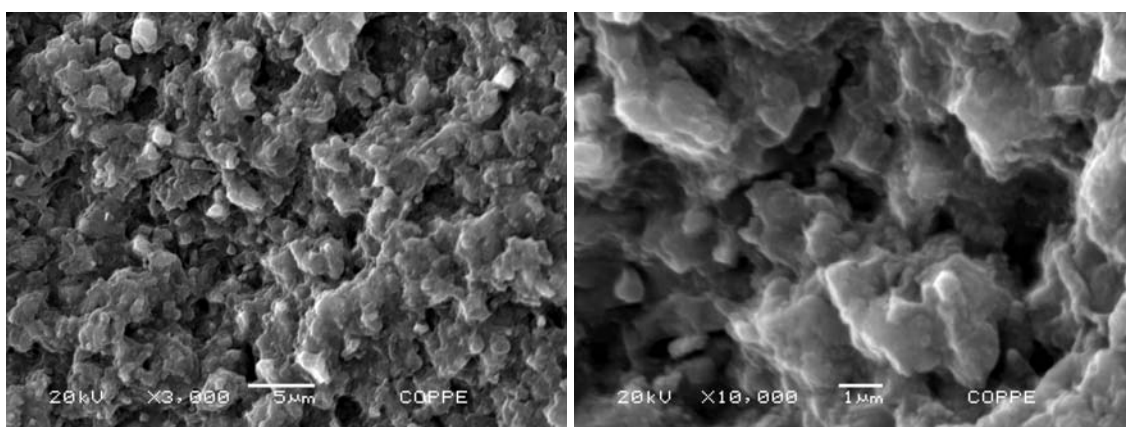
Figura 54 – Superfície de fratura do grupo 1 – resina.



(a)

(b)

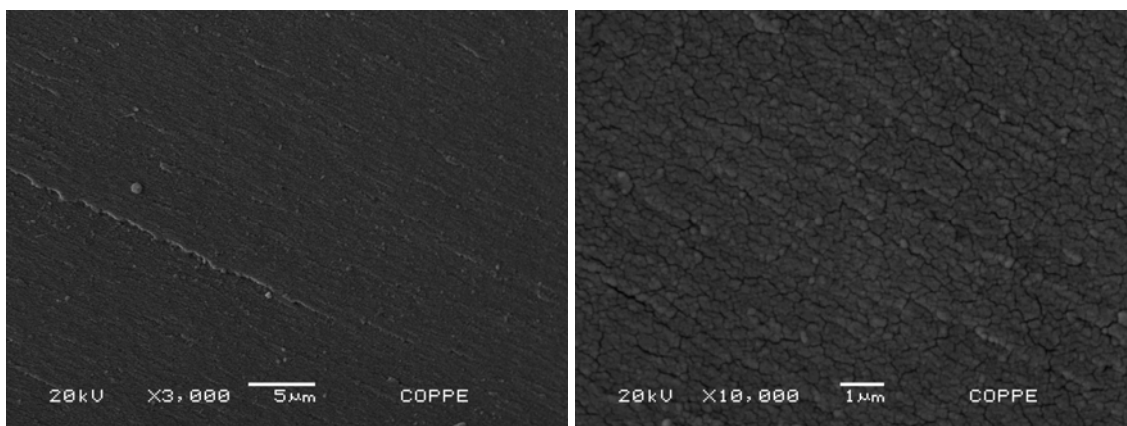
Figura 55 – Superfície de fratura do grupo 2 – 40.



(a)

(b)

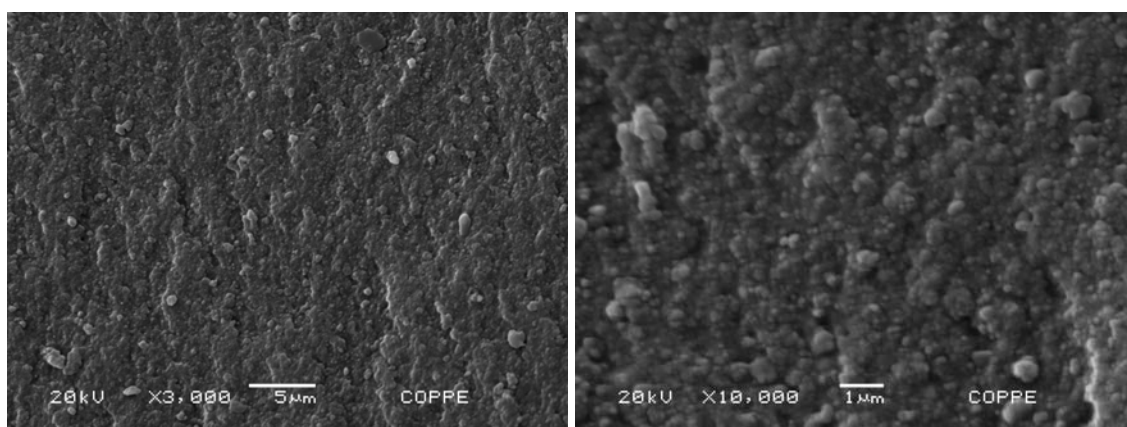
Figura 56 – Superfície de fratura do grupo 3 – 40/1,5.



(a)

(b)

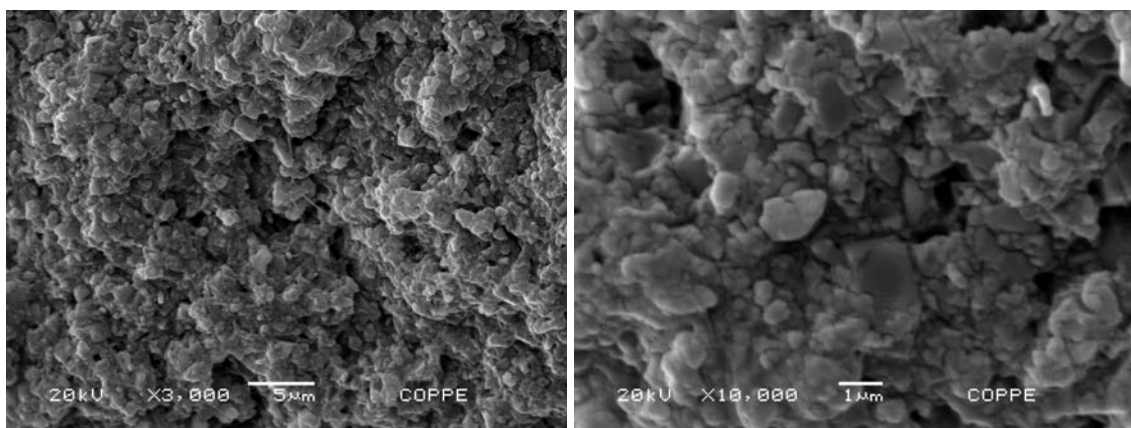
Figura 57 – Superfície de fratura do grupo 4 – 5% MMT.



(a)

(b)

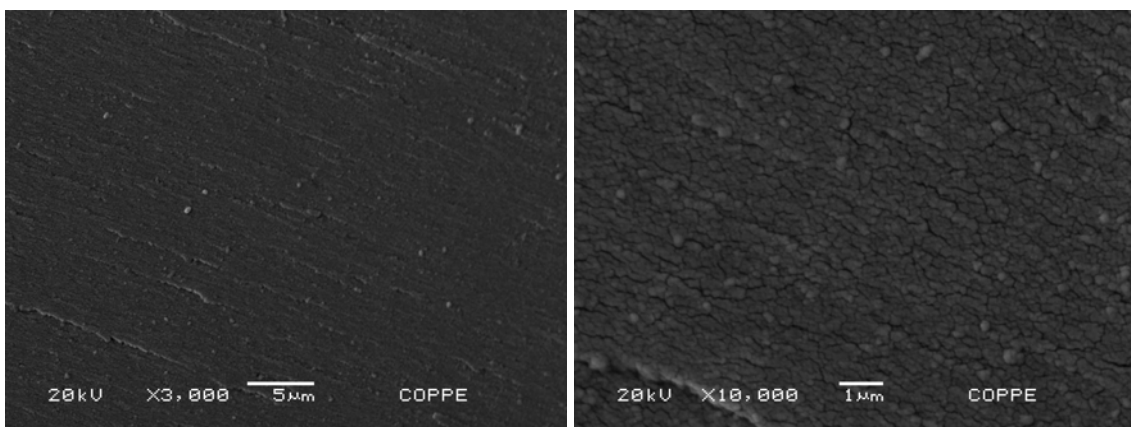
Figura 58 – Superfície de fratura do grupo 5 – 5%/40.



