

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais

Larisa Baldo de Arruda

NANOTUBOS ÓXIDOS APLICADOS A RESINAS COMPOSTAS  
FOTOATIVADAS

Bauru  
2015

LARISA BALDO DE ARRUDA

NANOTUBOS ÓXIDOS APLICADOS A RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS

Tese de Doutorado apresentado como requisito à obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru  
2015

Arruda, Larisa Baldo de.

Nanotubos óxidos aplicados a resinas compostas  
fotoativadas / Larisa Baldo de Arruda, 2015.

137 f. : il.

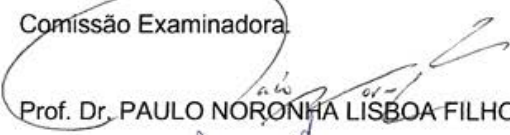
Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . 2. Síntese alcalina. 3.  
Resina Composta. I. Universidade Estadual Paulista.  
Faculdade de Ciências. II. Nanotubos óxidos aplicados  
a resinas compostas fotoativadas.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LARISA BALDO DE ARRUDA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 27 dias do mês de abril do ano de 2015, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. FABIO DE LIMA LEITE do(a) Ufscar/Campus Sorocaba, Grupo de Pesquisa em Nanoneurobiofísica, Profa. Dra. KAMILA ROSAMILIA KANTOVITZ do(a) Faculdade de Odontologia de Piracicaba / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ANA ROSA LOPES PEREIRA RIBEIRO do(a) INMETRO / Diretoria de Metrologia Aplicada às Ciências da Vida, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LARISA BALDO DE ARRUDA, intitulada "Nanotubos óxidos aplicados a resinas compostas fotoativadas". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

  
Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

  
Prof. Dr. FABIO DE LIMA LEITE

  
Profa. Dra. KAMILA ROSAMILIA KANTOVITZ

  
Prof. Dr. ANA ROSA LOPES PEREIRA RIBEIRO

*Dedico este trabalho a eles, sempre: Lair e Yury!*

## **AGRADECIMENTOS**

A concretização desta tese de doutorado representa o culminar de uma longa caminhada, onde vivi momentos únicos. Num trabalho desta natureza as dificuldades surgem quase etapa a etapa e a resolução destas, exige determinação e força de vontade, mas são elas próprias que promovem o desenvolvimento pessoal e profissional, principalmente quando se trabalha com pessoas competentes e profissionais, as quais sou extremamente agradecida.

Ao meu orientador, prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho, agradeço pela oportunidade que me deu de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, agradeço pelas maravilhosas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

Ao prof. Dr. Humberto Dias da Silva agradeço pelas medidas de UV-Vis, sugestões, ideias e pelas riquíssimas discussões sobre a Teoria de Kubelka-Munk.

A prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Cristina Rosifini Alves Rezende pelos testes antimicrobianos.

Ao prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelas medidas de nanoindentação.

Ao prof. Dr. Adilson Yoshio Furuse pela contribuição nas análises do grau de conversão das resinas.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do MEV-FEG.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao Cassio Morilla dos Santos, agradeço pela amizade de longa data e pelas análises de XPS, além de me apresentar o mundo dos refinamentos estruturais,

conviver com você foi um privilégio e cada dia um novo aprendizado, pois é exemplo de humildade e bom coração, guardarei com carinho tudo que fez por mim, certamente boa parte da minha formação e deste trabalho devo a você.

Quero também prestar os meus agradecimentos aos meus amigos de laboratório pela ajuda, amizade, apoio, risadas, companheirismo e compreensão, Rafael Ferreira, Melânia Mazini, Luciana Trino, Yendry Ureña, Elenice dos Santos, Orisson Gomes e Bianda J. meus sinceros agradecimentos, vocês tornaram meus dias mais leves. Agradeço em especial a Bruna Costa e Erika Uhle, pela leitura da tese e sugestões, vocês foram sem dúvidas, a minha luz no fim no túnel. Aos amigos dos CASCA 's também deixo meus agradecimentos.

Agradeço ainda, à minha família que sempre acreditou nas minhas capacidades, ao meu pai Lair e ao meu irmão Yury, pelo apoio incondicional e oportunidades que me proporcionaram ao longo da vida, e a minha mãe Regina, que certamente estaria orgulhosa de mim. Sem vocês nada disso seria possível. Também agradeço ao meu namorado, Éder, pelo amor, infinita paciência, carinho e apoio na finalização dessa etapa tão importante da minha vida, sua confiança em mim me faz mais forte e comemorar cada conquista com você é sem dúvida a melhor parte de todas.

A Deus.

"Os ideais que iluminaram o meu caminho são a  
bondade, a beleza e a VERDADE." (Einstein, A.).

Arruda, L. B. **“Nanotubos Óxidos Aplicados a Resinas Compostas Fotoativadas”**. 2015. 137f. Tese (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru 2015.

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido sugerido como um material promissor em diversas aplicações, destacando-se aquelas em conversão de energia solar, aplicações ambientais, como fotocatalizadores, além da utilização como biomaterial, principalmente por ser um óxido de baixo custo, quimicamente estável e apresentar propriedades antibactericidas. Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  vêm ampliando ainda mais seu campo de aplicação, especialmente quando o tamanho das partículas são menores do que 50 nm. A fotoatividade única das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e suas propriedades mecânicas superiores quando comparadas à sua forma em bulk, torna-as um dos aditivos ideais para melhorar o desempenho dos materiais poliméricos. Neste trabalho, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  contendo diferentes concentrações de cério, foram obtidos por síntese alcalina seguida de sucessivas lavagens em meio ácido e água, com diferentes valores de pH final da solução. Os nanotubos obtidos foram caracterizados morfologicamente e estruturalmente e então utilizados como aditivos em uma resina composta fotoativada, nas concentrações de 0,1, 0,3 e 0,6% em peso, a fim de melhorar as propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade da resina, bem como aumentar o valor de grau de conversão e assim obter um compósito melhorado para aplicações odontológicas. Os resultados mostram que os nanotubos sintetizados, mesmo com diferentes composições químicas, apresentam diâmetro médio de 10 nm. Foi possível identificar duas formas de crescimento desses nanotubos, uma a partir do enrolamento de folhas, formadas durante o tratamento alcalino do material de partida, e outra a partir do crescimento de monocristais de  $\text{TiO}_2$ . A diferença nos valores de pH final da síntese mostrou ser um fator importante para a determinação da fase cristalina obtida, em que valores de pH 4 levaram a formação exclusivamente da fase  $\text{TiO}_2$  anatase, enquanto valores de pH igual a 7 favoreceram a coexistência das fases  $\text{TiO}_2$  anatase e de titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Quando incorporados à resina, os nanotubos atuaram como um catalizador no processo de polimerização, diminuindo o tempo de cura e

aumentando o grau de conversão. Resultados de nanoindentação mostraram que os nanotubos agiram como reforço na matriz polimérica da resina composta fotoativada, aumentando de fato a dureza e o módulo de elasticidade. Também, testes antimicrobianos mostraram que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  apresentam atividade biológica mesmo a baixas concentrações, mas ao ser incorporado na resina composta, essa atividade antimicrobiana acaba sendo anulada devido ao aprisionamento dos nanotubos em camadas mais internas da matriz polimérica.

**Palavras Chave:** Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , síntese alcalina, resina composta.

Arruda, L. B. **“Nanotubos Óxidos Aplicados a Resinas Compostas Fotoativadas”**. 2015. 137f. Tese (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru 2015.

## **ABSTRACT**

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been suggested as a promising material in several applications, especially those in solar energy conversion, environmental applications, as photocatalysts, besides being used as biomaterial, mainly because it is a low-cost oxide, chemically stable and by present antibacterial properties.  $\text{TiO}_2$  nanostructures comes further increasing its field of application, especially when the size of the particles are smaller than 50 nm. The unique photoactivity of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their superior mechanical properties when compared to its shape in *bulk*, makes it ideal as an additive to improve the performance of polymeric materials. In this work,  $\text{TiO}_2$  nanotubes and nanotubes of  $\text{TiO}_2$  with different cerium concentrations were obtained by alkaline synthesis followed by successive washes in acid and water, with different final pH values of the solution. The nanotubes obtained were morphologically and structurally characterized and then used as additives in a photopolymerized composite resin, at concentrations of 0.1, 0.3 and 0.6% by weight in order to improve the mechanical properties of hardness and elastic modulus of the resin and increase the degree of conversion and thereby obtain an improved composite for dental applications. The results show that the synthesized nanotubes, even of different chemical compositions, have an average diameter of 10 nm. It was possible to identify two different growth types for these nanotubes, one from to sheets winding formed during the alkali treatment of starting material and other from to growth of  $\text{TiO}_2$  single crystals. The difference in final pH values synthesis shown to be an important factor for the determination of the crystal phase obtained, wherein pH values of 4 led to the formation of  $\text{TiO}_2$  anatase phase only, while pH values exceeding 7 favored the coexistence of  $\text{TiO}_2$  anatase phase and hydrogen titanate. When incorporated into the resin, the nanotubes acted as a catalyst in the

polymerization process, reducing the curing time and increasing the degree of conversion. Results of nanoindentation showed that the nanotubes served as reinforcement in polymer matrix of the photoactivated composite resin and in fact increasing hardness and elastic modulus. Also antimicrobial tests showed that the  $\text{TiO}_2$  nanotubes are biologically actives even at low concentrations but when are incorporated into the composite resin the antimicrobial activity is annulled due to the imprisonment of the nanotubes in the inner layers of the polymer matrix.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$  nanotubes, alkaline synthesis, composite resin.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Micrografia eletrônica de transmissão dos primeiros nanotubos de carbono obtidos por Iijima. (a) Nanotubos formados por cinco folhas com diâmetro de 6,7 nm. (b) Nanotubos com duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) Nanotubos constituído de sete folhas com diâmetro de 6,5 nm e diâmetro interno de 2,2 nm (IJIMA, 1991). ..... | 31 |
| Figura 2 - Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: (a) “cadeira de braços” ( <i>armchair</i> ), (b) “zigue-zague” (zigzag) e (c) quiral. Adaptado de (PASTRANA-MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2013). .....                                                                                 | 32 |
| Figura 3 - (a) Visão do topo e (b) seção transversal das membranas de alumina com poros de 200 nm utilizada como modelo para a síntese de nanotubos de $\text{TiO}_2$ (TACCHINI, <i>et al.</i> , 2011). .....                                                                                                                                 | 34 |
| Figura 4 - Diagrama esquemático da produção de nanotubos de $\text{TiO}_2$ através de membranas de alumina (TACCHINI, <i>et al.</i> , 2011). .....                                                                                                                                                                                            | 34 |
| Figura 5 - Processo para a preparação de $\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel. Adaptado de (AKPAN e HAMEED, 2010). .....                                                                                                                                                                                                                        | 35 |
| Figura 6 – Autoclave utilizada nas sínteses hidrotermais. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 37 |
| Figura 7 - Método de síntese para nanotubos de titânia ou titanatos. Adaptado de (KASUGA, 2006). .....                                                                                                                                                                                                                                        | 38 |
| Figura 8 - Imagens HRTEM de nanotubos individuais de (a) titânia com diferentes números de camadas e (b) carbono com numero de camadas iguais em cada lado. Adaptado de (YUAN e SU, 2004). .....                                                                                                                                              | 41 |
| Figura 9 - Proposta de formação dos nanotubos, feita pro Kukovecz. Adaptado de (KUKOVECZ, <i>et al.</i> , 2005) .....                                                                                                                                                                                                                         | 42 |
| Figura 10 - Proposta de formação dos nanotubos, feita por Nakahira (NAKAHIRA, KUBO e NUMAKO, 2010). .....                                                                                                                                                                                                                                     | 43 |
| Figura 11 - Esquema do processo de formação de nanotubos de titanatos durante síntese hidrotermal alcalina segundo Lu et al. Adaptado de (LU, <i>et al.</i> , 2011). .....                                                                                                                                                                    | 44 |
| Figura 12 – Imagem de TEM do produto sintetizado por hidrotermal a 130 °C em solução de NaOH (10 M) por 6 horas. Adaptado (LU, <i>et al.</i> , 2011). .....                                                                                                                                                                                   | 44 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 13 – Diagrama de fase morfológica do material de partida P25 indicando as regiões de formação das nanoestruturas após 20 horas de tratamento hidrotermal. Adaptado de (MORGAN, <i>et al.</i> , 2008).                                                                                                                      | 45 |
| Figura 14 - Representação dos octaedros de $\text{TiO}_6$ para as fases (a) anatase (b) rutilo e (c) brookita. Adaptado de (LANDMANN, RAULS e SCHMIDT, 2012).                                                                                                                                                                     | 49 |
| Figura 15 - Mecanismo de absorção de luz pelo $\text{TiO}_2$ (GUPTA e TRIPATHI, 2011).                                                                                                                                                                                                                                            | 52 |
| Figura 16 - Espectro de XPS para amostra de $\text{TiO}_2$ dopada com 1% Ce mostrando a coexistência de estados de oxidação do cério. Adaptado de (XIE, <i>et al.</i> , 2010).                                                                                                                                                    | 53 |
| Figura 17 - Espectros de FTIR para amostras de $\text{TiO}_2$ dopado com diferentes concentrações de Ce. Em detalhe o espectro de UV-Vis para (i) $\text{TiO}_2$ , (ii) $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}-\text{O}$ , (iii) $\text{Ce}_{0.6}\text{Ti}-\text{O}$ e (iv) $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}-\text{O}$ (SILVA, <i>et al.</i> , 2009). | 54 |
| Figura 18 - Fórmula química do monômero Bis-GMA. Adaptado de (PEUTZFELDT, 1997).                                                                                                                                                                                                                                                  | 65 |
| Figura 19 - Fórmula química da canforoquinina.                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 65 |
| Figura 20 – Viabilidade bacteriana para diferentes morfologias de nanoestruturas de $\text{TiO}_2$ . (a) na presença de radiação solar simulada e (b) na ausência de luz. Adaptado de (TONG, <i>et al.</i> , 2013).                                                                                                               | 68 |
| Figura 21 – Montagem experimental para a síntese dos nanotubos. Em detalhe, pó de $\text{TiO}_2$ anatase em solução alcalina de NaOH (10M).                                                                                                                                                                                       | 71 |
| Figura 22 - Fluxograma do processo de síntese alcalina para obtenção dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ .                                                                                                                                                                                                                            | 72 |
| Figura 23 – (a) Resina composta utilizada para a confecção dos corpos de prova. (b) Fotopolimerizador utilizado para fotopolimerizar os corpos de prova descritos na Tabela 4.                                                                                                                                                    | 74 |
| Figura 24 – (a) Tamanho médio dos corpos de prova, (b) corpo de prova antes da polimerização e (c) fotopolimerização da resina diretamente no espectrofotômetro FTIR.                                                                                                                                                             | 76 |
| Figura 25 – (a) Tubos de ensaio contendo Grupo Controle, Grupo I e Grupo II, da esquerda para direita, respectivamente. b) Escala de McFarland 0,5. C) Placa de Petri para técnica Spread-Plate.                                                                                                                                  | 77 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 – (a) e (b) Matriz de teflon utilizada para constituição dos corpos de prova para testes biológicos. (c) Corpos de prova obtidos. ....                                                                                                                                                                                                                          | 78 |
| Figura 27 – Bandas espectrais utilizadas para o cálculo do grau de conversão (a) antes da polimerização, (b) após 20 s de polimerização da resina pura. ...                                                                                                                                                                                                               | 82 |
| Figura 28 - Difractogramas das amostras de $\text{TiO}_2$ sintetizadas pelo método alcalino. $\blacklozenge$ $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , $\blacksquare$ $\text{NaOH}$ , $\bullet$ $\text{NaO}_3$ , $\blacktriangledown$ $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\blacktriangle$ $\text{TiO}_2$ anatase. Adaptado (ARRUDA, <i>et al.</i> , 2015). .... | 85 |
| Figura 29 – Espectros <i>survey</i> das amostras (a) $\text{TiO}_2$ , (b) TpH7 e (c) TpH4 mostrando a contribuição dos elementos C, Ti e O e para a amostra de pH final 7, a contribuição de íons de sódio. Adaptado de (ARRUDA, <i>et al.</i> , 2015). ....                                                                                                              | 87 |
| Figura 30 – Deconvoluções dos espectros de XPS para os elementos oxigênio e titânio. (a) e (b) amostra $\text{TiO}_2$ comercial, (c) e (d) TpH4 e (e) e (f) TpH7 .....                                                                                                                                                                                                    | 89 |
| Figura 31 – Deconvolução do pico de Na do espectro XPS da amostra TpH-7. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 90 |
| Figura 32 – Espectros obtidos por FTIR das amostras de $\text{TiO}_2$ puras sintetizadas em meio de $\text{NaOH}$ (10M). Adaptado de (ARRUDA, <i>et al.</i> , 2015). ....                                                                                                                                                                                                 | 91 |
| Figura 33 - Deconvolução da banda entre 2200 e 3800 $\text{cm}^{-1}$ mostrando as contribuições da água para a amostra TpH7A. Adaptado de (ARRUDA, <i>et al.</i> , 2015). ....                                                                                                                                                                                            | 92 |
| Figura 34 - $\text{TiO}_2$ (anatase) utilizado como material de partida para a síntese dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ com diferentes concentrações de Ce. ....                                                                                                                                                                                          | 94 |
| Figura 35 – Micrografias da amostra TpH7A. Primeira alíquota da síntese após 24 horas de tratamento alcalino do $\text{TiO}_2$ padrão. (a) Predominância de esferas, (b) Surgimento de fitas, (c) Crescimento das fitas a partir do núcleo e (d) Final do crescimento das fitas utilizando o núcleo como material para a formação. ....                                   | 95 |
| Figura 36 – Micrografias da amostra TpH7B após 24 horas de tratamento alcalina com sequencial lavagem em água deionizada. (a) e (b) Predominância das fitas e ausência das esferas, (c) Momento do desprendimento das fitas e (d) Largura média das fitas. ....                                                                                                           | 96 |
| Figura 37 – Micrografias e difração de elétrons da amostra TpH7C após 24 horas de tratamento alcalina com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida. (a) Aglomerado de nanotubos, (b) Zoom da Figura 36(a), (c) Partículas arredondadas coexistindo com os nanotubos, (d) Difração de                                                                         |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Elétrons do aglomerado da Figura 36(c), (e) Nanotubos envoltos por camada amorfa e (f) Difração de Elétrons da Figura 36(e). ....                                                                                                                                                                                                       | 97  |
| Figura 38 - Micrografias da amostra TpH7D após 24 horas de tratamento alcalino com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida até neutralização do pH. (a) Aglomerado de nanotubos, (b) Borda de um único nanotubo, (c) Camada amorfa em torno de um aglomerado de nanotubos e (d) Presença de partículas arredondadas. .... | 99  |
| Figura 39 – (a) e (b) Micrografias da amostra TpH7, após 24 horas de tratamento alcalino com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida até neutralização do pH amostra TpH-7 e após tratamento a 200°C por 24 horas para eliminação da parte líquida. ....                                                                  | 100 |
| Figura 40 – Micrografias para as amostras com (a) e (b) pH final igual a 7, amostra TpH7 e (c) e (d) pH final igual a 4, amostra TpH4. Adaptado de (ARRUDA, <i>et al.</i> , 2015). ....                                                                                                                                                 | 101 |
| Figura 41 - Planos de crescimento na estrutura anatase para a formação dos nanotubos. (a) plano (001), para amostra TpH-7 e (b) plano (101) para a amostra TpH-4. ....                                                                                                                                                                  | 103 |
| Figura 42 - Micrografias da amostra TpH-7 mostrando um segundo mecanismo de crescimento de nanotubos. (a) Monocristal de $\text{TiO}_2$ , (b) Difração de Elétrons da Figura 41(a), (c) Projeção do crescimento do nanotubo, (d) Crescimento em camadas, (e) e (f) Nanotubos formados. ....                                             | 104 |
| Figura 43 – Difrátogramas das amostras dopadas com diferentes concentrações de Cério e sintetizadas a um pH final de 7. Fase principal $\text{TiO}_2$ anatase coexistindo com as fases secundárias titanato de hidrogênio $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*) e $\text{CeO}_2$ (#) ....                      | 106 |
| Figura 44 – Difrátogramas das amostras dopadas com diferentes concentrações de Cério e sintetizadas a um pH final de 4. Fase principal $\text{TiO}_2$ anatase com a fase secundaria de titanato de hidrogênio $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*) ....                                                       | 107 |
| Figura 45 - Micrografias de MET para a amostra TpH7 2,0% Ce. (a) Aglomerado de nanotubos obtidos, (b) Um único nanotubo encontrado, (c) Folhas empilhadas e (d) Momento do enrolamento dos nanotubos. ....                                                                                                                              | 108 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 46 – Grau de conversão em função do tempo de polimerização para o $\text{TiO}_2$ comercial e para os nanotubos de $\text{TiO}_2$ sintetizados a um pH final de 4 pela rota alcalina.....                                                                                        | 112 |
| Figura 47 - Grau de conversão em função do tempo de polimerização para o $\text{TiO}_2$ comercial e para os nanotubos de $\text{TiO}_2$ dopados com 2.0% de cério, sintetizados a um pH final de 4 pela rota alcalina.....                                                             | 113 |
| Figura 48 - Grau de conversão em função do tempo de polimerização para a resina composta pura e acrescida dos aditivos: $\text{TiO}_2$ comercial, nanotubos de $\text{TiO}_2$ puro com pH final 4 e nanotubos dopados com 2.0% at. de cério, sintetizados a um pH final de 7 e 4. .... | 115 |
| Figura 49 – (a) Módulo elástico e (b) Dureza obtidos por nanoindentação para a resina composta pura e acrescida de diferentes quantidades em massa de nanotubos de $\text{TiO}_2$ . ....                                                                                               | 117 |
| Figura 50 - a) Módulo elástico e (b) dureza obtidos por nanoindentação para a resina composta pura e acrescida de diferentes quantidades em massa de nanotubos de $\text{TiO}_2$ com 2,0% de Ce. ....                                                                                  | 119 |
| Figura 51 – (a) Imagem da resina composta pura e (b) resina composta aditivada com nanotubos de TpH4, ambas com polimerização de 20 s .....                                                                                                                                            | 120 |
| Figura 52 – Micrografias dos corpos de prova de resina aditivados com diferentes concentrações de nanotubos de $\text{TiO}_2$ (amostra TpH-4). (a) Resina pura, (b) Resina com 0,1% de nanotubos e (c) Resina com 0,3% de nanotubos e (d) Resina com 0,6% de nanotubos. ....           | 121 |
| Figura 53 - Índice de unidades formadoras de colônias para os dois grupos em estudo em comparação com o grupo controle.....                                                                                                                                                            | 123 |
| Figura 54 - Crescimento bacteriano ( <i>S. mutans</i> ) ao redor dos espécimes do Grupo 2 (resina com 0,03 % de nanotubos de $\text{TiO}_2$ ). Grupo 1 (controle negativo) apontado pela seta. ....                                                                                    | 124 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Dados estruturais para os três polimorfos principais do $\text{TiO}_2$ .....                                                                          | 51  |
| Tabela 2- Descrição das amostras obtidas em cada etapa da síntese alcalina para pH final de 4 e 7.....                                                           | 71  |
| Tabela 3 - Descrição das amostras de $\text{TiO}_2$ contendo diferentes proporções de Ce, com um pH final de síntese alcalina de 4 e 7.....                      | 73  |
| Tabela 4 – Descrição e nomenclatura dos corpos de prova utilizados para análise do grau de conversão. ....                                                       | 75  |
| Tabela 5 – Descrição dos grupos utilizados para os testes antimicrobianos das amostras de nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....                                      | 77  |
| Tabela 6 - Composição química dos nanotubos sintetizados de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ com diferentes proporções atômicas de cério, via medidas de EDS..... | 109 |
| Tabela 7 – Amostras selecionadas para os testes do grau de conversão com tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 segundos de polimerização.....                             | 111 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

|                  |                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Ag               | Elemento químico prata                                              |
| ATES             | Organosilano allitrietoxilano                                       |
| ATR              | Reflexão Total Atenuada                                             |
| Bis-GMA          | Bisfenol-A glicidil metacrilato                                     |
| BHI              | Brain-heart infusion (infusão de cérebro e coração bovino)          |
| CQ               | Canforoquinona                                                      |
| Ce               | Elemento químico Cério                                              |
| C <sub>60</sub>  | Fulereno                                                            |
| d                | Distância entre os planos interatômicos de uma estrutura cristalina |
| DE               | Difração de Elétrons                                                |
| DG               | Grau de Conversão                                                   |
| DRX              | Difração de raio X                                                  |
| EDX              | Espectroscopia por energia dispersiva de raio X                     |
| E <sub>g</sub>   | Energia de <i>gap</i>                                               |
| FTIR             | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier         |
| H                | Elemento químico Hidrogênio                                         |
| HCl              | Ácido Clorídrico                                                    |
| h <sup>+</sup>   | Buracos                                                             |
| JCPDF            | The International Center of Diffraction Data                        |
| LED              | Diodo Emissor de Luz                                                |
| MET              | Microscopia Eletrônica de Transmissão                               |
| MEV              | Microscopia Eletrônica de Varredura                                 |
| MT               | Metais de transição                                                 |
| MWCNT            | Nanotubos de carbono com paredes múltiplas                          |
| Na               | Elemento químico sódio                                              |
| NaOH             | Hidróxido de Sódio                                                  |
| O                | Elemento químico Oxigênio                                           |
| SWCNT            | Nanotubos de carbono de parede única                                |
| Ti               | Elemento químico Titânio                                            |
| TiO <sub>2</sub> | Dióxido de Titânio                                                  |
| TSB              | Tryptic Soy Broth (caldo trípico de soja)                           |

|          |                                                     |
|----------|-----------------------------------------------------|
| UDMA     | Dimetacrilato de Uretano                            |
| UFC      | Unidades formadoras de colônias                     |
| UV       | Ultravioleta                                        |
| Vis      | Visível                                             |
| XPS      | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X |
| ZnO      | Óxido de Zinco                                      |
| $\theta$ | Ângulo de Bragg                                     |

## SUMÁRIO

|       |                                                                                                   |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 -   | Introdução .....                                                                                  | 22 |
| 2 -   | Objetivos .....                                                                                   | 27 |
| 3 -   | Revisão da Literatura.....                                                                        | 28 |
| 3.1 - | Materiais Nanoestruturados .....                                                                  | 28 |
| 3.2 - | Nanotubos: surgimento de um novo tipo de estrutura. ....                                          | 30 |
| 3.3 - | Métodos de síntese de nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....                                           | 33 |
| 3.4 - | Mecanismo de formação dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ . ....                                      | 38 |
| 4 -   | Fundamentos Teóricos .....                                                                        | 48 |
| 4.1 - | Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) .....                                                       | 48 |
| 4.2 - | Dióxido de Titânio contendo Cério.....                                                            | 52 |
| 5 -   | Aplicações .....                                                                                  | 57 |
| 5.1 - | Resinas Compostas Fotoativadas .....                                                              | 58 |
| 5.2 - | Processo de Fotopolimerização .....                                                               | 64 |
| 5.3 - | Atividade Antimicrobiana do $\text{TiO}_2$ .....                                                  | 66 |
| 6 -   | Materiais e Métodos .....                                                                         | 70 |
| 6.1 - | Síntese dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....                                                     | 70 |
| 6.2 - | Síntese dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ com diferentes proporções de Cério.....                   | 73 |
| 6.3 - | Resina composta aditivada com diferentes quantidades em massa de nanotubos.....                   | 73 |
| 6.4 - | Atividade antibacteriana dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....                                    | 76 |
| 6.5 - | Teste de efeito inibitório sobre o crescimento microbiano da resina aditivada com nanotubos ..... | 78 |
| 6.6 - | Técnicas de Caracterização .....                                                                  | 79 |

|                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.6.1 - Difração de raio X (DRX).....                                                                                                                                              | 79  |
| 6.6.2 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS).....                                                                                                             | 80  |
| 6.6.3 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....                                                                                                    | 80  |
| 6.6.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....                                                                                                                           | 80  |
| 6.6.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                                                                                                                             | 81  |
| 6.6.6 - Espectroscopia por energia dispersiva de raio X(EDS) .....                                                                                                                 | 81  |
| 6.6.7 - Determinação do grau de conversão (DC) .....                                                                                                                               | 81  |
| 6.6.8 - Nanoindentação .....                                                                                                                                                       | 82  |
| 6.6.9 - Testes antimicrobianos .....                                                                                                                                               | 82  |
| 7 - Resultados e Discussões.....                                                                                                                                                   | 84  |
| 7.1 - Caracterização Estrutural e Análise Química dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> (NT) .....                                                                                     | 84  |
| 7.2 - Formação dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> pela síntese alcalina. ....                                                                                                       | 93  |
| 7.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> com diferentes proporções de Cério. ....                                                           | 105 |
| 7.4 - Análise do grau de conversão dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> puros e contendo diferentes proporções de Cério utilizados como aditivos em resina composta fotoativada ..... | 110 |
| 7.5 - Propriedades mecânicas das resinas aditivadas com diferentes tipos de nanotubos .....                                                                                        | 116 |
| 7.6 - Atividade antimicrobiana dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....                                                                                                             | 122 |
| 7.7 - Atividade antimicrobiana dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> (TpH4) quando utilizados como aditivos em uma resina composta fotoativada .....                                   | 123 |
| 8 - Conclusões.....                                                                                                                                                                | 125 |
| 9 - Referências .....                                                                                                                                                              | 128 |

## 1 - INTRODUÇÃO

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais tem sido em grande parte, responsável pelo intenso crescimento dos avanços em inovações tecnológicas das últimas décadas, com especial ênfase na área da nanotecnologia. De uma maneira geral, o termo “nanoestrutura” refere-se a materiais com, ao menos, uma das dimensões inferior a 100 nm (ANDRIEVSK e GLEZER, 2001). As nanoestruturas apresentam algumas propriedades que as diferem dos materiais em escalas maiores, o que abre uma série de possibilidades no campo de aplicações.

Nanopartículas de óxidos podem apresentar propriedades físicas e químicas únicas, devido ao seu tamanho reduzido e uma alta densidade de sítios na superfície, influenciando assim, três grupos importantes de propriedades em todo o material. O primeiro compreende as características estruturais, como a simetria da estrutura e os parâmetros de rede. Óxidos na forma *bulk* são geralmente sistemas robustos e estáveis com estruturas cristalográficas bem definidas. No entanto, à medida que o tamanho das partículas diminui, há um aumento do número de átomos de superfície e de interface gerando tensões/deformações e perturbações estruturais. Para apresentar estabilidade mecânica ou estrutural, uma nanopartícula deve ter uma baixa energia de superfície (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

O segundo efeito importante, devido ao tamanho em nanoescala, está relacionado com as propriedades eletrônicas do óxido. Em qualquer material, a nanoestrutura produz os chamados efeitos de confinamento, que essencialmente surgem da presença de estados eletrônicos discretos. Do ponto de vista do estado sólido, esses estados podem ser considerados como sendo uma superposição de estados eletrônicos que estão relacionados com mudanças no *bandgap* óptico (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

O terceiro efeito, também influenciado pelo tamanho da partícula, está relacionado às propriedades físicas e químicas do sólido, devido às mudanças

estruturais e eletrônicas. Uma diminuição no tamanho médio de uma partícula de óxido muda a magnitude do intervalo de *bandgap*, com forte influência na condutividade e reatividade química. No caso dos óxidos nanoestruturados, propriedades de superfície são fortemente modificadas, além disso, a presença de átomos subcoordenados (como cantos ou arestas) ou vacâncias de oxigênio produzem arranjos geométricos específicos, bem como estados eletrônicos ocupados, localizados acima da banda de valência do material correspondente na forma *bulk*, aumentando desta forma a atividade química do sistema (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

A diminuição do tamanho das partículas e os efeitos causados por essa mudança de dimensão levam ao surgimento de uma ampla gama de aplicações para esses novos materiais, que podem variar não apenas em tamanho, mas também em morfologia, como por exemplo, as nanoesferas, nanobastões, nanotubos e nanofios. Em particular os nanotubos de materiais inorgânicos, como os nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , são estudados focando aplicações desde fotocatalise, devido principalmente a alta área superficial e suas propriedades eletrônicas, até biomateriais, por apresentar boa biocompatibilidade e propriedades antimicrobianas, ainda na forma *bulk*. (ELSAKA, HAMOUDA e SWAIN, 2011).

A fabricação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, pode ser dividida, entre outros, em dois métodos básicos: a síntese por *template* e a síntese direta, sem a utilização de *templates*. No primeiro método, alguns materiais como a alumina ou nanotubos de carbono são utilizados como modelos para o crescimento de  $\text{TiO}_2$ , os quais posteriormente são eliminados através de lavagens e tratamentos térmicos. Esse procedimento tem a vantagem de gerar nanotubos homogêneos que podem ser controlados com a escolha de modelos adequados. Já por meio do segundo método, *sem template*, os nanotubos podem ser obtidos diretamente a partir de uma síntese alcalina seguida de sucessivos tratamentos térmicos e lavagens em meio ácido.

Aplicações de  $\text{TiO}_2$  em escala nanométrica também tem se destacado na área da odontologia como aditivo em materiais dentários, pois esse pode proporcionar aos materiais resinosos melhores propriedades mecânicas bem como atividade antimicrobiana, já que a cavidade bucal é um ambiente

altamente propício à aderência de biofilme, definido como uma camada microbiana densa formada por microorganismos e por produtos do seu próprio metabolismo (MARSICO, *et al.*, 2011).

Desde sua primeira formulação, as resinas compostas, utilizadas para restaurações dentárias, sofreram varias modificações, porém ainda apresentam inconvenientes no que diz respeito a suas propriedades mecânicas, apresentando baixa resistência, desgaste, microinfiltração, o que favorece a penetração microbiana e alto grau de contração. Esses problemas podem ser minimizados utilizando partículas de carga com dimensões pequenas que favoreçam a acomodação, glutinosidade durante a manipulação clínica e o polimento e brilho das resinas. Pode-se pensar também, em um compósito com propriedades antimicrobianas caso um dos materiais incorporados tenha propriedades bactericidas ou bacteriostáticas.

As resinas compostas atuais são fotopolimerizadas por equipamentos de fotopolimerização a base de LED, cujo comprimento de onda da radiação de saída é de 470 nm (SOARES, *et al.*, 2005), com uma largura de banda de apenas 20 nm. O  $\text{TiO}_2$ , absorve em torno de 380 nm, próximo a região de excitação do fotopolimerizador e da canforoquinona (CQ), que inicia o processo de polimerização através de estados excitados, produzindo radicais livres e polimerizando os monômeros da matriz resinosa. Também, quando dopado com íons de cério, a banda de absorção do  $\text{TiO}_2$  pode deslocar para comprimentos de onda maiores, chegando a 600 nm dependendo da quantidade de cério adicionado (SUN, *et al.*, 2014).

Desta forma é possível adequar um produto, com propriedades físicas e químicas melhoradas, que tenha uma absorção próxima a do fotopolimerizador, garantindo assim um maior grau de conversão, devido aos elétrons fotogerados que reagem com os componentes da matriz polimérica, e assim definir uma classe de nanopartículas com propriedades de interesse, e que possam ser incorporadas regularmente a matriz desejada.

Dentre os objetivos deste trabalho é apresentado um estudo da síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e acrescidos com diferentes proporções de cério (Ce), bem como uma análise das propriedades estruturais e morfológicas desses materiais. Os nanotubos foram sintetizados a partir de uma síntese

alcalina em meio de NaOH, a qual é uma técnica simples e eficiente, contudo apresentando ainda, inúmeras questões em aberto no que diz respeito ao processo de formação, desenvolvimento e composição química final do produto formado. Desta forma, neste trabalho também foi realizado um estudo para estabelecer as etapas de formação dos nanotubos durante o processo de síntese. Ainda, os nanotubos sintetizados foram utilizados como aditivos em resinas compostas fotoativadas, em diferentes proporções mássicas, a fim de melhorar o grau de conversão e propriedades mecânicas dessa resina para fins odontológicos, como restaurações.

Neste trabalho, o Capítulo 3 apresenta uma revisão da literatura sobre algumas técnicas de síntese utilizadas para a obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , destacando-se o método hidrotermal, que é amplamente explorado devido a simplicidade do processo experimental e alto rendimento de produto final. Também, está discutido o processo de formação dessas nanoestruturas em termos estruturais e de composição química, e as diferentes versões existentes na literatura, para explicar o crescimento dos nanotubos. Apesar de existir diversas interpretações e possíveis explicações para a formação dos nanotubos, não há um modelo definitivo que seja aplicável e representativo do método hidrotermal, pois o mesmo apresenta um grande número de variáveis, entre elas, valor do pH da solução, temperatura de síntese, tipo de meio, bem como o tempo de síntese.

Os fundamentos teóricos referentes a este trabalho são apresentados no Capítulo 4, que trata das principais características físicas e químicas dos materiais sintetizados, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$  quando dopado com íons de Ce.

No Capítulo 5, são discutidas algumas perspectivas de aplicações do  $\text{TiO}_2$  em escala nanométrica, como aditivos em resinas compostas fotoativadas e um estudo das propriedades mecânicas e atividade antimicrobiana dessa nova resina formada. Juntamente neste capítulo, uma breve introdução sobre as resinas compostas fotoativadas e suas propriedades são apresentadas.