(a)

(b)

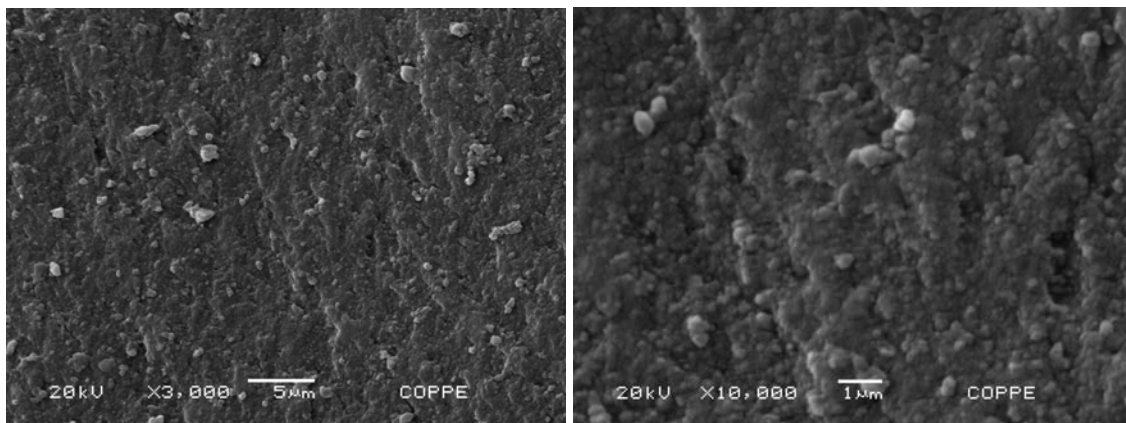
Figura 59 – Superfície de fratura do grupo 6 – 5%/40/1,5.



(a)

(b)

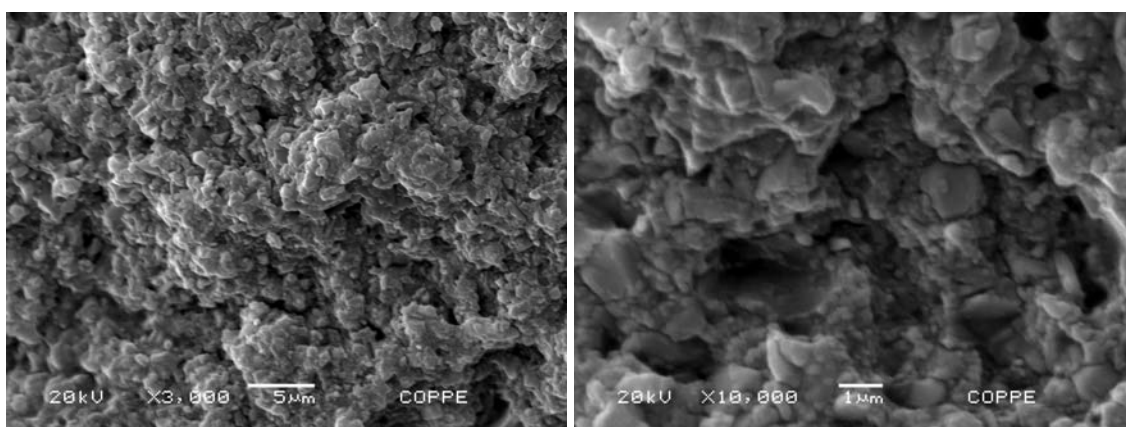
Figura 60 – Superfície de fratura do grupo 7 – 7,5% MMT.



(a)

(b)

Figura 61 – Superfície de fratura do grupo 8 – 7,5%/40.



(a)

(b)

Figura 62 – Superfície de fratura do grupo 9 – 7,5%/40/1,5.

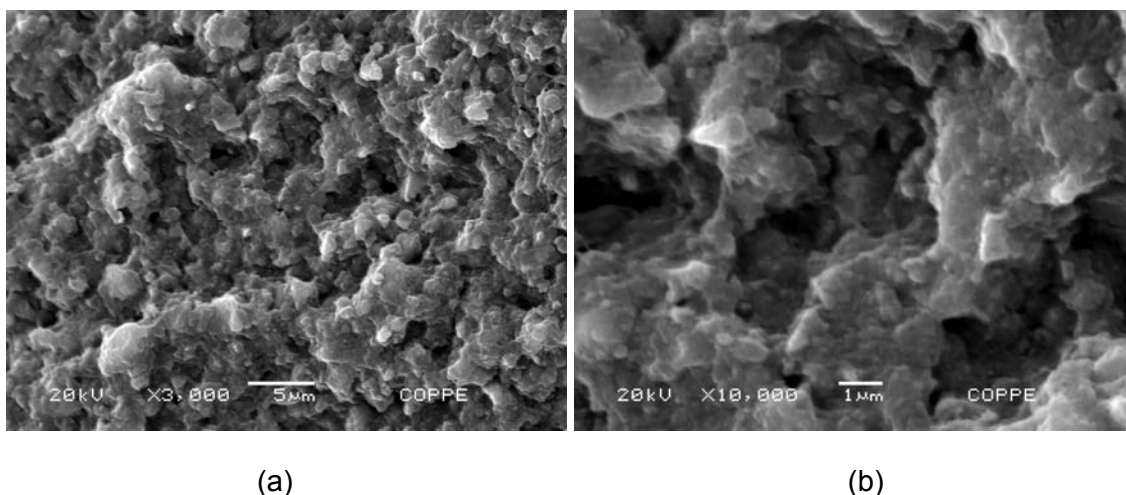


Figura 63 – Superfície de fratura do grupo 10 – TPH3.

Assim como aconteceu com as imagens das superfícies de fatura, os resultados do ensaio de resistência à flexão apresentaram um perfil semelhante aos do ensaio de resistência à compressão diametral. De acordo com os resultados expostos na Tabela 8 e na Figura 64 e com a análise estatística da Tabela 14 em anexo, as amostras podem ser divididas em quatro estágios em ordem crescente de resistência à flexão.

No estágio I, encontra-se o grupo 1, composto pelas amostras feitas apenas de polímero; logicamente esse foi o grupo que apresentou a menor resistência (53,18MPa) pois não foi reforçado com nenhum tipo de partícula.

O estágio II abrange os grupos 2 (40), 4 (5% MMT), 5 (5% / 40), 7 (7,5% MMT) e 8 (7,5% / 40), com valores de resistência à flexão de 80,57MPa, 80,81MPa, 84,73MPa, 81,52MPa e 85,66MPa. Apesar de não ter havido diferença estatística significativa entre esses grupos, pode-se destacar os grupos 5 e 8 com valores de resistência numericamente superiores aos grupos 2, 4 e 7. Conclui-se, portanto, que, da mesma forma que na resistência à compressão, a inserção de somente 5 e 7,5% de MMT causa o mesmo grau de reforço que a incorporação de 40% de sílica 40nm

(grupos 2, 4 e 7). Também devido ao formato de prato com espessura de poucos nanômetros da MMT e devido a sua dispersão em nível molecular (FOURNARIS *et al.*, 2001, SOUNDARARAJAH *et al.*, 2009), além da formação dos aglomerados de sílica nanométrica terem comprometido o desempenho do grupo 2. Já com relação aos grupos 5 e 8, pode-se afirmar que a inserção de MMT contribuiu para aumentar o reforço dos compósitos preenchidos com apenas sílica (40nm) e que não há diferença na incorporação de 5 ou 7,5% de MMT.

Fazem parte do estágio III os grupos 3 (40 / 1,5) e 10 (TPH3), ambos são grupos-controle e apresentam resistência à flexão de 105,94MPa e 109,68MPa, e também não se diferem estatisticamente. Tal resultado também se deve ao alto grau de carregamento de partículas nos grupos 3 e 10 (70% em peso) comparados com os grupos 5 e 8 (40% em peso de partículas, incluindo MMT). Além de suas partículas nanométricas estarem melhor dispersas comparadas aos grupos 5 e 8. Os mesmos mecanismos de reforço explicados anteriormente para a resistência à compressão se aplicam nesse caso (ancoragem física das partículas, maior dificuldade no crescimento de trincas e transferência de carga na interface matriz/partículas).

Os maiores valores de resistência à flexão foram obtidos no estágio IV com os grupos 6 (5% / 40 / 1,5) e 9 (7,5% / 40 / 1,5), os quais, além de possuírem alto carregamento de partículas (70% em peso) e nanopartículas bem dispersas, são compostos por partículas de MMT. Tanto faz a incorporação de 5 ou 7,5% de MMT, pois não houve diferença estatística significativa entre os grupos 6 e 9.

Com relação à ciclagem térmica, todos os grupos apresentaram uma leve diminuição nos valores de resistência à flexão. No entanto, são diferentes estatisticamente apenas os grupos 6 e 10 antes e após a ciclagem. Assim como na compressão diametral, não se acredita ser relevante para a resistência à flexão desses materiais a umidade do meio aquoso, devido à absorção de fluido oral ocorrer bastante superficialmente na amostra. Porém, a variação brusca de temperatura pode resultar em diminuição na resistência pelos mesmos motivos já explicados para a

compressão diametral. Embora nesta pesquisa tenha sido detectada apenas uma pequena diminuição nos valores de resistência à flexão após a ciclagem térmica, a mesma ocorreu e, talvez, com envelhecimentos mais longos esta variação pode ser mais significativa.

Tabela 8 – Valores de resistência à flexão dos compósitos estudados (desvio padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
	(DP / CV) – amostras não cicladas	(DP / CV) – amostras cicladas
1 – Resina	53,18 (2,51 / 0,05)	52,62 (5,21 / 0,10)
2 – 40	80,57 (6,47 / 0,08)	73,13 (6,66 / 0,09)
3 – 40 / 1,5	105,94 (8,06 / 0,08)	99,98 (7,85 / 0,08)
4 – 5% MMT	80,81 (7,58 / 0,09)	77,05 (5,56 / 0,07)
5 – 5% / 40	84,73 (7,27 / 0,09)	78,50 (6,67 / 0,08)
6 – 5% / 40 / 1,5	119,32 (5,79 / 0,05)	111,13 (5,77 / 0,05)
7 – 7,5% MMT	81,52 (6,44 / 0,08)	78,62 (5,41 / 0,07)
8 – 7,5% / 40	85,66 (7,64 / 0,09)	78,54 (5,59 / 0,07)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	121,19 (8,08 / 0,07)	114,39 (7,98 / 0,07)
10 – TPH3	109,68 (9,01 / 0,08)	101,19 (6,85 / 0,07)

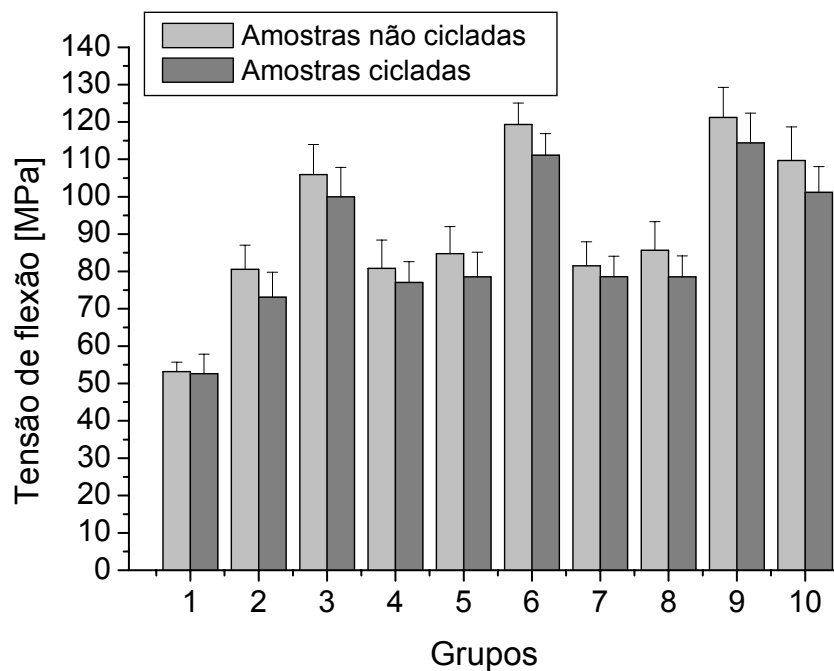


Figura 64 - Valores de tensão de flexão dos compósitos estudados.

Nas Tabela 9 e Figuras 65, 66 e 67 encontram-se os resultados de módulo de elasticidade obtidos nos ensaios de flexão. De acordo com esses valores, pode-se separar os grupos analisados em quatro níveis. No primeiro nível está a resina sem partículas (grupo 1) com o menor valor de módulo de elasticidade (1,70GPa).

Os grupos 4 e 7 compõem o segundo nível, com poucas partículas (5 e 7,5% de MMT) possuem módulo de elasticidade (4,32GPa e 4,13GPa) maior que o dobro do grupo 1. Não há diferença estatística (Tabela 15 em anexo) entre os grupos 4 e 7, ou seja, a inclusão de 5 ou 7,5% de MMT resultou no mesmo módulo de elasticidade. O terceiro nível compreende os grupos 2, 5 e 8 (8,25GPa, 7,96GPa e 8,07GPa) preenchidos com 40% de partículas e o quarto nível abrange os grupos 3, 6, 9 e 10 (18,11GPa, 19,10GPa, 19,67GPa e 18,66GPa) preenchidos com 70% de partículas.

Ficou bem claro que quanto maior for a quantidade de partículas, maior será o módulo de elasticidade do material, afinal, quanto maior a porcentagem do

componente mais rígido do compósito, maior será sua rigidez e, consequentemente, o seu módulo de elasticidade. Para os terceiro e quarto níveis, a presença de MMT não alterou o módulo de elasticidade dos grupos devido as suas altas frações de partículas de sílica e de bário silicato, isto é, não houve diferença estatística entre os grupos 2, 5 e 8 e nem entre os grupos 3, 6, 9 e 10. Porém, os grupos com somente 5 e 7,5% de MMT alcançaram mais que o dobro do valor de módulo de elasticidade da resina sem carga, um aumento significativo.

Houve um ligeiro aumento no módulo de elasticidade dos grupos após a ciclagem térmica devido à pós-cura da resina, porém não houve diferença estatística significativa para nenhum grupo após a mesma.

Tabela 9 – Valores de módulo de elasticidade em flexão dos compósitos estudados (desvio padrão / coeficiente de variação).

Grupos	Módulo de elasticidade em flexão (GPa) (DP / CV) – amostras não cicladas	Módulo de elasticidade em flexão (GPa) (DP / CV) – amostras cicladas
1 – Resina	1,70 (0,16 / 0,09)	2,11 (0,17 / 0,08)
2 – 40	8,25 (0,55 / 0,07)	9,09 (0,74 / 0,08)
3 – 40 / 1,5	18,11 (1,64 / 0,09)	18,69 (1,36 / 0,07)
4 – 5% MMT	4,32 (0,41 / 0,09)	4,59 (0,62 / 0,14)
5 – 5% / 40	7,96 (0,69 / 0,09)	8,62 (0,73 / 0,08)
6 – 5% / 40 / 1,5	19,10 (1,75 / 0,09)	19,58 (1,55 / 0,08)
7 – 7,5% MMT	4,13 (0,53 / 0,13)	4,64 (0,49 / 0,11)
8 – 7,5% / 40	8,07 (0,70 / 0,09)	8,90 (0,73 / 0,08)
9 – 7,5% / 40 / 1,5	19,67 (1,45 / 0,07)	20,39 (1,62 / 0,07)
10 – TPH3	18,66 (1,49 / 0,08)	19,43 (1,61 / 0,08)

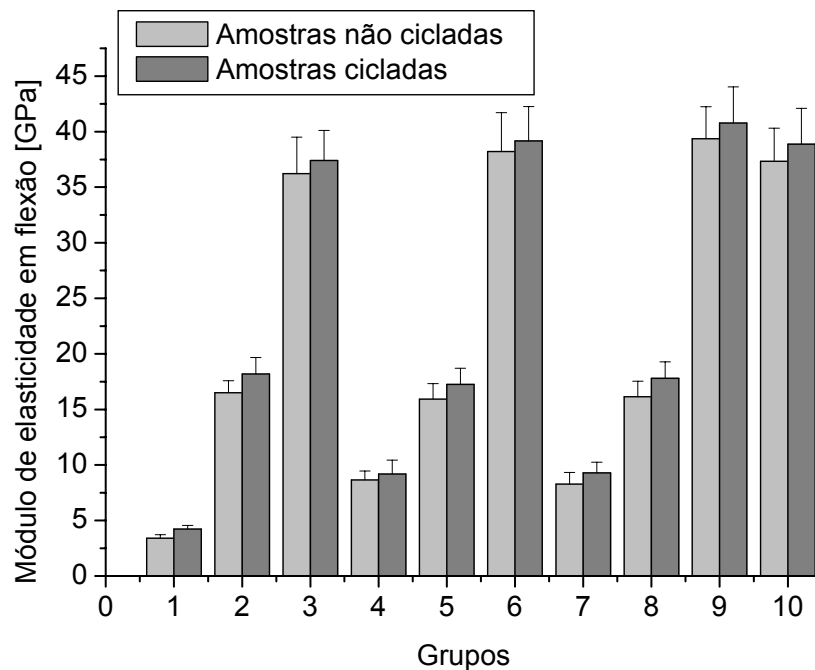


Figura 65 - Valores de módulo de elasticidade em flexão dos compósitos estudados.

As Figuras 66 e 67 trazem curvas tensão de flexão X deformação de uma das amostras de cada grupo analisado. Elas mostram bem a separação em quatro níveis do módulo de elasticidade; o grupo 1 com o menor módulo, depois vem os grupos 4 e 7, os grupos 2, 5 e 8 e os grupos 3, 6, 9 e 10 com os maiores módulos, obedecendo à inclinação das retas. Além disso, quanto maior o módulo de elasticidade, menor a deformação sofrida pela amostra durante o ensaio, maior a fragilidade do compósito. Também é possível, nessas figuras, diferenciar os grupos pela resistência à flexão, em ordem crescente, grupo 1, grupos 2, 4, 5, 7 e 8, grupos 3 e 10 e grupos 6 e 9.