A preparação das amostras e os materiais utilizados estão abordados no Capítulo 6, no qual são descritas as condições de tratamento alcalino, tanto para a síntese dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros, quanto para os nanotubos com diferentes concentrações de cério. Também estão expostas as técnicas de

caracterização utilizadas para análise estrutural e morfológica de todas as amostras obtidas e estão detalhadas as análises realizadas após a inserção dos nanotubos nas resinas, para investigação das propriedades químicas e mecânicas, além de uma breve análise antimicrobiana.

Os resultados, obtidos das análises, estão apresentados e discutidos no Capítulo 7, tendo sido dispostos em tópicos de acordo com cada sistema de amostra e técnica de caracterização.

Por fim as conclusões deste trabalho estão apresentadas no Capítulo 8.

## **2 - OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de  $\text{TiO}_2$  contendo diferentes concentrações atômicas de Cério, utilizando para tal uma rota alcalina em meio de NaOH sob pressão ambiente. As amostras obtidas tiveram suas propriedades estruturais, químicas e morfológicas analisadas, principalmente em relação ao processo de formação dos nanotubos. Os nanotubos obtidos foram utilizados como aditivos em uma resina composta fotoativada e suas propriedades mecânicas, grau de conversão e propriedades antimicrobianas foram estudadas.

### 3 - REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 - Materiais Nanoestruturados

Nanopartículas são definidas como partículas com tamanho na gama de 1 a 100 nm, pelo menos em uma das direções (ANDRIEVSK e GLEZER, 2001). Devido a esta escala de tamanho muito reduzido, possuem uma imensa área de superfície por unidade de volume, uma alta proporção de átomos nas camadas de superfície e próximo à superfície, e a capacidade de exibir efeitos quânticos. Assim as propriedades únicas que resultam das nanopartículas não podem ser previstas a partir de uma simples extrapolação das propriedades dos materiais na forma *bulk* (NAGARAJAN, 2008), que têm suas propriedades definidas pelo tamanho e distribuição dos grãos.

Ao diminuir o tamanho das partículas à escala nanométrica, ocorre um aumento do número de defeitos concentrados na superfície. Esses defeitos podem ser de vários tipos, tais como (i) topológico (decorrentes da diferença de formas), (ii) defeitos de ligações incompletas (vacâncias e deslocamentos), (iii) dopantes, e (iv) limites de grão e de estados de superfície. Os locais com defeitos podem ser relativamente carregados devido a diferentes desequilíbrios na estrutura cristalina (PODILA e BROWN, 2013). Assim devido a presença de grande interface é necessário uma atenção especial para investigar a influência dos defeitos nas propriedades estruturais.

As nanopartículas exibem propriedades ópticas interessantes, uma vez que o comprimento de onda de absorção e/ou emissão pode ser controlado pelo tamanho da partícula e funcionalização de sua superfície. Se o tamanho das nanopartículas é da ordem de um comprimento de onda abaixo do valor crítico da luz, a transparência pode ser atingida. A natureza química e o tamanho das nanopartículas controlam o potencial iônico ou afinidade de elétrons e consequentemente, as propriedades de transporte eletrônico. No caso dos metais, com a diminuição do tamanho das nanopartículas, as temperaturas de sinterização e de fusão diminuem. Além disso, as

nanopartículas podem ser incorporadas numa matriz sólida para proporcionar melhor condução térmica. (NAGARAJAN, 2008).

A grande área superficial desses materiais pode dar origem a interações fortes entre as nanopartículas e uma possível matriz sólida em que elas possam ser incorporadas. Em materiais compósitos, por exemplo, de acordo com a química das nanopartículas, proporção, grau de dispersão e interações interfaciais com a matriz do polímero (que podem ser modificados por funcionalização de superfície), é possível obter diferentes características e propriedades mecânicas para os materiais compósitos finais. Em particular, um elevado módulo de elasticidade pode ser conseguido, sem perda proporcional na resistência ao impacto, que é normalmente observado quando são usadas partículas maiores.

Óxidos metálicos são considerados materiais funcionais interessantes e têm sido amplamente explorados em aplicações nanotecnológicas. Os óxidos metálicos são compostos iônicos constituídos de elementos metálicos positivos e íons de oxigênio negativos. As interações eletrostáticas entre os íons metálicos positivos e os oxigênios negativos resultam em ligações iônicas fortes. (DEVAN, *et al.*, 2012). As subcamadas “s” dos óxidos metálicos são completamente preenchidas, de modo que a maior parte dos óxidos metálicos tem boa estabilidade térmica e química. No entanto, as subcamadas “d” podem não ser completamente preenchidas, dando-lhes uma variedade de propriedades únicas que os tornam potencialmente de grande uso em dispositivos eletrônicos.

Os nanomateriais podem ser divididos em três tipos de morfologia/nanoestruturas diferentes: 1D, como os nanofios, nanobastões, nanotubos, nanoagulhas, 2D, por exemplo, as nanofolhas e 3D, como as nanoesferas. Entre todos os nanomateriais, as nanoestruturas 1D são mais aplicáveis a nanoeletrônica e nanodispositivos. Nomeadamente, as larguras/espessura das nanoestruturas 1D são confinadas à nanoescala entre 1 e 100 nm, mas os comprimentos podem ser de poucos milímetros ou mais. A escala de comprimento em milímetros permite que as nanoestruturas 1D entre em contato com o mundo macroscópico para muitas medições físicas.

Grande esforço tem sido feito para sintetizar e caracterizar nanoestruturas 1D de óxidos metálicos, seja na forma de fios, agulhas, fitas ou nanotubos. As formas 1D podem melhorar as propriedades únicas do material, tornando-os adequados para uma ampla variedade de aplicações, tais como biossensores, sensores de gás, células solares, supercapacitores, fotodetectores, entre outros. No entanto, o controle da morfologia, tamanho, forma, estrutura cristalina, e a composição química das nanoestruturas de óxidos metálicos permanece um desafio para o desenvolvimento de métodos de síntese 1D controláveis (DEVAN, *et al.*, 2012).

Apesar do surgimento de tecnologias inovadoras, a partir das aplicações das nanoestruturas 1D de óxidos metálicos, algumas desvantagens ainda permanecem. Em comparação com os materiais em *bulk*, a baixa dimensão e tamanho pequeno fazem o valor do ponto de fusão diminuir, mas a resistividade aumentar, de modo que a estabilidade térmica e química das nanoestruturas desses óxidos 1D podem ser enfraquecidas. Em outras palavras, o superaquecimento causado pela passagem de altas correntes através dos nanodispositivos ou nanoeletrônica, pode facilmente queimar as nanoestruturas 1D de óxido metálico, levando-os a ruptura.

Portanto, um dos desafios científicos é a criação de nanomateriais que sejam idênticos em forma, com distribuição de tamanho uniforme, sem defeitos morfológicos e com uma composição química compatível. Permitindo que esses novos materiais possam ser produzidos de maneira a gerar sistemas mais rápidos, mais luminosos, mais resistentes e mais eficientes do que aqueles formados por materiais na forma *bulk*, e que além disso, possam ser produzidos em quantidades ilimitadas.

### 3.2 - Nanotubos: surgimento de um novo tipo de estrutura.

Em 1985 os físicos Harry Kroto e Richard Smalley iniciaram os estudos sobre a vaporização de grafite para explicar processos que poderiam ocorrer nas superfícies de estrelas (KROTO, *et al.*, 1985). Para isso, utilizaram o método de descarga por arco, em que uma descarga elétrica é feita entre dois

eletrodos de grafite, colocados a poucos milímetros um do outro. Estudando as estruturas de carbono, formadas pela evaporação do grafite, foi descoberto que a maior parte dos elementos formados era constituída por uma esfera oca composta de exatamente 60 átomos de carbono interligados entre si, conhecidos hoje como  $C_{60}$  ou fulereno.

Em 1991, o físico japonês Sumiu Iijima (IJIMA, 1991), utilizando um sistema similar ao utilizado para obtenção dos fulerenos, tinha certeza de que poderia encontrar muitas estruturas novas de carbono observando o depósito proveniente da evaporação do grafite nos reatores. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas, revelaram que as agulhas formadas eram compreendidas de tubos coaxiais de folhas de grafite, como mostrado na Figura 1, que variavam de 2 a 50 folhas. Cada tubo, composto por átomos de carbono organizados em hexágonos, estava disposto de uma maneira helicoidal em torno do eixo da agulha. O passo helicoidal variava de agulha a agulha e de tubo para tubo dentro de uma única agulha, onde essa distribuição helicoidal serviria como auxílio para o processo de crescimento.

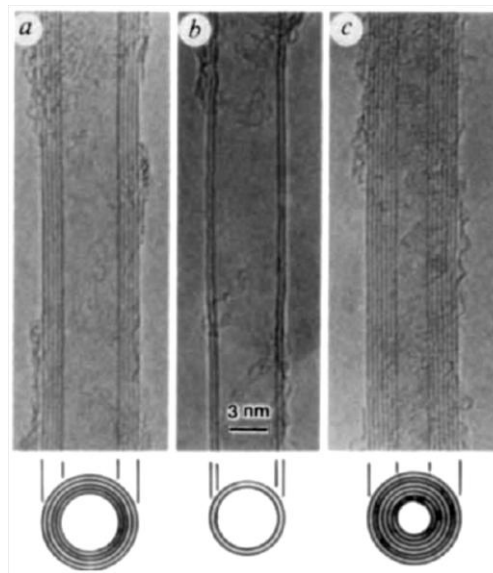


Figura 1 - Micrografia eletrônica de transmissão dos primeiros nanotubos de carbono obtidos por Iijima. (a) Nanotubos formados por cinco folhas com diâmetro de 6,7 nm. (b) Nanotubos com duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) Nanotubos constituído de sete folhas com diâmetro de 6,5 nm e diâmetro interno de 2,2 nm (IJIMA, 1991).

A partir do estudo de Iijima, iniciou-se então a busca de novas técnicas e variáveis de síntese para controlar as propriedades dos nanotubos, como diâmetro e ângulo quiral, as quais são importantes para indicar possíveis aplicações desses materiais. Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono podem se dividir em nanotubos de parede simples (SWCNTs, *single-walled carbon nanotubes*), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno, o qual é constituído apenas de átomos de carbono, enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, *multi-walled carbon nanotubes*), que consistem num conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de van der Waals (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS e SAITO, 1995).

A estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples é determinada pela forma como estes se fecham sobre si mesmos na rede hexagonal do grafeno. Estes nanotubos podem apresentar três arranjos distintos, como mostra a Figura 2, designados como “cadeira de braços” (*armchair*), zigue-zague e quiral (THOSTENSONA, REN e CHOU, 2001). Estes arranjos apresentam propriedades de condução elétrica diferentes, que resultam nas propriedades eletrônicas excepcionais dos nanotubos de carbono de parede simples. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair* são condutores, enquanto que os do tipo zigue-zague e *quiral* podem ser condutores ou semicondutores (PASTRANA-MARTÍNEZ, *et al.*, 2013).

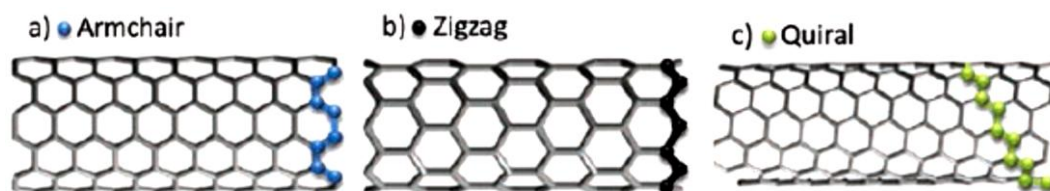


Figura 2 - Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: (a) “cadeira de braços” (*armchair*), (b) “zigue-zague” (zigzag) e (c) quiral. Adaptado de (PASTRANA-MARTÍNEZ, *et al.*, 2013).

Considerando as propriedades diferenciadas e aplicações dos nanotubos de carbono, em relação às amostras volumétricas, deu-se início à busca por nanotubos de diferentes composições químicas, como por exemplo, nanotubos

de óxidos semicondutores. Dentre estes óxidos, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ganharam destaque por apresentarem boas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas (GRABOWSKA, *et al.*, 2014).

Assim, extensiva investigação passou a ser realizada sobre a síntese e caracterização de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , devido às suas novas propriedades, tais como a forma original, tamanho de confinamento na direção radial, e uma grande área superficial específica. Os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  combinam as propriedades de uma estrutura em camadas, frequentemente titanatos, com as propriedades e aplicações das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  convencionais. As propriedades físico-químicas únicas desses titanatos nanoestruturados, juntamente com sua morfologia diferenciada, fazem esses materiais promissores e aplicáveis em diferentes áreas, tais como catálise (fotocatálise, eletrocatalise), armazenamento e separação  $\text{H}_2$  e baterias de lítio, além de aplicações na biomedicina (GRABOWSKA, *et al.*, 2014) e (SUN, *et al.*, 2014).

### 3.3 - Métodos de síntese de nanotubos de $\text{TiO}_2$ .

Na literatura, é possível encontrar diversas metodologias de síntese para obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Dentre elas, pode-se citar os métodos do *template* assistido, sol-gel e o método hidrotermal (OU e LO, 2007). O método do *template*, consiste na síntese de um material desejado dentro dos poros de um molde, geralmente membranas de alumina, (MAIYALAGAN, VISWANATHAN e VARADARAJU, 2006) como a mostrada na Figura 3, que possui poros cilíndricos com diâmetros monodispersos. Além das membranas de alumínio, outros moldes como nanotubos de carbono (HUANG, CHANG e WEY, 2010), ou nanotubos de outros óxidos, como o  $\text{SiO}_2$  (ZHANG, BANDO e WADA, 2001) também podem ser utilizados.

A abordagem utilizando modelo é um método versátil para a síntese de nanomateriais, já que permite um controle das dimensões das nanoestruturas preparadas (MAIYALAGAN, VISWANATHAN e VARADARAJU, 2006).

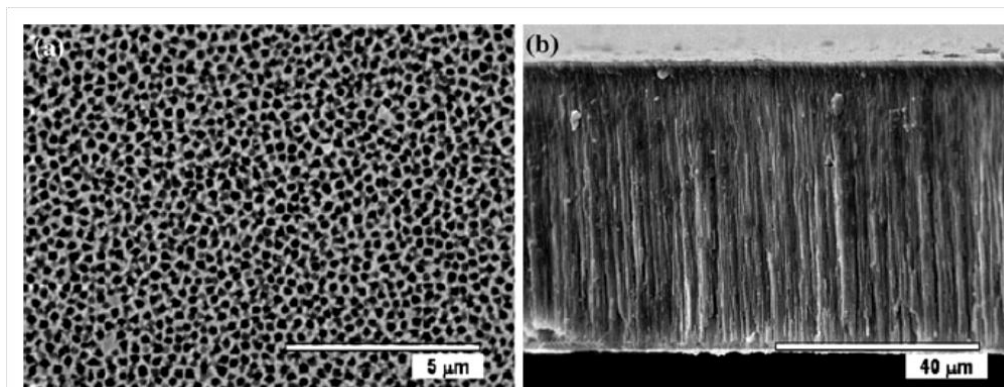


Figura 3 - (a) Visão do topo e (b) seção transversal das membranas de alumina com poros de 200 nm utilizada como modelo para a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (TACCHINI, *et al.*, 2011).

Nesse processo de síntese, a membrana é submersa em um meio já contendo nanopartículas dispersas de um precursor de  $\text{TiO}_2$ , as quais podem ter sido preparadas a partir do método sol-gel, por exemplo. Por ter dimensões reduzidas em torno de nanômetros é necessário um sistema adequado para que esse precursor possa se acomodar dentro dos poros, como o sistema mostrado na Figura 4.

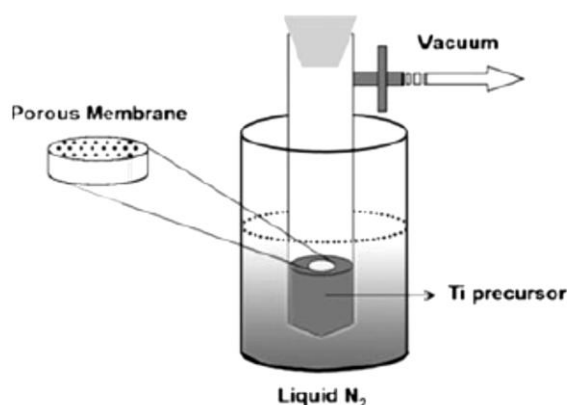


Figura 4 - Diagrama esquemático da produção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  através de membranas de alumina (TACCHINI, *et al.*, 2011).

Quando o precursor é completamente solidificado, devido a submersão em nitrogênio líquido, a membrana é colocada em contato com a superfície do precursor, a câmara então é fechada e evacuada através de uma válvula lateral, eliminando todo o ar presente nos poros da membrana. Após o sistema ser retirado do nitrogênio, o precursor é derretido novamente e a membrana é

submersa no meio. Com a abertura da válvula a diferença de pressão faz com que o precursor preencha os poros da membrana, a qual após ser retirada da câmara, passa por tratamentos térmicos para eliminação do molde e a posterior formação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Como é possível observar, apesar do método do *template* fornecer nanotubos homogêneos, com diâmetro e comprimento controlados, o processo de formação desses requer, em paralelo, algum outro tipo de síntese que forneça os precursores de  $\text{TiO}_2$  ou então uma solução que já tenha a fase desejada, além de necessitar de um sistema adequado para que o precursor possa tomar a forma do modelo utilizado. A partir desta metodologia, são obtidos nanotubos da ordem de 200 nm com uma espessura de parede em torno de 20 nm.

O método sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânica que inclui quatro etapas: hidrólise, policondensação, secagem e decomposição térmica (BURDA, *et al.*, 2005). A hidrólise dos precursores dos alcóxidos metálicos ou não-metálicos ocorre com água ou alcoóis. Além de água e álcool, um ácido ou uma base, também ajudam na hidrólise do precursor. Após condensação da solução para um gel, o solvente é removido. A calcinação à temperatura mais elevada é necessária para decompor o precursor orgânico (GUPTA e TRIPATHI, 2011). A Figura 5 mostra um diagrama do método sol-gel.

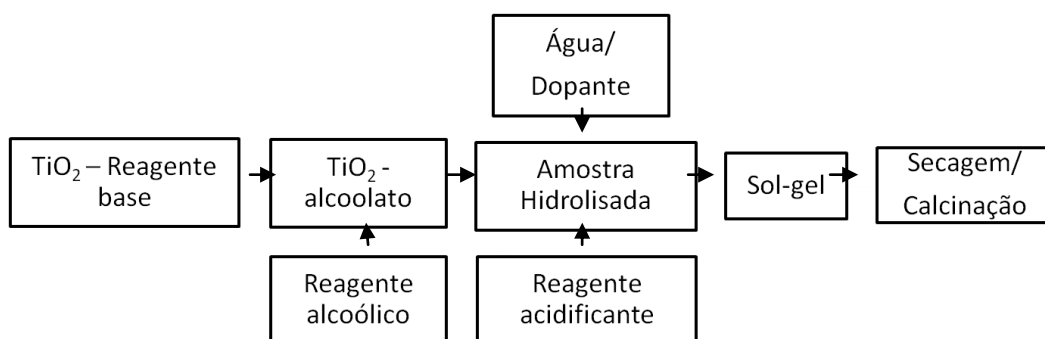


Figura 5 - Processo para a preparação de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel. Adaptado de (AKPAN e HAMEED, 2010).

O tamanho das partículas, provenientes do método sol-gel, depende do tipo de precursor utilizado, solvente, valor de pH e temperatura de calcinação. As principais vantagens de processamento sol-gel são: (i) temperatura ambiente de preparação do sol e processamento do gel, (ii) homogeneidade do produto; (iii) a baixa temperatura de sinterização; (iv) a facilidade de fabricação de materiais multicomponentes e (v) um bom controle de tamanho e formato das partículas de pó, bem como a distribuição de tamanho (GUPTA e TRIPATHI, 2011). No caso, para a formação dos nanotubos, é necessário um método auxiliar para chegar à conformação desejada, como o método do *template* ou o tratamento hidrotermal (YU, *et al.*, 2014).

A síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pelo método hidrotermal, teve os primeiros estudos em 1998 com Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1998); nos quais foram relatados a partir de uma rota simples, utilizando pós de  $\text{TiO}_2$  tratados termicamente em meio alcalino com posteriores lavagens em água e ácido clorídrico, a obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de alta qualidade. Em um primeiro momento os pós de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  eram preparados pelo método sol-gel e só então eram submetidos ao tratamento hidrotermal. As lavagens em meio ácido de ácido clorídrico (HCl) e água deionizada até pH neutro produzia nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com íons de  $\text{Na}^+$  residual em torno de 0,15% mol, provenientes do meio de síntese altamente alcalino.

Como uma tecnologia de baixa temperatura, a síntese hidrotérmica ocorre em solução aquosa dentro de um sistema fechado, utilizando água como meio de reação (SAYILKAN, *et al.*, 2006). Nesse método, a síntese ocorre dentro de uma autoclave, como a mostrada na Figura 6, com condições de temperatura e/ou pressão controladas. A temperatura de operação é ajustada sobre o ponto de ebulição da água para autogerar pressão de vapor saturado. A pressão interna gerada na autoclave é governada pela temperatura de funcionamento e pela presença de solução aquosa. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são obtidos quando os pós de  $\text{TiO}_2$  são misturados com solução aquosa de hidróxido de sódio entre 2,5 e 20 M e mantidos entre 20 e 110°C por 20 horas na autoclave (CHEN e S.MAO, 2007).



Figura 6 – Autoclave utilizada nas sínteses hidrotermais.

O método hidrotérmico é amplamente aplicado na produção de nanotubos de titânia, pois apresenta alta reatividade, necessidade de baixa energia, é relativamente não poluente, pois utiliza água como solvente, e controle simples da solução aquosa. A via de reação é muito sensível às condições experimentais, tais como pH, temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, porém é possível obter um elevado rendimento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de uma maneira relativamente simples sob condições otimizadas (WONG, TAN e MOHAMED, 2011).

A síntese hidrotermal de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , apresenta três etapas principais de reação: (a) a geração dos nanotubos de titanato alcalinos; (b) a substituição de íons alcalinos com prótons; e (c) reações de desidratação de calor em ar (HAFEZ, 2009). Diferentes fases cristalinas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , tais como as fases anatase, rutilo, brookita e monoclinica, podem ser obtidas através desse processo de síntese.

Em 2006, Kasuga (KASUGA, 2006) publicou um fluxograma representativo do processo de síntese utilizado, mostrado na Figura 7, utilizando como material de partida, para essa síntese, o  $\text{TiO}_2$  (p25) constituído por ~75% anatase e ~25% rutilo. A etapa das lavagens em solução aquosa de ácido clorídrico ( $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ) e água deionizada após o processo hidrotérmico tem como finalidade remover os íons de sódio dos nanotubos, porém esta remoção foi uma dificuldade encontrada, pois não ocorria de forma completa.

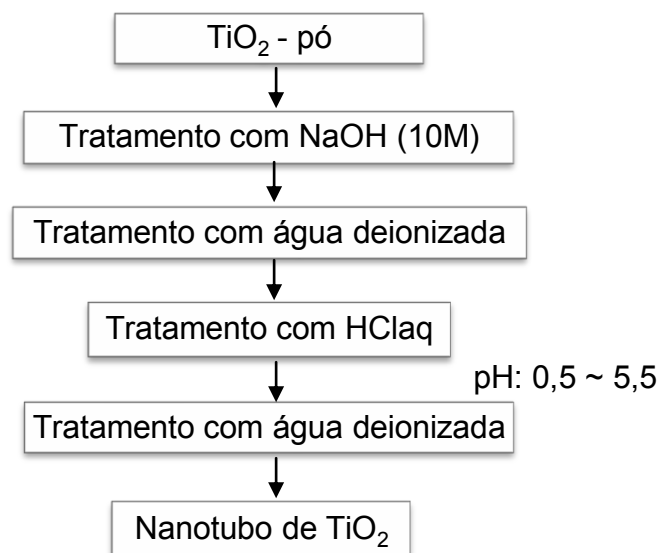


Figura 7 - Método de síntese para nanotubos de titânia ou titanatos. Adaptado de (KASUGA, 2006).

O processo de formação dos nanotubos pelo método hidrotermal, ainda é ambíguo apesar dos esforços que têm sido feitos para chegar a uma explicação aceitável e verificável, devido ao grande número de variáveis que geram diferentes tipos de produto, quer em sua morfologia, como em sua composição química. Mesmo que uma compreensão completa ainda não tenha sido alcançada, é aceito no momento que o dióxido de titânio, seja ele amorfo, ou nas fases anatase, rutilo e brookita, em meio alcalino são convertidos em produtos intermediários, com camada única ou múltiplas camadas de diferentes composições como TiO<sub>2</sub>, ou titanatos, que se enrolam em estruturas nanotubulares.

### 3.4 - Mecanismo de formação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Diferentes mecanismos têm sido propostos para a nucleação e crescimento dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> desde a primeira síntese hidrotermal alcalina em meio de NaOH de Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1998). Contudo, não há consenso sobre tais mecanismos, principalmente porque as condições

de síntese variam muito de uma rota para outra. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais, como o surgimento da fase de titanato de sódio na forma lamelar antes das lavagens, as quais servem de base para a formação dos nanotubos (CHEN e S.MAO, 2007) e (KASUGA, *et al.*, 1999).

No primeiro trabalho de Kasuga e colaboradores sobre a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (KASUGA, *et al.*, 1998), nanoestruturas do tipo tubular apresentavam ainda resquícios de sódio, aproximadamente 15% em mol, e imagens de microscopia eletrônica de transmissão comprovaram que os nanotubos tinham dimensões de 8 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento, porém não foi discutido pelos autores naquele primeiro momento, quais os mecanismos de nucleação e formação dos nanotubos sintetizados. Em 1999, o próprio Kasuga sugeriu um processo de formação, em que o pó de  $\text{TiO}_2$  (na fase rutilo) tratado em solução de NaOH tinha as ligações de Ti-O-Ti quebradas e ligações de Ti-O-Na e Ti-OH eram então formadas. Ao ser tratado em meio ácido de HCl, e água deionizada, as ligações Ti-O-Na e Ti-OH passavam a reagir com a solução ácida e água voltando a formar ligações de Ti-O-Ti, porém em uma fase anatase metaestável (KASUGA, *et al.*, 1999).

Apesar das sugestões apresentadas nos trabalhos de Kasuga *et al.* (KASUGA, 2006), ainda era possível observar uma grande quantidade de íons de sódio, que diminuíam a atividade fotocatalítica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (SREEKANTAN e WEI, 2010), o que demonstrava a necessidade de remoção destes íons. A hipótese levantada na época e ainda aceita, é que numerosas ligações de Na-O-Ti coexistem com ligações de Ti-O-Ti após tratamento alcalino, mas o saldo total de cargas é mantido, exceto para cargas microscópicas residuais, que fazem com que ocorra uma repulsão eletrostática.

A fim de evitar tal repulsão, é formada uma estrutura mantendo as partes carregadas o mais longe possível uma das outras. Na síntese, quando a amostra é lavada em meio ácido as partes carregadas desaparecem, bem como a repulsão eletrostática, formando partículas granulares. Já quando lavada em água destilada, as partes carregadas vão desaparecendo gradativamente, com as ligações de Ti-O-Na sendo convertidas em ligações Ti-OH, com uma área de carga residual. As ligações Ti-OH podem formar uma

folha, além disso, as ligações de Ti-O-Ti ou ligações de hidrogênio Ti-O...H-O-Ti são gerados através da desidratação das ligações Ti-OH por solução aquosa de HCl. A distância de ligação entre um Ti e outro na superfície diminui, resultando na dobração das folhas. Durante este processo, uma ligeira repulsão eletrostática residual, devido ainda à ligação Ti-O-Na pode provocar uma ligação entre as moléculas das extremidades das folhas e, portanto, a formação de uma estrutura de tubo, o que explicaria os nanotubos concêntricos.

Enquanto Kasuga defende a formação dos nanotubos apenas após as sucessivas lavagens em meio ácido e água, Du *et al.* (DU, *et al.*, 2001) afirma que os nanotubos são formados ainda durante a síntese alcalina em meio de NaOH. Estudando amostras com e sem lavagem em meio ácido de HCl, eles verificaram que os nanotubos pós-lavagem ácida são ligeiramente danificados, apresentando mais defeitos e formando a fase de  $TiO_x$  e não diretamente a fase  $TiO_2$ .

Yuan *et al.* (YUAN e SU, 2004) mostraram que nanotubos de  $TiO_2$  podem ser formados a partir de várias matérias primas, como anatase, rutilo e P25, uma mistura de anatase (75%) e rutilo (25%), se for utilizada uma temperatura de reação hidrotermal entre 100 e 180°C e que o maior rendimento de nanotubos ocorre em temperaturas entre 100 e 150°C. A concentração de NaOH também foi estudada, e mostrou ser um parâmetro crítico neste tipo de síntese. Segundo Yuan *et al.*, nanotubos menores são obtidos com concentrações de NaOH menor que 5 mol/L e maiores que 20 M. Porém um maior rendimento é possível com concentrações intermediárias entre 10 a 15 mol/L.

Nanotubos de 8 a 10 nm obtidos por Yuan *et al.* apresentaram múltiplas camadas, porém com muitos defeitos, onde as camadas estão distribuídas de forma desigual em ambos os lados dos tubos, como mostra Figura 8(a), sugerindo assim a existência de folhas enroladas e não concêntricas como obtidas geralmente para os nanotubos de carbono, Figura 8(b). Quando analisado por EDX aglomerados de nanotubos revelaram existência dos elementos Na, Ti e O, porém quando um único nanotubo foi isolado, íons de sódio não foram detectados.

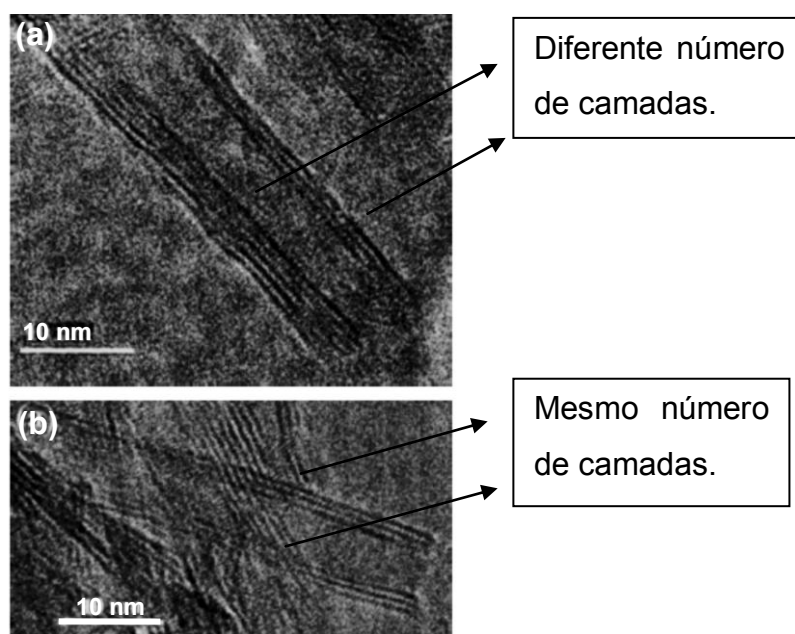


Figura 8 - Imagens HRTEM de nanotubos individuais de (a) titânia com diferentes números de camadas e (b) carbono com numero de camadas iguais em cada lado. Adaptado de (YUAN e SU, 2004).

Um estudo da quantidade de íons de sódio remanescente no produto final da síntese hidrotermal foi explorado por Kasuga (KASUGA, 2006). Segundo dados experimentais, a quantidade de sódio remanescente está diretamente relacionada com o pH final da síntese alcalina, em que meios altamente ácidos, abaixo de pH 4, diminuem significativamente a quantidade de íons de sódio remanescente, ficando abaixo de 1%.

Em 2005, um novo modelo de crescimento de nanotubos foi proposto por Kukovecz *et al.* (KUKOVECZ, *et al.*, 2005), pois para eles, o mecanismo de crescimento a partir de folhas era falho. Kukovecz *et al.* mostraram que em mesmas condições de síntese, folhas já pré-formadas não se enrolavam como aquelas que se formam a partir da fase de  $\text{TiO}_2$  em meio hidrotermal, e sugeriu que os nanotubos crescem orientados a partir de sementes, que são removidas, em pequenas quantidades, do material de partida. Essas sementes se recristalizam em folhas de trititanatos de sódio, devido a reação com o meio, que se curvam para cima em um nanoloop, que são então transformados em nanotubos de  $\text{TiO}_2$  anatase ou titanatos dependendo das condições de síntese.

No trabalho de Kukovecz *et al.* (KUKOVECZ, *et al.*, 2005) ainda é relatado que ao utilizar titanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , como produto de partida não são obtidos nanotubos, isso porque essa fase é mais estável que a  $\text{TiO}_2$  sob as condições de reação ( $\text{NaOH}$  10M e  $130^\circ\text{C}$ ), não sendo assim destruída em meio de  $\text{NaOH}$ . Utilizando microscopia eletrônica de transmissão para analisar alíquotas da síntese, retiradas com tempos de 1, 2 e 3 horas de reação hidrotermal, Kukovecz *et al.* relataram que com apenas uma hora de síntese, pequenos objetos curvados, ligados aos cristais anatase, foram formados e após 3 horas de reação, as superfícies dos cristais apareceram com pequenos desgastes. No final da síntese, após 72 horas, apenas nanotubos foram observados, como mostrado na Figura 9.

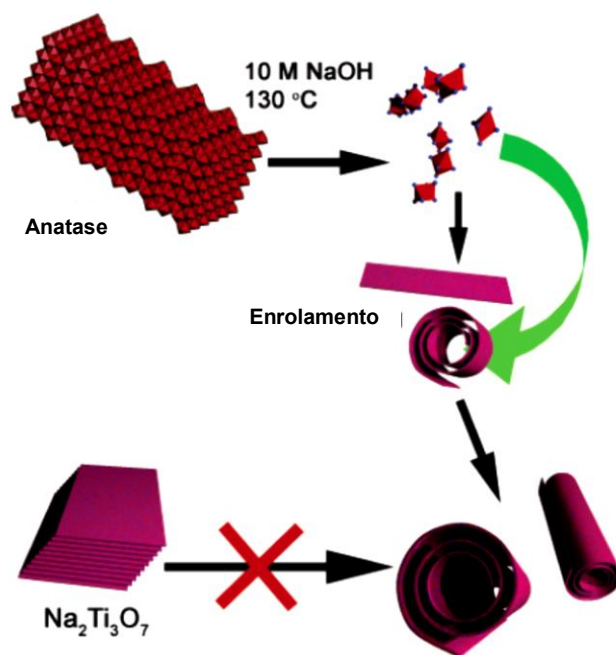


Figura 9 - Proposta de formação dos nanotubos, feita por Kukovecz. Adaptado de (KUKOVECZ, *et al.*, 2005)

Em 2010 de Nakahira *et al.* (NAKAHIRA, KUBO e NUMAKO, 2010) propuseram um estudo do tempo de síntese hidrotermal, reforçando que os nanotubos começam a se formar com 3 horas de tratamento hidrotermal em meio de  $\text{NaOH}$ , e o aumento do tempo promove um maior rendimento. Também sugeriram que os nanotubos se formam na superfície das partículas

de  $\text{TiO}_2$  inicial, as quais são esfoliadas e se enrolam uma a uma, formando então os nanotubos, como mostra o esquema da Figura 10.

A tensão superficial provocada pela carga na superfície das camadas de folhas de titanato de sódio durante a intercalação excessiva de íons de  $\text{Na}^+$  no estágio primário do tratamento hidrotérmal, está estreitamente relacionada com a esfoliação e deslocamento das nanofolhas, levando à formação de nanotubos.

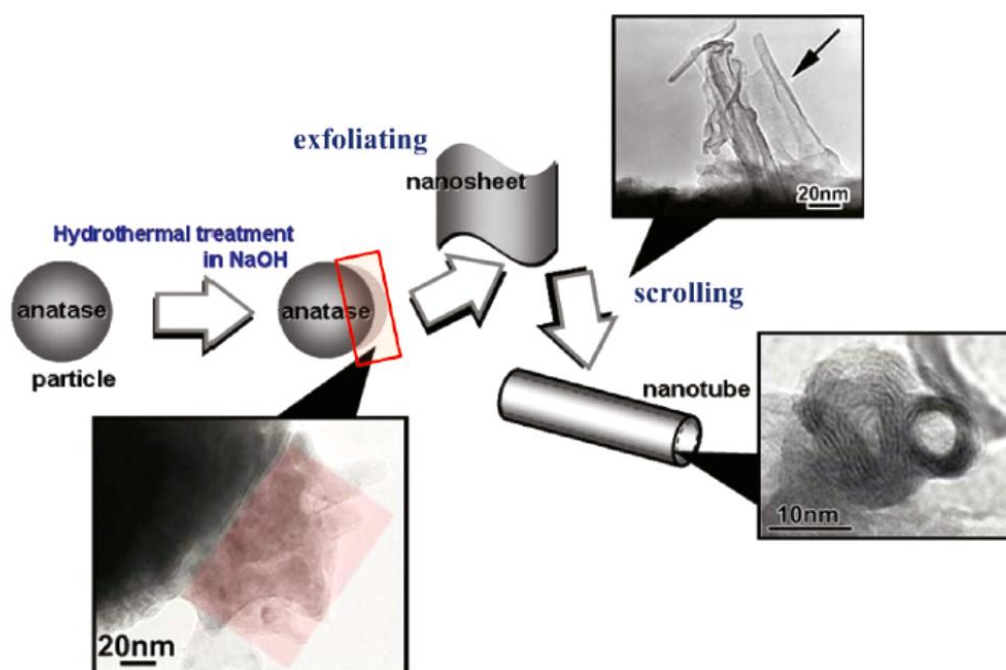


Figura 10 - Proposta de formação dos nanotubos, feita por Nakahira (NAKAHIRA, KUBO e NUMAKO, 2010)

Proposta de formação de nanotubos similar foi feita por Lu et al. (LU, *et al.*, 2011), na qual durante o processo hidrotérmal, rápida coalescência das nanopartículas ocorre em primeiro lugar, chegando a partículas de  $1\ \mu\text{m}$ , seguido por um processo de esfoliação de grandes porções de agregados nas periferias das partículas, para formação de nanofolhas. As nanofolhas esfoliadas são enroladas para formar nanotubos curtos que em seguida se juntam e formam outros mais longos, como mostra a Figura 11.

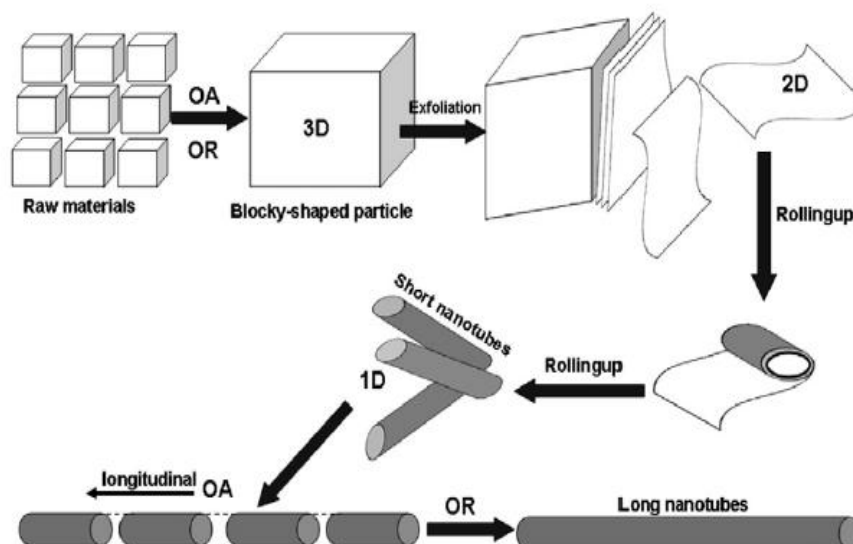


Figura 11 - Esquema do processo de formação de nanotubos de titanatos durante síntese hidrotermal alcalina segundo Lu et al. Adaptado de (LU, *et al.*, 2011).

Segundo Lu *et al.* a transição nanofolha para nanotubo é um processo lento, em que as nanofolhas podem se rasgar e levar à formação de nanotubos curtos na etapa inicial do processo de enrolamento, isto porque as nanofolhas lamelares são formadas com cerca de 200 nm de largura, enquanto que os comprimentos dos nanotubos gerados no início são em torno de 100 nm, muito mais curtos do que o tamanho das nanofolhas iniciais. Com o aumento do tempo de síntese hidrotermal, o comprimento dos nanotubos vai aumentando devido às bordas nos nanotubos curtos possuírem muitas ligações pendentes, assim os nanotubos longos crescem à custa dos menores, como mostra a Figura 12, em que fica clara essa junção entre dois nanotubos.

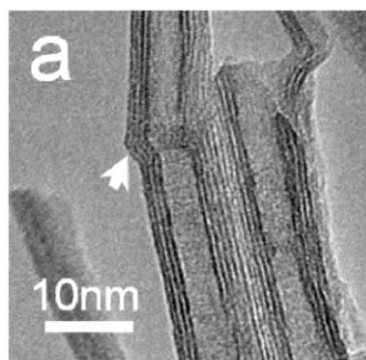


Figura 12 – Imagem de TEM do produto sintetizado por hidrotermal a 130 °C em solução de NaOH (10 M) por 6 horas. Adaptado (LU, *et al.*, 2011).

Como relatado acima, existe uma discussão com relação à fase, composição e mecanismo de formação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , através do método hidrotermal. Também, pode-se observar que mudanças sutis nas condições de síntese levam a diferenças significativas no produto final obtido. Além dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , o tratamento hidrotérmico fornece outros tipo de morfologias como nanobastões, nanofios e nanofitas e baseando-se nisso e nos parâmetros que afetam a síntese, como concentração alcalina, temperatura, tempo de síntese, pós-tratamentos e materiais de partida, Morgan et al. (MORGAN, *et al.*, 2008) estudaram a evolução morfológica geral devido a concentração alcalina hidrotérmica e temperatura e estabeleceram um diagrama de fases para o  $\text{TiO}_2$ , como mostrado Figura 13.

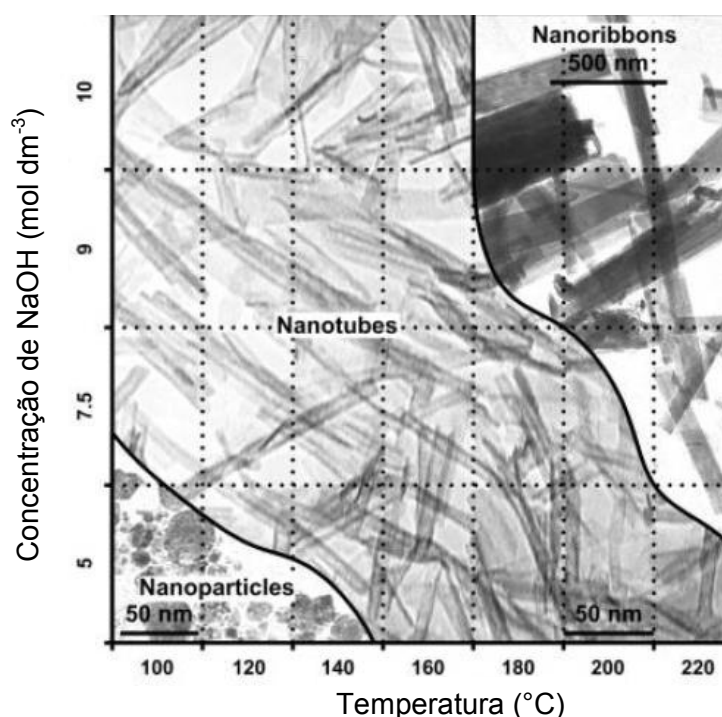


Figura 13 – Diagrama de fase morfológica do material de partida P25 indicando as regiões de formação das nanoestruturas após 20 horas de tratamento hidrotermal. Adaptado de (MORGAN, *et al.*, 2008).

As condições de síntese escolhidas por Morgan *et al.* para essa investigação foram baseadas em estudos de Kasuga, (KASUGA, *et al.*, 1999),

onde o tempo foi fixado em 20 horas utilizando o pó de partida P25 (Degussa) já que o mesmo possui disponibilidade internacional e já é bem caracterizado.

Como é possível observar no diagrama da Figura 13, embora os nanotubos já se formem sob temperaturas reduzidas, a formação de nanotubos abaixo de 60°C durante 20 horas de tratamento não foi observada (MORGAN, *et al.*, 2008). Como também mostrado no diagrama, três principais morfologias são possíveis por este método de síntese: nanopartículas, nanotubos e nanofitas, além de nanofolhas como morfologia intermediária aos nanotubos.

O limite de fase entre as nanopartículas e os nanotubos pode ser observado para temperaturas em torno de 150 °C, porém com concentrações alcalinas baixas, menores 1,5 M. O aumento da temperatura em função da concentração sugere que a formação de nanotubos é mais dependente da temperatura. Acima de 180 °C é observada uma transição de nanotubos para nanofitas. O diagrama de fases morfológicas também deixou claro que o efeito da temperatura não é exclusivo para a formação de nanofitas, neste caso a concentração alcalina é significativamente importante, ou seja, as altas concentrações de íons de sódio livre promovem a formação de nanofitas a temperaturas mais baixas.

Um fator característico importante das sínteses hidrotermais é a alta pressão obtida a baixas temperaturas. No trabalho de Morgan *et al.*, também foram estudado os efeitos de pressão para temperaturas de até 220°C. Para soluções de NaOH, a pressão de vapor da solução decresce com o aumento da concentração da substância a ser analisada. A 100°C, a pressão de saturação de NaOH é de 0,8 bar para NaOH (5 M) e 0,6 bar para 10 M. Elevando a temperatura para 220°C a pressão aumenta para 19,3 e 16,3 bar, respectivamente. Se a formação de nanoestruturas for afetada pela pressão, então as concentrações mais baixas de NaOH (maior pressão) irão promover a formação de nanotubos e nanofitas, mas pelo diagrama da Figura 13 observou-se uma tendência oposta, indicando que a pressão pode ser excluída como fator de formação de nanoestruturas.

Em resumo, o diagrama mostra que a temperatura tem maior efeito sobre a morfologia. Durante o intervalo de temperatura de 100 a 220°C os dois limites de concentração foram entre 5 e 7,5M. No entanto em qualquer temperatura

abaixo de 170°C, apenas um limite de fase foi seccionado quando a concentração variou onde foram produzidos apenas nanotubos. Assim, existe uma relação complexa entre concentração e temperatura as quais afetam a formação.

O diagrama de fases morfológicas proposto no estudo de Morgan (MORGAN, *et al.*, 2008) serve como um guia útil para a síntese de nanoestruturas de titanato unidimensionais com morfologia controlada, e o estudo feito por Kasuga (KASUGA, 2006), sobre a variação de pH em relação a quantidades de íons de Na<sup>+</sup> renascentes no produto final, permite uma visão geral das condições necessárias para que se chegar a um material nanotubular com algumas de suas propriedades já pré determinadas.

## 4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, é um óxido abundante encontrado na natureza, cuja fórmula química é  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  possui uma ampla gama de aplicações, tais como dispositivos eletrônicos, fotocatálise, aplicações em células solares, sensores de gás e candidato a aplicações na área de biomateriais.

A principal razão dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  atraírem interesse, é que algumas das propriedades intrínsecas de  $\text{TiO}_2$  fornecem a base para muitas características funcionais pendentes. A seguir, serão apresentadas algumas das propriedades mais relevantes do  $\text{TiO}_2$  e também, dos materiais compostos de  $\text{TiO}_2$  dopados com cério.

### 4.1 - Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O  $\text{TiO}_2$  pertence a família de óxidos de metais de transição e existe em quatro principais polimorfos: anatase, rutilo, brookita e  $\text{TiO}_2$  (B) monoclinico. Além disso, duas outras formas adicionais de alta pressão podem ser sintetizadas a partir da fase rutilo, sendo elas o  $\text{TiO}_2$  (II), que tem estrutura do tipo tetragonal rutilica e pode ser obtida a pressão de 40 kbar e 450°C, (SIMONS e DACHILL, 1967) e o  $\text{TiO}_2$  (H) com estrutura hollandite, o qual tem a estrutura mais aberta entre todos os polimorfos do  $\text{TiO}_2$  (LATROCHE, *et al.*, 1989). Também, estruturas de  $\text{TiO}_2$  formadas à temperatura ambiente (técnicas por sol-gel, ou oxidação anódica) muitas vezes são obtidos na forma amorfa.

As estruturas anatase, rutilo e brookita podem ser discutidas em termos de octaedros de  $\text{TiO}_2^{6-}$ . As três estruturas cristalinas diferem apenas pela distorção desses octaedros e pelos padrões de montagem das cadeias octaedrais. Na anatase a estrutura é construída por octaedros ligados pelas suas bordas, já a estrutura rutilo apresenta os vértices ligados e a brookita têm ambos os vértices e as extremidades ligadas, (CARTER e NORTON, 2007) como mostra a Figura 14.

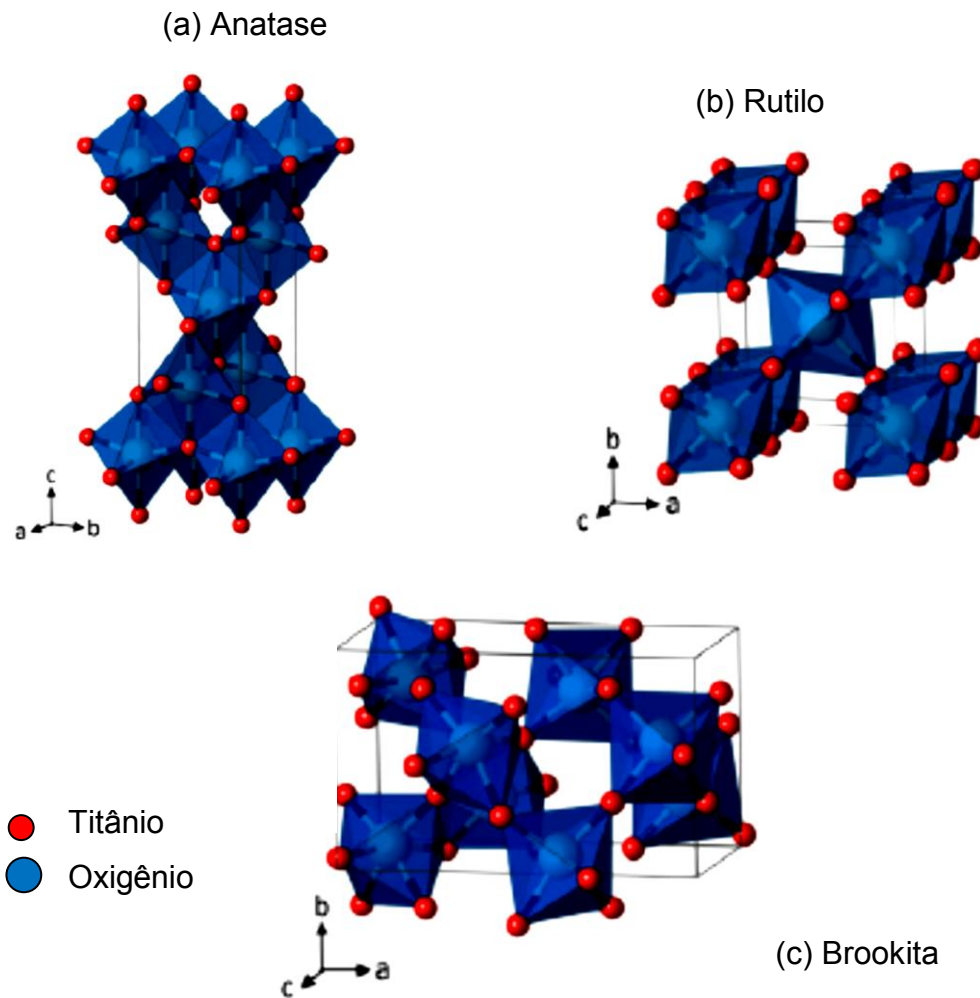


Figura 14 - Representação dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  para as fases (a) anatase (b) rutilo e (c) brookita. Adaptado de (LANDMANN, RAULS e SCHMIDT, 2012).

A fase anatase é obtida a temperaturas baixas, até  $400^\circ\text{C}$  e é a preferida sobre outros polimorfos para aplicações em células solares, devido à sua maior mobilidade eletrônica, baixa constante dielétrica e baixa densidade. A temperatura de transição da anatase para rutilo é em torno de  $800^\circ\text{C}$ , porém essa temperatura pode variar dependendo de vários fatores, incluindo as impurezas presentes na fase anatase, tamanho de partícula primária, tensão na estrutura e a concentração de defeitos (MOR, *et al.*, 2006). A fase brookita do  $\text{TiO}_2$  pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e sua cela unitária é constituída por oito unidades de  $\text{TiO}_2$ , a estrutura é mais complexa tendo um

maior número de celas, também é a menos densa dos três polimorfos principais.

A fase rutilo é a mais estável em todas as temperaturas e sob pressões de até 60 kbar, nas quais o  $\text{TiO}_2$  (II) torna-se a fase favorável termodinamicamente, além disso, todos os demais polimorfos metaestáveis, são estáveis a pressão e temperatura ambiente. Estudos mostram que a estabilidade da fase pode ser revertida quando ocorre diminuição no tamanho de partícula devido aos efeitos superficiais, como tensões. Se o tamanho das partículas das três fases cristalinas é igual, anatase é mais termodinamicamente estável em tamanhos inferiores a 11 nm, brookita é mais estável entre 11 e 35 nm, e rutilo é mais estável em tamanhos maiores do que 35 nm.

Nos materiais em nanoescala, a energia de superfície e tensões superficiais tem um efeito significativo sobre a estabilidade da fase. Para o  $\text{TiO}_2$  a energia de superfície depende do número de sítios catiônicos de titânio não coordenados.

Assim, centros quatro vezes coordenados têm energia de superfície maior do que aqueles com uma coordenação de cinco vezes. No caso, para cristais anatase a energia de superfície é mais baixa do que para os cristais de rutilo. No entanto, as tensões mostram um comportamento oposto. Ambas as energias tem algum efeito compensatório, porém não é muito clara a existência de uma relação de fases mais estáveis em materiais em nanoescala (ROY, BERGER e SCHMUKI, 2011).

As propriedades do  $\text{TiO}_2$  são fortemente dependentes do volume e dos defeitos estruturais de superfície, principalmente devido a presença de estados de superfície  $\text{Ti}^{3+}$  ou vacâncias de oxigênio. Também, na superfície do  $\text{TiO}_2$  outros cátions de titânio insaturados, tais como,  $\text{Ti}^{2+}$  e  $\text{Ti}^+$  podem ser gerados durante tratamentos térmicos a vácuo ou em atmosfera inerte. Os estados  $\text{Ti}^{3+}$  são cruciais para as propriedades eletrônicas e ópticas e também aumentam a reatividade na superfície das partículas.

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor de *band gap* largo, com valores de 3,20, 3,02 e 2,96 eV para as fases anatase, rutilo e brookita, respectivamente (GUPTA e TRIPATHI, 2011). Alguns dados estruturais e ópticos para as três principais

estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  são mostradas na Tabela 1. A banda de valência do  $\text{TiO}_2$  é composta pelos orbitais 2p dos oxigênios hibridizados com os orbitais 3d do titânio, enquanto a banda de condução é apenas os orbitais 3d do titânio (PAXTON e THIEN-NGA, 1998).

Tabela 1 – Dados estruturais para os três polimorfos principais do  $\text{TiO}_2$ .

| Propriedades                  | Rutilo                 | Anatase                | Brookita                            |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Estrutura Cristalina          | Tetragonal             | Tetragonal             | Ortorrômbica                        |
| Parâmetros de Rede (Å)        | a = 4,594<br>c = 2,957 | a = 3,784<br>c = 9.515 | a = 9,184<br>b = 5,447<br>c = 5,154 |
| Grupo Espacial                | $P4_2/mnm$             | $I4_1/amd$             | Pbca                                |
| Volume Cella Unitária         | 62,37                  | 136,25                 | 257,38                              |
| Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) | 4,13                   | 3,79                   | 3,99                                |
| Gap                           | 3,20                   | 3,02                   | 2,96                                |

\*Dados da Tabela 1 adaptados de (GUPTA e TRIPATHI, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  absorve radiação na faixa espectral, abaixo da região do visível, assim a fotoativação do  $\text{TiO}_2$  requer radiação com luz de comprimento de onda inferior ou igual a 384 nm, com um máximo de absorção a cerca de 340 nm (THIRUVENKATACHARI, VIGNESWARAN e MOON, 2008). Quando o  $\text{TiO}_2$  é exposto à luz UV-próximo, os elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução deixando para trás buracos ( $h^+$ ), como mostrado na Figura 15. Os elétrons excitados ( $e^-$ ) na banda de condução estão agora em um estado puramente 3d e por causa da paridade diferente, a probabilidade de transição de  $e^-$  para a banda de valência diminui, o que leva a uma redução na probabilidade de recombinação elétrons-buracos,  $e^-/h^+$  (GUPTA e TRIPATHI, 2011).

Com energia de *gap* em torno de 3,2 eV, a ativação do  $\text{TiO}_2$  fica restrita a região do ultravioleta (UV). Afim de ampliar o campo de aplicações, esforços se concentraram no desenvolvimento de  $\text{TiO}_2$  com alta eficiência em ambas regiões do espectro eletromagnético, regiões UV e luz visível. Essa ampliação

é possível através de dopagens com íons metálicos e não-metálicos, além de uma estruturação espacial.

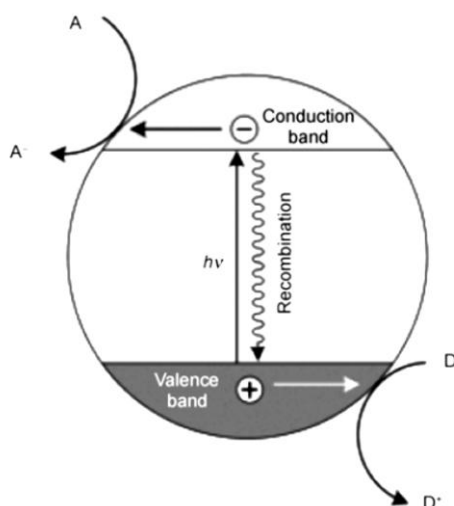


Figura 15 - Mecanismo de absorção de luz pelo  $\text{TiO}_2$  (GUPTA e TRIPATHI, 2011)

Enquanto a técnica de dopagem com metais de transição (MT) têm sido amplamente utilizada, a dopagem com metais terras-raras vêm demonstrando ser uma alternativa em potencial para alcançar tais objetivos. (BINGHAM e DAOUD, 2011).

#### 4.2 - Dióxido de Titânio contendo Cério

Quando dopado com elementos terras-raras, a capacidade de absorção do  $\text{TiO}_2$  é aumentada, tanto na região do UV como na região do visível. A absorção na região do visível está relacionada a transições no nível 4f que incorpora novos níveis de energia ao  $\text{TiO}_2$ , resultando no deslocamento da banda de absorção para regiões do vermelho no espectro eletromagnético. A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é dependente de um grande número de variáveis, incluindo a fase cristalina, área superficial, capacidade de adsorção, pH do meio, e a concentração de dopantes. Além disso, a formação da fase rutilo é inibida devido ao efeito estabilizador da dopagem com terras-raras, assim a fase anatase é mais eficaz fotocataliticamente.

A dopagem com cério, em particular, é conhecida por inibir a perda de área superficial do catalisador, o que pode melhorar a atividade catalítica, estabilidade de fases e manter ordenadas as estruturas mesoporosas (SUN, *et al.*, 2014).

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com cério apresentam um aumento na capacidade de absorção na região do visível quando comparados a amostras sem dopagem (ZHOU, *et al.*, 2010). Uma das explicações está associada à transferência de carga entre os elétrons f dos íons de Ce e a banda de valência do  $\text{TiO}_2$ , onde então, níveis de energia são gerados na banda proibida do  $\text{TiO}_2$ , surgindo assim mais pares elétron-buraco, que favorecem a absorção na região do visível. Além disso, os estados de oxidação  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  fazem o óxido de cério variar entre  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  sob condições de oxidação e redução e as diferentes estruturas eletrônicas do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^15d^0$ ) e  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^05d^0$ ) podem resultar em diferentes propriedades ópticas e catalíticas, que se torna mais um fator a favor da substituição de íon de  $\text{Ti}^{4+}$  por íons de Ce (XIE, *et al.*, 2010), (SILVA, *et al.*, 2009).

No trabalho de Xie e colaboradores, (XIE, *et al.*, 2010) nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com diferentes concentrações de Ce foram obtidas pelo método solvotermal, o espectro de XPS para as nanoesferas é mostrado na Figura 16.

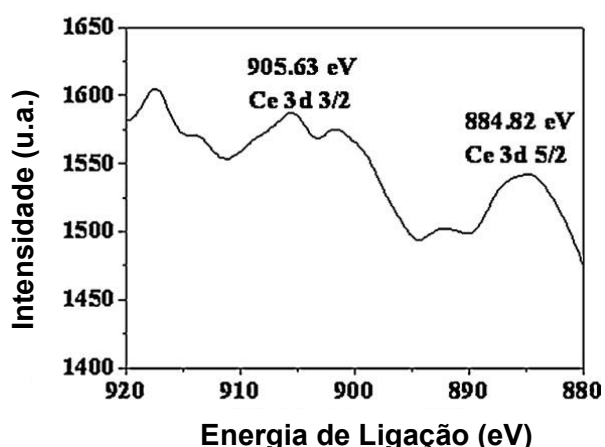


Figura 16 - Espectro de XPS para amostra de  $\text{TiO}_2$  dopada com 1% Ce mostrando a coexistência de estados de oxidação do cério. Adaptado de (XIE, *et al.*, 2010).

Com o aumento da concentração de dopante essas nanoesferas apresentaram uma diminuição de partícula significativa e também menor cristalinidade, porém com concentração de 5% Ce foi observada a formação de fase secundária atribuída a  $\text{CeO}_2$ . Medidas de XPS confirmaram a existência de  $\text{Ce}^{3+}$  bem como de  $\text{Ce}^{4+}$  como mostrado no espectro da Figura 16, em que os múltiplos picos entre 900 e 910 eV indicam a coexistência desses dois estados de oxidação do cério.

Partículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com cério foram abordadas por Silva et al. (SILVA, *et al.*, 2009). A Figura 17 mostra os espectros de infravermelho, no qual é possível visualizar a banda principal da matriz de  $\text{TiO}_2$  em torno de  $944\text{cm}^{-1}$ , a banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao grupo funcional  $\text{NO}_3^-$  e as bandas em  $2500$  e  $3800\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos grupos hidróxidos O-H. A banda relacionada a fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  aparece em torno de  $490\text{ cm}^{-1}$ , porém não foi possível observar no gráfico, já que as amostras foram tratadas a uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , não ocorrendo a transição de fase anatase para rutilo a qual também é retardada devido ao efeito de dopagem com cério.

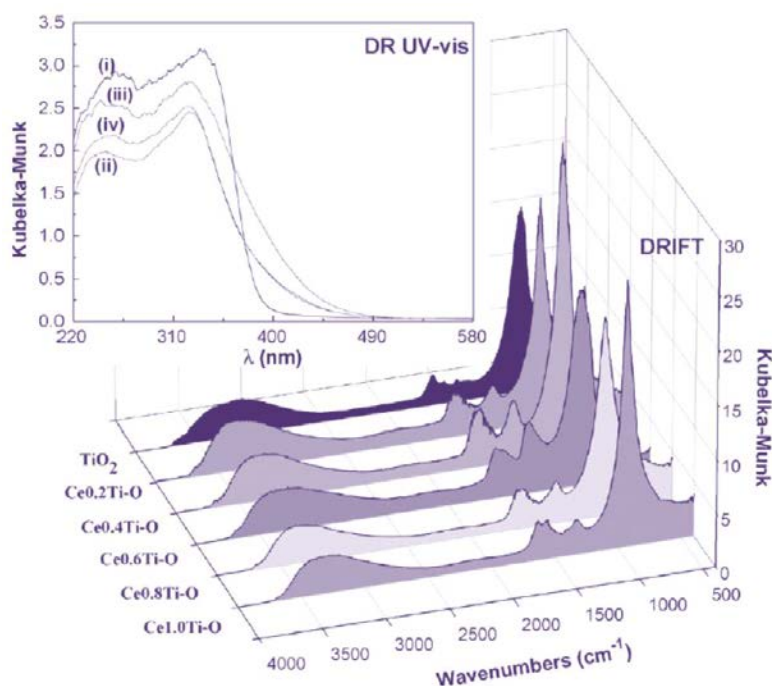
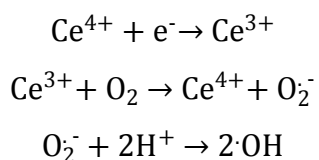


Figura 17 - Espectros de FTIR para amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes concentrações de Ce. Em detalhe o espectro de UV-Vis para (i)  $\text{TiO}_2$ , (ii)  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti-O}$ , (iii)  $\text{Ce}_{0.6}\text{Ti-O}$  e (iv)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti-O}$  (SILVA, *et al.*, 2009).

Em detalhe na Figura 17, o espectro UV-Vís mostra claramente o deslocamento para comprimentos de onda maiores de absorção com o aumento da dopagem, devido à formação de pares elétron-buraco, aumentando assim a atividade fotocatalítica sob radiação visível do espectro.

Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com cério foram previamente preparados por Sun *et al.* (SUN, *et al.*, 2014), através de uma síntese sol-gel seguida de um tratamento alcalino hidrotérmico para análise das propriedades fotocatalíticas. Os resultados de difração de raio X mostraram que os nanotubos obtidos eram, na verdade, constituídos de titanatos, e medidas de microscopia eletrônica de transmissão constataram que esses possuíam um diâmetro médio de 10 nm, sendo bem homogêneos. A atividade fotocatalítica das amostras foi investigada para entender a influência dos íons de cério quando incorporados nos nanotubos. De fato, as absorções das amostras dopadas com cério apresentaram um deslocamento para comprimentos de onda maiores, passando a absorver na região do visível. Porém, esse aumento mostrou um limite, onde então, a absorção passa a não aumentar tão significativamente.

A explicação para esse limite de dopagem por cério, o qual restringe a absorção acima de 600 nm, se deve a formação dos estados de oxidação do cério, Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>, ambos formados na síntese e possíveis de serem detectados por XPS, com refinada análise. Assim a capacidade fotocatalítica dos nanotubos pode ser melhorada devido à presença de espécies de íons Ce<sup>4+</sup>. Os elétrons excitados podem ser presos por esses íons, devido às duas variações de valências e nível 4f, como representado pelas equações seguintes:



Como resultado final a fotoatividade dos nanotubos não dopados foi muito mais baixa do que a dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados, indicando a importância do papel desempenhado pelo cério. Isto sugeriu que o dopante, ao invés da morfologia de nanotubos, foi o responsável pela atividade fotocatalítica

melhorada. Entretanto, devido ao efeito em nanoescala dos nanotubos, a diminuição da recombinação elétron-buraco e rápida transferência de portadores de carga interfacial, também podem ter contribuído para a melhoria do desempenho fotocatalítico (SUN, *et al.*, 2014).

Como é possível observar, as propriedades ópticas são fortemente afetadas pelo tipo de estrutura, fase cristalina e tipo de dopante. Desta forma, as aplicações do  $\text{TiO}_2$  irão depender fortemente das características estruturais, ópticas e eletrônicas desses materiais. Esses fatores estão fortemente relacionados com o método de síntese utilizado os quais vão resultar em diferentes propriedades como fase estrutural, qualidade cristalina, morfologia, tamanho de partícula, distribuição de tamanho e porosidade e o mais essencial, a existência de uma elevada área superficial.

## 5 - APLICAÇÕES

Uma das aplicações da nanotecnologia que se pode destacar é na área da odontologia, mais especificamente em materiais dentários, como um conceito inovador no desenvolvimento de materiais com melhores propriedades antimicrobianas e mecânicas. A cavidade bucal, graças à alta concentração de proteínas em seus fluidos, é um ambiente altamente propício à aderência de biofilme na superfície dos tecidos duros e moles, bem como dispositivos protéticos (MARSICO, *et al.*, 2011).

O biofilme pode ser definido como uma camada microbiana densa formada por microrganismos e por produtos do seu próprio metabolismo. Apesar de se encontrar bactérias livres no ambiente bucal, a maior parte delas se encontra associada ao biofilme, que devido a sua complexa estrutura e seu alto dinamismo, facilmente obtém nutrientes e mantém um microambiente com condições físicas e químicas apropriadas para a sua proliferação (LEITES, PINTO e SOUZA, 2006). Assim, existe uma preocupação intensa com a redução da contaminação biológica dos materiais poliméricos que são coligados dentro da cavidade bucal.

Uma das propostas para melhorar a qualidade e propriedades dos polímeros utilizados como restauradores é a modificação desses materiais por meio da formação de compósitos, que são considerados todos aqueles materiais nos quais duas ou mais fases de origens distintas coexistem, em escala pelo menos micrométrica, com interfaces bem definidas. O objetivo principal ao se produzir um compósito é combinar diferentes materiais para obter um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes quando separados (ESTEVES, BARROS-TIMMONS e TRINDADE, 2004).

Os compósitos dentários são materiais versáteis utilizados, por exemplo, para restaurar cáries dentárias, especialmente por causa de sua capacidade de imitar a aparência do dente natural. Porém ao longo dos anos, inconvenientes relacionados com as propriedades mecânicas, tais como baixa resistência, tenacidade à fratura e ao desgaste, além de microinfiltração (penetração bacteriana ao longo da interface dente-restauração), e encolhimento durante o

processo de polimerização, ainda permanecem como problemas a serem minimizados.

A maior parte dos compósitos possuem partículas de materiais inorgânicos, matrizes poliméricas e agentes de união. Quando essas fases coexistem em escala nanométrica, costuma-se nomear esses produtos como nanocompósitos. Neles, a dimensão de pelo menos um de seus componentes está entre 1 e 100 nm (BISPO, 2010). Pode-se conjecturar assim, a formação de um nanocompósito de matriz polimérica com propriedades antimicrobianas, desde que, neste caso, uma das fases incorporadas tenha propriedades bactericidas ou bacteriostáticas.

As propriedades bactericidas atuam destruindo as bactérias por meio de diversos mecanismos, entre eles a destruição da parede celular, já as propriedades bacteriostáticas, detêm o crescimento das bactérias, dificultando sua proliferação e deixam o sistema imunológico responsável pela eliminação das bactérias através da modificação das proteínas e rompimento da membrana plasmática, ambos essenciais para a proliferação bacteriana. Assim, a etapa inicial pela busca desses produtos, com propriedades melhoradas, é definir uma classe de nanopartículas com propriedades de interesse, e que possam ser incorporadas regularmente a uma matriz desejada.

## 5.1 - Resinas Compostas Fotoativadas

As resinas compostas foram desenvolvidas por Bowen em 1962 e foram introduzidas como materiais comerciais para restaurações dentárias, devido às suas excelentes características, tais como propriedades mecânicas, propriedades estéticas e compatibilidade biológica (XIA, *et al.*, 2008). As resinas compostas são constituídas por dois ou mais materiais quimicamente diferentes com uma interface distinta, onde cada um vai contribuir especificamente com sua propriedade. Basicamente, a resina composta é formada por uma matriz orgânica, uma carga e um agente ligante.

A matriz consiste de uma resina orgânica com pigmentos, controladores de viscosidade, iniciadores do processo de reticulação, aceleradores e inibidores. A desvantagem da matriz é que ela possui alto coeficiente térmico linear de expansão e contração, alta contração de polimerização, alta sorção de água, baixos valores para as propriedades mecânicas, como dureza, e possui baixa estabilidade de cor (MELO, *et al.*, 2013). Logo, o ponto frágil das modernas resinas compostas continua a ser a fórmula de BOWEN, com quase nenhuma modificação da original.

A fase dispersa é formada por partículas inorgânicas de carga, e tem a particularidade de melhorar e aumentar as propriedades mecânicas. Possui baixo coeficiente de expansão e contração térmica linear, assim é capaz de reduzir a contração de polimerização. Adicionalmente são bem mais inertes que a matriz orgânica. Todavia, produz rugosidade, influenciando enormemente o polimento e o brilho superficial, dificultando a passagem da luz.

O terceiro componente das resinas compostas é uma interface, que constitui um agente de união, que tem a capacidade de transmitir homogeneamente as tensões mastigatórias entre a matriz e a carga, unindo-as (PEUTZFELDT, 1997). Também, é capaz de aumentar a estabilidade hidrolítica, bem como a cor com o decorrer do tempo clínico de uso. Mas, podem sofrer hidrólise, aumentando também as tensões de contração de polimerização.

Desde suas primeiras formulações esses materiais restauradores estéticos passaram a ser utilizados na odontologia e foram modificados em sua composição, para que cada vez mais atendessem ao requisito de estética, procurando colorações cada vez mais semelhantes às dos dentes e propriedades mecânicas e físicas ideais, ou seja, com resistência às forças mastigatórias, semelhantes aos dentes, além de boa resistência à ação dos diferentes valores de pH e temperaturas devido aos alimentos ingeridos e também ao próprio meio bucal (BISPO, 2010).

Os compósitos atuais podem ser classificados de acordo com o tamanho médio das partículas inorgânicas contidas nas resinas compostas. Resinas de macropartículas possuem um tamanho médio de carga de 8 a 15  $\mu\text{m}$ , enquanto as resinas de micropartículas possuem um tamanho que varia de 0,04 a

0,40  $\mu\text{m}$ . As resinas híbridas possuem uma variação de tamanho médio de carga de 0,04 a 5  $\mu\text{m}$ , as resinas compostas microhíbridas de 0,04 a 0,7  $\mu\text{m}$  e ainda, resinas nanohíbridas, que é uma mistura das microhíbridas com nanopartículas da ordem de até 100 nm. Finalmente, as resinas nanoparticuladas são constituídas de 100% de nanopartículas, todas abaixo de 100 nm, geralmente entre 20 a 75 nm (BISPO, 2010).