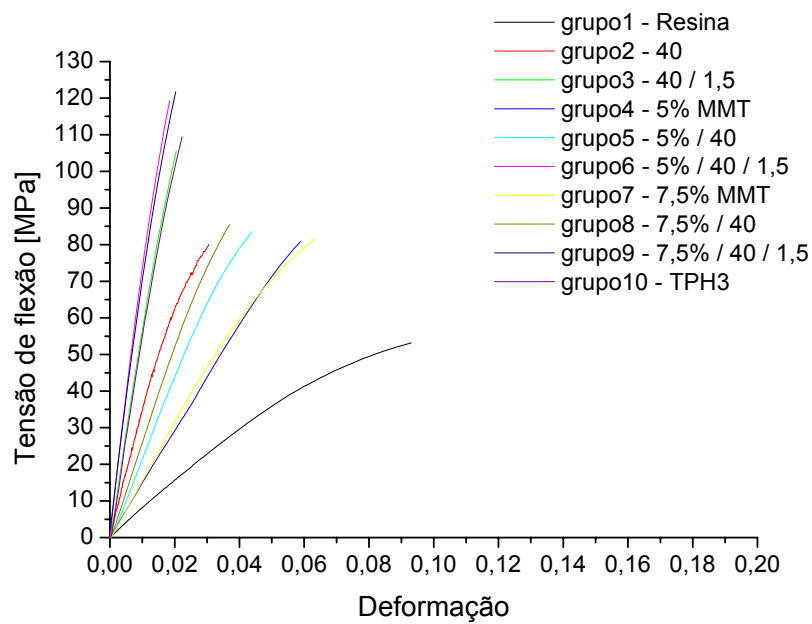


Figura 66 – Gráfico tensão de flexão X deformação dos compósitos estudados não cicladados termicamente.

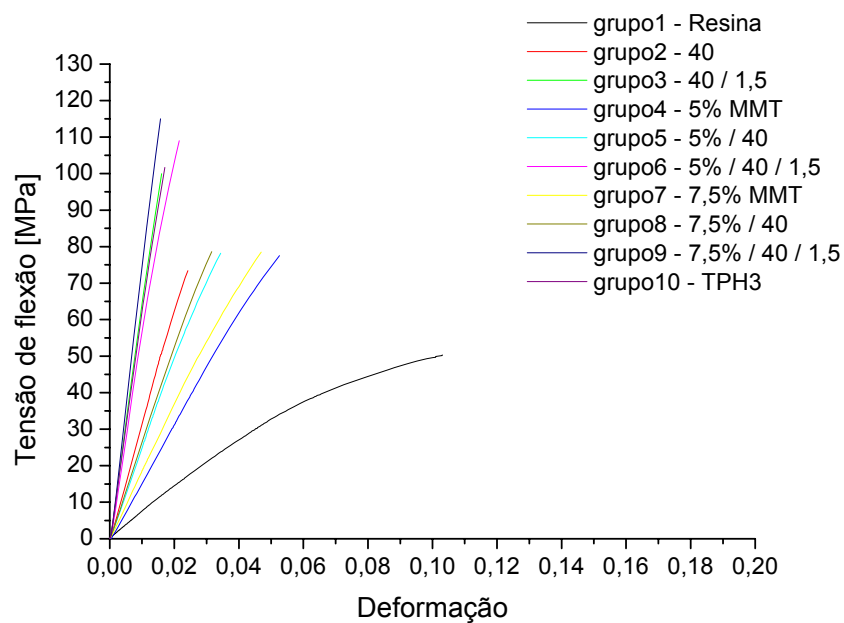


Figura 67 – Gráfico tensão de flexão X deformação dos compósitos estudados cicladados termicamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- De acordo com a análise de difração de raios-x, é possível esfoliar satisfatoriamente 5 e 7,5% de partículas de MMT em uma matriz de Bis-GMA/TEGDMA através do método in situ polymerization (polimerização in situ).
- Os grupos de compósitos testados nesta pesquisa apresentaram valores de grau de conversão mais altos do que os encontrados na literatura devido ao tipo de polimerização adotado, à pós-cura ocorrida após a ciclagem térmica e à pequena quantidade de partículas presentes em alguns grupos.
- Foi constatado que grandes quantidades de partículas nos compósitos dificultam a polimerização da matriz.
- A injeção de MMT não alterou o grau de conversão polimérica dos compósitos.
- Para os grupos sem MMT, quanto maior a quantidade de partículas menor a contração de polimerização, consequência da menor quantidade de matriz polimérica presente.
- A inserção de MMT reduziu significativamente a contração sofrida pelos compósitos. Alcançou-se uma redução de até 76,7% da contração em relação ao compósito experimental TPH3.

- Não houve diferença estatística significativa com relação à contração de polimerização para a incorporação de 5 ou 7,5% de MMT.
- A quantidade de partículas incorporadas nos compósitos estudados influenciou de forma significativa os seus valores de dureza já que as mesmas encontram-se em abundância nesses materiais. Por esse motivo, a inserção de 5 e 7,5% de MMT não alterou de forma significativa a dureza dos grupos com alto teor de partículas.
- Não houve diferença estatística significativa com relação à dureza para a incorporação de 5 ou 7,5% de MMT, nem para os grupos com alto teor de partículas nem para aqueles com baixo teor delas.
- De uma forma geral, a ciclagem térmica em água destilada diminuiu a dureza superficial dos compósitos testados.
- Quanto maiores o tamanho e a quantidade de partículas presentes nos compósitos, maior é a rugosidade (irregularidade) da sua superfície de fratura em compressão diametral e em flexão.
- Dois mecanismos de reforço foram identificados nas imagens da superfície de fratura das amostras. Nos grupos com partículas maiores ($\approx 1,5\mu\text{m}$) predomina a ancoragem física que as mesmas promovem com a matriz dificultando a propagação de trincas. Enquanto que a transferência de carga da matriz para as partículas é o mecanismo de reforço principal para aquelas com tamanho nanométrico, além disso, o formato de prato fino da MMT incrementa essa transferência de carga.

- De uma forma geral, tanto para resistência à compressão diametral quanto para resistência à flexão, quanto maior o teor de partículas do compósito, maior é a tensão que o mesmo suporta. Além disso, a inserção de 5 ou 7,5% de MMT resultou também em maior resistência mecânica.
- Não há diferença estatística significativa entre a incorporação de 5 ou 7,5% de MMT para resistência à compressão diametral nem para flexão.
- Houve uma pequena queda nos valores de tensão de compressão diametral e de flexão após a ciclagem térmica (3000 ciclos) das amostras.
- Com relação ao módulo de elasticidade em flexão, quanto maior a quantidade de partículas maior o seu valor, isto é, maior a rigidez do material. Não houve influência significativa da inserção de MMT nessa propriedade.
- Houve um ligeiro aumento no módulo de elasticidade dos grupos após a ciclagem térmica devido à pós-cura da resina, entretanto, não houve diferença estatística significativa para nenhum grupo.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar o efeito da incorporação de partículas de argila esmectita em outros tipos de materiais odontológicos como ionômero de vidro e resina acrílica para prótese total.
- Avaliar a resistência ao desgaste desses compósitos reforçados com MMT.
- Quantificar a absorção de água e a solubilidade.
- Analisar as propriedades de translucência.
- Realizar testes com maior tempo de envelhecimento.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, G., FLEMING, G. J. P., HARRINGTON, E. *et al.*, 2003, "Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments". *Journal of Dentistry*, v. 31, n. 6, pp. 437-444.
- ADDISON, O., FLEMING, G. J. P., MARQUIS, P. M., 2003, "The effect of thermocycling on the strength of porcelain laminate veneer (PLV) materials". *Dental Materials*, v. 19, n. 4, pp.291-297.
- AGUIAR, F. H. B. *et al.*, 2005, "Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media". *Dental Materials*, v. 21, n. 12, pp.1098-1103.
- ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 28, n. 1-2, pp.1-63.
- ALLEN, E. P. *et al.*, 2003, "Annual review of selected dental literature: Report of the Committee on Scientific Investigation of the American Academy of Restorative Dentistry". *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 90, n. 1, pp.50-80.
- ANGELETAKIS, C., KOBASHIGAVA, A.I., 1999, *Optimum particle sized hybrid composite*. US pat. 6.121.344.