A inovação das resinas nanoparticuladas está na característica individual das partículas de carga, que constitui segredo do fabricante. Os nanoaglomerados, formados pelas nanopartículas, impedem sua soltura ou desgarramento dos dentes como acontece com as microhíbridas.

As partículas de carga que têm dimensões pequenas favorecem a acomodação, glutinosidade durante a manipulação clínica e o polimento e brilho, que ganham muita similaridade ao conseguido com as resinas microparticuladas. Quanto ao percentual de carga em volume, permanece o mesmo do obtido com as resinas híbridas e microhíbridas, ou seja, aproximadamente 60 a 66% em massa. Porém, as propriedades mecânicas, tais como, resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade, dureza superficial, resistência ao desgaste, acabamento e polimento; permanecem inalterados em comparação às microhíbridas. Apesar das vantagens, o custo das resinas nanoparticuladas ainda é alto, devendo-se levar em conta a relação custo – benefício (BISPO, 2010).

As primeiras resinas restauradoras sintetizadas eram autopolimerizáveis, cujo processo de reticulação ocorria através de uma reação química após a mistura dos componentes. Este processo tem a vantagem da reação química iniciar o processo de reticulação de maneira uniforme, por toda massa do material. Desta forma, a reação de cura não depende do tamanho ou espessura da restauração, nem da presença de partículas de carga ou mesmo absorvância espectral do material. Por outro lado, além do tempo limitado de trabalho para a realização da restauração após a mistura dos componentes, esse sistema apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de misturar componentes, controle do tempo de polimerização, dificuldade de caracterização da cor da resina e a ocorrência de porosidade no material, pela inclusão de ar durante a mistura dos componentes. Essa porosidade ocasiona

prematureo manchamento superficial da restauração, modificando as propriedades físicas da resina e contribuindo desta forma para o processo de desgaste da restauração (BISPO, 2010).

Com a crescente exigência do controle de tempo de trabalho bem como do aperfeiçoamento das propriedades mecânicas, surgiram as resinas compostas fotoativadas, que precisam de uma unidade emissora de luz, conhecida como fotoativador, para que ocorra a reticulação da resina (CATELAN, *et al.*, 2013). As primeiras resinas fotopolimerizáveis que surgiram no mercado eram reticuladas pela radiação ultravioleta, e revolucionaram o mercado odontológico ganhando aceitação imediata devido às suas vantagens, como controle do tempo de trabalho, redução da porosidade e melhor estabilidade de cor (MELO, *et al.*, 2013). Esse tipo de radiação acabou sendo substituída pela luz visível devido à nocividade apresentada pela radiação ultravioleta, além da limitada profundidade de reticulação (BALA, OLMEZ e KALAYCI, 2005).

As resinas compostas não polimerizam em sua totalidade, conseqüentemente, problemas de sensibilidade pós-operatória pela contração de polimerização, presença de monômeros residuais, perda de cor pela hidrólise e a degradação da matriz orgânica com a ingestão de produtos de baixo pH, ainda constituem um grupo de problemas difíceis de serem controlados. Logo, uma polimerização adequada entre os materiais é fundamental para obter propriedades físicas e químicas ideais, bem como para obter melhor desempenho clínico (YOON, *et al.*, 2009).

O dispositivo de cura mais utilizado para as polimerizações de resinas compostas é o de lâmpada halogênea, que emite radiação na região de comprimento de onda do azul. A radiação de saída desses equipamentos fica entre 400 a 500 nm e é altamente absorvida pelas resinas. Para esse tipo de fonte, o grau de conversão (DC) das resinas baseadas no monômero de Bis-GMA fica na faixa de 43,5 a 75,0 %, porém esse tipo de fonte tem a desvantagem do tempo de vida limitado e mudança na intensidade da radiação de saída ao longo do tempo de uso, além do superaquecimento da via oral e também aquecimento da resina (SALGADO, FANCCI e KAWIANO, 2009).

Devido a esses problemas, passou-se a usar equipamentos de cura a base de LED. Os LED's utilizados emitem radiação na faixa de comprimento de onda de 470 nm, com uma largura de banda de apenas 20 nm, tendo ainda a vantagem de não superaquecer e o iniciador da reação de polimerização, a canforoquinona (CQ), ter um máximo de absorção em comprimento de onda de 470 nm (SOARES, *et al.*, 2005).

Como pode ser constatado nos relatos anteriores, é fundamental estudar o grau de conversão, bem como as propriedades mecânicas das resinas compostas para aperfeiçoar as variáveis envolvidas e assim obter um material esteticamente aplicável com propriedades químicas e físicas adequadas proporcionando sua utilização como um material restaurador. Também, uma alternativa para a melhoria dos materiais resinosos é o acréscimo de partículas e fibras como reforço, o que tem demonstrado modesto aumento da resistência (KRAUSE, PARK e STRAUP, 2004).

Um forte candidato a reforço nas resinas compostas é o  $\text{TiO}_2$ , devido as suas excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, o módulo de elasticidade, que para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fica em torno de 230 GPa (SUN, *et al.*, 2011). Porém, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são também facilmente aglomeradas quando misturadas às resinas. Assim Xia *et al.* (XIA, *et al.*, 2008), trataram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com organosilanos allitrietoxisilano (ATES), afim de se obter uma maior dispersão das nanopartículas na matriz resinosa e promover uma melhor união entre as partículas com a matriz orgânica. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que, apesar da formação de aglomerados, eles são suficientemente pequenos para criar uma superfície homogênea na resina composta. Além disso, devido a uma boa dispersão, as propriedades mecânicas, como flexão e dureza, foram significativamente melhoradas quando comparadas a resina pura, sem acréscimo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Sun, *et al.* (SUN, *et al.*, 2011) estudaram o desempenho de resinas odontológicas contendo pequenas quantidades de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , variando de 0 a 0,5% em peso. Os resultados mostraram que o grau de conversão aumenta até uma concentração de 0,1% de nanopartículas adicionadas a resina, enquanto que os valores do módulo de elasticidade e

dureza dos compósitos aumentam até um valor máximo de concentração de 0,06 %. Acima de 0,06% de nanopartículas na resina, as propriedades mecânicas deixam de ser melhoradas. O módulo de elasticidade para a resina aditivada foi 48% maior do que a resina pura e a dureza máxima atingida foi duas vezes maior que a resina sem adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Hojati *et al.* (HOJATI, *et al.*, 2013) estudaram resinas compostas contendo nanopartículas de ZnO com tamanho médio de 20 nm, nas concentrações de 0 a 5% em peso. O pó de ZnO foi adicionado à resina e homogeneizado no escuro por 15 minutos com espátula de vidro. As propriedades físicas e mecânicas das resinas foram então estudadas. Os resultados demonstraram que para valores abaixo de 0,05% em peso de nanopartículas, os valores de grau de conversão aumentaram significativamente. Acima de 0,05% a polimerização diminui notavelmente, e com adição de 5% de nanopartículas o grau de conversão é cerca de metade do valor quando comparada à resina sem qualquer nanopartícula.

Yu *et al.* (YU, *et al.*, 2009) investigaram a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em resinas a base de Bis-GMA. As nanopartículas com tamanho médio menor que 40 nm foram adicionadas nas concentrações de 0, 0,1, 0,25 e 0,5% em peso. Pequenas quantidades de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aumentaram a opalescência da resina de forma significativa e com concentrações de até 0,25% podem simular a opalescência do esmalte do dente.

O desempenho clínico das resinas compostas depende de uma série de fatores relacionados não apenas a composição, mas também com a técnica de manuseio. Neste trabalho propomos uma modificação química de uma resina comercial a base de Bis-GMA, com um reforço de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  acrescidos de íons de Cério. Essas resinas modificadas foram analisadas a fim de investigar possíveis mudanças nos valores de grau de conversão e possíveis alterações das propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade.

## 5.2 - Processo de Fotopolimerização

A fotopolimerização tem recebido grande atenção para aplicações na área de novos materiais. As resinas fotopolimerizáveis para restaurações odontológicas foram desenvolvidas com a finalidade de suprir a principal desvantagem dos sistemas de polimerização quimicamente induzidos, ou seja, a falta de controle sobre o tempo de reação.

As resinas compostas dentárias compreendem uma mistura de partículas duras, inorgânicas, unidas por uma matriz de resina macia, que geralmente são constituídas de três componentes principais: a matriz de resina, constituída de: (a) um sistema de monômero; (b) um sistema iniciador para polimerização de radicais livres; e (c) estabilizadores para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não-polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada. O segundo componente se trata das partículas inorgânicas, constituído de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida; e, finalmente, o agente de união, usualmente um silano-organo, que se une quimicamente, reforçando a ligação da partícula com a matriz de resina (PEUTZFELDT, 1997).

A etapa mais crítica em uma restauração de resina composta é a fase de polimerização, a qual é responsável pela maioria das propriedades mecânicas, físicas e estéticas. O componente resinoso de um compósito dental polimerizado é a matriz polimérica, constituída por uniões repetitivas de várias unidades pequenas, os monômeros.

Os compósitos odontológicos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa que quando se polimeriza resulta em uma rede tridimensional de ligações cruzadas. O monômero Bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA), é o monômero mais usado em odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida com duplas ligações de carbono reativas em ambas as extremidades, como mostrado na Figura 18. Devido ao seu volume e estrutura química, promove menor volatilidade, menor contração de polimerização, e a produção de resinas mais resistentes (PEUTZFELDT, 1997).

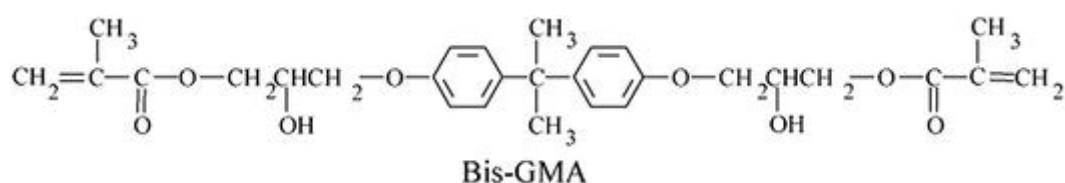


Figura 18 - Fórmula química do monômero Bis-GMA. Adaptado de (PEUTZFELDT, 1997).

As resinas ativadas por luz iniciam o processo de polimerização através da absorção de luz por um componente conhecido como iniciador, normalmente a canforoquinona (CQ), cuja fórmula química é mostrada na Figura 19, e uma amina ativadora, presente na matriz polimérica. Quando estes dois componentes são deixados sem exposição à luz, eles não interagem. Entretanto, uma vez expostos à luz, com um correto comprimento de onda (entre 400 e 500 nm) que produz um estado excitado, o iniciador reage com o agente redutor, a amina, para produzir radicais livres. A partir daí, ocorre a polimerização dos monômeros metacrilatos formando uma matriz polimérica com ligações cruzadas (GUIMARÃES, *et al.*, 2013).

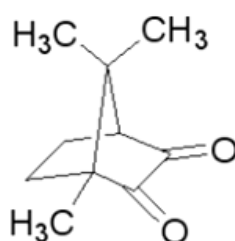


Figura 19 - Fórmula química da canforoquinina.

Porém, quando monômeros de elevado peso molecular, como o BisGMA são polimerizados por luz visível na temperatura oral, há sempre uma conversão incompleta e uma concentração significativa restante de ligações C=C na resina (BALA, OLMEZ e KALAYCI, 2005). O grau de conversão é a medida da porcentagem de ligações duplas de carbono consumidas. Um alto grau de conversão significa menor quantidade de radicais livres e, portanto, melhores propriedades físicas.

Assim, um grau de conversão de 50 a 60%, típico dos compósitos à base de Bis-GMA, significa que houve a polimerização desta porcentagem. Entretanto, isto não implica que 40 a 50% das moléculas de monômero são deixadas na resina, porque um dos dois grupos de metacrilato por molécula de dimetacrilato pode ter reagido e sido covalentemente ligado à estrutura do polímero (PEUTZFELDT, 1997). A polimerização incompleta pode produzir uma resina com alta porosidade, menor dureza, baixa capacidade para polimento e altas chances de sofrer manchamento.

A energia aplicada durante a fotopolimerização é quantificada em termos de tempo de aplicação da radiação, não havendo um controle rigoroso sobre a intensidade da radiação aplicada, dependendo assim, do posicionamento do fotopolimerizador e da profundidade alcançada. A luz incidida na resina é então absorvida, dispersa e, conseqüentemente, atenuada durante a sua passagem através do material. Estes efeitos fazem com que superfícies mais próximas à fonte de irradiação de luz sejam polimerizadas mais eficientemente do que as mais profundas. Criam-se, com isso, camadas não polimerizadas ou parcialmente polimerizadas, o que acarreta inúmeros prejuízos à restauração, principalmente nas suas propriedades mecânicas (CATELAN, *et al.*, 2013). O grau de conversão, portanto, não é somente dependente da formulação química do material, mas também da quantidade de luz apropriada que ativa o processo, e ainda do procedimento realizado durante a polimerização da resina.

### 5.3 - Atividade Antimicrobiana do TiO<sub>2</sub>

Os nanomateriais com propriedades antimicrobianas têm grande potencial para diminuir o acúmulo de biofilme, objetivando a redução da transmissão e a propagação de doenças bucais, inibindo o processo de desmineralização e combatendo as bactérias presentes na cavidade bucal (HOJATI, *et al.*, 2013). O problema do combate à cárie dentária continua sendo a doença bucal mais comum, resultando na destruição da estrutura do dente por ataque ácido das bactérias, tais como a *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus* e

*Lactobacilos* (LEITES, PINTO e SOUZA, 2006). Essas bactérias estão presentes em agregados de células de microorganismos ligados uns aos outros e à superfície do dente. Assim, a cárie é uma doença específica local e dinâmica, resultante do desequilíbrio fisiológico dos minerais presentes na estrutura do dente (HOJATI, *et al.*, 2013).

Progressos significativos têm sido feitos ao longo dos anos, na redução e controle da cárie dentária utilizando flúor (TAMMARO, *et al.*, 2014), o qual pode inibir a desmineralização e promover a remineralização dos tecidos dentários duros. No entanto, a penetração limitada do flúor na placa dentária pode restringir seus efeitos inibitórios. Desta forma, materiais em escala nanométrica podem ser utilizados para controlar a formação dos biofilmes, entregando antibióticos e compostos bioativos. Dentro deste contexto, as nanopartículas são potencialmente úteis porque a sua carga de superfície, relação área superficial, quando comparada à massa de biofilme, e a capacidade das nanopartículas para adsorver ou ser recolhida na superfície do biofilme, podem ser controladas.

Apesar da promissora aplicação no controle bacteriológico, as nanopartículas podem representar riscos ambientais e para a saúde devido, entre outras coisas, às propriedades morfológicas obtidas. Sabe-se que a atividade antibacteriana aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e pode estar relacionada a diferentes mecanismos. Nanopartículas maiores que 10 nm podem acumular nas membranas celulares impermeabilizando sua superfície e comprometendo o transporte de componentes intracelulares, causando eventualmente sua morte. Também, nanopartículas menores do que 10 nm podem penetrar facilmente nas membranas e se acumularem intracelularmente exercendo efeitos sobre o ácido nucleico, também gerando a morte das espécies. Outro mecanismo de efeito antibactericida que ocorre é a através da geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), tais como  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pelas nanopartículas que levam a destruição da função celular normal, por exemplo, da cadeia respiratória, também contribuindo para a morte bacteriana (NAIR, *et al.*, 2009)

No trabalho de Tong *et al.* (TONG, *et al.*, 2013), diferentes morfologias de  $\text{TiO}_2$ , como nanotubos, nanobastões, nanofolhas e nanoesferas, foram

estudadas para examinar a toxicidade através da viabilidade bacteriana na presença e ausência de luz.

Os resultados de Tong *et al.* mostram que a viabilidade bacteriana para a bactéria *E. coli*, analisada a partir da integridade da membrana celular, com relação a presença de  $\text{TiO}_2$ , é insignificante no escuro mas notável sob radiação solar simulada, como mostra a Figura 20. Diferentes morfologias de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  levaram a diferentes respostas antimicrobianas. Nanoesferas e nanobastões apresentaram cerca de 97 e 78%, respectivamente, de inatividade bacteriana após uma hora de exposição a luz. Em contraste, apenas 4 e 29% de células de *E. coli* perderam a viabilidade quando expostas à mesma dose de nanotubos e nanofolhas de  $\text{TiO}_2$  (TONG, *et al.*, 2013), quando comparadas a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  através do monitoramento da oxidação de acetaldeído em fase gasosa.

A justificativa para a atividade do  $\text{TiO}_2$  sob luz solar simulada é devido a sua toxicidade ser causada pela geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) quando excitado pela luz. Já a resposta para a baixa toxicidade de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  quando comparado a outras morfologias, ainda estão em estudo.

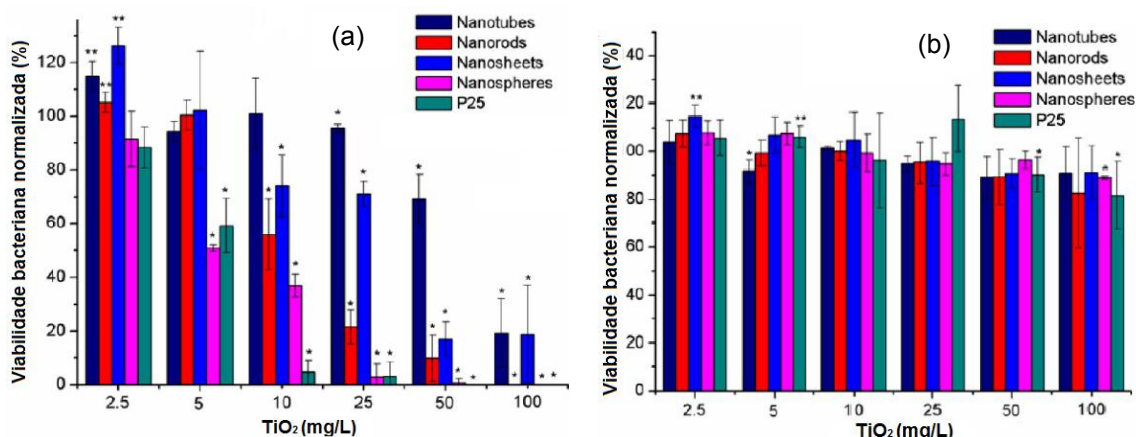


Figura 20 – Viabilidade bacteriana para diferentes morfologias de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ . (a) na presença de radiação solar simulada e (b) na ausência de luz. Adaptado de (TONG, *et al.*, 2013)

Nanopartículas de óxidos metálicos, como ZnO (HOJATI, *et al.*, 2013) e TiO<sub>2</sub> (ELSAKA, HAMOUDA e SWAIN, 2011), ganham interesse ao longo dos anos devido às suas notáveis propriedades antimicrobianas. O efeito é atribuído ao pequeno tamanho dessas partículas que torna a penetração através das membranas celulares mais fácil, afetando assim os processos intracelulares e resultando em uma maior reatividade e atividade antimicrobiana. Associado a esta propriedade antimicrobiana, pesquisas recentes mostram que apesar de se aglomerarem, as nanopartículas criam uma superfície homogênea na resina composta e devido à boa dispersão dos nanoaglomerados, as propriedades mecânicas, como flexão e dureza, podem ser significativamente melhoradas, quando comparadas a resina composta pura (XIA, *et al.*, 2008). Desta forma nanopartículas de óxidos metálicos têm potencial para atuarem como agentes antibactericidas em resinas compostas e ainda melhorar as propriedades mecânicas dessas.

## 6 - MATERIAS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a síntese dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e contendo diferentes porcentagem atômicas de Ce, bem como o procedimento experimental utilizado através da síntese alcalina, são descritos nesse capítulo. A preparação dos corpos de prova constituídos de uma resina composta fotoativada contendo diferentes porcentagens mássicas de nanotubos, também é relatado. As técnicas de caracterização utilizadas e as condições de medidas são descritas. O objetivo foi sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e contendo diferentes concentrações de cério, a fim de estudar as propriedades estruturais e morfológicas dessas amostras, e entender o processo de formação dos nanotubos durante a síntese alcalina. Além disso, foram estudados os efeitos da adição dos nanotubos em uma resina composta fotoativada, buscando melhorar as propriedades mecânicas e aumentar o valor do grau de conversão, bem como uma investigação da atividade antimicrobiana dos nanotubos sintetizados e das resinas aditivadas.

### 6.1 - Síntese dos nanotubos de $\text{TiO}_2$

As amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , foram obtidas a partir da mistura de 10 g de pó comercial de  $\text{TiO}_2$  anatase (Aldrich, 99%) em 120 ml de solução alcalina de NaOH (10M). A mistura foi mantida a 120°C por 24 horas em um recipiente de Teflon, o qual foi submetido a aquecimento através de banho de glicerina, utilizando como fonte térmica, uma manta aquecedora, como mostrado na Figura 21. Todo o processo de síntese foi realizado a pressão atmosférica ambiente. A montagem experimental da Figura 21 foi utilizada para todas as amostras sintetizadas.

Após 24 horas de tratamento alcalino do pó de  $\text{TiO}_2$  comercial, cada amostra (solução alcalina de NaOH mais pó de  $\text{TiO}_2$ ), foi lavada com água deionizada e solução de ácido clorídrico (HCl) (0,1M), sequencialmente e repetidamente.

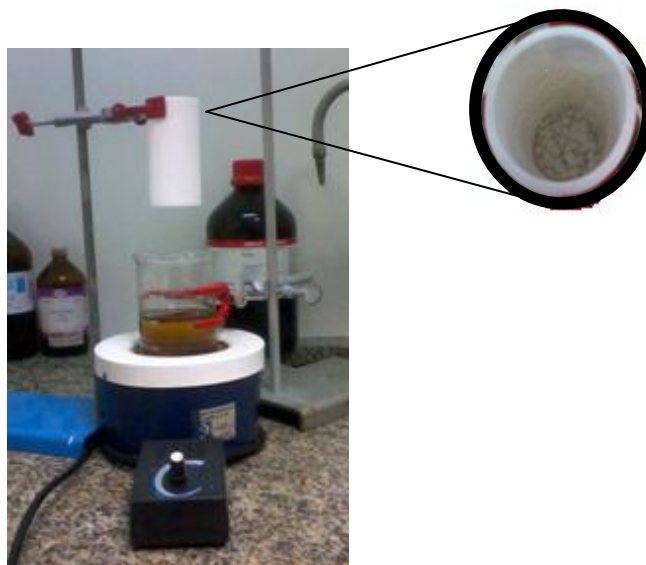


Figura 21 – Montagem experimental para a síntese dos nanotubos. Em detalhe, pó de  $\text{TiO}_2$  anatase em solução alcalina de  $\text{NaOH}$  (10M).

Algumas amostras foram lavadas até o pH final de 7 e outras até pH final de 4, formando assim dois grupos de amostras de  $\text{TiO}_2$  puro, cada qual com um valor de pH final, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2- Descrição das amostras obtidas em cada etapa da síntese alcalina para pH final de 4 e 7.

| Amostra                          | Descrição                                                                    |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b><math>\text{TiO}_2</math></b> | Amostra comercial utilizada como referencia – $\text{TiO}_2$ anatase         |
| <b>TpH7A</b>                     | Tratamento alcalino de 24 horas e secagem a temperatura ambiente             |
| <b>TpH7B</b>                     | Lavagem com $\text{H}_2\text{O}$ deionizada e secagem a temperatura ambiente |
| <b>TpH7C</b>                     | Lavagem com solução $\text{HCl}$ (0,1M) e secagem a temperatura ambiente     |
| <b>TpH7D</b>                     | Lavagem até pH neutro (7) e secagem a temperatura ambiente                   |
| <b>TpH7</b>                      | Final de todo o tratamento a pH7 e secagem a 200 °C/24 h                     |
| <b>TpH4</b>                      | Final de todo o tratamento a pH4 e secagem a 200 °C/24 h                     |

As amostras com valores de pH final iguais a 4 e 7, passaram por processo de secagem a 200 °C por 24 horas em atmosfera de ar, para

eliminação da parte líquida e obtenção do material final. O fluxograma da Figura 22 mostra em resumo todo o processo de síntese.

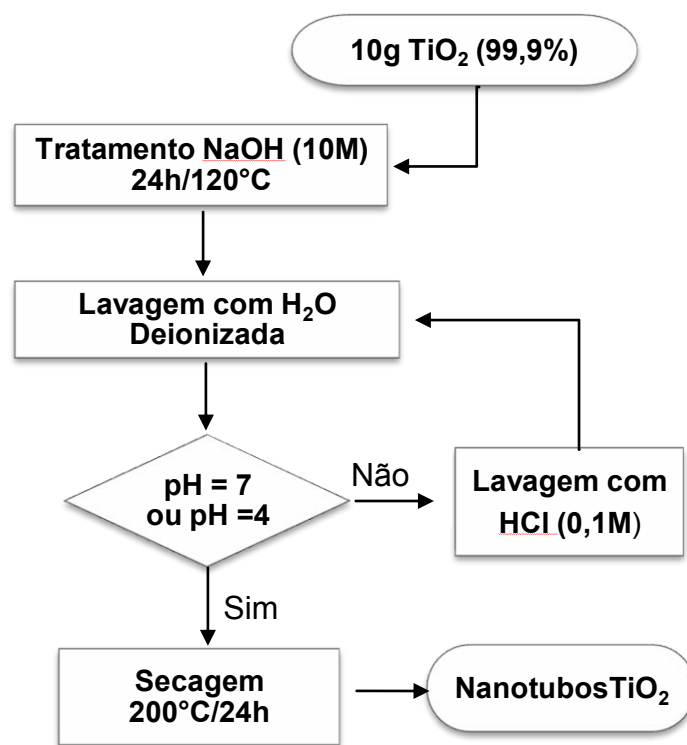


Figura 22 - Fluxograma do processo de síntese alcalina para obtenção dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

As amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a um pH final igual a 7, tiveram algumas etapas da síntese analisadas a partir de alíquotas retiradas durante o processo de lavagem. A primeira alíquota foi retirada em triplicata, logo após 24 horas de tratamento alcalino e foi secada a temperatura ambiente, as quais foram nomeadas de TpH-7A. O restante do pó em solução foi lavado com água deionizada e centrifugado, sendo retiradas mais três alíquotas logo em seguida e nomeadas de TpH-7B. Novamente, o material resultante da lavagem em água, passou pela lavagem em meio ácido de HCl (0.1M), sendo centrifugado e retiradas alíquotas, nomeadas de TpH-7C. O restante do produto foi lavado repetidamente, intercalando lavagens com água deionizada e solução acida de HC (0,1M) até pH neutro, da qual mais três alíquotas foram retiradas, resultando na amostra TpH-7D. Todas as alíquotas foram secas em temperatura ambiente sem qualquer influência do meio. O

restante da amostra, depois de retiradas todas as alíquotas, passou por secagem a 200°C por 24 horas. A descrição individual de cada amostra obtida pelas alíquotas está mostrada na Tabela 2.

## 6.2 - Síntese dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> com diferentes proporções de Cério.

A síntese dos nanotubos contendo diferentes proporções de cério foi realizada misturando TiO<sub>2</sub> anatase (Aldrich, 99%) com Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99%) afim de obter 10 g de produto final na estequiometria desejada, como descrito na Tabela 3. Antes de iniciar o tratamento alcalino, como descrito no item 5.1, o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O foi misturado em 10 ml de água deionizada para dissolver os cristais. O TiO<sub>2</sub> juntamente com o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dissolvido foi misturado a 200 ml de solução alcalina de NaOH(10M) e submetido a tratamento alcalino por 24 horas a 120°C por 24 horas como descrito no item 6.1. Em seguida, as misturas foram lavadas e centrifugadas sequencialmente com água deionizada e solução de HCl (0,1M) repetidamente até pH 7 e pH 4, obtendo dois grupos de amostras de TiO<sub>2</sub> com Ce como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição das amostras de TiO<sub>2</sub> contendo diferentes proporções de Ce, com um pH final de síntese alcalina de 4 e 7.

| Amostra           | Descrição                              | pH |
|-------------------|----------------------------------------|----|
| <b>TpH7-0,5Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 0,5 at.% de Cério | 7  |
| <b>TpH7-2,0Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 2,0 at.% de Cério |    |
| <b>TpH7-5,0Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 5,0 at.% de Cério |    |
| <b>TpH4-0,5Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 0,5 at.% de Cério | 4  |
| <b>TpH4-2,0Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 2,0 at.% de Cério |    |
| <b>TpH4-5,0Ce</b> | TiO <sub>2</sub> com 5,0 at.% de Cério |    |

## 6.3 - Resina composta aditivada com diferentes quantidades em massa de nanotubos

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados pelo método alcalino, foram utilizados como aditivo em uma resina composta fotoativada comercial. O valor de grau de conversão bem como as propriedades mecânicas, dureza e módulo de elasticidade, dos corpos de prova foram então analisados. A resina utilizada para os testes foi a Tetric® Ceram HB da Ivoclar Vivadent Clinical na cor (A2), cuja embalagem é mostrada na Figura 23(a), que é uma resina designada especificamente para restauração de dentes posteriores. A matriz do monômero consiste de bisfenol-A, glicidil metacrilato (Bis-GMA), dimetacrilato de uretano e decanodioldimetacrilato (19% em peso). As partículas de carga são constituídas por vidro de bário, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio, trifluoreto de itérbio, dióxido de silício altamente disperso e óxidos mistos esferoidais (81% em peso). Aditivos, catalisadores, estabilizadores e pigmentos são componentes adicionais (0,8% em peso). O conteúdo total de partículas inorgânicas é de 81% em peso ou 63% em volume. O tamanho médio das partículas varia de 0,04 a 3,00  $\mu\text{m}$ .

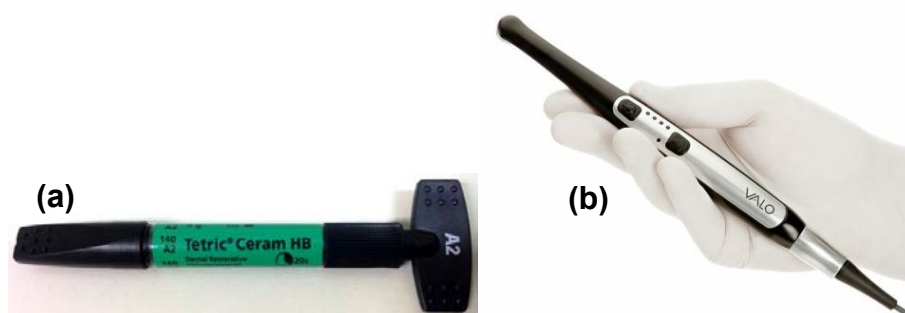


Figura 23 – (a) Resina composta utilizada para a confecção dos corpos de prova. (b) Fotopolimerizador utilizado para fotopolimerizar os corpos de prova descritos na Tabela 4.

A resina foi misturada com nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puro e  $\text{TiO}_2$  com cério, nas porcentagens de 0,1, 0,3 e 0,6% em massa, que permitissem boa homogeneização manual com a resina, e posteriormente fotopolimerizada com um fotopolimerizador de LED da marca Valo ( $> 600 \text{ mW/cm}^2$ ), mostrado na Figura 23(b). O tempo de polimerização variou de 5 a 25 s, de 5 em 5 s e o tempo de polimerização indicado pelo fabricante da resina, utilizando um fotopolimerizador de LED, é de 20 s.

A Tabela 4 apresenta a descrição e nomenclatura de cada corpo de prova preparado a partir da mistura da resina com diferentes aditivos e porcentagens. Todos os corpos de prova foram preparados em triplicata.

Tabela 4 – Descrição e nomenclatura dos corpos de prova utilizados para análise do grau de conversão.

| <b>Descrição</b>                                                    | <b>Nomenclatura<br/>corpos de prova</b> | <b>Porcentagem massa<br/>de Nanotubos (%)</b> |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>Resina Pura</b>                                                  | T                                       | 0                                             |
| <b>Resina aditivada com TiO<sub>2</sub><br/>(comercial) anatase</b> | TT0,1                                   | 0,1                                           |
|                                                                     | TT0,3                                   | 0,3                                           |
| <b>Resina aditivada<br/>com TpH4</b>                                | NT0,1                                   | 0,1                                           |
|                                                                     | NT0,3                                   | 0,3                                           |
|                                                                     | NT0,6                                   | 0,6                                           |
| <b>Resina aditivada<br/>com TpH4-2Ce</b>                            | TCP0,1                                  | 0,1                                           |
|                                                                     | TCP0,3                                  | 0,3                                           |
|                                                                     | TCP0,6                                  | 0,6                                           |
| <b>Resina aditivada<br/>com TpH-7-2Ce</b>                           | TC0,1                                   | 0,1                                           |
|                                                                     | TC0,3                                   | 0,3                                           |
|                                                                     | TC0,6                                   | 0,6                                           |

Os corpos de prova preparados a partir da mistura da resina com diferentes quantidades em massa de nanotubos foram homogeneizados durante 15 minutos em ambiente sem luz. Após a homogeneização, discos de aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro foram colocados diretamente no cristal do acessório ATR (refletância total atenuada) do espectrofotômetro de infravermelho e então fotopolimerizados. Entre a amostra e o fotopolimerizador uma fita de polietileno foi utilizada para evitar o contato da resina com o oxigênio e garantir a fotopolimerização da superfície, como mostrado a Figura 24.

Os espectros para cada corpo de prova foram registrados no modo ATR (Refletância Total Atenuada).

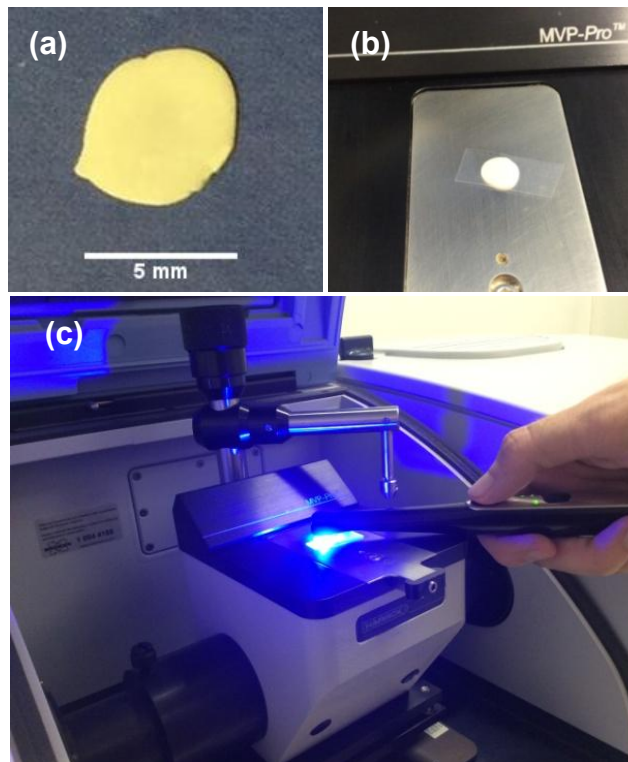


Figura 24 – (a) Tamanho médio dos corpos de prova, (b) corpo de prova antes da polimerização e (c) fotopolimerização da resina diretamente no espectrofotômetro FTIR.

#### 6.4 - Atividade antibactericida dos nanotubos de $\text{TiO}_2$

A técnica utilizada para analisar a propriedade antibactericida dos nanotubos foi a Técnica “*Spread-Plate*”, que quantifica diretamente os microorganismos a partir da contagem do número de células viáveis presentes num determinado material ou superfície.

Em uma capela de fluxo laminar, microorganismos da espécie *Streptococcus mutans* (ATCC 25175) foram cultivados em tubos de ensaio (triplicata) contendo 10 ml do meio de cultura líquido do tipo TSB (*Tryptic Soy Broth*) em estufa a  $37^\circ\text{C}$ , formando 3 grupos, de acordo com a Tabela 5. Por ser um estudo preliminar foram escolhidas baixas concentrações de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 5 – Descrição dos grupos utilizados para os testes antimicrobianos das amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$

| Grupo                 | Meio de cultura | Nanotubos de $\text{TiO}_2$ (%) |
|-----------------------|-----------------|---------------------------------|
| <b>Grupo Controle</b> | 10 ml de TBS    | 0                               |
| <b>Grupo I</b>        | 10 ml de TBS    | 0,03                            |
| <b>Grupo II</b>       | 10 ml de TBS    | 0,06                            |

A Figura 25(a) mostra os tubos de ensaio contendo os três grupos de teste, sendo eles da esquerda para a direita, Grupo Controle, Grupo I e Grupo II. Esses tubos foram levados à estufa bacteriológica a  $37^\circ\text{C}$  por 24 horas para crescimento bacteriano. Após 24 horas, os tubos foram agitados e a concentração de microrganismos ajustada para obter uma equivalência a uma solução-padrão da escala de McFarland 0,5, como mostra a Figura 25(b).

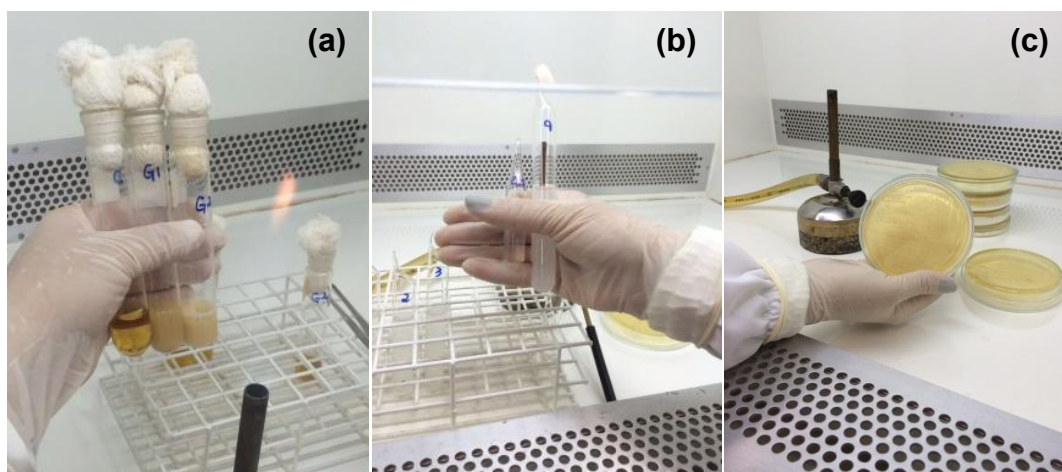


Figura 25 – (a) Tubos de ensaio contendo Grupo Controle, Grupo I e Grupo II, da esquerda para direita, respectivamente. b) Escala de McFarland 0,5. C) Placa de Petri para técnica Spread-Plate.

Esse procedimento fornece uma suspensão-padrão de levedura contendo de 1 a  $5 \times 10^6$  células por ml. Essa concentração celular corresponde a  $\frac{1}{2}$  da turvação do tubo nº 1 da escala de MacFarland, ou seja, possui grau de turvação similar a uma solução composta por 0,05 ml de cloreto de bário di-hidratado a 1,175 % em 9,95 ml de ácido sulfúrico a 1%. Em seguida foram feitas, para cada grupo, duas diluições em água peptonada ( $10^{-1}$  e  $10^{-2}$ ) com a

solução concentrada de cultura bacteriana. Assim, foi adicionado 1 ml da solução concentrada de cultura bacteriana em um tubo de ensaio onde a diluição foi de  $10^{-1}$ , tendo-se, posteriormente, homogeneizado o tubo. Com outra pipeta graduada de 2 ml, foi adicionado 1ml da solução primeiramente diluída (de concentração  $10^{-1}$ ) no tubo de diluição  $10^{-2}$  (posteriormente homogeneizado). A seguir, com auxílio de pipeta estéril, foi retirado dos tubos  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  0,1 ml de conteúdo. Em seguida, com o auxílio de uma Alça de Drigalsky, anteriormente flambada, foi espalhado sobre meio BHI (Brain Heart Infusion), meio rico em nutritivos constituído de cérebro e coração bovino, em placa de Petri, como mostra a Figura 25(c).

As placas de Petri foram levadas a estufa bacteriológica por 24 horas e  $37^{\circ}\text{C}$  para crescimento bacteriano. Após período de incubação, as colônias foram contadas com o auxílio de uma lupa estereoscópica, sob um aumento de 32x e os resultados expressos em UFC (Unidades Formadoras de Colônias).

#### 6.5 - Teste de efeito inibitório sobre o crescimento microbiano da resina aditivada com nanotubos

Para obtenção dos corpos de prova para o teste de efeito inibitório foi utilizada uma matriz de teflon, com dimensões de 5 mm de diâmetro e 2 mm de profundidade, como mostrado na Figura 26. Para permitir um correto distanciamento entre a fonte de luz e o material, a matriz dispõe de espaçador móvel com 3 mm de altura.

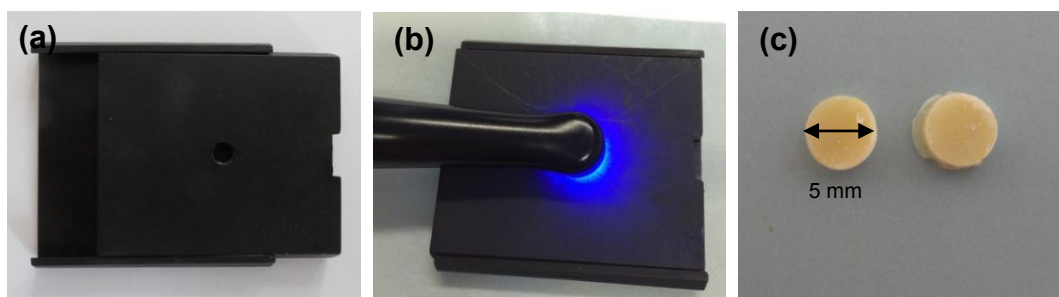


Figura 26 – (a) e (b) Matriz de teflon utilizada para constituição dos corpos de prova para testes biológicos. (c) Corpos de prova obtidos.

O tempo de fotoativação para cada espécime foi 20 segundos (indicado pelo fabricante). A resina utilizada foi a mesma usada para os testes de grau de conversão e análises das propriedades mecânicas, resina composta Tetric® Ceram HB da Ivoclar Vivadent Clinical da cor (A2), como mostrada na Figura 23(a).

Foram preparados 27 corpos de prova para o Grupo I (Controle - Resina) e 27 espécimes para o Grupo II (Resina contendo nanotubos de TiO<sub>2</sub> na concentração de 0,03% em massa), de tal forma a se ter 9 corpos-de-prova para cada microrganismo. Os espécimes, separados em Grupo I e Grupo II foram armazenados em 100 ml de água destilada a 37°C por 1 semana para estabilização do material. O meio de imersão foi substituído diariamente. Antes dos testes, os corpos de prova foram esterilizados.

Microrganismos das espécies *Candida albicans* (ATCC 90028), *Enterococcus faecalis* (ATCC 7080) e *Streptococcus mutans* (ATCC 25175) foram cultivados em tubos de ensaio contendo 10 ml do meio de cultura líquido do tipo TSB (caldo tríptico de soja) em estufa a 37°C. Após 24 horas, os tubos foram agitados e a concentração de microrganismos ajustada para obter equivalência a uma solução padrão da escala de McFarland 0,5, como descrito no item 5.4. Após o ajuste, 100 µl da suspensão de cada microrganismo foram transferidos para placas de Petri contendo meio agar *Sabourraud-dextrose* para as espécies do gênero *Candida*, e meio BHI (*brain-heart infusion*) para as espécies, *E. faecalis* e *S. mutans*. Em seguida, os corpos de prova foram posicionados sobre a superfície do meio de cultura. Cada placa Petri continha três espécimes do grupo II (resina + nanotubos) e 1 espécime do Grupo I (controle). As placas de Petri que foram armazenadas em estufa durante 24 horas a 37°C, após o período de incubação, foram examinadas a fim de determinar se houve a formação de halo de inibição em torno dos espécimes.

## 6.6 - Técnicas de Caracterização

### 6.6.1 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X foram obtidos pelo método do pó utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100PC (multiusuário), com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni para eliminação da radiação  $\text{K}\beta$ . Foi utilizada fenda com abertura de 10 mm, com corrente de 20 mA e um potencial de 40 kV. A varredura do detector foi feita de 5 a  $100^\circ$  a um passo de  $0,02^\circ$  a cada 1,6 s.

#### 6.6.2 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X foram realizadas utilizando um sistema de análise de superfície VGESCA LAB MK-2 com um analisador de energia de elétrons e uma fonte de raio X de Mg/Al. A corrente de emissão foi de 24 mA e a corrente do filamento de 5 A. A varredura dos surveys foram realizadas na faixa de 0-1100 eV com um passo de 1 eV e filamento de Al  $\text{K}\alpha$ . A resolução do equipamento é de 0,8 eV.

#### 6.6.3 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras em estudo foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de 4000 a  $350 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scans. Os espectros foram adquiridos no modo ATR com cristal de diamante.

#### 6.6.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento da marca Philips, modelo CM200, com aceleração dos elétrons em 200 kV. As análises das micrografias foram realizadas utilizando o software ImageJ de domínio público (RASBAND).

#### 6.6.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da resina composta acrescida de diferentes proporções mássicas de nanotudos de  $\text{TiO}_2$ , foram obtidas a partir de um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) da marca JEOL modelo 7500F.

#### 6.6.6 - Espectroscopia por energia dispersiva de raio X(EDS)

Medidas de espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO - LS15.

#### 6.6.7 - Determinação do grau de conversão (DC)

O grau de conversão, para cada corpo de prova preparado, foi determinado a partir dos espectros de FTIR nas mesmas condições citadas no item 6.6.3. O grau de conversão foi calculado pela razão entre a quantidade de ligações alifáticas e aromáticas de carbono que correspondem aos picos de  $1638$  e  $1608\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, como mostrado na Figura 27.

O pico aromático  $\text{C}=\text{C}$ , em torno de  $1608\text{ cm}^{-1}$ , se origina dos anéis benzênicos das moléculas do monômero e sua intensidade permanece inalterada durante a polimerização. Assim, para os corpos de prova polimerizados, a porcentagem de ligações duplas ( $\text{C}=\text{C}$ ) que não reagiu foi determinada a partir da razão das intensidades de absorbância das ligações  $\text{C}=\text{C}$  alifáticas (pico em  $1638\text{ cm}^{-1}$ ) que se transformaram em ligações simples  $\text{C}-\text{C}$ , antes e depois da polimerização, como mostrado da Figura 27, e calculado seguindo a equação (1), (LIU, WANG, *et al.*, 2013).

$$DC\% = \left(1 - \frac{(1638\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1})_{\text{após cura}}}{(1638\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1})_{\text{antes da cura}}}\right) \times 100 \quad (1)$$

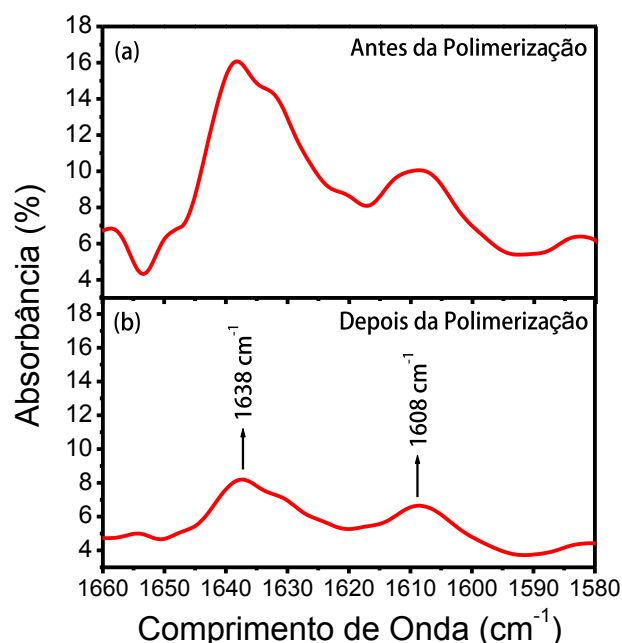


Figura 27 – Bandas espectrais utilizadas para o cálculo do grau de conversão (a) antes da polimerização, (b) após 20 s de polimerização da resina pura.

#### 6.6.8 - Nanoindentação

Medidas de nanoindentação foram realizadas para determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos corpos de prova. Um nanoindentador da marca Hysitron modelo TriboIndenter foi utilizado. A indentação foi de 500 a 1500 nm aplicada através de uma ponta do tipo *Berkovich* (uma pirâmide de três lados com cada lado formando um ângulo de  $65,3^\circ$  com um plano normal à base da pirâmide), com tempo de 120 s de aplicação e 30 s de indentação.

#### 6.6.9 - Testes antimicrobianos

##### - Técnica *Spread-Plate*

A avaliação da atividade antibacteriológica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros foi realizada a partir da técnica *Spread-Plate*, que consiste na quantificação direta dos microorganismos, a partir da contagem do número de células viáveis presentes num determinado material ou superfície.

- Teste de efeito inibitório

O efeito inibitório da resina composta acrescida de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre o crescimento microbiano, foi investigado a partir do padrão de crescimento dos espécimes e formação de halo de inibição.

## 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 - Caracterização Estrutural e Análise Química dos Nanotubos de $\text{TiO}_2$ (NT)

A análise estrutural das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método alcalino, similar ao de Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1999) é apresentada na Figura 28, em que é possível observar a evolução das fases cristalográficas de acordo com cada etapa da síntese realizada. O difratograma do material de partida de  $\text{TiO}_2$  (Aldrich) é mostrado pela curva em preto, na qual é possível observar 100% da fase anatase. Após esse pó ser submetido ao tratamento alcalino de NaOH (10M), e ser mantido por 24 horas a 120°C em pressão ambiente, pode-se observar que ocorre uma mudança estrutural significativa, na qual a fase de  $\text{TiO}_2$  anatase é destruída dando lugar a uma mistura de titanatos como mostrado no difratograma da amostra TpH7A, em verde claro. Nesta etapa da síntese foi possível identificar as fases  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  (PDF 47-130),  $\text{NaO}_3$  (PDF 18-1235) e NaOH (PDF 78-189), mas outras fases que não foram passíveis de identificação também são formadas.

A primeira lavagem em água do produto final após a síntese de 24 horas em meio de NaOH, é suficiente para a recristalização do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, que ainda coexiste com titanatos remanescentes, como mostra o difratograma TpH7B, representado pela curva azul. A lavagem em ácido, representada pela curva TpH7C, em rosa, mostrou-se importante para a eliminação dessas fases, porém não foi suficiente para remoção do titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o qual permaneceu após as sucessivas lavagens intercaladas de água deionizada e solução ácida de HCl (0,1 M), como mostrado nas curvas das amostras TpH7C, TpH7D e TpH7, em rosa, roxo e vermelho, respectivamente, ou seja, para lavagens até pH 7 não foi possível obter apenas a fase  $\text{TiO}_2$  anatase, mas sim uma mistura desta com o titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Para a amostra TpH7, o processo de eliminação da parte líquida a 200°C não interferiu na fase final obtida já na etapa da amostra TpH7D secada a temperatura ambiente.

Ao continuar o processo de lavagem até pH 4, é possível eliminar todo o titanato de  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , além de possíveis íons de sódio, segundo análise de DRX, e obter amostras monofásicas de  $\text{TiO}_2$  anatase, como mostra o difratograma da amostra TpH4, em verde escuro.

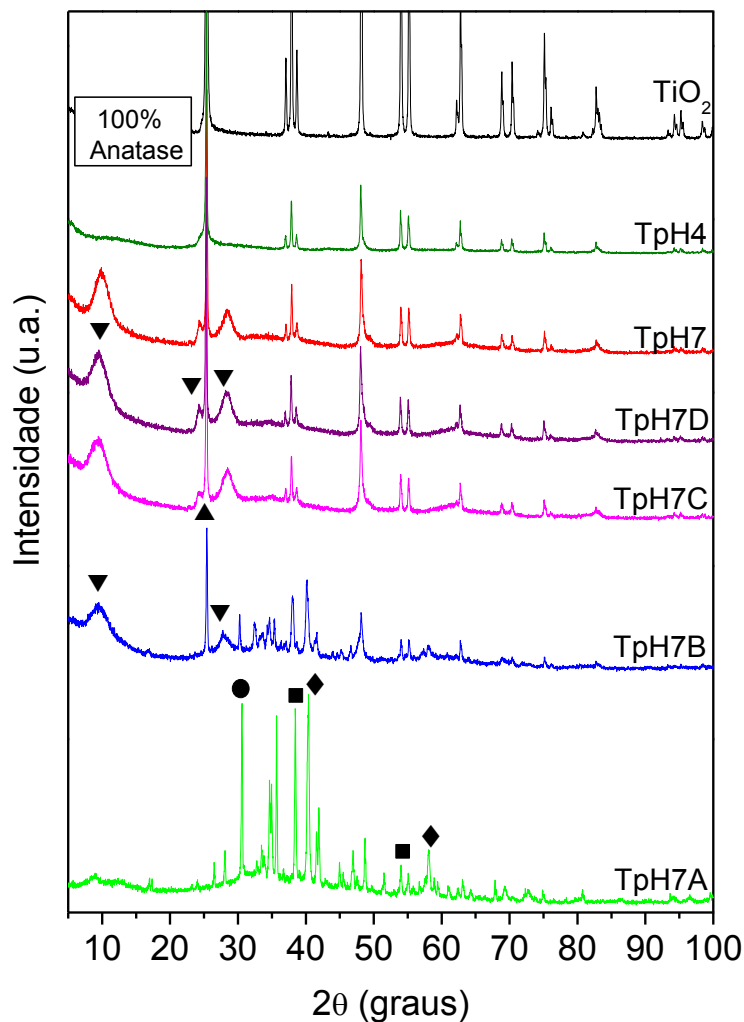


Figura 28 - Difratomogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método alcalino. ◆  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , ■ NaOH, ●  $\text{NaO}_3$ , ▼  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e ▲  $\text{TiO}_2$  anatase. Adaptado (ARRUDA, *et al.*, 2015).

Desta forma, fica evidente que para as condições utilizadas, a formação da fase de  $\text{TiO}_2$  anatase, ocorre durante as lavagens intercaladas de água e meio ácido e não durante a síntese alcalina, como discutido no trabalho de Du *et al.* (DU, *et al.*, 2001). Também, como mostram as medidas de difração de

raio X, a lavagem em ácido é a etapa mais importante de toda a síntese para a recristalização da fase anatase.

Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1999) havia relatado que em contato com o meio de NaOH altamente concentrado as ligações de Ti-O-Ti são quebradas para formar ligações de Ti-O-Na e Ti-OH. Como é possível observar nas medidas de DRX, as ligações de Ti-O-Ti, características do TiO<sub>2</sub> realmente desaparecem, sugerindo que estas ligações devem ter sido de fato quebradas para formar as fases dos titanatos e/ou transformadas para um material amorfo. A lavagem em água remove os íons de sódio e a lavagem em ácido promove a remoção de água, levando assim a formação de novas ligações de TiO<sub>2</sub>. Quanto maior o número de lavagens mais pura é a fase de TiO<sub>2</sub>, representada neste trabalho como a amostra TpH4.

Análises por XPS também foram realizadas para corroborar os dados de difração de raio X sobre a ausência de íons de Na<sup>+</sup>, já que na literatura, (YUAN e SU, 2004), é relatado ser comum resquícios de sódio nas sínteses alcalinas em meio de NaOH. Para a amostra com pH final 7, medidas de XPS confirmaram a presença dos íons de sódio, gerando uma controvérsia em relação aos dados de DRX, nos quais até então, apenas o titanato H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, além da fase do TiO<sub>2</sub>, eram possíveis de serem identificados.

A Figura 29 mostra os espectros *survey* (longa varredura) para a amostra do material de partida, o TiO<sub>2</sub> comercial com fase anatase, e das amostras finais sintetizadas a um pH 7 e pH 4, TpH7 e TpH4 respectivamente. A Figura 29(b) mostra o espectro *survey* para a amostra de pH neutro, com os picos característicos do Na2s e Na1s em 36,3 e 1070,0 eV, respectivamente. Já a amostra com pH 4 apresenta ausência de íons de sódio e um espectro similar a amostra padrão TiO<sub>2</sub>, como mostram os espectros das da Figura 29(c) e 29(a), respectivamente.

A não detecção do sinal de sódio no espectro da amostra TpH4, Figura 29(c), sugere que todos os íons Na<sup>+</sup> foram trocados por íons H<sup>+</sup> durante as lavagens com solução de HCl. Os picos de Na KLL, O KLL e Ti LMM são correspondentes aos picos Auger (NOSHEEN, GALASSO e SUIB, 2009),

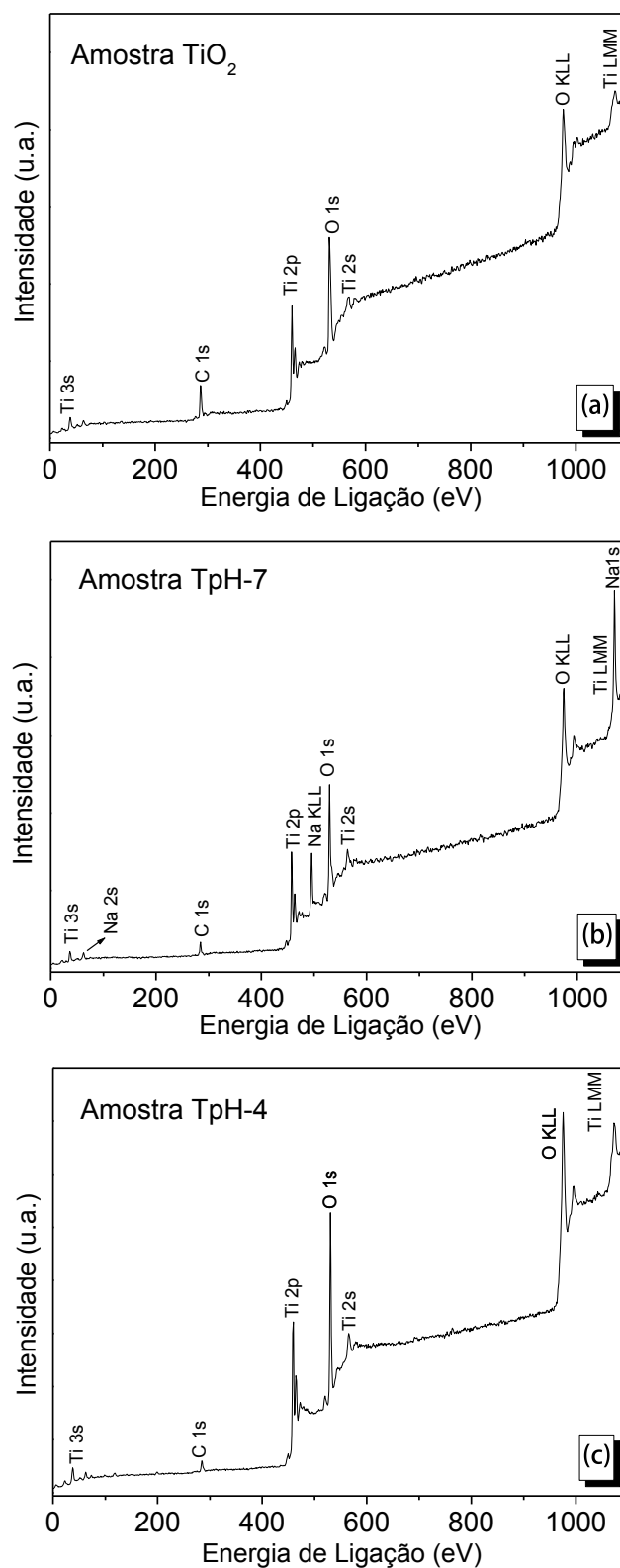


Figura 29 – Espectros *survey* das amostras (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) TpH7 e (c) TpH4 mostrando a contribuição dos elementos C, Ti e O e para a amostra de pH final 7, a contribuição de íons de sódio. Adaptado de (ARRUDA, *et al.*, 2015).

confirmando assim a presença dos elementos Na, O e Ti na amostra com pH final 7 e ausência de Na, na amostra com pH final de 4.

O espectro do oxigênio, O1s do material de partida da síntese,  $\text{TiO}_2$ , mostrado na Figura 30(a), pode ser ajustado por três contribuições, uma em 529,2 eV referente as ligações Ti-O, outra em 532,8 eV referente à ligações O-H de  $\text{H}_2\text{O}$  (LIU, LIU, *et al.*, 2011) e uma terceira contribuição devido a contaminações por carbono, provenientes da atmosfera, em torno de 530,9 eV. Já no espectro Ti2p, da Figura 30(b), pode-se observar apenas uma contribuição em 458,0 eV do  $\text{Ti}^{4+}$  devido a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ .

Para a amostra sintetizada a um pH final igual a 4, a qual não apresentou resquícios de  $\text{Na}^{2+}$ , a deconvolução realizada mostra apenas duas contribuições para o espectro O1s. Uma contribuição principal em 529,2 eV atribuída as ligações com titânio e uma segunda em 531,3 eV atribuída as hidroxilas OH, como mostra a Figura 30(c). A deconvolução para os picos do Ti para essa amostra, mostrada na Figura 30(d), apresenta duas contribuições, a primeira em 458,9 eV para o  $\text{Ti}^{4+}$ , proveniente das ligações Ti-O do  $\text{TiO}_2$  e uma segunda contribuição referente ao  $\text{Ti}^{3+}$  em 457,1 eV, que são atribuídas as ligações do  $\text{TiO}_x$ , possivelmente originárias de vacâncias de oxigênio geradas durante o grande número de lavagens intercaladas em água deionizada e solução ácida (SIMON, *et al.*, 2010).

O pico O1s da amostra TpH7, que contém sódio remanescente do próprio processo de síntese (Figura 30(e)), mostra apenas uma contribuição em 529,0 eV, contribuição essa das ligações Ti-O. Assim como o oxigênio, o  $\text{Ti}^{4+}$  também apresenta uma única contribuição em 457,9 eV, porém originárias não apenas das ligações Ti-O do  $\text{TiO}_2$ , mas também dessas mesmas ligações na fase do titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , como mostra a Figura 30(f).

Quando comparada a amostra de partida, cujos picos estão em torno de 458,0 e 463,9 eV para  $\text{Ti}2p_{3/2}$  e  $\text{Ti}2p_{1/2}$ , respectivamente, a amostra TpH7 mostra deslocamentos para energias de 457,9 e 463,7 eV, porém a amostra que não apresentou resquícios de  $\text{Na}^+$ , apresentou picos em 458,9 eV para  $\text{Ti}2p_{3/2}$  e 464,8 eV para  $\text{Ti}2p_{1/2}$ .

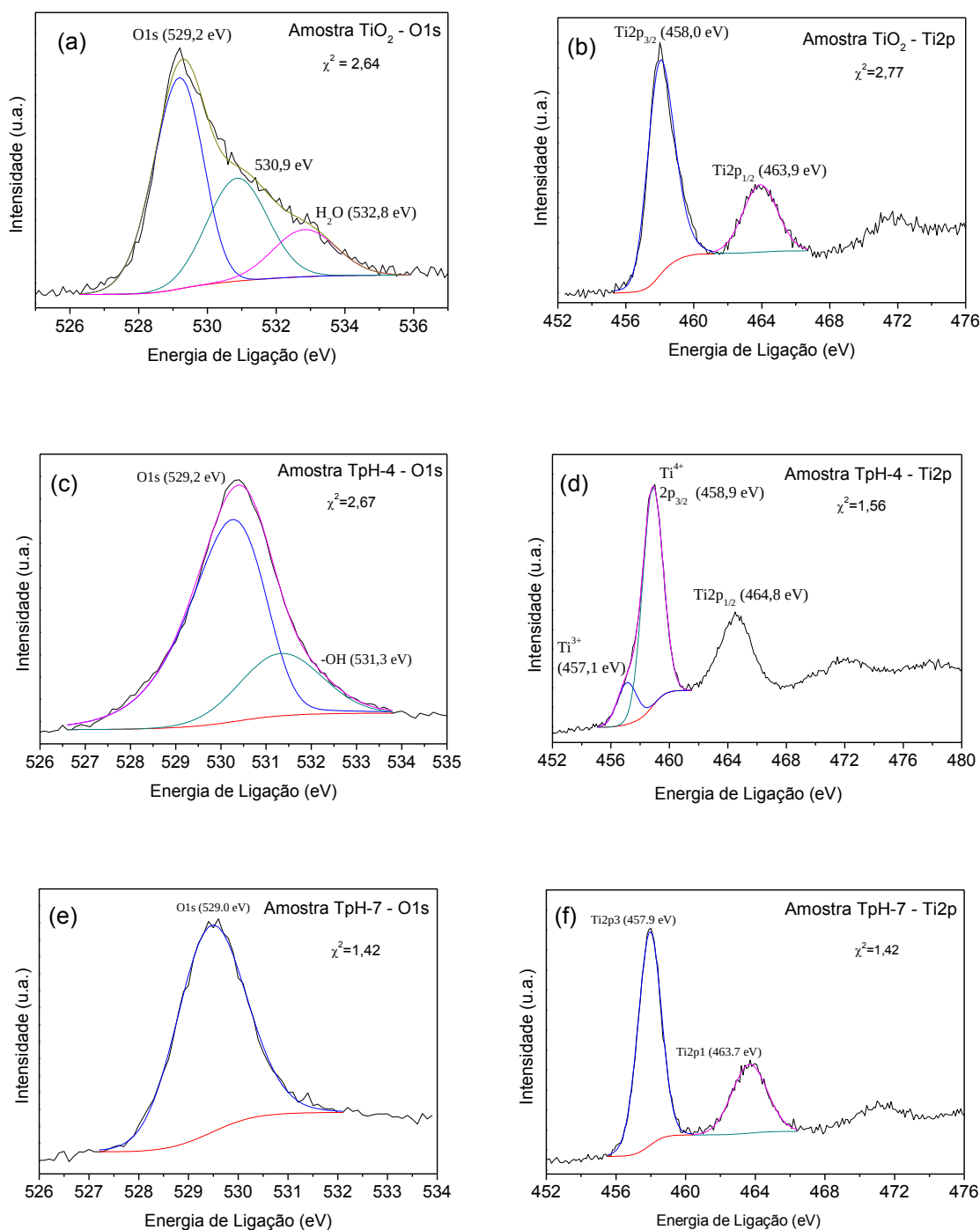


Figura 30 – Deconvoluções dos espectros de XPS para os elementos oxigênio e titânio. (a) e (b) amostra  $\text{TiO}_2$  comercial, (c) e (d) TpH4 e (e) e (f) TpH7

A deconvolução do pico Na2s da amostra TpH7 é apresentada na Figura 31, e mostra a contribuição apenas da fase NaOH em 1070,8 eV.

Evidências mostram que os íons de sódio presentes na amostra TpH7 é resultado não apenas de pequenas quantidades de titanatos de sódio, mas

também da possibilidade de existir ainda, grande quantidade da fase de NaOH na forma amorfa, o que justificaria a ausência dos picos referentes a esta fase nos difratogramas de raio X, mas a presença desses íons de  $\text{Na}^+$  nos espectros de XPS.

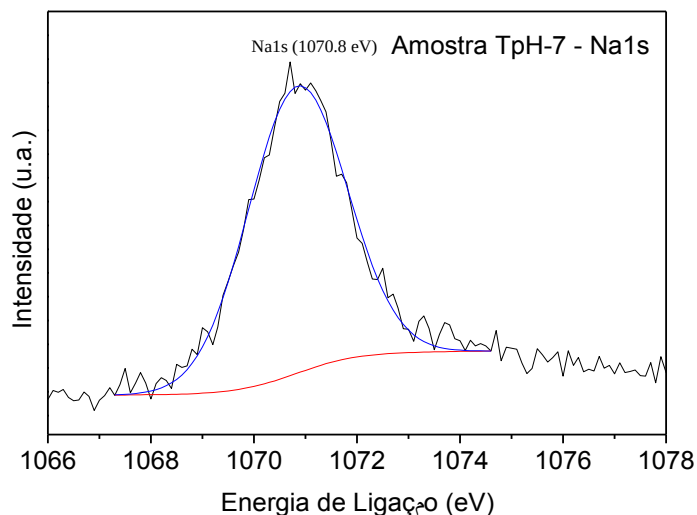


Figura 31 – Deconvolução do pico de Na do espectro XPS da amostra TpH-7.

As diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas, também foram estudadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para avaliar as possíveis mudanças estruturais e de composição química durante cada etapa da síntese das nanoestruturas. Os espectros obtidos para a série de amostras da Tabela 2 são apresentados na Figura 32.

Como já discutido, ao ser submetido em meio alcalino de NaOH, o pó comercial de  $\text{TiO}_2$ , utilizado como material de partida, reage com o meio formando outros compostos. Através das medidas de FTIR foi possível identificar alguns desses compostos, principalmente na amostra TpH7A, obtida logo após o tratamento alcalino. Nesta etapa, verifica-se que a amostra apresenta a fase de  $\text{TiO}_2$  já que a ligações de Ti-O, característica na região de  $430\text{cm}^{-1}$  (HE, *et al.*, 2013), aparece mesmo que deslocada numero de onda maior, em torno de  $477\text{cm}^{-1}$ , como mostrado no espectro TpH7A da Figura 32. O deslocamento dessa banda pode ser resultado de outras ligações juntamente com a ligação Ti-O, pois nesta etapa da síntese ocorre a formação

de material amorfo, inclusive constituído de outras composições químicas, como os titanatos.

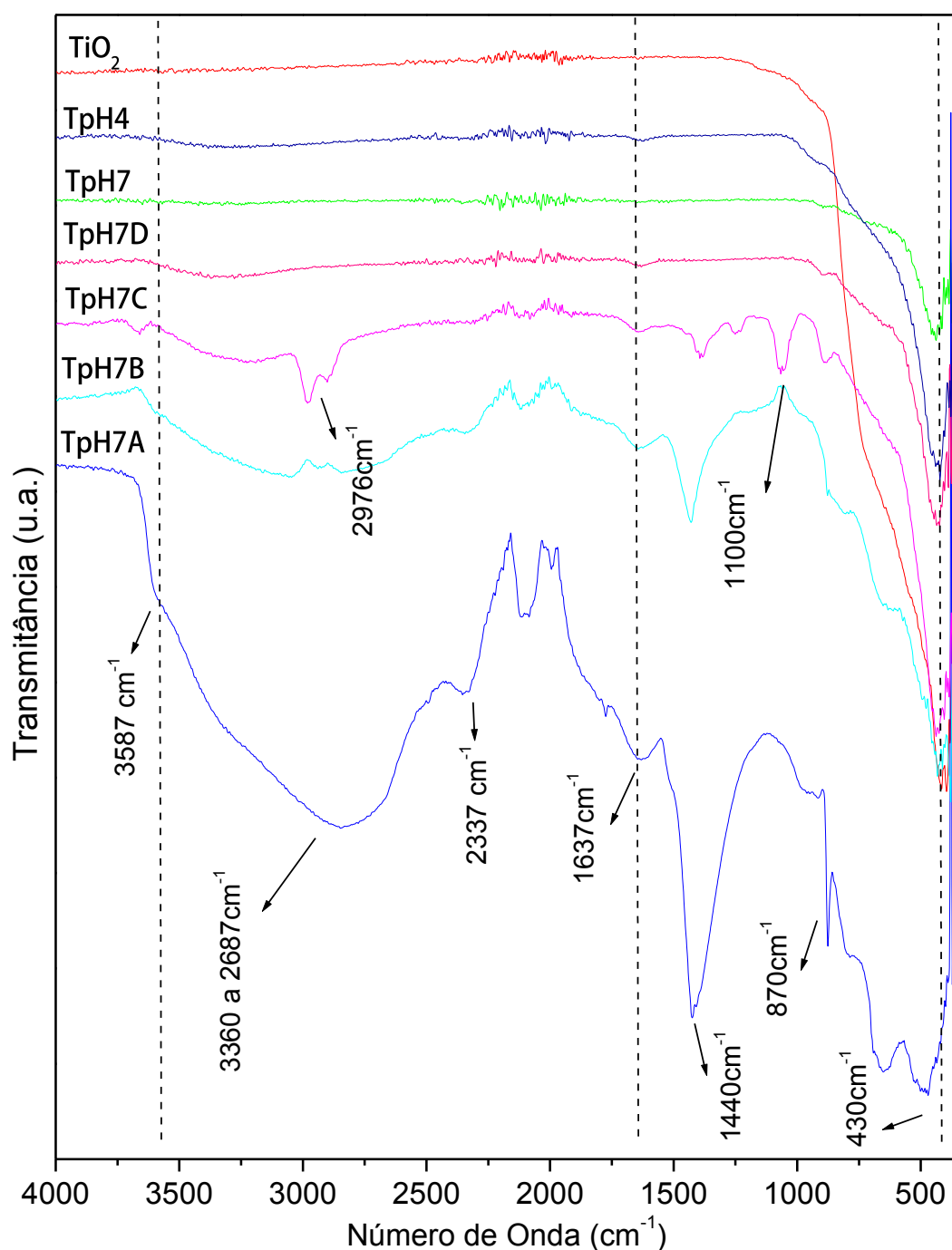


Figura 32 – Espectros obtidos por FTIR das amostras de  $\text{TiO}_2$  puras sintetizadas em meio de NaOH (10M). Adaptado de (ARRUDA, *et al.*, 2015).

A curva da amostra TpH7B mostra que a primeira lavagem em água favorece o deslocamento da banda de Ti-O para 430 $\text{cm}^{-1}$  e assim permanece

durante todo o processo de lavagem, o que confirma que a recristalização do  $\text{TiO}_2$  anatase se inicia a partir dessa etapa.

Além dessa banda principal de interesse, outras bandas foram observadas para o conjunto de amostras em estudo. Absorções em  $870\text{cm}^{-1}$  e  $1440\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao modo de estiramento dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ . Além disso, a formação de grupos de  $\text{Ti-OH}$  durante a síntese alcalina podem ser observados em  $1100\text{cm}^{-1}$  (ZHANG, *et al.*, 2013).

Em torno de  $1637\text{cm}^{-1}$  foi também possível observar a banda atribuída ao modo flexão da molécula de água, incluindo os grupos hidróxidos na superfície do óxido de titânio (GAO, FJELLVÅG e NORBY, 2009) e (RENDÓN-RIVERA, *et al.*, 2011), o que também diminui com o processo de secagem.