- ANTUNES, P.V., RAMALHO, A., 2003, "Study of abrasive resistance of composites for dental restoration by ball-cratering". *Wear*, v. 255, pp.990-998.
- ANUSAVICE, K. J., 2005, *Philips: Materiais Dentários*. 11ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.
- BARATIERI, L. N., MONTEIRO Jr., S., ANDRADA. M. A. C. *et al.*, 1998, *Estética: restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados*. 2ª edição, São Paulo: Santos, cap. 4, pp.75-113.
- BAROUDI, K. *et al.*, 2007, "Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction". *Journal of Dentistry*, v. 35, n. 8, pp.651-655.
- BAUSCH, J. R., DE LANGE, K., DAVIDSON, C. L. *et al.*, 1982, "Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 48, n. 1, pp.59-67.
- BECKER *et al.*, 2003, "Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: the influence of cure temperature on morphology, mechanical properties, and free volume". *Macromolecules*, v. 36, pp.1616-1625.
- BEUN *et al.*, 2007, "Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites". *Dental Materials*, v. 23, n. 1, pp.51-59.
- BORKOWSKI, K. *et al.*, 2007, "Effect of material properties of composite restoration on the strength of the restoration–dentine interface due to polymerization

shrinkage, thermal and occlusal loading". *Medical Engineering & Physics*, v. 29, n. 6, pp.671-676.

BOWEN, R. L., 1956, "Use of epoxy resins in restorative materials". *Journal of Dental Research*, v. 35, n. 3, pp.360-369.

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

BRESCIANI, E. *et al.*, 2004, "Compressive and diametral tensile strength of glass ionomer cements". *Journal of Applied Oral Science*, v. 12, n. 4, pp.344-8.

BUONOCORE, M. G., 1955, "A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces". *Journal of Dental Research*, v. 34, n. 6, pp.849-853.

CALHEIROS *et al.*, 2008, "Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system". *Dental Materials*, v. 24, n. 9, pp.1164-1168.

CALLISTER, Jr., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª edição, Rio de Janeiro, editora LTC.

CARVALHO, R. M., PEREIRA, J. C., YOSHIYAMA, M., PASHLEY, D. H., 1996, "A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief". *Operative Dentistry*, v. 21, n. 1, pp.17-24.

- CESAR, P. F., MIRANDA JÚNIOR, V. G., BRAGA, R. R., 2001, "Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for direct and indirect restorations", *JPD*, v. 86, n. 3, pp.289-296.
- CHAIN, M. C., RODRIGUES, C. C., MAIA, H. P., 2001, *Materiais Restauradores Estéticos Poliméricos e Cerâmicos do Novo Século, Odontologia Integrada: Atualização Multidisciplinar para o Clínico e o Especialista*, 1ª edição, capítulo 16, Rio de Janeiro, editora Pedro I.
- CHEN *et al.*, 2008, "Highly dispersed nanosilica–epoxy resins with enhanced mechanical properties". *Polymer*, v. 49, pp.3805–3815.
- CHIN, I. J., THURN-ALBRECHT, T., KIM, H. C. *et al.*, 2001, "On exfoliation of montmorillonite in epoxy". *Polymer*, v. 42, n. 13, pp.5947-5952,
- CHOU, T. W., 1993, *Structure and Properties of Composite*, In Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., *Material Science and Technology*, 1ª edição, volume 13, VHC Publishers Inc.
- CLAESSON, J., BOHLOLI, B., 2002, "Brazilian test: stress field and tensile strength of anisotropic rocks using an analytical solution". *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, v. 39, n. 8, pp.991-1004.
- CONCEIÇÃO, E. N. *et al.*, 2002, *Dentística: Saúde e Estética*, 2ª edição, São Paulo, editora Artmed.

- CONDON , J. R., FERRACANE, J. L., 1998, "Polymerization contraction stress of commercial composites." *Journal of Dental Research*, v. 77, pp.639-644.
- COOK, W. D., FORREST, M., GOODWIN, A. A., 1999, "A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites." *Dental Materials*, v.15, n.6, pp.447-9.
- COOK, W. D. *et al*, 1985, "Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials". *Biomaterials*, v. 6, pp.362-368.
- COURY, T. L. *et al.*, 1981, "The diametral tensile strengths of various composite resins". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 45, n. 3, pp.296-299.
- DAVIDSON, C. L., DE GEE, A. J., 1984, "Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites". *Journal of Dental Research*, v. 63, n. 2, pp.146-148.
- DENNISON, J. B., YAMAN, P., SEIR, R., HAMILTON, J. C., 2000, "Effect of variable light intensity on composite shrinkage". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 84, n. 5, p.499-505.
- DIETER, G. E., 1981, *Metalurgia Mecânica*. 2º edição, Rio de Janeiro, editora Guanabara.
- ELLAKWA, A., CHO, N., LEE, I., B., 2007, "The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites". *Dental Materials*, v. 23, n. 10, pp.1229-1235.

- ELIADES, G. C., VOUGIOUKLAKIS, G. J., CAPUTO, A.A., 1987, "Degree of double bond conversion in light-cured composites". *Dental Materials*, v. 3, n. 1, pp.19-25.
- FEILZER, A. J., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L., 1987, "Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration". *Journal of Dental Research*, v. 66, n. 11, pp.1636-1639.
- FEILZER, A. J., DOOREN, L. H., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L., 1995, "Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface". *European Journal of Oral Sciences*, v. 103, n. 5, pp.322-326.
- FERRACANE, J. L., 1985, "Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins". *Dental Materials*, v. 1, n. 1, pp.11-14.
- FERRACANE, J. L., BERGE, H. X., CONDON, J. R., 1998, "In vitro aging of dental composites in water - Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling". *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 42, n. 3, pp.465-472.
- FLEMING, G. J. P., KHAN, S., AFZAL, O., PALIN, W. M., BURKE, F. J. T., 2007, "Investigation of polymerisation shrinkage strain, associated cuspal movement and microleakage of MOD cavities restored incrementally with resin-based composite using an LED light curing unit", *Journal of Dentistry*, v. 35, n. 2, pp.97-103.

- FLETCHER, T., 1971, "New plastic filling". *British Journal of Dental Science*, v. 14, pp.514-516.
- FORNES, T. D., PAUL, D. R., 2003, "Formation and properties of nylon 6 nanocomposites". *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 4, pp.212-217.
- FOURNARIS, K. G., BOUKOS, N., PETRIDIS, D., 2001, "Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite". *Applied Clay Science*, v. 19, n. 6, pp.77-88.
- FUSAYAMA, T., 1990, "Posterior composite resin: a historic review". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 64, n. 5, pp.534-8.
- GAL, J., FOVET, Y., ADIB-YADZI, M., 2000, "About a Synthetic Saliva for *in vitro* Studies". *Talanta*, v. 53, p. 1103-1115.
- GIANNELIS, E.P., SCHIMDT, D., AHAH., 2002, "New advances in polymer/layered silicates nanocomposites". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, pp.205-12.
- GIBSON, R. F., 1994, *Principles of Composite Material Mechanics*. 1° edição, New York, McGraw-Hill International Editions.
- GOMES, J. C., CABRAL, A. J., PORTO. C. L. A. *et al.*, 1996, *Odontologia estética: restaurações adesivas indiretas*. São Paulo, Editora Artes Médicas.
- GÖHRING, T. N., GALLO, L., LUTHY, H., 2005, "Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the

flexural strength of veneering composite”, *Dental Materials*, v. 21, n. 8, pp.761-72.

GREGORY *et al.*, 1992, “Physical properties and repair bond strength of direct and indirect composites resins”. *JPD*, v. 68, n. 3, pp.406-411.

HEINTZE S. D., ZELLWEGER G., ZAPPINI G., 2007, “The relationship between physical parameters and wear of dental composites”. *Wear*, v. 263, ns. 7-12, PP.1138-1146.

HIRATA, R., MAZZETTO, A. H., YAO, E., 2000, “Alternativas clínicas de sistemas de resinas compostas laboratoriais – quando e como usar”. *Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia*, v. 4, n. 19, pp.13-21.

HUSSAIN *et al.*, 2006, “Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview”. *Journal of Composite Materials*, v. 40, pp.1511-1575.

IGA, M., TAKESHIGE, F., UI, T., TORI, M., 1991, “The relationship between polymerization shrinkage measured by a modified dilatometer and the inorganic filler content in light cured composites”. *Dental Materials Journal*, v. 10, n. 1, pp.38-45.

JANDRESEN, M.D., ALLEN, E.P., BAYNE, S.C., *et al.*, 1998, “Annual review of selected dental literature: Report of the Committee on Scientific Investigation of the American Academy of Restorative Dentistry”. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 80, n. 1, pp.110-1.

- JENDRESEN, M. D., TROWBRIDGE H. O., 1972, "Biologic and physical properties of a zinc polycarbylate cement". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 28, n. 3, pp.264-271.
- JONES, D. W., 1998, "Dental Composites Biomaterial", *J. Canadian Dental Association*, v. 64, pp.732-4.
- KELLY, P., AKELAH, A., QUTUBUDDIN, S., MOET, A. 1994, "Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds". *Journal of Materials Science*, v. 29, n. 9, pp.2274-80.
- KIM, S., JANG, J., 1996, "The measurement of degree of conversion for BIS-GMA/silica composites by FT-IR spectroscopy". *Polymer Testing*, v. 15, n. 6, pp.559-571.
- KIM, K. *et al.*, 2002, "The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites". *JPD*, v. 87, n. 6, pp.642-649.
- KORNMANN, X., LINDBERG, H., BERGLUND, L. A., 2001, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure". *Polymer*, v. 42, n. 10, pp.4493-4499.
- KREJCI, I., LUTZ, L., 1991, "Marginal adaptation of Class V restorations using different restorative techniques". *Journal of Dentistry*, v. 19, n. 1, pp.24-32.
- KUGEL, G., GARCÍA-GODOY, F., 2003, "Direct and Indirect Esthetic Adhesive Restorative Materials: A Review". *YBP-HOME – Healthmantra Home*.

<http://www.healthmantra.com/ypb/oct%2001/new%20composite%20class%20materials.htm>. Acessado em 18/11/2008.

LAM, C. K., LAU, K. T., 2007, "Tribological behavior of nanoclay/epoxy composites". *Materials Letters*, v. 61, n. 18, pp.3863-3866.

LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J., 1996, "Epoxy self-polymerization in smectite clays". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 57, n. 6-8, pp.1005-10.

LEINFELDER, K. F., LEMONS, J. E., 1989, *Clínica restauradora: materiais e técnicas*. São Paulo, Editora Santos.

LEINFELDER K. F., 1991, "Using composite resin as a posterior restorative material". *Journal of American Dental Association.*, v. 122, pp.65-70.

LIM *et al.*, 2002, "Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites." *Dental Materials*, v. 18, pp.1-11.

LIU, C. F., COLLARD, S. M., ARMENIADES, C. D., 1990, "Constant-volume polymerization of composites by addition of ammonia-modified montmorillonite". *American Journal of Dentistry*, v. 3, n. 2, pp.44-50.

LUTZ, F., KREJCI, I., BARBAKOW, F., 1991, "Quality and durability of marginal adaptation in bonded composite restorations". *Dental Materials*, v. 7, n. 2, pp.107-13.

- MANHART, J., KUNZELMANN, K. H., CHEN, H. Y., *et al.*, 2000, "Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins". *Dental Materials*, v. 16, pp.33-40.
- MARCHINI, L., SANTOS, J. F. F., CUNHA, V. P. P. *et al.*, 2000, "Polímeros de vidro – características e aplicações clínicas". *Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia*, v. 4, n. 19, pp.38-41.
- MARTIN M., JEDYNAKIEWICZ, M. N., FISHER, C. A., 2003, "Hygroscopic expansion and solubility of composite restorative". *Dental Materials*, v. 19, pp.77-86.
- MATHIS, R. S., FERRACANE, J. L., 1989, "Properties of a glass-ionomer/resin-composite hybrid material". *Dental Materials*, v. 5, n. 5, pp.355-358.
- MATUSINOVIĆ, Z., ROGOŠIĆ, M., ŠIPUŠIĆ, J., 2009, "Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization". *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 1, pp.95-101.
- MAYWORM, C. D., 2005, *Comparação in vitro das propriedades mecânicas de dois compósitos odontológicos com partículas nanométricas*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MAYWORM, C. D., CAMARGO Jr, S. S., BASTIAN, F. L., 2008, "Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles". *Journal of Dentistry*, v. 36, n. 9, pp.703-710.

- McCABE, J. F., RUSBY, S., 2004, "Water absorption, dimensional change and radial pressure in resin matrix dental restorative materials". *Biomaterials*, v. 25, n. 18, pp.4001-7.
- McCULLOCK, A. J., SMITH, B. G. N., 1986, "*In vitro* studies of cuspal movement produced by adhesive restorative materials". *British Dental Journal*, v. 161, n. 11, pp.405-409.
- MENDES, L. C., TEDESCO, A. D., MIRANDA, M. S., 2005, "Determination of degree of conversion as function of depth of a photo-initiated dental restoration composite". *Polymer Testing*, v. 24, n. 4, pp.418-422.
- MESSERSMITH, P. B., GIANNELIS, E. P., 1994, "Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites". *Chemistry Materials*, v. 6, pp.1719-25.
- MEZZOMO, E., 1997, *Reabilitação oral para o clínico*. São Paulo, Editora Santos.
- MORILHA Jr., A., 2004, "Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento de ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas de fadiga das misturas asfálticas". Tese de M.Sc., UFSC, São Carlos, SP, Brasil.
- MOSZNER, N., ULRICH, S., 2001, "New developments of polymeric dental composites". *Progress in Polymer Science*, v. 26, pp.535-576.
- MOURA, A. H., SOUZA, D. F., BOTTINO, M. A., KIMPARGA, E. T., 1999, "Estudo rugosimétrico entre materiais estéticos indiretos". *Rev. Bras. de Prótese Clínica e Laboratorial*, v. 1, n. 4, pp.351-355.

- MUCCI, V. *et al.*, 2009, "Influence of thermal expansion on shrinkage during photopolymerization of dental resins based on bis-GMA/TEGDMA". *Dental Materials*, v. 25, n. 1, pp.103-114.
- MUNCK, J. D., LANDUYT, K. V., COUTINHO, E. *et al.*, 2005, "Micro-tensile bond strength of adhesives bonded to class-I cavity-bottom dentin after thermo-cycling". *Dental Materials*, v. 21, pp.999-1007.
- MUNKSGAARD, E. C., HANSEN, E. K., KATO, H., 1987, "Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins versus filler content". *Scandinavian Journal of Dental Research*, v. 95, n. 6, pp.526-531.
- MUSANJE, L., DARVELL, B. W., 2003, "Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials". *Dental Materials*, v. 19, pp.414-422.
- OBICI *et al.*, 2006, "Monomer conversion at different dental composite depths using six light-curing methods". *Polymer Testing*, v. 25, n. 3, pp.282-288.
- OGUNYINKA, A., PALIN, W. M., SHORTALL, A. C., MARQUIS, P. M., 2007, "Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites". *Dental Materials*, v. 23, n. 7, pp.807-813.
- OKADA *et al.*, 2000, "Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva". *Dental Materials*, v. 17, pp.34-9.

- PAFFENBARGER, G. C., NELSEN, R. J., SWEENEY, W. T., 1953, "Direct and indirect filling resins: a review of some physical and chemical properties". *Journal of American Dental Association*, v. 47, n. 5, pp.516-524.
- PAREL, S. M., SULLIVAN, D. Y., 1997, *Estética e osseointegração*. São Paulo, Editora Santos.
- PARK, J. H., JANA, S. C., 2003a, "Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites". *Macromolecules*, v. 36, n. 8, pp.2758-68.
- PARK, J. H., JANA, S. C., 2003b, "The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA–epoxy–nanoclay composites". *Polymer*, v. 44, n. 7, pp.2091-2100.
- PENN, R. W. et al., 1987, "Diametral tensile strength and dental composites". *Dental Materials*, v. 3, n. 1, pp.46-48.
- PEUTZFELDT, A., 1997, "Resin composites in dentistry: the monomer systems". *European Journal of Oral Sciences*, v. 105, n. 2, pp.97-116.
- PEYTON, F. A., 1975, "History of resins in dentistry". *Dental Clinics of North America*, v. 19, n. 2, pp.211-233.
- PHILLIPS, R. W., 1984, *Materiais Dentários de Skinner*. 8º edição, São Paulo, Editora Interamericana.
- PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W., 2000, *Polymer-clay nanocomposites*, EUA, Editora John Willey & Sons, Ltd.

POSKUS, L.T., PLACIDO, E., CARDOSO, P.E.C. “ Influence of placement techniques on Vickers and Knoop hardness of class II composite resin restorations.” *Dental Materials*, v.20, pp 726-732, 2004.

POWER CHEMICAL PRODUCTS, 2003, “Silane Coupling Agent”, www.powerchemical.net/coupling1.html. Acessado em 08/03/2008.

PRICE, R. B., RIZKALLA, A. S., HALL, G. C., 2000, “Effect of stepped light exposure on the volumetric polymerization shrinkage and bulk modulus of dental composites and an unfilled resin”. *American Journal of Dentistry*, v. 13, n. 4, pp.176-80.

PRICE, R. B. T., FELIX, C. A., ANDREOU, P., 2005, “Knoop hardness of ten resin composites irradiated with high-power LED and quartz-tungsten-halogen lights”. *Biomaterials*, v. 26, n. 15, pp.2631-41.

PUCKETT, A. D., SMITH, R., 1992, “Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites”. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 68, n. 1, pp.56-8.

RAY, S. S., OKAMOTO, M., 2003, “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”. *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp.1539-1641.

ROCO, M. C., 1999, “Nanoparticles and nanotechnology research”. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 1, pp.1-6.