As bandas entre  $3800$  e  $2200\text{cm}^{-1}$  correspondem a contribuições OH. A Figura 33 mostra a deconvolução dessa região para o espectro da amostra TpH7A. As bandas em  $2337$  e  $2906\text{cm}^{-1}$  são devidas a existência das contribuições de  $\text{CO}_2$  e C-H, respectivamente.

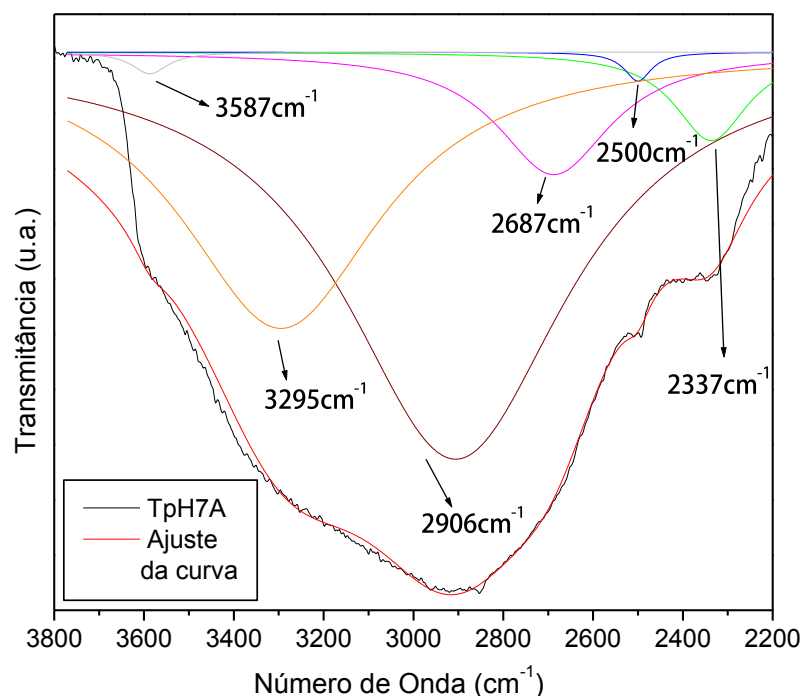


Figura 33 - Deconvolução da banda entre  $2200$  e  $3800\text{cm}^{-1}$  mostrando as contribuições da água para a amostra TpH7A. Adaptado de (ARRUDA, *et al.*, 2015).

Já as bandas em torno de 2500 e 2976  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença de água residual. A banda sobrepostas 3295 $\text{cm}^{-1}$  esta relacionada aos modos de estiramento OH em posição terminal nas moléculas de água (YUAN e SU, 2004) e (NAKAHIRA, KUBO e NUMAKO, 2010), as quais diminuem com o número de lavagens e desaparecem quando as amostras são secas para obtenção do pó final.

Em 3587  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar os grupos OH devido aos modos de estiramento Ti-OH (CAMPOSECO, *et al.*, 2012). Essa banda que aparece na primeira alíquota logo após o tratamento alcalino e mesmo com as lavagens ainda é possível observar sua presença na amostra TpH4, como mostra a Figura 32, indicando que é possível existir hidroxilas OH remanescentes nas amostras.

Portanto, a partir das medidas de FTIR, é possível confirmar que após sucessivas lavagens intercaladas de água e solução ácida, os compostos orgânicos provenientes das reações químicas da síntese são eliminados. E ao atingir o valor de pH 7 com as lavagens, apenas as ligações de Ti-O são predominantes, que corroboram com os dados de DRX.

## 7.2 - Formação dos Nanotubos de $\text{TiO}_2$ pela síntese alcalina.

A formação, além da composição química, dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pelo método hidrotermal ou similares ainda é motivo de grandes controvérsias no meio científico, apesar de ser um tema bem explorado. A síntese dos nanotubos de dióxido de titânio estudadas neste trabalho foi realizada com base no método de Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1998), porém sem a utilização de alta pressão, característica principal do processo hidrotermal e utilizado por estes autores.

As condições de síntese foram baseadas em estudos preliminares, sobre pH, tempo e meio de síntese, encontrados na literatura e otimizados a fim de se obter um processo simples, barato e com alto rendimento, além da possibilidade de controle da composição química.

A Figura 34 mostra a micrografia do material de partida de  $\text{TiO}_2$  (anatase) utilizado para as sínteses dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com diferentes concentrações de Ce obtidos via tratamento alcalino. Esse pó inicial de  $\text{TiO}_2$  apresenta aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio de  $(1,47 \pm 0,05) \times 10^2 \text{ nm}$ .

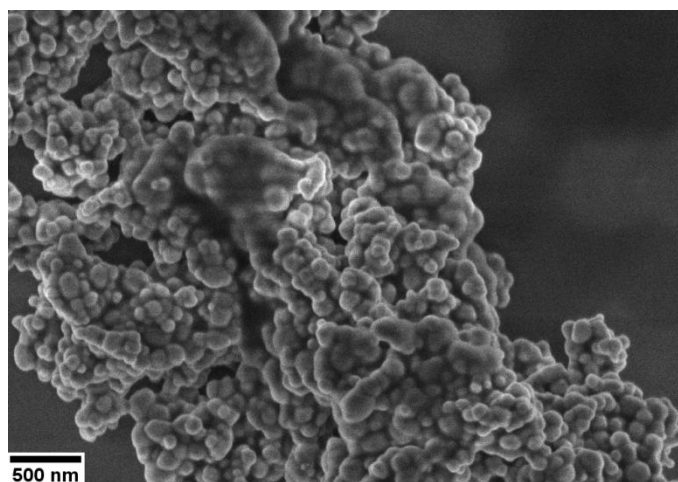


Figura 34 -  $\text{TiO}_2$  (anatase) utilizado como material de partida para a síntese dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com diferentes concentrações de Ce.

Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas a fim de observar a formação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  durante a síntese alcalina. A Figura 35 mostra micrografias da primeira alíquota de produto do material de partida  $\text{TiO}_2$ , logo após 24 horas de tratamento alcalino em meio de  $\text{NaOH}$  concentrado. Nota-se predominância de partículas arredondadas, com diâmetro médio de  $(0,47 \pm 0,01) \mu\text{m}$  coexistindo com estruturas tipo fitas, originárias de núcleos, como mostram as micrografias da Figuras 35(a) e 35(b).

Apesar da formação também de esferas, essas são maiores do que aquelas observadas no pó de  $\text{TiO}_2$  de partida e não são constituídas da fase de  $\text{TiO}_2$  anatase cristalina, pois as medidas de DRX mostrou que a cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  comercial é destruída quando esse é submetido ao tratamento alcalino em meio de  $\text{NaOH}$  (10M).

Como é possível observar nas Figuras 35(c) e 35(d), as fitas possuem uma largura média de  $(0,19 \pm 0,01) \mu\text{m}$  e comprimentos variados que crescem a

partir de núcleos. Com o tempo de síntese, provavelmente esses núcleos vão sendo consumidos pelas fitas, gerando fitas ainda maiores, como mostra a micrografia da Figura 35(d), sem o núcleo. As esferas, juntamente com os núcleos das fitas, não são, neste momento, constituídos da fase anatase de  $\text{TiO}_2$ , a qual já foi dissociada para formação de outras estruturas do tipo titanatos, devido ao meio altamente básico, como mostrado pelo difratograma da amostra TpH7A na Figura 28.

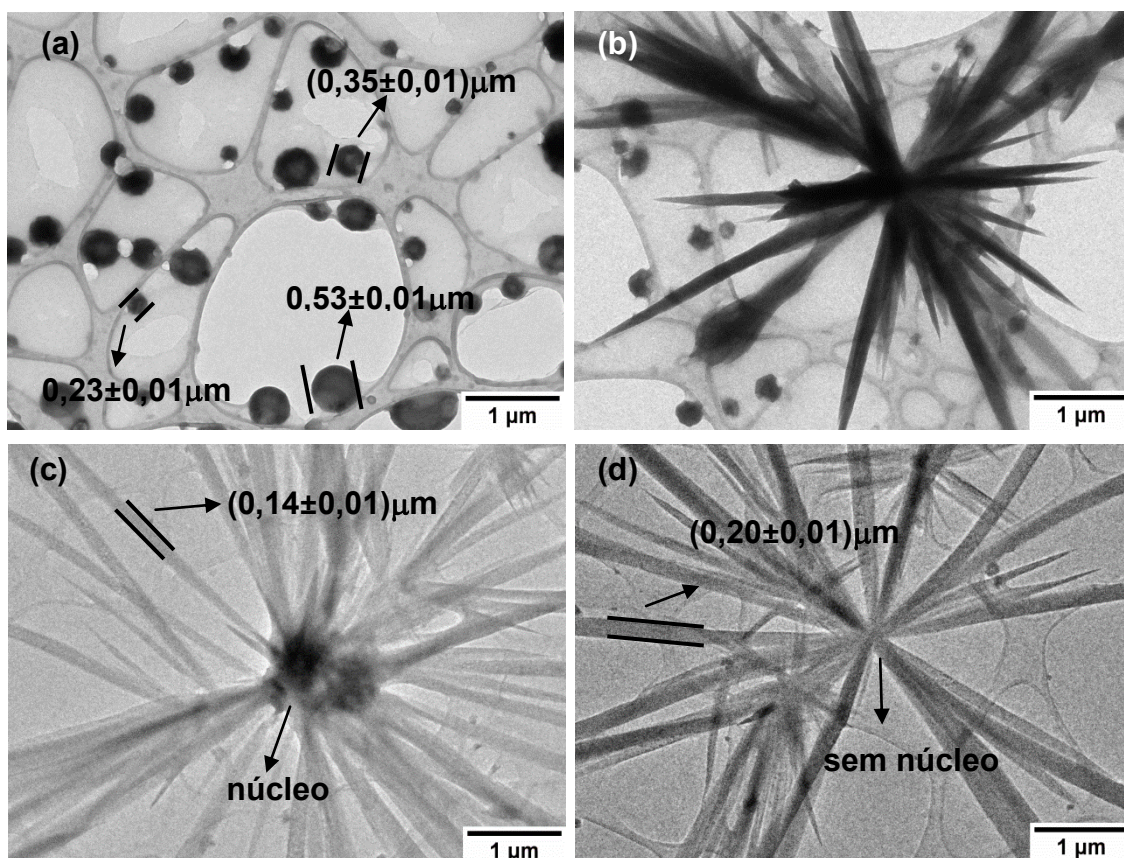


Figura 35 – Micrografias da amostra TpH7A. Primeira alíquota da síntese após 24 horas de tratamento alcalino do  $\text{TiO}_2$  padrão. (a) Predominância de esferas, (b) Surgimento de fitas, (c) Crescimento das fitas a partir do núcleo e (d) Final do crescimento das fitas utilizando o núcleo como material para a formação.

A primeira lavagem com água deionizada e secagem a temperatura ambiente, resultando a amostra TpH7B, favoreceu o crescimento das fitas e o desaparecimento das partículas arredondadas individuais. Ao que tudo indica como mostram as micrografias da Figura 36, as partículas arredondadas serviram como material de partida para a formação das fitas, mas também uma

parte delas pode ter sido liberada no sobrenadante após centrifugação entre as duas etapas.

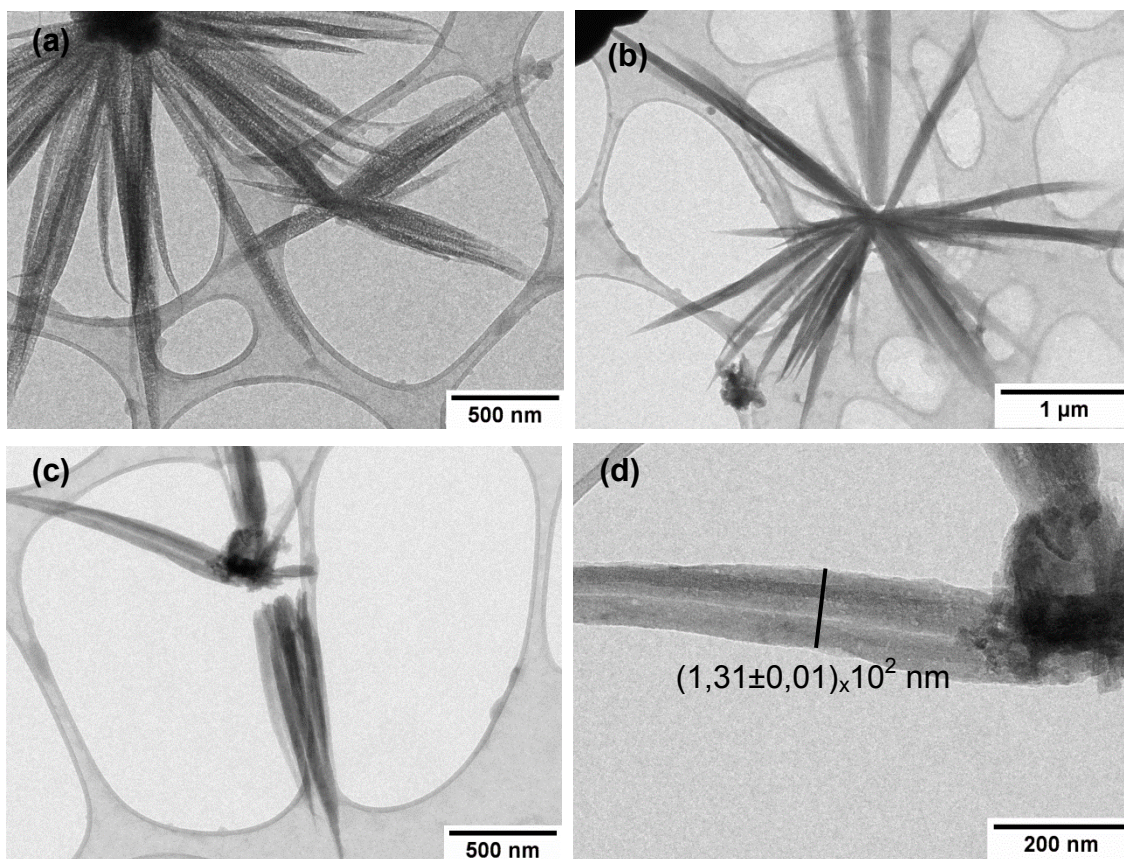


Figura 36 – Micrografias da amostra TpH7B após 24 horas de tratamento alcalina com sequencial lavagem em água deionizada. (a) e (b) Predominância das fitas e ausência das esferas, (c) Momento do desprendimento das fitas e (d) Largura média das fitas.

A Figura 36(a) mostra que as fitas possuem extremidade mais fina são levemente curvadas. Já a Figura 36(b) mostra o momento em que fitas são desprendidas do núcleo após, possivelmente, atingirem um tamanho estável. Em alguns casos foi observado que as fitas se desprendem mesmo antes do desaparecimento do núcleo, como mostra a Figura 36(c), o que indica que realmente existe um tamanho limite para o tamanho das fitas. As fitas formadas nesta etapa da síntese são uma sequência das já surgidas durante o tratamento alcalino, mantendo a largura de  $(1,31 \pm 0,01) \times 10^2 \text{ nm}$  com pontas agudas, como mostra a micrografia da Figura 36(d).

O estágio seguinte à lavagem em água, é a lavagem em solução de HCl (0,1M), resultando na amostra TpH7C. As micrografias da Figura 37(a) e 37(b) mostram que é neste estágio que são formados os nanotubos, que permanecem aglomerados devido ao tamanho reduzido.

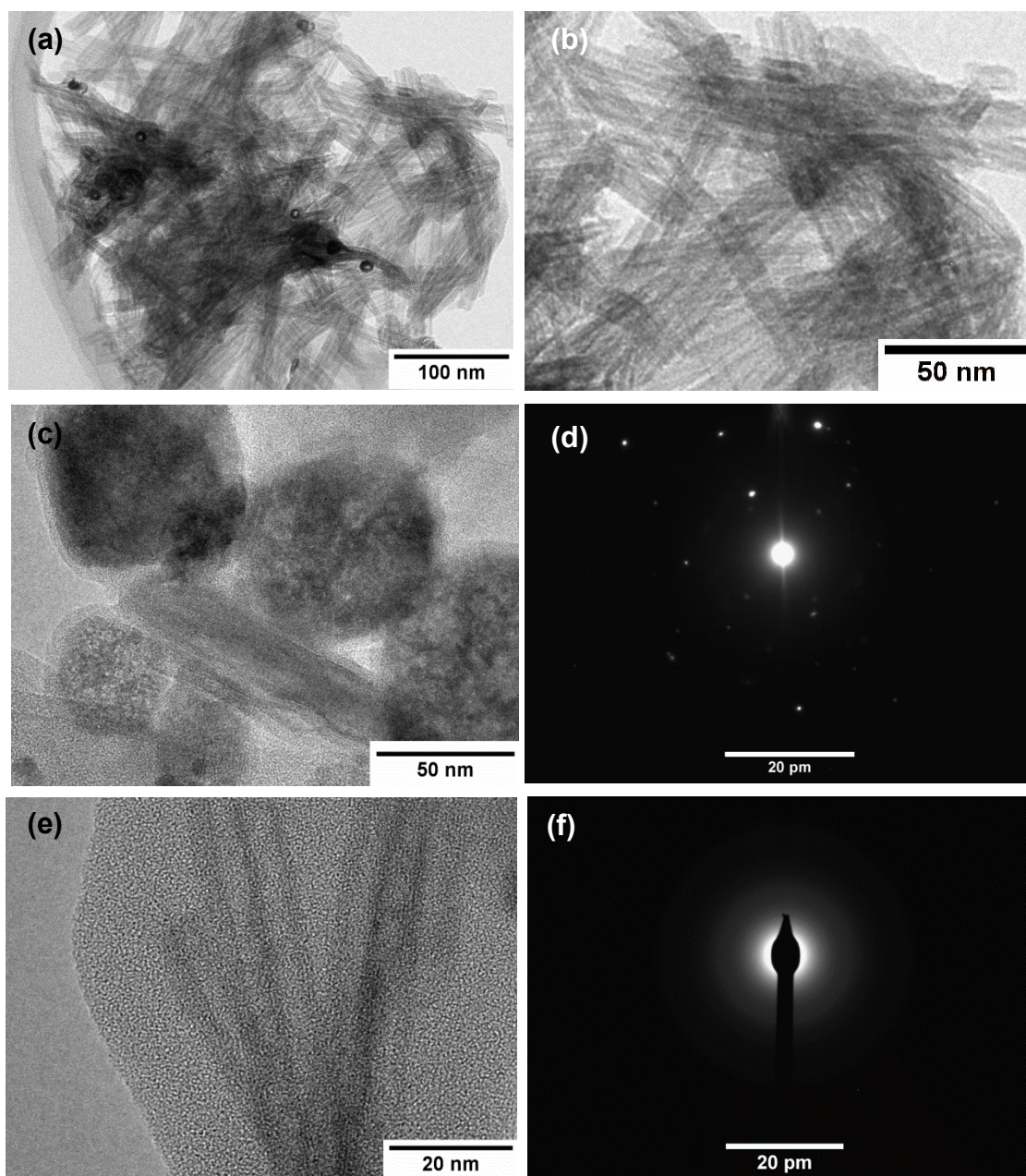


Figura 37 – Micrografias e difração de elétrons da amostra TpH7C após 24 horas de tratamento alcalina com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida. (a) Aglomerado de nanotubos, (b) Zoom da Figura 36(a), (c) Partículas arredondadas coexistindo com os nanotubos, (d) Difração de Elétrons do aglomerado da Figura 36(c), (e) Nanotubos envoltos por camada amorfa e (f) Difração de Elétrons da Figura 36(e).

Os nanotubos formados ainda apresentam em sua composição íons de sódio, como mostrado pelas análises de XPS (não apresentados aqui) e têm como principais fases o  $\text{TiO}_2$  anatase e o titanato de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como mostrado pelos difratogramas da Figura 28.

Na Figura 37(c) é possível observar que além dos nanotubos, também foram formados aglomerados de partículas com morfologia arredondada. Difração de elétrons (DE) realizada sobre essa região mostra que são monocristais. Na Figura 37(d), cada ponto brilhante representa um plano cristalográfico da estrutura do aglomerado.

A Figura 37(e) mostra que alguns dos aglomerados de nanotubos sintetizados são envoltos por uma camada amorfa, confirmada pela difração de elétrons realizada nessa camada e mostrada na Figura 37(f). O mais provável é que essa camada seja constituída de NaOH amorfo, já que as medidas de XPS identificaram a presença de íons de Na provenientes do composto NaOH.

As micrografias da Figura 38 mostram a morfologia obtida para a amostra TpH7D, lavada sucessivas vezes com água e solução ácida até neutralização do pH. A partir destas micrografias é possível observar a predominância de nanotubos. Os nanotubos, agora em formação, a partir das fitas observadas nas Figuras 35 e 36, são do tipo espiral e constituídos por uma única fita, como mostra a Figura 38(b).

Em vista disso, pode-se afirmar que a formação dos nanotubos não ocorre durante a síntese alcalina, como discutido por Nakahira *et al.* (NAKAHIRA, KUBO e NUMAKO, 2010), mas sim durante o processo de lavagem, como já discutido nos trabalhos de Kasuga *et al.* (KASUGA, *et al.*, 1999), e mais precisamente, após a lavagem em meio ácido, como verificado neste trabalho. Assim como para a amostra TpH7C, foi observado para a amostra TpH7D alguns grupos de nanotubos envoltos por uma camada amorfa, como mostra a Figura 38(c). Esta camada amorfa é originária do processo de síntese, mas possível de ser eliminada com um número maior de lavagens. Para esta etapa foi observado também os aglomerados de partículas, como mostrado na Figura 38(d), porém em menor quantidade do que na etapa inicial.

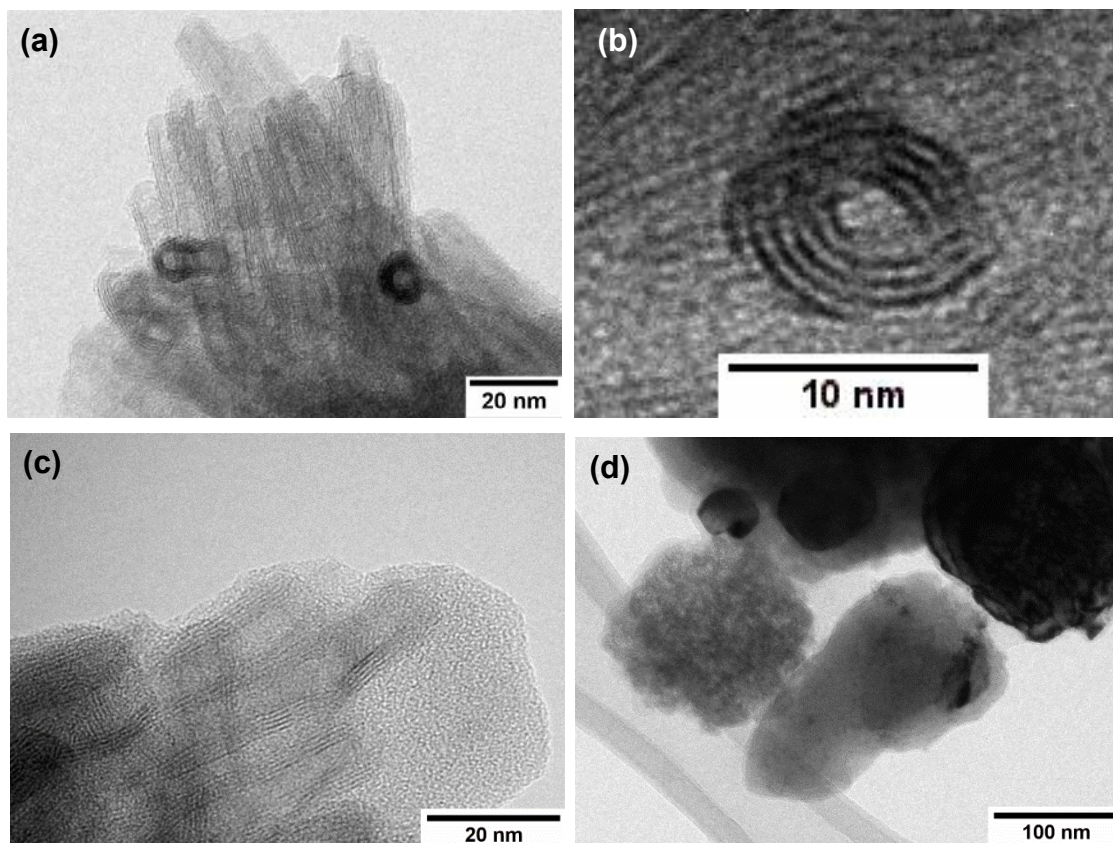


Figura 38 - Micrografias da amostra TpH7D após 24 horas de tratamento alcalino com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida até neutralização do pH. (a) Aglomerado de nanotubos, (b) Borda de um único nanotubo, (c) Camada amorfa em torno de um aglomerado de nanotubos e (d) Presença de partículas arredondadas.

Finalizando a síntese em pH igual a 7 e secando a amostra a 200°C por 24 horas, para remoção da parte líquida, se obtém predominantemente aglomerados de nanotubos, como mostra a Figura 39(a). Os nanotubos obtidos possuem diâmetro e comprimento em torno de  $(10,60 \pm 0,40)$  nm e  $(200,00 \pm 0,40)$  nm respectivamente, sendo alguns fechados e outros abertos.

As micrografias indicam que todos os nanotubos analisados são formados por fitas únicas, gerando assim nanotubos com espessuras de paredes diferentes, como é possível observar na Figura 39(b). Os nanotubos variam em composições, que podem ser de  $\text{TiO}_2$  anatase ou de titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , segundo análises estruturais por DRX.

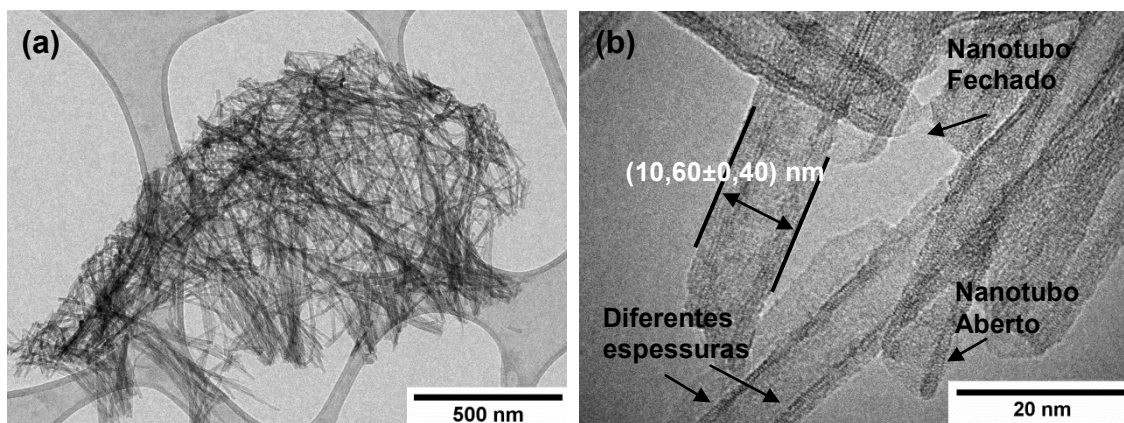


Figura 39 – (a) e (b) Micrografias da amostra TpH7, após 24 horas de tratamento alcalino com sequencial lavagem em água deionizada e solução ácida até neutralização do pH amostra TpH-7 e após tratamento a 200°C por 24 horas para eliminação da parte líquida.

A formação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  monofásicos foi possível apenas quando se aumentou o número de lavagens intercaladas de água e solução ácida até o pH final da mistura atingir o valor de pH 4. Esse aumento no número de lavagens causou a remoção dos íons de sódio, presentes até então, como mostrado nos espectros de XPS, formando fase 100% de  $\text{TiO}_2$  anatase como confirmado pelas análises de DRX.

A amostra com pH final igual a 4 também possui morfologia nanotubular. Pode-se observar, porém, que os nanotubos obtidos a pH 7, mostrados nas Figuras 40(a) e 40(b) são, morfologicamente, mais regulares do que aqueles obtidos a pH 4, como mostram as micrografias da Figura 40(c) e (d).

A presença dos íons de sódio mostrou favorecer uma maior regularidade na formação das nanoestruturas ao contrário do que foi observado quando apenas nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados. A Figura 40(b) mostra que a amostra TpH7 possui paredes mais regulares do que a amostra TpH4, essa última após a eliminação do sódio e do titanato de hidrogênio.

Quando submetido ao tratamento alcalino, as ligações de Ti-O-Ti do produto de partida são quebradas resultando em ligações de Ti-O-Na e Ti-OH (KASUGA, *et al.*, 1998) e (WONG, TAN e MOHAMED, 2011). A formação dessas novas ligações intermediárias causa distorções nos octaedros de  $\text{TiO}_6$  devido a diferenças nos comprimentos das ligações.

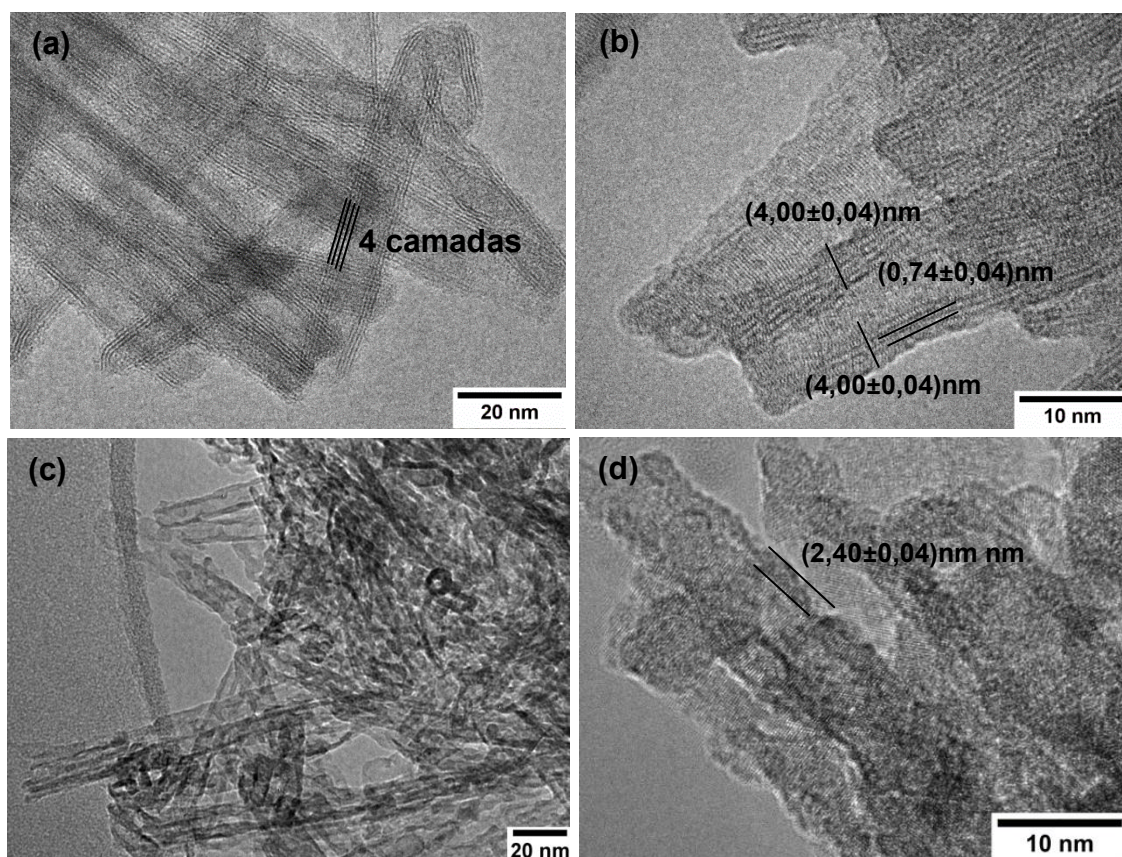


Figura 40 – Micrografias para as amostras com (a) e (b) pH final igual a 7, amostra TpH7 e (c) e (d) pH final igual a 4, amostra TpH4. Adaptado de (ARRUDA, *et al.*, 2015).

De acordo com Nosheen e colaboradores (NOSHEEN, GALASSO e SUIB, 2009) um rearranjo das ligações ocorre em uma estrutura em camadas partilhando as arestas do octaedro distorcido de  $\text{TiO}_2$ , em que os íons de Na e OH são intercalados entre as camadas. Desde modo, o ambiente alcalino provoca a dissolução de  $\text{TiO}_2$  seguido de recristalização de titanatos em conjunto com a formação de  $\text{TiO}_2$  o que explica a diferença de camadas entre as duas amostras sintetizadas a diferentes valores de pH final.

Lee et. al (LEE, *et al.*, 2007) produziram nanotubos de titanato através da síntese hidrotermal também em solução de hidróxido de sódio, mas utilizando diferentes concentrações de solução de HCl, utilizadas na lavagem, e observou que os nanotubos de titanatos são destruídos apenas na ausência de sódio, ou seja a presença de sódio é importante para que se tenha a morfologia de nanotubos. Testes realizados no trabalho de Lee e colaboradores mostraram

que a estrutura nanotubular pode ser destruída quando a concentração de HCl usada na lavagem é maior que 0,01 M, sugerindo que é também possível que os íons de sódio sejam coordenados com as moléculas de água presos no espaços entre as camadas dos nanotubos após síntese hidrotermal. Assim pode-se dizer que a remoção do sódio leva não apenas a quebra das ligações Ti-O-Na, mas também causa uma mudança na superfície das folhas ou fitas, levando a um enrolamento não simétrico e irregular como observado na Figura 40(d).

Perturbações e distorções na rede, causadas pelas reações químicas relacionadas ao meio altamente básico, são muito importantes para a formação dos nanotubos, e a presença de íons de sódio na estrutura octaedral acaba por favorecer nanoestruturas regulares, como observado nas micrografias da Figura 40(a) e 40(b). No caso da amostra TpH4, o excesso de lavagens para remover os íons de sódio causou mudanças morfológicas visíveis, mas independentemente do número de lavagens, as dimensões dos nanotubos permaneceram com diâmetro médio de  $(10,60 \pm 0,40)$ nm.

Embora os diâmetros dos nanotubos estejam próximos em ambos os casos, a espessura total das paredes se alteram significativamente. Para amostras com pH de 7, os nanotubos têm um diâmetro interno de cerca de  $(4,00 \pm 0,40)$ nm, enquanto as para pH 4 apresentam paredes mais finas, de cerca de  $(2,40 \pm 0,04)$ nm, semelhante aos nanotubos obtidos no trabalho de Liu *et al.* (LIU, LU, *et al.*, 2012). A espessura das camadas intermédias tem também alterações significativas, com valores de  $(0,74 \pm 0,04)$ nm para as amostras de pH 7 e  $(0,34 \pm 0,04)$ nm para a amostras com pH 4, as quais correspondem aos planos (001) e (101) da estrutura anatase, respectivamente (TURKI, *et al.*, 2013) e (KHAN, JUNG e YANG, 2006).

Desta forma, enquanto amostras lavadas até pH 7, com presença de íons de sódio, tem um crescimento no plano (001), as amostras lavadas até pH final 4 crescem no plano (101). A Figura 41(a) e (b) mostra os planos correspondentes que estariam crescendo cada amostra na estrutura anatase do TiO<sub>2</sub>.

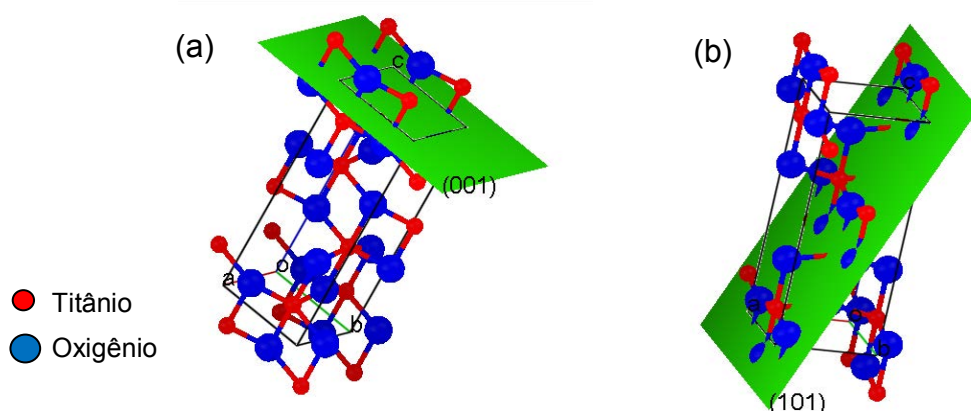


Figura 41 - Planos de crescimento na estrutura anatase para a formação dos nanotubos. (a) plano (001), para amostra TpH-7 e (b) plano (101) para a amostra TpH-4.

Além da formação principal dos nanotubos a partir de fitas enroladas em espiral, um segundo tipo de crescimento foi observado para a síntese realizada, que ocorre a partir de um monocristal de  $\text{TiO}_2$ . Apesar de não ser um modelo predominante de crescimento, ficou claro que por algum fator, ainda desconhecido, alguns nanotubos acabam sendo formados diretamente de um monocristal de  $\text{TiO}_2$ .