- RONG, M. Z. *et al.*, 2003, "Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effects on tribological performance improvement of polymer composites". *Tribology*, v. 36, pp.697-707.
- RUTTERMANN, S. *et al.*, 2007, "Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials—A comparative study." *Journal of Dentistry*, v. 35, n. 10, pp. 806-813.
- SAKAGUCHI, R. L., SASIK, C. T., BUNCZAK, M. A., DOUGLAS, W. H., 1991, "Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives". *Journal of Dentistry*, v. 19, n. 5, pp.312-316.
- SALAHUDDIN, N., SHEHATA, M., 2001, "Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties". *Polymer*, v. 42, n. 20, pp.8379-85.
- SCHMIDT, G., MALWITZ, M. M., 2003, "Properties of polymer-nanoparticle composites". *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 8, pp.103-8.
- SHIN, W.S. *et al.*, 1993, "Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy". *Dental Materials*, v. 9, n. 5, pp.317-324.
- SIDDIQUI, N. A. *et al.*, 2007, "Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 2, pp.449-460.

- SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G., 2002, "Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins". *Biomaterials*, v. 23, n. 8, pp.1819-1829.
- SKOOG, D., LEARY, J., 1992, *Principles of instrumental analysis*, EUA, Editora Sauders College.
- SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D. C., 2000, "Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain". *Dental Materials*, v. 16, n. 4, pp.292-296.
- SIMON, Y. *et al.*, 2008, "Video-controlled characterization of polymerization shrinkage in light-cured dental composites", *Polymer Testing*, v. 27, n. 6, pp.717-721.
- SODERHOLM, K-JM, MUKHERJEE, R., LONGMATE, J., 1996, "Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva". *Journal of Dental Research*, v. 75, n. 9, pp.1692-9.
- SOUNDARARAJAH, Q. Y. *et al.*, 2009, "Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties". *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 2-3, pp.850-855.
- STANINEC, M., MOCHIZUKI, A., TANIZAKI, K. *et al.*, 1986, "Interfacial space, marginal leakage, and enamel cracks around composite resins". *Operative Dentistry*, v. 11, n. 1, pp.14-24.

- SUN, J., LIN-GIBSON, S., 2008, " X-ray microcomputed tomography for measuring polymerization shrinkage of polymeric dental composites". *Dental Materials*, v. 24, n. 2, pp. 228-234.
- TANAKA, T., KAMADA, I., MATSUMURA, H., *et al.*, 1995, "A comparison of water temperatures for thermocycling of metal-bonded resin specimens". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 74, n. 4, pp.345-349.
- TANOUE, N., MATSUMURA, H., ATSUTA, M., 2000, "Analysis of composite type and different sources of polymerization light on in vitro toothbrush/dentifrice abrasion resistance", *Journal of Dentistry*, v. 28, pp.355-9.
- TIRADO, J.I.M., NAGY, W.W., DHURU, V.B., *et al.*, 2001, "The effect of thermocycling on the fracture toughness and hardness of core buildup materials". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 86, n. 5, pp.474-80.
- THOMPSON, V. P., WILLIAMS, E. F., BAILEY, W. J., 1979, "Dental resins with reduced shrinkage during hardening". *Journal of Dental Research*, v. 58, n. 5, pp.1522-32.
- TURSSI, C. P., FERRACANE, J. L., VOGEL, K., 2005, "Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites". *Biomaterials*, v. 26, n. 24, pp.4932-4937.
- UNO, S., ASMUSSEN, E., 1991, "Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate". *Scandinavian Journal of Dental Research*, v. 99, n. 5, pp.440-4.

- UNTERBRINK, G. L., MUESSNER, R., 1995, "Influence of light intensity on two restorative systems". *Journal of Dentistry*, v. 23, n. 3, pp.183-9.
- VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P., 1997, "Laticce model of polymer melt intercalation in organically – modified layered silicates". *Macromolecules*, v. 30, n. 25, pp.7990-9.
- VAIA, R. A., JANDT, K. D., KRAMER, E. J., GIANNELIS, E. P., 1995, "Kinetics of polymer melt intercalation". *Macromolecules*, v. 28, n. 24, pp.8080-5.
- VENHOVEN, A. J. G., WERNER, A., DAVIDSON, C. L., 1996, "Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites". *Biomaterials*, v. 17, pp.735-40.
- WANG, J., QIN, S., 2007, "Study on the thermal and mechanical properties of epoxy–nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time". *Materials Letters*, v. 61, n. 19-20, pp.4222-4224.
- WANG, K. *et al.*, 2007, "Effects of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites". *Polymer*, v. 48, n. 7, pp. 2144-2154.
- WELLINGHOFF, S. T., 2003, "New polymer composites could replace traditional dental restorative materials". www.swri.edu/3pubs/ttoday/spring98/bite.htm. Acessado em 10/07/2007.

- WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M. Q., 2003, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance". *Composites Science and Technology*, v. 63, pp.2055-67.
- WETZEL *et al.*, 2006, "Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms". *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73, pp.2375-2398.
- WAHAB, F.K., SHAINI, F.J., MORGANO, S.M., 2003, "The effect of thermocycling on microleakage of several commercially available composite Class V restorations in vitro". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 90, n. 2, pp.168-174.
- WHITE, S. N., YU, Z., 1993, "Compressive and diametral tensile strengths of current adhesive luting agents". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 69, n. 6, pp.568-572.
- WILLEMS, G., LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., *et al.*, 1992, "A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics". *Dental Materials*, v. 8, pp.310-9.
- WILSON, H. J., 1988, "Resin-based restoratives". *British Dental Journal*, v. 164, n. 10, pp.326-30.
- XU, L., LEE, J., 2004, "Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature". *Polymer*, v. 45, n. 21, pp.7325-7334.

ZHANG, M., SINGH, R. P., 2004, "Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al₂O₃ nanoparticles". *Materials Letters*, v. 58, pp.408-12.

YEH, J. *et al.*, 2006, "Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach". *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 8, pp.2753-2763.

YONG, V. H., 2005, *Nano-particulate dispersion and reinforcement of nanostructured composite materials*. Ph.D. Dissertation, University of California, California, USA.

YOSHIDA, K., GREENER, E. H., 1994, "Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin". *Journal of Dentistry*, v. 22, n. 5, pp.296-299.

CAPÍTULO 8

APÊNDICE

Tabela 10 – Valores-p para contração de polimerização (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 – Resina		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 – 40	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 – 40 / 1,5	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94
4 – 5% MMT	0,00	0,00	0,00		0,42	0,29	0,87	0,47	0,33	0,00
5 – 5% / 40	0,00	0,00	0,00	0,42		0,81	0,52	0,93	0,88	0,00
6 – 5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,29	0,81		0,38	0,74	0,93	0,00
7 – 7,5% MMT	0,00	0,00	0,00	0,87	0,52	0,38		0,57	0,42	0,00
8 – 7,5% / 40	0,00	0,00	0,00	0,47	0,93	0,74	0,57		0,81	0,00
9 – 7,5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,33	0,88	0,93	0,42	0,81		0,00
10 – TPH3	0,00	0,00	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Tabela 11 – Valores-p para grau de cura (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 - 40		0,20	0,44	0,42	0,95	0,51	0,38	0,92	0,40	0,38	0,09	0,77	0,52	0,18	0,72	0,59	0,15	0,83	0,51	0,35
2 - Resina	0,20		0,04	0,64	0,23	0,06	0,69	0,17	0,04	0,03	0,66	0,32	0,06	0,95	0,36	0,07	0,86	0,29	0,06	0,03
3 - 40 / 1,5	0,44	0,04		0,12	0,40	0,91	0,10	0,50	0,94	0,91	0,02	0,29	0,91	0,04	0,26	0,81	0,03	0,33	0,92	0,86
4 - 5% MMT	0,42	0,64	0,12		0,46	0,15	0,94	0,36	0,10	0,09	0,36	0,60	0,15	0,59	0,65	0,18	0,52	0,55	0,14	0,08
5 - 5% / 40	0,95	0,23	0,40	0,46		0,47	0,42	0,87	0,36	0,34	0,10	0,82	0,47	0,20	0,77	0,55	0,17	0,88	0,46	0,31
6 - 5% / 40 / 1,5	0,51	0,06	0,91	0,15	0,47		0,13	0,57	0,85	0,82	0,02	0,34	0,99	0,06	0,31	0,90	0,04	0,38	1,00	0,78
7 - 7,5% MMT	0,38	0,69	0,10	0,94	0,42	0,13		0,33	0,09	0,08	0,40	0,56	0,13	0,64	0,60	0,16	0,57	0,51	0,13	0,07
8 - 7,5% / 40	0,92	0,17	0,50	0,36	0,87	0,57	0,33		0,45	0,43	0,07	0,70	0,58	0,15	0,65	0,66	0,13	0,75	0,57	0,40
9 - 7,5% / 40 / 1,5	0,40	0,04	0,94	0,10	0,36	0,85	0,09	0,45		0,97	0,01	0,26	0,85	0,03	0,23	0,76	0,03	0,29	0,86	0,92
10 - TPH3	0,38	0,03	0,91	0,09	0,34	0,82	0,08	0,43	0,97		0,01	0,24	0,81	0,03	0,21	0,72	0,02	0,27	0,83	0,95
11 - Resina ciclada	0,09	0,66	0,02	0,36	0,10	0,02	0,40	0,07	0,01	0,01		0,16	0,02	0,71	0,18	0,03	0,79	0,14	0,02	0,01
12 - 40 ciclada	0,77	0,32	0,29	0,60	0,82	0,34	0,56	0,70	0,26	0,24	0,16		0,35	0,29	0,95	0,41	0,25	0,94	0,34	0,22
13 - 40 / 1,5 ciclada	0,52	0,06	0,91	0,15	0,47	0,99	0,13	0,58	0,85	0,81	0,02	0,35		0,06	0,31	0,91	0,04	0,39	0,99	0,77
14 - 5% MMT ciclada	0,18	0,95	0,04	0,59	0,20	0,06	0,64	0,15	0,03	0,03	0,71	0,29	0,06		0,32	0,06	0,92	0,26	0,06	0,03
15 - 5% / 40 ciclada	0,72	0,36	0,26	0,65	0,77	0,31	0,60	0,65	0,23	0,21	0,18	0,95	0,31	0,32		0,37	0,28	0,88	0,30	0,19
16 - 5% / 40 / 1,5 ciclada	0,59	0,07	0,81	0,18	0,55	0,90	0,16	0,66	0,76	0,72	0,03	0,41	0,91	0,06	0,37		0,06	0,45	0,89	0,68
17 - 7,5% MMT ciclada	0,15	0,86	0,03	0,52	0,17	0,04	0,57	0,13	0,03	0,02	0,79	0,25	0,04	0,92	0,28	0,06		0,22	0,04	0,02
18 - 7,5% / 40 ciclada	0,83	0,29	0,33	0,55	0,88	0,38	0,51	0,75	0,29	0,27	0,14	0,94	0,39	0,26	0,88	0,45	0,22		0,38	0,25
19 - 7,5% / 40 / 1,5 ciclada	0,51	0,06	0,92	0,14	0,46	1,00	0,13	0,57	0,86	0,83	0,02	0,34	0,99	0,06	0,30	0,89	0,04	0,38		0,78
20 - TPH3 ciclada	0,35	0,03	0,86	0,08	0,31	0,78	0,07	0,40	0,92	0,95	0,01	0,22	0,77	0,03	0,19	0,68	0,02	0,25	0,78	

Tabela 12 – Valores-p para microdureza vickers (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 - 40		0,00	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,11
2 - Resina	0,00		0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,89	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00
3 - 40 / 1,5	0,00	0,00		0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,54	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4 - 5% MMT	0,00	0,03	0,00		0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00
5 - 5% / 40	0,91	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,09
6 - 5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00		0,00	0,00	0,61	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7 - 7,5% MMT	0,00	0,01	0,00	0,58	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
8 - 7,5% / 40	0,63	0,00	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,07	0,26
9 - 7,5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00		0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10 - TPH3	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,80		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11 - Resina ciclada	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
12 - 40 ciclada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00
13 - 40 / 1,5 ciclada	0,18	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,52	0,00	0,00	0,34	0,81
14 - 5% MMT ciclada	0,00	0,89	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00		0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00
15 - 5% / 40 ciclada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00		0,00	0,00	0,80	0,00	0,00
16 - 5% / 40 / 1,5 ciclada	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00		0,00	0,00	0,76	0,69
17 - 7,5% MMT ciclada	0,00	0,32	0,00	0,25	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00
18 - 7,5% / 40 ciclada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00		0,00	0,00
19 - 7,5% / 40 / 1,5 ciclada	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00		0,48
20 - TPH3 ciclada	0,11	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,48	

Tabela 13 – Valores-p para resistência à compressão diametral (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 - 40		0,00	0,00	0,31	0,01	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,58	0,00	0,17	0,46	0,00	0,00
2 - Resina	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 - 40 / 1,5	0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	0,00	0,06	0,00	0,51	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,08
4 - 5% MMT	0,31	0,00	0,00		0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,25	0,65	0,00	0,71	0,08	0,00	0,00
5 - 5% / 40	0,01	0,00	0,01	0,00		0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,39
6 - 5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,32	0,00
7 - 7,5% MMT	0,69	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,08	0,87	0,00	0,33	0,26	0,00	0,00
8 - 7,5% / 40	0,00	0,00	0,06	0,00	0,51	0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,85
9 - 7,5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00
10 - TPH3	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00		0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,02	0,02
11 - Resina ciclada	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12 - 40 ciclada	0,04	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,96	0,12	0,00	0,46	0,01	0,00	0,00
13 - 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,13	0,00	0,27	0,00	0,00	0,65	0,00	0,03	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79
14 - 5% MMT ciclada	0,03	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,00		0,11	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00
15 - 5% / 40 ciclada	0,58	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,11		0,00	0,41	0,20	0,00	0,00
16 - 5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,74	0,00
17 - 7,5% MMT ciclada	0,17	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,43	0,41	0,00		0,04	0,00	0,00
18 - 7,5% / 40 ciclada	0,46	0,00	0,00	0,08	0,06	0,00	0,26	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,20	0,00	0,04		0,00	0,01
19 - 7,5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00		0,00
20 - TPH3 ciclada	0,00	0,00	0,08	0,00	0,39	0,00	0,00	0,85	0,00	0,02	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	

Tabela 14 – Valores-p para resistência à flexão (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 - 40		0,00	0,00	0,95	0,44	0,00	0,81	0,20	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,37	0,60	0,00	0,62	0,61	0,00	0,00
2 - Resina	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 - 40 / 1,5	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,03	0,23
4 - 5% MMT	0,95	0,00	0,00		0,48	0,00	0,86	0,22	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,34	0,56	0,00	0,58	0,56	0,00	0,00
5 - 5% / 40	0,44	0,00	0,00	0,48		0,00	0,60	0,59	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,10	0,20	0,00	0,21	0,20	0,00	0,00
6 - 5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,63	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,21	0,00
7 - 7,5% MMT	0,81	0,00	0,00	0,86	0,60	0,00		0,29	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,26	0,44	0,00	0,46	0,45	0,00	0,00
8 - 7,5% / 40	0,20	0,00	0,00	0,22	0,59	0,00	0,29		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00
9 - 7,5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,08	0,00
10 - TPH3	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,23	0,03
11 - Resina ciclada	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12 - 40 ciclada	0,06	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,32	0,17	0,00	0,16	0,17	0,00	0,00
13 - 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00		0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,76
14 - 5% MMT ciclada	0,37	0,00	0,00	0,34	0,10	0,00	0,26	0,03	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00		0,71	0,00	0,69	0,70	0,00	0,00
15 - 5% / 40 ciclada	0,60	0,00	0,00	0,56	0,20	0,00	0,44	0,07	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,71		0,00	0,98	0,99	0,00	0,00
16 - 5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,71	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00		0,00	0,00	0,41	0,01
17 - 7,5% MMT ciclada	0,62	0,00	0,00	0,58	0,21	0,00	0,46	0,07	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,69	0,98	0,00		0,98	0,00	0,00
18 - 7,5% / 40 ciclada	0,61	0,00	0,00	0,56	0,20	0,00	0,45	0,07	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,70	0,99	0,00	0,98		0,00	0,00
19 - 7,5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,08	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00		0,00
20 - TPH3 ciclada	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	

Tabela 15 – Valores-p para módulo de elasticidade em flexão (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1 - 40		0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00
2 - Resina	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 - 40 / 1,5	0,00	0,00		0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,01	0,38	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04
4 - 5% MMT	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00
5 - 5% / 40	0,65	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00
6 - 5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00		0,00	0,00	0,37	0,48	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,04	0,60
7 - 7,5% MMT	0,00	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00
8 - 7,5% / 40	0,78	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00
9 - 7,5% / 40 / 1,5	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00		0,11	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,88	0,00	0,00	0,26	0,70
10 - TPH3	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,48	0,00	0,00	0,11		0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,01	0,22
11 - Resina ciclada	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12 - 40 ciclada	0,18	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00
13 - 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,12	0,97	0,00	0,00		0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,01	0,24
14 - 5% MMT ciclada	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,95	0,00	0,00	0,00
15 - 5% / 40 ciclada	0,55	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00		0,00	0,00	0,66	0,00	0,00
16 - 5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,88	0,15	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00		0,00	0,00	0,20	0,82
17 - 7,5% MMT ciclada	0,00	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00
18 - 7,5% / 40 ciclada	0,30	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00		0,00	0,00
19 - 7,5% / 40 / 1,5 ciclada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,26	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00		0,13
20 - TPH3 ciclada	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,70	0,22	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,13	