A Figura 42 mostra as micrografias que evidenciam tal mecanismo. A Figura 42(a) apresenta um monocristal de  $\text{TiO}_2$ , confirmado pela difração de elétrons e indexado como  $\text{TiO}_2$  anatase. A Figura 42(b) mostra a micrografia de um único tubo crescido e com extremidade aberta, também como uma projeção representativa de como seria esse nanotubo.

Nas Figuras 42(c) (d) são mostradas outras regiões do monocristal de  $\text{TiO}_2$ , em que fica claro que as estruturas crescem aos poucos e tomam forma nanotubular. Os nanotubos formados por esse modelo também possuem extremidades abertas e/ou fechadas, com um comprimento médio de  $(70,00 \pm 0,04)\text{nm}$  e largura de  $(10,00 \pm 0,04)\text{nm}$ , além de um número de camadas de 4, muito similar aos nanotubos crescidos a partir do enrolamento de fitas.

O crescimento a partir de monocristal se assemelha ao modelo proposto no trabalho de Kukovecz e colaboradores (KUKOVECZ, *et al.*, 2005), no qual o crescimento se dá inicialmente a partir de cristais orientados de  $\text{TiO}_6$  que após sofrerem oscilações das concentrações locais na superfície das folhas, acabam

proporcionando sementes para o crescimento de folhas com subsequente surgimento dos nanotubos.

No modelo apresentado na Figura 42, a etapa de formação das folhas não foi observada, e sim apenas o monocristal de  $\text{TiO}_2$  que serviu como semente para o crescimento dos nanotubos.

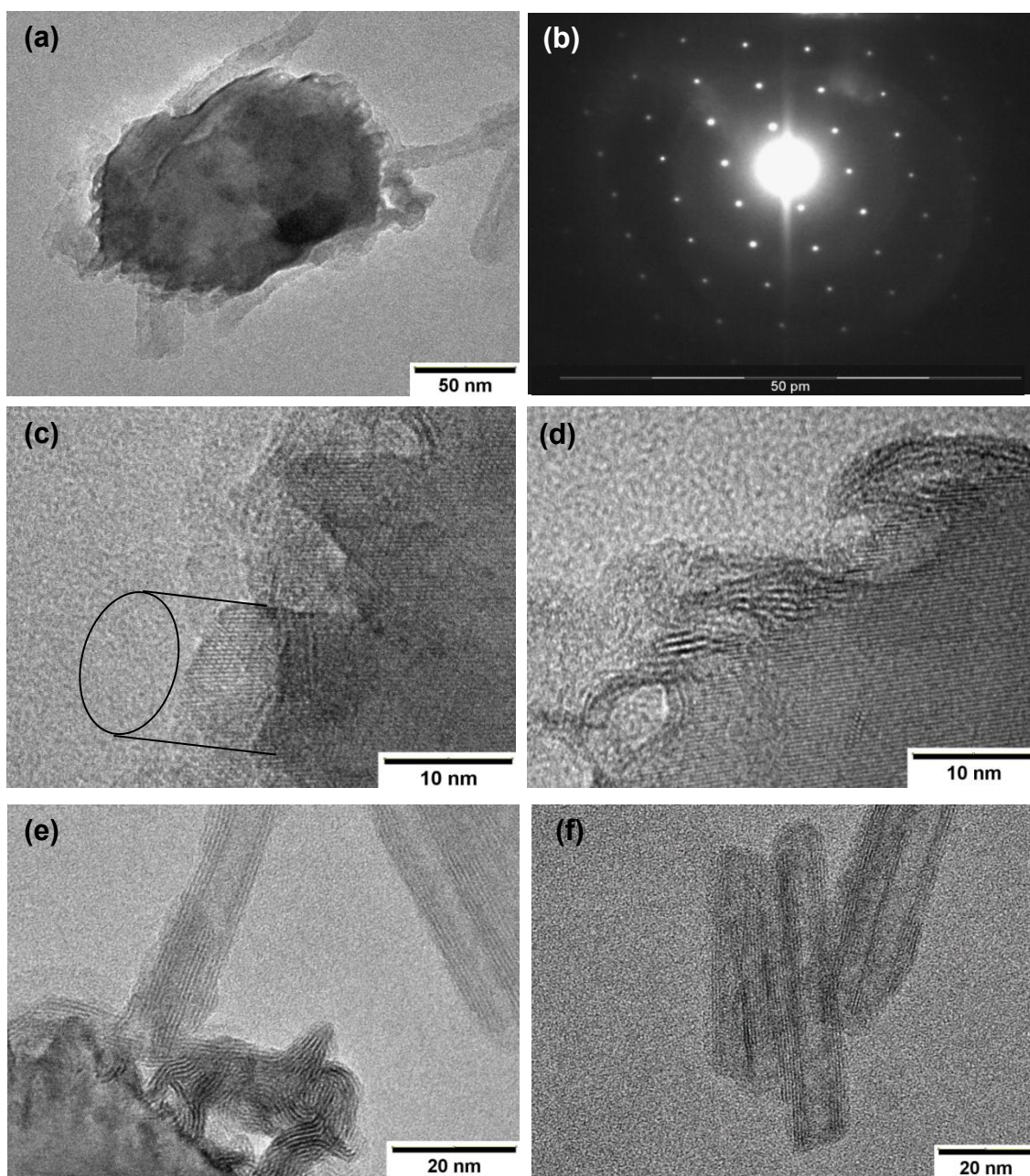


Figura 42 - Micrografias da amostra TpH-7 mostrando um segundo mecanismo de crescimento de nanotubos. (a) Monocristal de  $\text{TiO}_2$ , (b) Difração de Eletrons da Figura 41(a), (c) Projeção do crescimento do nanotubo, (d) Crescimento em camadas, (e) e (f) Nanotubos formados.

A síntese alcalina utilizada em pressão ambiente mostrou ser eficiente para a formação de nanotubos, sendo identificados dois processos de formação. Um predominante com a formação de fitas, ainda durante a síntese alcalina, com subsequente enrolamento dessas durante as lavagens intercaladas, em meio de água e solução ácida, e um segundo processo de formação, no qual os nanotubos crescem de monocristais de  $\text{TiO}_2$ , porém de forma esporádica. Ambos os modelos de crescimento forneceram nanotubos de no máximo  $(200,00 \pm 0,04)\text{nm}$  de comprimento e diâmetro médio de  $(10,50 \pm 0,04)\text{nm}$ , com o número de camadas variando de 3 a 5. As amostras contendo resquícios de sódio, apresentaram fase do titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  coexistindo com a fase principal de  $\text{TiO}_2$  anatase.

Os valores de pH final das amostras apresentaram papel fundamental na definição da morfologia, para pH neutro 7, estruturas regulares são obtidas, e a eliminação dos íons de sódio, com o aumento do número de lavagens até pH final 4, provocou distorções na rede cristalina refletindo em uma morfologia tubular com paredes mais irregulares, mostrando que a presença de íons de sódio tem um papel crucial na morfologia dos nanotubos.

### 7.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Nanotubos de $\text{TiO}_2$ com diferentes proporções de Cério.

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  contendo diferentes proporções de cério também foram sintetizados via rota alcalina à pressão ambiente, com o objetivo de deslocar a banda de absorção óptica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , para mais próxima a região de absorção do fotopolimerizador utilizado para a polimerização das resinas compostas, a qual é próxima de 470nm.

As Figuras 43 e 44 mostram os difratogramas para os dois grupos de amostras sintetizadas com pH final de 7 e 4, respectivamente. As proporções de cério nessas amostras variaram em 0,5, 2 e 5 em porcentagem atômica.

Assim como para as amostras puras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a um pH final de 7, as amostras com cério nesse mesmo valor de pH apresentaram, além da fase principal de  $\text{TiO}_2$  anatase, a presença do titanato

de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Evidenciando que de fato a quantidade de lavagens, relacionada ao valor do pH final da solução lavada, tem influência na composição química e formação das fases presentes. Para uma quantidade de 5% de Ce, a fase de  $\text{TiO}_2$  não foi favorecida, e ocorreu a formação da fase  $\text{CeO}_2$  coexistindo com o titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

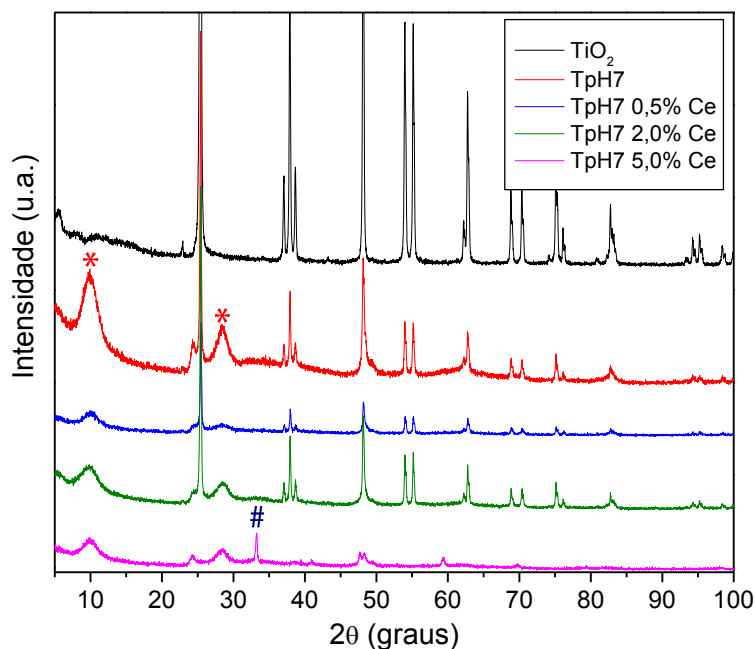


Figura 43 – Difratomogramas das amostras dopadas com diferentes concentrações de Cério e sintetizadas a um pH final de 7. Fase principal  $\text{TiO}_2$  anatase coexistindo com as fases secundárias titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (\*) e  $\text{CeO}_2$  (#)

Amostras com as mesmas porcentagens atômicas de Ce foram obtidas a partir de uma síntese com pH final 4. A Figura 44 mostra a comparação dos difratogramas para esse grupo de amostras. É possível observar que a fase  $\text{TiO}_2$  foi predominante em todas as amostras, inclusive na  $\text{TpH4 } 5,0\%\text{Ce}$ , a qual em pH igual a 7 não formou a fase de  $\text{TiO}_2$ . Quando esse grupo de pH 4 é comparado com a amostra  $\text{TpH-4}$  sem adição de Ce, observa-se que o titanato de hidrogênio permanece presente, mesmo em pequenas quantidades. Também, as diferentes proporções de cério, não provocaram a formação de fase secundária de  $\text{CeO}_2$ .

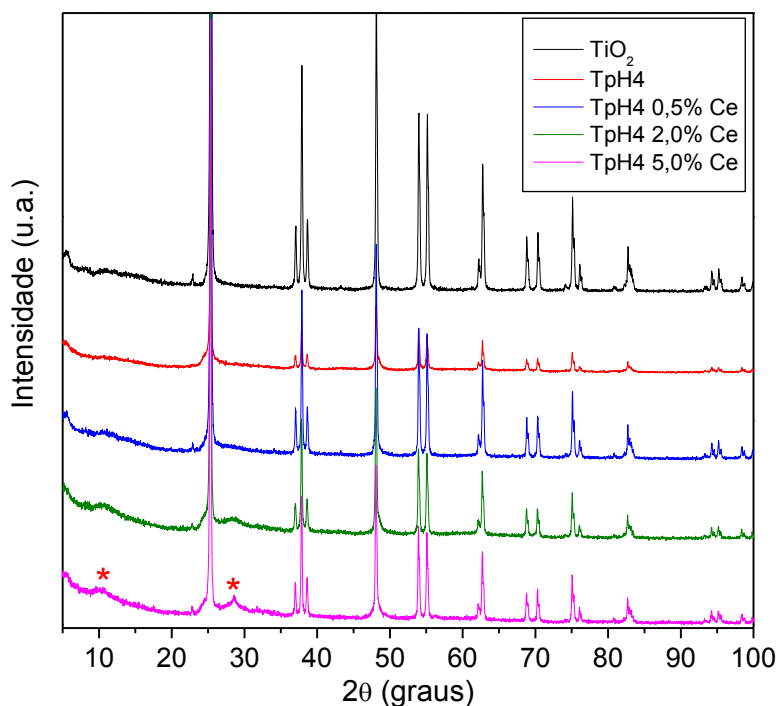


Figura 44 – Difractogramas das amostras dopadas com diferentes concentrações de Cério e sintetizadas a um pH final de 4. Fase principal  $\text{TiO}_2$  anatase com a fase secundária de titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (\*)

Medidas por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para verificar se ocorreu a formação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  contendo Ce. A Figura 45 mostra uma imagem representativa dos grupos sintetizados, referente à amostra TpH7 2,0%Ce. É possível observar que, assim como as amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pura com diferentes valores de pH's, as amostras com Ce também formaram nanotubos, confirmando assim que todas as amostras sintetizadas nesse trabalho pela síntese alcalina à pressão ambiente resultaram em estrutura tubular.

A Figura 45(a) mostra que os nanotubos mantêm uma distribuição de tamanho homogêneo. A amostra TpH7 2,0%Ce possui diâmetro e comprimento médio de  $(8,80 \pm 0,04)$  e  $(105,00 \pm 0,04)$  nm, respectivamente, como mostra a Figura 45(b) para um único nanotubo, dimensões essas similares as dimensões dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puro discutidos anteriormente.

Essa amostra em particular, apresentou juntamente com os nanotubos, nanofolhas empilhadas, como mostra a Figura 45(c), com dimensões de aproximadamente  $(100,00 \pm 0,04)$  nm cada lado, que são exatamente os comprimentos dos nanotubos. Isso sugere que é possível que também exista a formação de nanotubos a partir de folhas e não somente a partir de fitas e crescimento direcionado a partir de monocristais. A Figura 45(d) apresenta a extremidade de um nanotubo que parece se enrolar a partir de várias camadas de folhas e não de uma única folha.

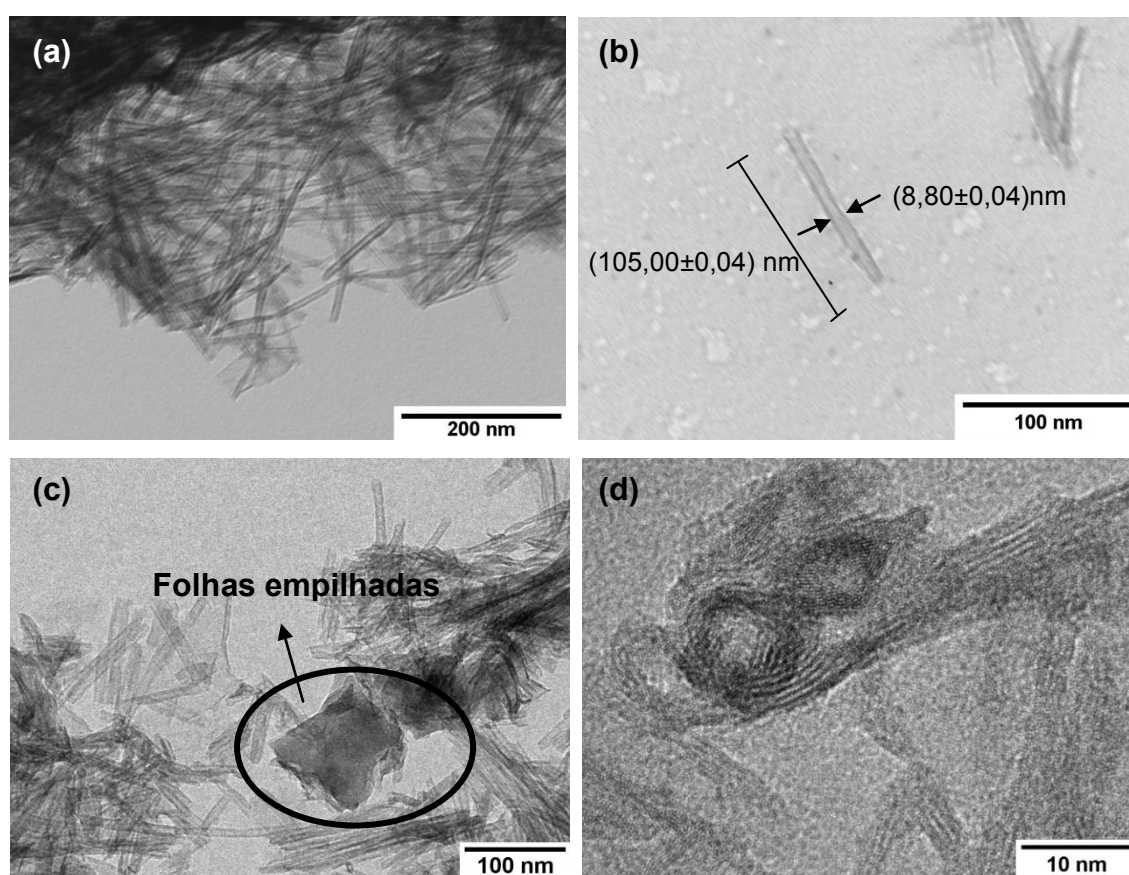


Figura 45 - Micrografias de MET para a amostra TpH7 2,0% Ce. (a) Aglomerado de nanotubos obtidos, (b) Um único nanotubo encontrado, (c) Folhas empilhadas e (d) Momento do enrolamento dos nanotubos.

Todos esses tipos de formação de nanotubos podem estar coexistindo, porém devido a composição química e excesso de cargas em cada caso pode-se favorecer um ou outro tipo de crescimento. Desta forma, as composições

químicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros, com diferentes proporções atômicas de Ce e diferentes valores de pH final, foram estimadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) e os valores estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química dos nanotubos sintetizados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  com diferentes proporções atômicas de cério, via medidas de EDS.

| <b>Amostra</b>     | <b>Ti ( at. %)</b><br><b>(<math>\pm 0,01</math>)</b> | <b>O (at. %)</b><br><b>(<math>\pm 0,01</math>)</b> | <b>Ce (a. %)</b><br><b>(<math>\pm 0,01</math>)</b> | <b>Na (at. %)</b><br><b>(<math>\pm 0,01</math>)</b> | <b>Cl (at. %)</b><br><b>(<math>\pm 0,01</math>)</b> |
|--------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>TpH7</b>        | 26,55                                                | 64,93                                              | -                                                  | 8,52                                                | -                                                   |
| <b>TpH7-0,5%Ce</b> | 20,98                                                | 73,29                                              | 0,23                                               | 5,51                                                | -                                                   |
| <b>TpH7-2,0%Ce</b> | 21,94                                                | 71,86                                              | 0,07                                               | 6,14                                                | -                                                   |
| <b>TpH7-5,0%Ce</b> | 18,41                                                | 72,62                                              | 0,50                                               | 8,48                                                | -                                                   |
| <b>TpH4</b>        | 23,01                                                | 75,89                                              | -                                                  | 1,10                                                | -                                                   |
| <b>TpH4-0,5%Ce</b> | 25,93                                                | 72,99                                              | 0,10                                               | 0,87                                                | 0,12                                                |
| <b>TpH4-2,0%Ce</b> | 20,52                                                | 76,87                                              | 0,51                                               | 1,83                                                | 0,27                                                |
| <b>TpH4-5,0%Ce</b> | 24,05                                                | 73,63                                              | 1,22                                               | 1,10                                                | -                                                   |

É possível observar que as proporções relativas de Ti nas amostras ficam em torno de 23%, enquanto que a quantidade de oxigênio permanece em torno de 73% para todas as amostras obtidas. A quantidade em excesso de oxigênio, levando em consideração a proporção de 1:2 para Ti e O no  $\text{TiO}_2$ , pode estar relacionada a formação de ligações de oxigênio com sódio e cério, onde esse varia em uma quantidade de 5,5 a 8,5% para as amostras com pH final de 7 e uma variação de 0,87 a 1,83% para as amostras com pH final 4.

Observa-se que mesmo para a amostra TpH4, apesar das medidas de XPS não terem detectado presença de sódio, medidas de EDS identificaram em torno de 1%. Pequenas porcentagens de cério também foram identificadas em todas as amostras com diferentes proporções de Ce. Resquícios de cloro foram detectados nas amostras TpH4-2,0% e TpH4-5,0%, os quais são originários da solução ácida de HCl utilizada durante as lavagens no processo de síntese.

A dopagem com cério e outras terras-raras tem ganhado destaque devido às mudanças de absorções ópticas que esses íons podem causar nos

espectros de absorção dos óxidos metálicos. Na literatura é relatado que quando dopado com cério, o  $\text{TiO}_2$  passa a absorver em regiões próximas ao comprimento de onda da luz visível. O  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, possui absorções na região do ultravioleta, em torno de 388nm (3,2 eV) (CHEN, *et al.*, 2010), quando dopado com cério a absorção passa a ocorrer na região de 400 a 550nm, dependendo da quantidade de cério adicionado; quanto maior o valor da dopagem, maior será o valor do comprimento de onda da absorção (XIE, *et al.*, 2010).

Essa nova região de absorção óptica que o  $\text{TiO}_2$  adquire, é próxima a faixa de excitação do fotopolimerizador de LED utilizado neste trabalho, que é de 470( $\pm$ 20) nm (SOARES, *et al.*, 2005). Desta forma, um dos objetivos de se obter nanotubos com diferentes concentrações de Ce é fazer com que o tempo de polimerização da resina composta diminua, aumentando o valor do grau de conversão devido a essa nova absorção dos nanotubos mais próximo a faixa de absorção do fotopolimerizador, demonstrando assim a relevância da incorporação de Cério para este processo.

#### 7.4 - Análise do grau de conversão dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ puros e contendo diferentes proporções de Cério utilizados como aditivos em resina composta fotoativada

O estudo do grau de conversão tem importância no processo de fotopolimerização das resinas fotoativadas, já que esta informação permite avaliar o quão eficiente foi a polimerização do material, o que reflete diretamente nos processos de restauração e nas propriedades mecânicas do material utilizado.

Para o estudo do grau de conversão, foram separadas algumas amostras de nanotubos, como descrito na Tabela 4. Os valores obtidos para o grau de conversão dessas amostras foram comparados a uma resina sem adição de nanotubos, mas fotopolimerizada com os mesmos tempos e seguindo o mesmo

procedimento de preparação e aquisição dos espectros de infravermelho como mostrado no item 6.6.7

Um resumo da Tabela 4 é apresentado na Tabela 7. O tempo de polimerização indicado pelo fabricante da resina é de 20 segundos. Neste trabalho, para cada concentração de nanotubos foram realizadas 5 tomadas de tempo, variando de 5 a 25 segundos, com intervalos de 5 segundos cada.

Tabela 7 – Amostras selecionadas para os testes do grau de conversão com tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 segundos de polimerização.

| Descrição                                   | Nomenclatura<br>corpo de prova | Porcentagem de<br>nanotubos (%p) |
|---------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| <b>Resina Pura</b>                          | T                              | 0                                |
| <b>Resina aditivada com TiO<sub>2</sub></b> | TT0,1                          | 0,1                              |
|                                             | TT0,3                          | 0,3                              |
| <b>Resina aditivada com TpH4</b>            | NT0,1                          | 0,1                              |
|                                             | NT0,3                          | 0,3                              |
|                                             | NT0,6                          | 0,6                              |
| <b>Resina aditivada com TpH4-2Ce</b>        | TCP0,1                         | 0,1                              |
|                                             | TCP0,3                         | 0,3                              |
|                                             | TCP0,6                         | 0,6                              |
| <b>Resina aditivada com TpH7-2Ce</b>        | TC0,1                          | 0,1                              |
|                                             | TC0,3                          | 0,3                              |
|                                             | TC0,6                          | 0,6                              |

A Figura 46 mostra o gráfico referente à porcentagem do grau de conversão em função do tempo de fotopolimerização das resinas compostas puras, aditivadas com TiO<sub>2</sub> comercial e nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados a pH final 4 (TpH4), seguindo as diferentes concentrações mostradas na Tabela 7. Pode-se observar que a resina composta utilizada neste trabalho, apresenta um grau de conversão de aproximadamente 50,5 %, o qual está dentro da faixa esperada para resinas a base de Bis-GMA, que é na faixa de 43,5 a 75,0 % (BALA, OLMEZ e KALAYCI, 2005), levando em consideração o tempo de 20 segundos o qual é indicado pelo fabricante. Com um tempo de 25 segundos de exposição à luz, é possível observar um aumento significativo de 23 % no grau

de conversão, porém para uso clínico um aumento no valor do tempo não é um fator favorável.

O grau de conversão para as amostras contendo  $\text{TiO}_2$  comercial (TT0,1 e TT0,3) apresentaram um aumento no valor do grau de conversão para tempos de 20 segundos, que passou de 54 para 61% para as amostras com 0,1 e 0,3% respectivamente. Acima de 0,3% a pasta formada durante a mistura da resina e o material de partida na forma de pó não chegou a polimerizar mesmo com tempos superiores a 40 segundos.

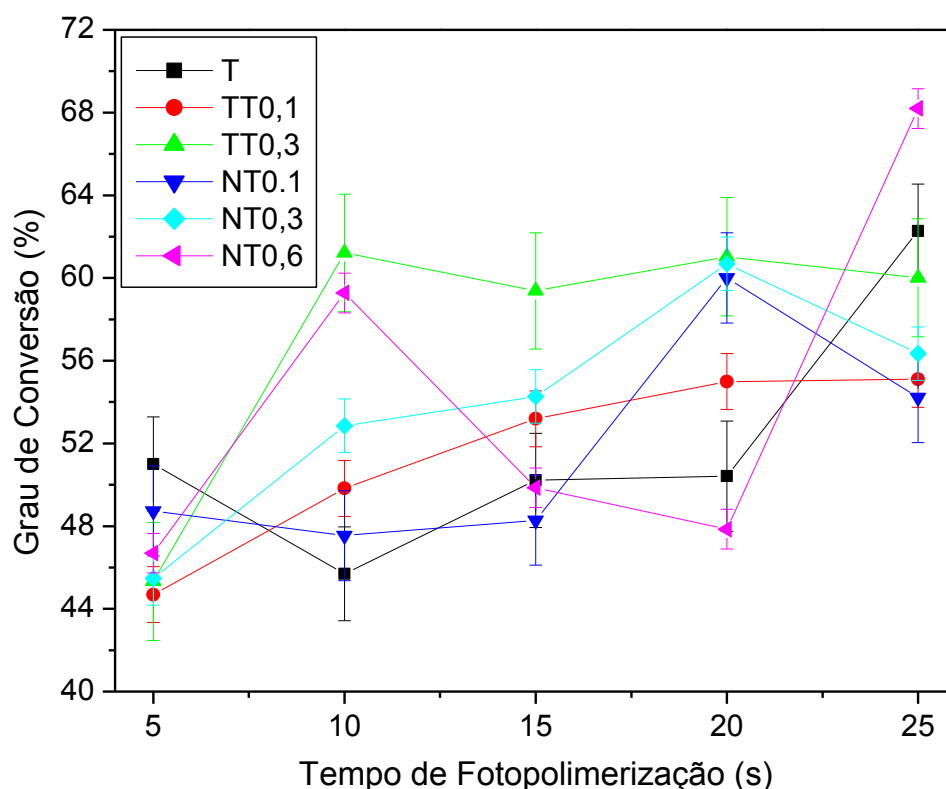


Figura 46 – Grau de conversão em função do tempo de polimerização para o  $\text{TiO}_2$  comercial e para os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados a um pH final de 4 pela rota alcalina.

Os corpos de prova aditivados com nanotubos de  $\text{TiO}_2$  melhoraram significativamente com o aumento da quantidade amostra adicionada à resina, chegando a valores em torno de 60% para o grau de conversão. Apesar disso, é possível observar no gráfico da Figura 46, que também existe um limite da porcentagem de aditivo na resina, no caso 0,3%, que faz com que o grau de conversão passe então a diminuir. Esse comportamento irregular acima de

0,3% para as resinas acrescidas de aditivos, pode ser resultado da aglomeração inconstante das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como já relatado por Sun *et al.* (SUN, *et al.*, 2011), o qual foi mais perceptível na curva da amostra NT0,6%.

Apesar da aglomeração dos nanotubos limitar o processo de polimerização, fica claro para esses dois grupos de amostras, comercial e nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , que ocorre um aumento no grau de conversão, mesmo com um menor tempo de fotopolimerização, ou seja, para uma aplicação clínica o tempo de atendimento do paciente seria minimizado e ao mesmo tempo um material odontológico mais eficiente, com menor porosidade, maior dureza, menor capacidade de mancha seria utilizado, obtendo assim, uma restauração mais duradoura.

Os valores de grau de conversão para as resinas compostas aditivadas com nanotubos de  $\text{TiO}_2$  contendo 2,0% de Ce são apresentados no gráfico da Figura 47.

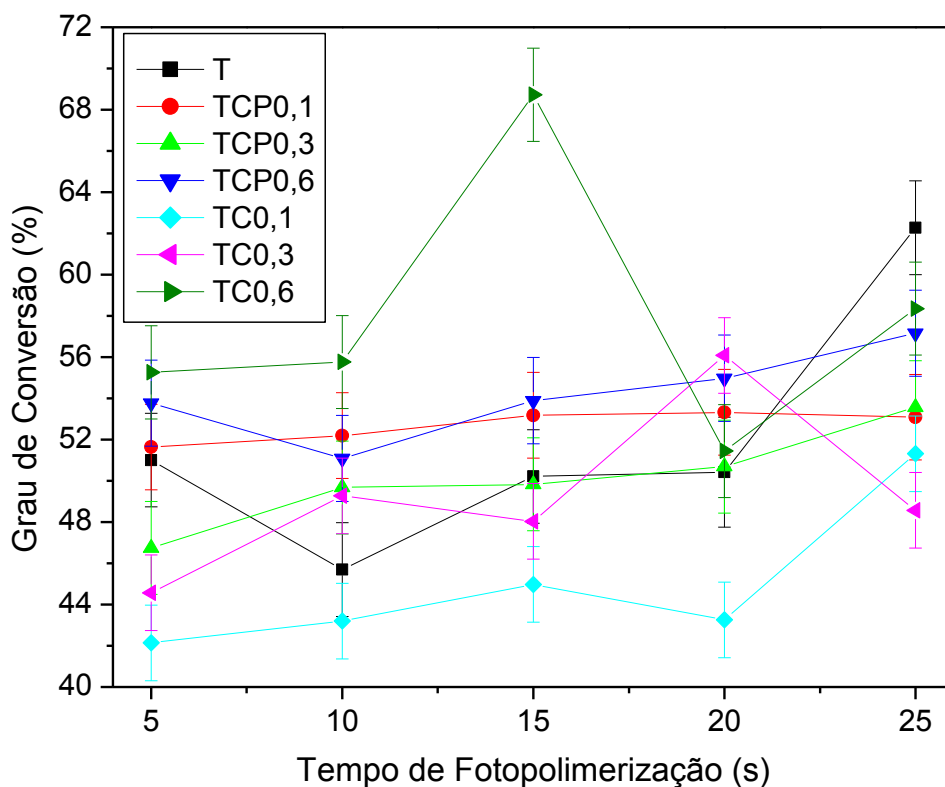


Figura 47 - Grau de conversão em função do tempo de polimerização para o  $\text{TiO}_2$  comercial e para os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com 2,0% de cério, sintetizados a um pH final de 4 pela rota alcalina.

A concentração de 2,0% de Ce foi escolhida por não apresentar fases secundárias  $\text{CeO}_2$ . Pode-se observar pelos gráficos, que todas as amostras dopadas apresentaram um aumento no valor do grau de conversão em função do tempo quando comparada a resina composta sem aditivo, para um tempo de fotopolimerização de 20 segundos, exceto a amostra TC0,1, contendo 0,1 % de TpH7-2Ce.

Apesar do aumento, não foi observados valores de grau de conversão maiores do que aqueles obtidos para as resinas acrescidas de nanotubos sem adição de cério, ficando todos abaixo de 55% para o tempo de 20 s. Também os valores das porcentagens mantiveram-se quase constantes ao longo do tempo, indicando que mesmo com o aumento do tempo de fotopolimerização, as quantidades de monômeros remanescentes nas resinas não diminuíram.

A Figura 48 mostra o gráfico do grau de conversão em função do tempo de polimerização, para as resinas contendo 0,3% em peso de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos até pH final igual a 4, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com 2% de Ce lavados até pH final de 4 e 7 e o  $\text{TiO}_2$  comercial utilizado como material de partida das sínteses alcalinas. Como já discutido, esse valor demonstrou ser um valor limite de aditivo a partir do qual o grau de conversão passa a apresentar um comportamento não linear. Os dados apresentados na Figura 48 deixam claro a melhora na polimerização da resina, pelo o acréscimo de nanoestruturas, com tempos abaixo e igual 20 segundos.

Um alto grau de conversão nas resinas compostas constitui um dos principais fatores de sucesso na resistência e durabilidade das restaurações, no entanto, é influenciado por muitos fatores, incluindo a estrutura química dos monômeros, tempo e intensidade de luz necessária para ativar a polimerização, além da composição e solubilidade do material. (PEUTZFELDT, 1997). O aumento não crescente do grau de conversão, observado para as amostras contendo diferentes tipos de nanotubos, pode estar relacionado ao fato de que durante a polimerização muitas ligações acabaram presas dentro daquelas já polimerizadas (PEUTZFELDT, 1997), dificultando assim a polimerização da resina a regiões mais internas e provocando também ligações cruzadas ao invés da formação de cadeias longas.

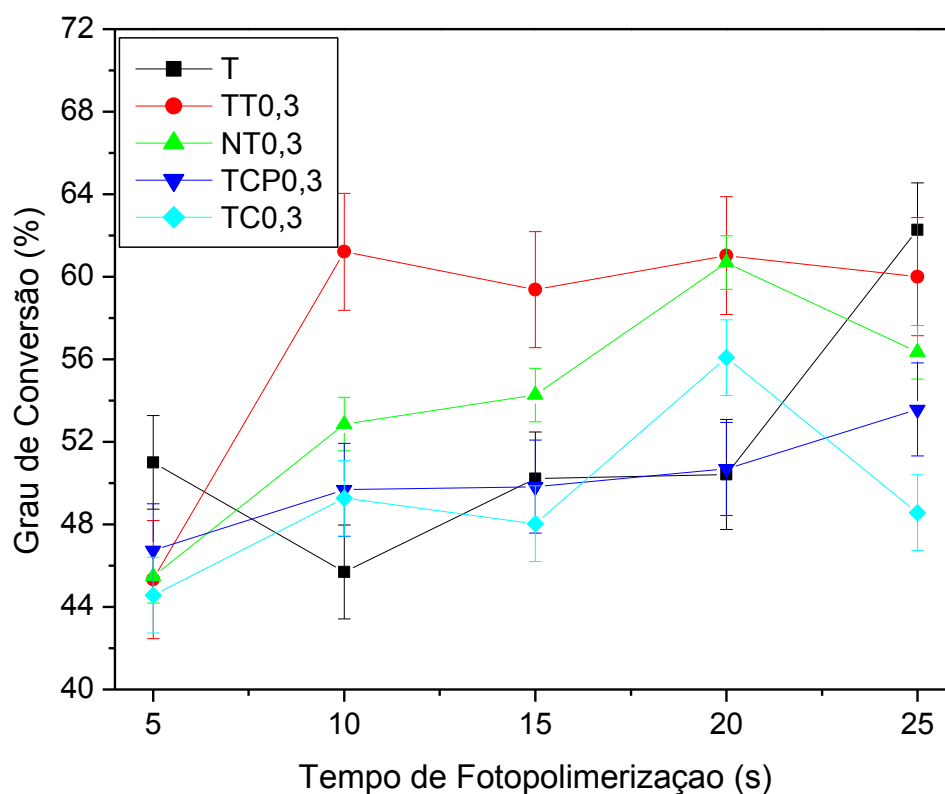


Figura 48 - Grau de conversão em função do tempo de polimerização para a resina composta pura e acrescida dos aditivos:  $\text{TiO}_2$  comercial, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puro com pH final 4 e nanotubos dopados com 2.0% at. de cério, sintetizados a um pH final de 7 e 4.

O procedimento de fotopolimerização é outro fator que costuma influenciar o resultado final de uma restauração. Sabe-se que uma polimerização pausada é mais eficiente que uma polimerização contínua. Neste trabalho, foi adotada a polimerização contínua para a obtenção dos corpos de prova. A principal razão foi devido à utilização das mesmas amostras para análises posteriores. Assim as irregularidades nos valores de grau de conversão podem ser resultado do procedimento adotado, no qual para cada tempo e cada aditivo, foi separado um corpo de prova, ou seja, o corpo de prova obtido com um tempo de 20 segundos não é o mesmo obtido com 5 segundos mais um acréscimo de 15 segundos com pausas de 5 em 5 segundos. Desta forma, uma polimerização adequada e uniforme, na qual um mesmo espécime fosse fotopolimerizado de 5 em 5 segundos e as análises feitas no mesmo corpo de prova, seria necessária para melhor entender essa

variação irregular nos valores do grau de conversão em função do tempo de polimerização das resinas.

#### 7.5 - Propriedades mecânicas das resinas aditivadas com diferentes tipos de nanotubos

Um compósito dentário deve ter as propriedades mecânicas satisfatórias, além de uma atividade antimicrobiana, para ser aceito como um material odontológico restaurador bem sucedido, e as melhorias nas propriedades mecânicas estão correlacionados com um aumento no grau de conversão. As propriedades mecânicas que podem ser medidas na superfície dentária, como a microdureza, são de extrema valia, pois os materiais restauradores adesivos não interagem em mais do que alguns micrometros de profundidade na interface dente-restauração.

O módulo de elasticidade também se torna importante, pois indica quanto o tecido deforma com a aplicação de uma tensão, que pode ser proveniente da contração de polimerização da própria resina, ou tensões residuais de tração ou compressão dos esforços mastigatórios. Neste trabalho, as propriedades mecânicas dos corpos de prova foram analisadas a partir das medidas de nanoindentação. Os valores do módulo elástico e dureza foram obtidos sob os mesmos corpos de prova utilizados para a determinação do grau de conversão acima citados.

A Figura 49 mostra as curvas do módulo elástico e da dureza em função da profundidade de penetração do nanoindentador, para a resina composta pura e para aquelas aditivadas com nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , obtidos a pH final igual a 4. De acordo com os resultados das medidas de nanoindentação, o módulo elástico aumenta com pequenas quantidades de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , mas diminui quando se tem concentrações acima de 0,3% em massa.

Comportamento similar ocorreu com os valores de dureza, que aumentaram com o aumento da quantidade de nanotubos adicionados. Para concentrações abaixo de 0,3% em massa, ocorreu uma melhora significativa na dureza, quando comparada à da resina composta pura, chegando a um

aumento de 70% no valor da dureza para a amostra com 0,1% com uma profundidade de nanoindentação de 600 nm.

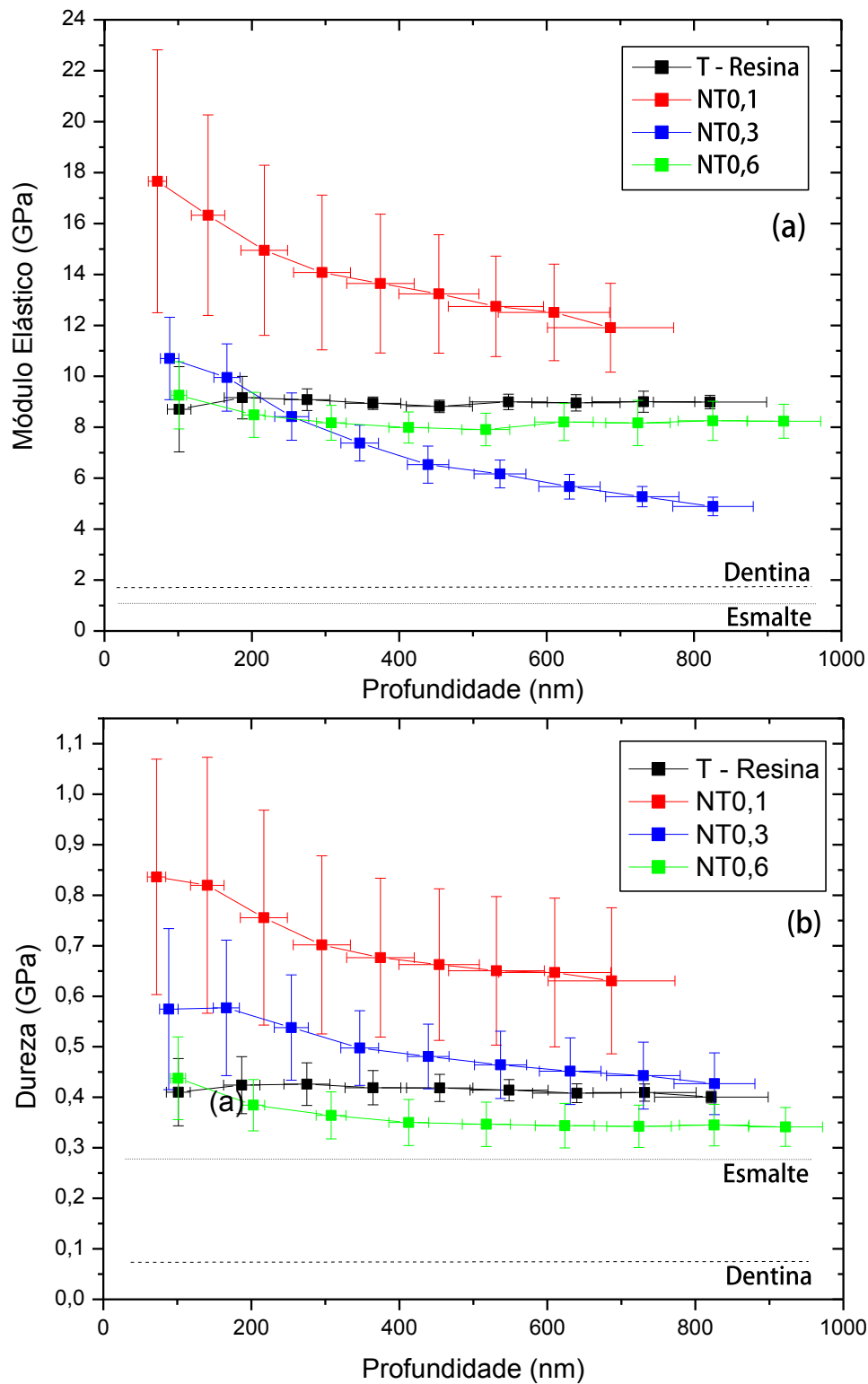


Figura 49 – (a) Módulo elástico e (b) Dureza obtidos por nanoindentação para a resina composta pura e acrescida de diferentes quantidades em massa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

A Figura 50(a) mostra que o módulo elástico da resina aumenta com a quantidade de aditivo de 0,1% de  $\text{TiO}_2$  (2,0% Ce) a pH 4, e passa a diminuir se esse valor é aumentado. Neste grupo, observa-se um comportamento não linear. Comportamento similar foi observado para os resultados de dureza, mostrados nos gráficos da Figura 50(b), com aumento relativo de 50% na dureza para a resina contendo 0,1% de nanotubos quando comparada a resina pura.

Ao analisar a anatomia do dente, verifica-se que a parte mais exposta e propícia à formação de cáries e consequentemente sujeita a restaurações são o esmalte do dente e a dentina. O esmalte é o tecido mais duro e mineralizado de todo corpo humano com um valor de dureza de aproximadamente  $(0,28 \pm 0,02)$  GPa e módulo de elasticidade de  $(1,34 \pm 0,31)$  GPa (CHUN, CHOI e LEE, 2014). Se não tratado o dente, os microorganismos, responsáveis pela formação da cárie, se infiltram e atacam a dentina, camada logo abaixo a do esmalte que possui uma dureza em torno de  $(0,07 \pm 0,01)$  GPa e módulo elástico de  $(1,65 \pm 0,28)$  GPa (CHUN, CHOI e LEE, 2014). Assim uma resina destinada a essas restaurações, tem que satisfazer, em termos de propriedades mecânicas, uma dureza intermediária a esses valores correspondentes as duas primeiras camadas do dente.

Os testes de nanoindentação realizados para os diferentes corpos de prova mostram é possível obter maiores valores de dureza para as resinas, quando aditivadas com nanotubos, sejam eles de  $\text{TiO}_2$  puros ou  $\text{TiO}_2$  com diferentes proporções atômicas de cério. A resina contendo nanotubos de  $\text{TiO}_2$  nas proporções mássicas de 0,1, 0,3 e 0,6% atingiu valores de dureza de 0,65, 0,45 e 0,35 GPa respectivamente, em uma profundidade de penetração de 700nm. Já os valores para o módulo de elasticidade foram de 13, 5 e 8 GPa para essas mesmas quantidades de aditivos. As amostras de resina contendo nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com cério, apresentaram valores similares. Para a dureza, valores de 0,7, 0,27 e 0,5 GPa foram obtidos a profundidade de 700nm de nanoindentação para as concentrações mássicas de 0,1, 0,3 e 0,6% de amostra na resina. Já os valores para o módulo elástico ficaram em torno de 11, 6 e 11 GPa para as mesmas proporções.

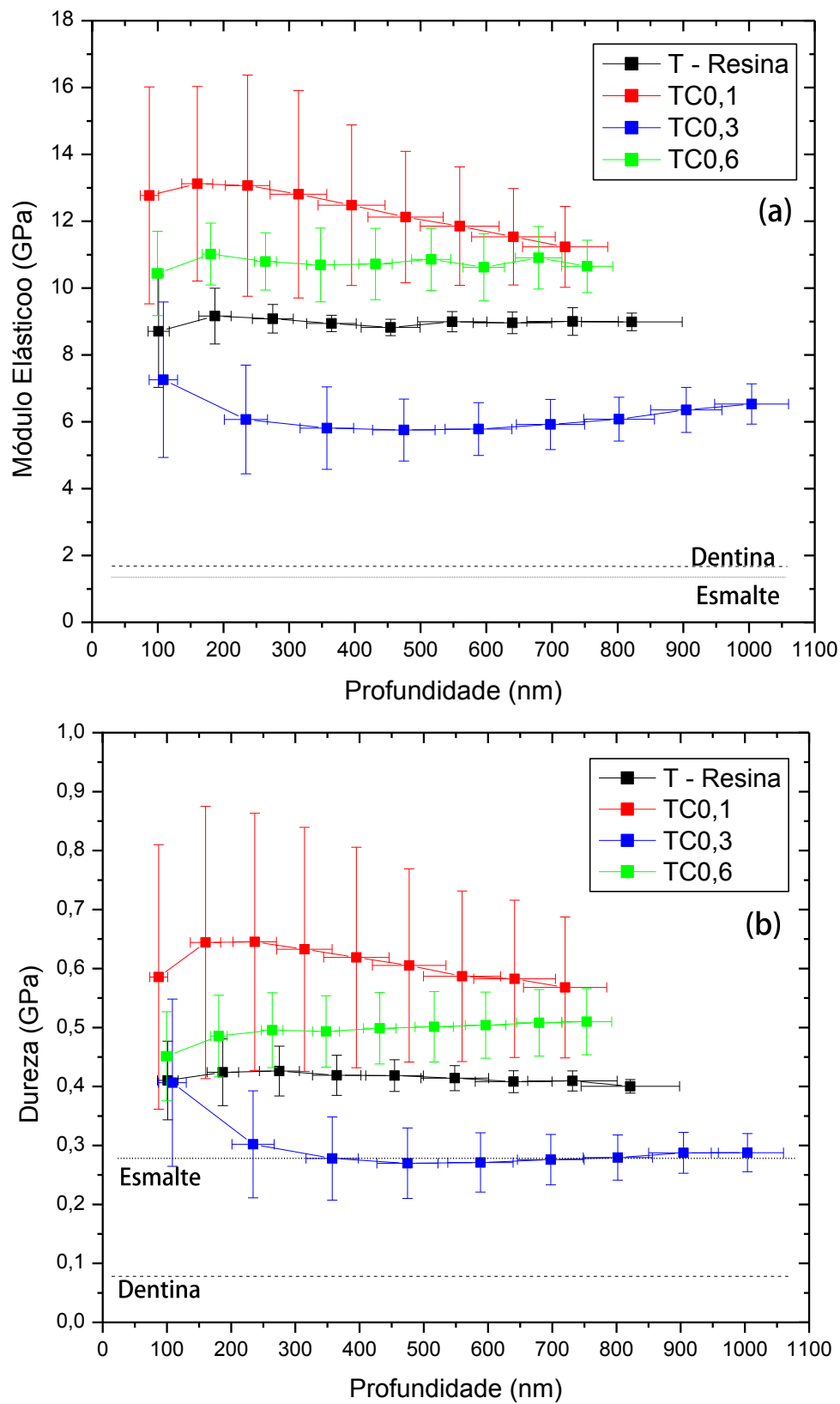


Figura 50 - a) Módulo elástico e (b) dureza obtidos por nanoindentação para a resina composta pura e acrescida de diferentes quantidades em massa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com 2,0% de Ce.

Apesar dos valores obtidos não seguirem uma regularidade com o aumento de aditivo, pode-se verificar que todos os valores obtidos encontram-se acima dos valores obtidos para o esmalte e dentina do dente, mostrando uma melhora nas propriedades mecânicas, como aumento de dureza e módulo elástico e consequentemente podendo produzir uma restauração mais duradoura.

Também, a partir dos dados de nanoindentação, é possível observar que existe uma porcentagem ideal em massa de nanotubos, sendo eles puros ou com acréscimo de 2% de cério, que faz a resina atingir a valores de módulo de elasticidade e dureza máximos, cujos valores dependem de como essas nanoestruturas estão distribuídas dentro da resina. Segundo Sun *et al.* (SUN, *et al.*, 2011), apesar do  $\text{TiO}_2$  favorecer o aumento dos valores do módulo de elasticidade e dureza, com relação à resina sem adição de  $\text{TiO}_2$ , a distribuição desigual de nanoestruturas na resina, provoca um aumento na opacidade e pode gerar pontos fracos, o que consequentemente diminui a vantagem adquirida com a adição das nanopartículas.

A Figura 51(a) mostra imagens da resina pura, fotopolimerizada por 20 segundos, na qual é possível observar uma matriz polimérica, parte acinzentada clara, com regiões escuras, que constituem a carga da resina, ou seja, a parte inorgânica. A Figura 51(b) mostra a mesma resina aditivada com 0,6% de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (TpH4), em que as regiões brancas indicam possíveis aglomerados de nanotubos.

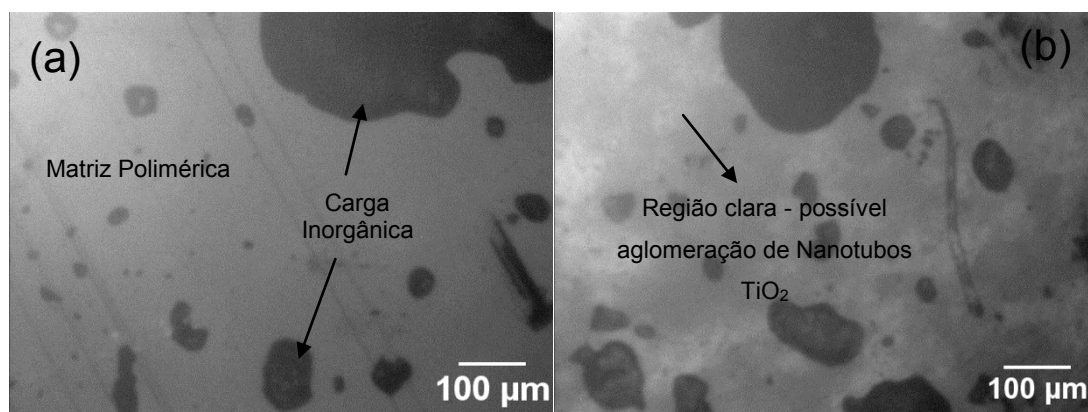


Figura 51 – (a) Imagem da resina composta pura e (b) resina composta aditivada com nanotubos de TpH-4, ambas com polimerização de 20 s.

Os resultados obtidos nos testes de nanoindentação e determinação do grau de conversão mostram que o módulo elástico e a dureza aumentaram até uma porcentagem mássica de 0,3% de nanotubos na resina, mas essas propriedades começam a diminuir depois de atingir esse valor máximo, possivelmente devido ao grande número de aglomerados que se formam, como citado por Sun *et al.* (SUN, *et al.*, 2011), e que dificultam a polimerização a níveis mais internos, gerando pontos fracos.

Uma análise detalhada por microscopia eletrônica de varredura e EDS mostra que, de fato, esses corpos de prova não são homogêneos. A Figura 52 mostra a comparação das micrografias da resina pura e para as três porcentagens estudadas, 0,1, 0,3 e 0,6% de nanotubos TpH4. É possível observar que o acréscimo de nanotubos muda a rugosidade superficial, além de favorecer a formação de partículas arredondadas em torno de 100nm sobre a superfície da resina.

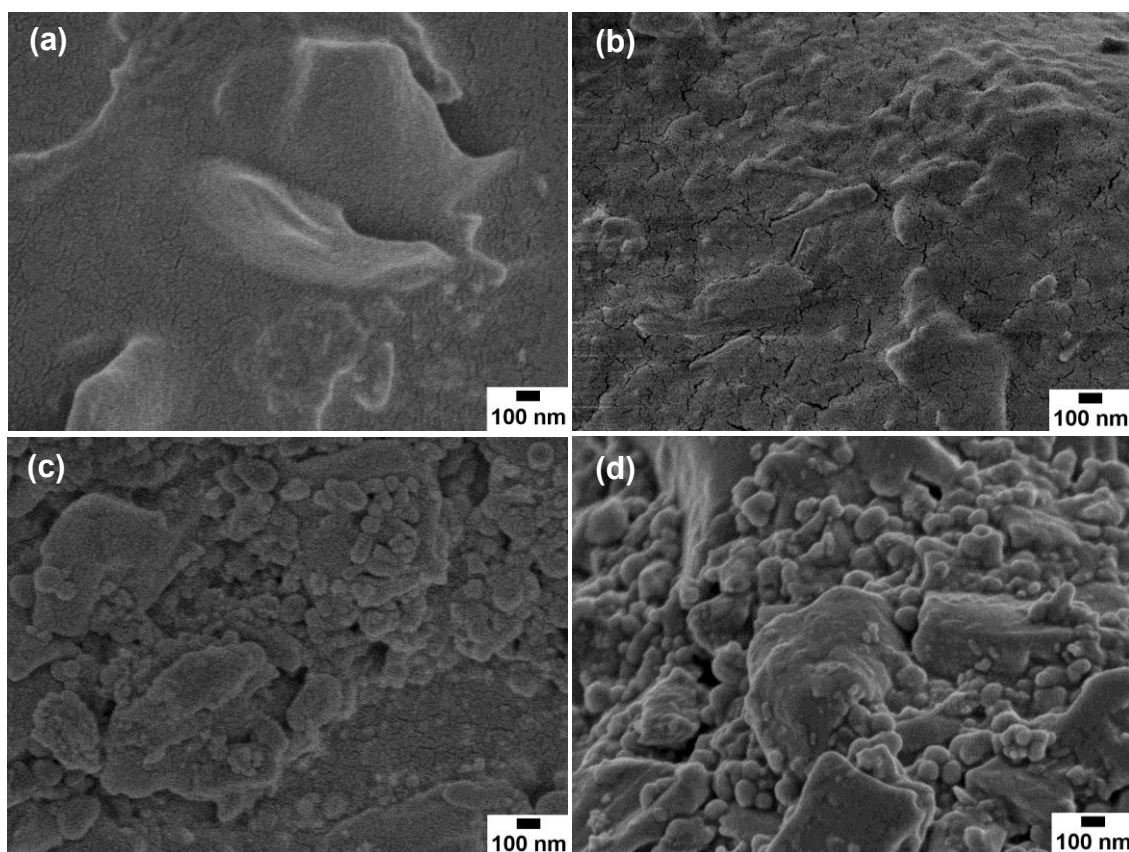


Figura 52 – Micrografias dos corpos de prova de resina aditivados com diferentes concentrações de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (amostra TpH-4). (a) Resina pura, (b) Resina com 0,1% de nanotubos. (c) Resina com 0,3% de nanotubos e (d) Resina com 0,6% de nanotubos.

Medidas de EDS (não apresentadas aqui) não identificaram qualquer resquício de Ti, sugerindo que os nanotubos incorporados na resina, possam ter ficado em uma camada mais interna e não se concentrado na superfície.

#### 7.6 - Atividade antimicrobiana dos Nanotubos de $\text{TiO}_2$

A formação de biofilme e a atividade fermentativa de microorganismos decompondo resíduos alimentares que ficam retidos nos espaços entre os dentes, produzem substâncias ácidas que, em contato com o dente, podem provocar corrosão superficial. O controle da formação desses biofilmes pode ser feito através da utilização de nanopartículas que vêm sendo apontadas como candidatas ao controle de infecções dentro da cavidade bucal. Assim, uma análise da atividade antimicrobiana dessas nanopartículas se torna uma ferramenta importante para potencializar sua aplicação.

Neste trabalho, a atividade antimicrobiana dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (amostra TpH4) foi analisada pela técnica *Spread-Plate*, que após 24 horas de incubação foi submetida a contagem de colônias na placa de Petri. Para o grupo controle foram contadas 500 unidades formadoras de colônias (UFC) enquanto que nos grupos I e II, referentes às diluições contendo 0,03 e 0,06% de TpH-4, foram contadas em torno de 120 UFC, como mostrado no gráfico da Figura 53.

Apesar da atividade antimicrobiana dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ter sido constatada nesse teste, utilizando as bactérias *Streptococcus mutans*, e relatos da literatura indicarem atividade microbiana de nanopartículas óxidas, estudos sobre esse assunto ainda são limitados.

A diminuição do tamanho das partículas vem demonstrando ser um fator crucial na atividade antibacteriana, e nanopartículas menores do que 10 nm apresentam maior mortalidade de bactérias quando comparadas a nanopartículas maiores que 10 nm. Também a formação de espécies reativas de oxigênio, tais como  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , podem facilmente matar as bactérias devido à destruição de funções celulares. No caso dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  estudados, os efeitos antimicrobianos podem ter sido obtidos devido a baixa

dimensionalidade obtida, com diâmetro dos nanotubos em torno de 10 nm, como mostrado pelas micrografias de transmissão. Apesar de nenhuma luz ter sido utilizada durante os testes biológicos, parte da resposta antimicrobiana pode também ser devida a espécies reativas de oxigênio, principalmente  $\text{OH}^\cdot$ , presentes na amostra e originais do processo de síntese alcalina.

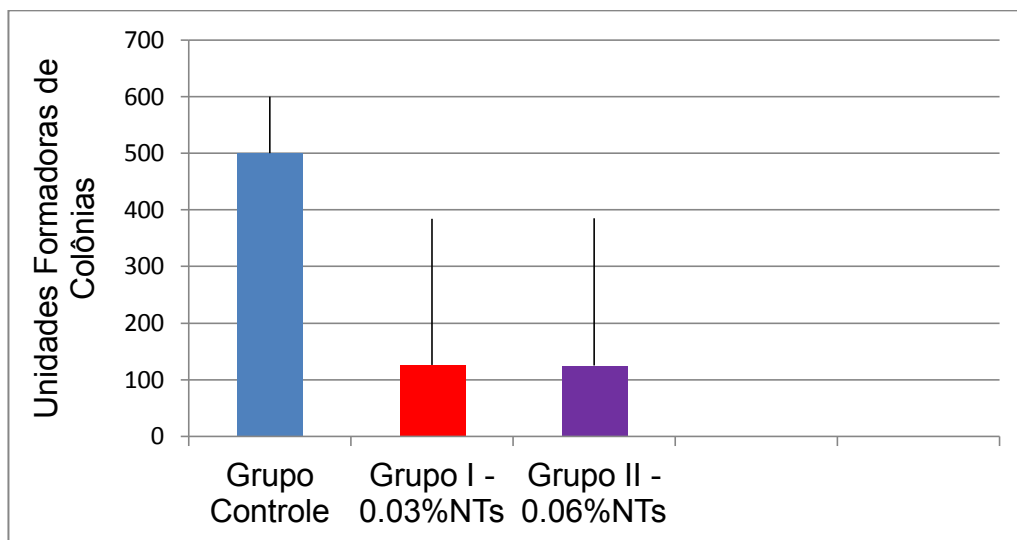


Figura 53 - Índice de unidades formadoras de colônias para os dois grupos em estudo em comparação com o grupo controle.

Assim, apesar dos testes pouco aprofundados e utilizando concentrações baixas, 0,03 e 0,06% de amostra, ficou clara a atividade dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como material antimicrobiano. Esses resultados destacam a importância desse material no que diz respeito às propriedades antimicrobianas de nanopartículas e um estudo mais aprofundado e detalhado é necessário para que se tenha uma visão mais ampla da potencialidade e aplicação desse material.

#### 7.7 - Atividade antimicrobiana dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ (TpH4) quando utilizados como aditivos em uma resina composta fotoativada

Teste de efeito inibitório sobre o crescimento microbiano foi realizado com a resina acrescida de 0,03% de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , para diferentes espécies

de bactérias, entre elas *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis* e *Streptococcus mutans*. Em nenhum dos experimentos e repetições, observou-se a ocorrência de halo de inibição, independente do grupo, sendo eles constituídos apenas de resina pura ou resina acrescida de 0,03% de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (TpH-4), como mostra a Figura 54. Também não foi verificado halos de inibição para as diferentes espécies de bactérias testadas.

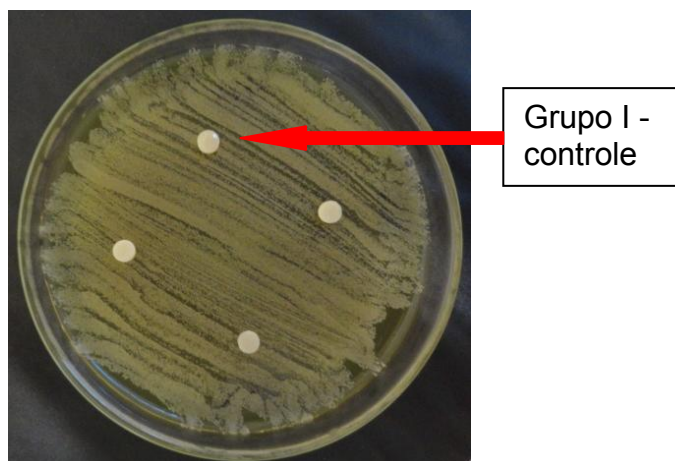


Figura 54 - Crescimento bacteriano (*S. mutans*) ao redor dos espécimes do Grupo 2 (resina com 0,03 % de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ). Grupo 1 (controle negativo) apontado pela seta.

Isso indica que não houve presença significativa de eluatos capazes de inibir o crescimento normal dos microrganismos. Desta forma, através do teste de efeito inibitório e das análises de EDS e MEV dos corpos de prova, é possível afirmar que de alguma forma os nanotubos após a mistura e cura da resina, acabam aprisionados dentro da matriz polimérica, dificultando o contato desses com as bactérias e consequentemente anulando o efeito antibacteriano verificado para os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  quando analisados separadamente à resina.

## 8 - CONCLUSÕES

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e acrescidos de diferentes proporções de Ce foram obtidos a partir da síntese alcalina em meio de NaOH concentrado, sob pressão ambiente. A rota de síntese utilizada mostrou ser eficiente para obtenção de nanotubos da ordem de 10 e 200 nm de diâmetro e comprimento, respectivamente. Esses nanotubos, que podem ser fechados ou abertos, possuem um número de camadas máximo igual a 5.

O valor final do pH após os processos de lavagens em água e meio ácido mostrou ser fundamental para a obtenção de nanotubos puros de  $\text{TiO}_2$ , de modo que estes foram obtidos a um pH de 4. Já uma mistura de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase e de titanato de hidrogênio  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi obtida a pH 7. O aumento no número de lavagens em água e solução ácida de HCl também possibilitou a eliminação de boa parte dos íons de sódio provenientes do meio básico utilizado durante a síntese alcalina, mas ainda resquícios puderam ser detectados por EDS.

Um estudo da formação dos nanotubos foi realizado analisando algumas etapas da síntese e mostrou que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser formados a partir de dois processos, sendo um deles predominante. O primeiro processo é a partir do enrolamento de fitas que foram formadas ainda durante a síntese alcalina que após serem lavadas em água e solução ácida enrolam em torno de si mesmas, formando nanotubos em espiral de uma única fita.

Um segundo processo de formação foi identificado durante as análises por microscopia eletrônica de transmissão, nas quais ficou claro que alguns nanotubos crescem de monocristais de  $\text{TiO}_2$  anatase. Apesar de não ser um crescimento predominante os nanotubos obtidos desta forma também possuem dimensões de 10 nm de diâmetro e comprimento de no máximo 200 nm.

Os nanotubos contendo diferentes concentrações de cério apresentaram fase principal de  $\text{TiO}_2$  anatase. Também houve influência do pH na composição das amostras, de modo que nas amostras obtidas a pH final de 7 o titanato de hidrogênio permaneceu presente enquanto que para as amostras obtidas a pH final de 4, este titanato foi removido praticamente por completo. Concentrações acima de 2% de cério levaram a formação da fase secundária

de  $\text{CeO}_2$ . Para essas amostras contendo cério, também foi observada a formação de folhas com dimensões de 100 nm, que podem ter dado origem aos nanotubos com múltiplas folhas enroladas. Assim, de uma maneira geral, apesar da síntese utilizada permitir um controle maior sobre a composição química, o processo de formação dos nanotubos não é possível de ser escolhido e nem controlado.

Os nanotubos sintetizados foram utilizados como aditivos em uma resina composta fotoativada. Foi observado que quanto maior a porcentagem mássica de nanotubos adicionados à resina, maior o grau de conversão, quando comparado à resina pura, sendo este aumento também obtido para tempos menores de polimerização do que aquele indicado pelo fabricante da resina, ou seja, para tempos menores que 20 segundos, já é possível obter um valor de grau de conversão equivalente ao obtido para a resina, sem acréscimo de nanotubos, e fotopolimerizada com 20 segundos.

O aumento no grau de conversão possui um valor limite, o qual depende do acréscimo de nanotubos, já que o excesso de amostra pode levar a pontos de aglomeração não permitindo uma fotopolimerização homogênea por toda resina e comprometendo a qualidade e propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas, como módulo elástico e dureza, foram analisadas a partir de medidas de nanoindentação. Assim como para o grau de conversão, o aumento da porcentagem mássica de nanotubos na resina composta melhorou as propriedades mecânicas, porém até uma fração limite de 0,1% em massa. Uma proporção de 0,3% também mostrou propriedades melhores quando comparada a resina pura, mas com valores abaixo daqueles obtidos para a resina acrescida de apenas 0,1% de nanotubos. Acima de 0,3%, a resina passa a apresentar valores de módulo de elasticidade e dureza menores do que aqueles obtidos para as demais resinas estudadas. Essa diminuição nos valores novamente está relacionada à aglomeração dos nanotubos, gerando pontos fracos por não terem sido totalmente polimerizados.

Quando comparados aos valores obtidos para o esmalte do dente e dentina, podemos dizer que as resinas compostas contendo 0,3% em fração mássica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são as mais indicadas para aplicações clínicas,

já que mostraram melhores valores para grau de conversão ao mesmo tempo que apresentaram propriedades mecânicas superiores a resina pura e mais próximos aos valores experimentais obtidos para as diferentes camadas do dente.

Testes antimicrobianos, foram realizados com os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e quando esses foram acrescentados como aditivos na resina composta. Os nanotubos apresentaram efeito antimicrobiano para a bactéria *Streptococcus mutans*, porém ao ser incorporados na resina, esse efeito foi anulado. De acordo com medidas de EDS e micrografias de microscopia de transmissão, de fato os nanotubos não se alojam na superfície da resina em quantidades suficientes que possam dar a resina uma propriedade antimicrobiana.

Uma alternativa seria aumentar a quantidade de nanotubos na resina, que a princípio foi estudada apenas a baixas concentrações, de 0,01 e 0,03% em massa. Desta forma, podemos vislumbrar um material resinoso com propriedades mecânicas e valores de grau de conversão melhorados, além de proporcionar a esse mesmo material uma característica antimicrobiana, atendendo assim as necessidades presentes no meio bucal, em termos de restaurações dentárias e aumentando o desempenho clínico.

## 9 - REFERÊNCIAS

- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, 375, 2010. 1-11.
- ANDRIEVSK, R. A.; GLEZER, A. M. Size Effects in properties of Nanomaterials. **Scripta Mater**, 44, 2001. 1621–1624.
- ARRUDA, A. B. et al. Formation and evolution of TiO<sub>2</sub> nanotubes in alkaline synthesis. **Ceramics International**, 41, 2015. 2884–2891.
- BALA, O.; OLMEZ, A.; KALAYCI, S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, 32, 2005. 134-140.
- BINGHAM, S.; DAOUD, W. A. Recent advances in making nano-sized TiO<sub>2</sub> visible-light active through rare-earth metal doping. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 2011. 2041–2050.
- BISPO, L. B. Resina composta nanoparticulada: Há superioridade no seu emprego. **Revista Dentística on line**, 19, 2010. 21-24.
- BISPO, L. B. Resina Composta Nanoparticulada: Há Superioridade no seu Emprego? **Revista Dentística on line**, 2010. 21-24.
- BRENEMAN, G. L.; WILLETT, R. D. Lattice constants and space groups for several trihalide compounds. **Acta Cryst.**, 23, 1967. 334.
- BURDA, C. et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, 105, 2005. 1025–1102.
- CAMPOSECO, R. et al. Active TiO<sub>2</sub> nanotubes for CO oxidation at low temperature. **Catalysis Communications**, 17, 2012. 81–88.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. [S.l.]: Springer, 2007.

CATELAN, A. et al. Effect of light curing modes on mechanical properties of direct and indirect composites. **Acta Odontologica Scandinavica**, 71, 2013. 697-702.

CHEN, S. W. et al. Band-gap narrowing of TiO<sub>2</sub> doped with Ce probed with x-ray absorption spectroscopy. **Applied Physics Letters**, 97, 2010. 0121041 - 0121043.

CHEN, X.; S.MAO, S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, 107, 2007. 2891–2959.

CHUN, K. J.; CHOI, H. H.; LEE, J. Y. Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth. **Journal of Dental Biomechanics**, 5, 2014. 1-7.

DEVAN, R. S. et al. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. **Adv. Funct. Mater.**, 22, 2012. 3326–3370.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of Carbon Nanotubes. **Carbon**, 33, 1995. 883-891.

DU, G. H. et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. **Applied Physics Letters**, 79, 2001. 3702-3704.

ELSAKA, S. E.; HAMOUDA, I. M.; SWAIN, M. V. Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventional glass-ionomer restorative: Influence on physical and antibacterial properties. **Journal of Dentistry**, 39, 2011. 589-598.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, 27, 2004. 798-806.

GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, P. Crystal Structures of Titanate Nanotubes: A Raman Scattering Study. **Inorganic Chemistry**, 48, 2009. 1423-1432.

GRABOWSKA, E. et al. Decahedral TiO<sub>2</sub> with exposed facets: Synthesis, properties, photoactivity and applications. **Applied Catalysis B-Environmental**, 156, 2014. 213-235.

GUIMARÃES, L. F. et al. Silanização de partículas de carga de compósitos odontológicos – revisão de literatura. **Revista da Faculdade de Odontologia - UPF**, 18, 2013. 254-260.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, 56, 2011.

HAFEZ, H. S. Synthesis of highly-active single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods and its application in environmental photocatalysis. **Materials Letters**, 63, 2009. 1471–1474.

HE, Z. et al. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 74, 2013. 924-928.

HOJATI, S. T. et al. Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles. **Dental Materials**, 29, 2013. 495-505.

HUANG, B.-S.; CHANG, F.-Y.; WEY, M.-Y. An efficient composite growing N-doped TiO<sub>2</sub> on multi-walled carbon nanotubes through sol–gel process. **J Nanopart Res**, 12, 2010. 2503–2510.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, 1991. 56-58.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, 28, 2005. 281-288.

KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. **Thin Solid Films**, 496, 2006. 141-145.

KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, 14, 1998. 3160-3163.

KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, 14, 1998. 3160-3163.

KASUGA, T. et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials**, 11, 1999. 1307-1311.

KHAN, M. A.; JUNG, H.-T.; YANG, O.-B. Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, 110, 2006. 6626-6630.

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nnanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine**, 3, 2017. 95-101.

KRAUSE, W. R.; PARK, S.-H.; STRAUP, R. A. Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composites. **Journal of Biomedical Materials Research**, 23, 2004. 1195–1211.

KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, 318, 1985. 162-163.

KUKOVECZ, Á. et al. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes, 109, 2005. 17781-17783.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, 24, 2012. 195503 (6pp).

LATROCHE, M. et al. New Hollandite Oxides: TiO<sub>2</sub>(H) and K<sub>0.06</sub>TiO<sub>2</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, 81, 1989.

LEE, C.-K. et al. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. **Journal of Colloid and Interface Science**, 316, 2007. 562–569.

LEITES, A. C. B. R.; PINTO, M. B.; SOUZA, E. R. Aspectos Microbiológicos da Cárie Dental. **Salusvita**, 25, 2006. 239-252.

LIU, F. et al. Effect of oxygen vacancies on photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes aggregation. **Bull. Korean Chem. Soc.**, 33, 2012. 2255-2259.

LIU, F. et al. Novel Ag nanocrystals based dental resin composites with enhanced mechanical and antibacterial properties. **Progress in Natural Science: Materials International**, 23, 2013. 573–578.

LIU, H. et al. Gd<sup>3+</sup>, N-codoped titanate nanotubes: Preparation, characterization and. **Applied Surface Science**, 257, 2011. 3728–3732.

LU, H. et al. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. **Chemical Physics Letters**, 508, 2011. 258–264.

MAIYALAGAN, T.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJU, U. V. Fabrication and characterization of uniform TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by sol–gel template method. **Bull. Mater. Sci.**, 29, 2006. 705–708.

MARSICO, V. S. et al. Relação entre a polimerização de próteses totais acrílicas e adesão microbiana – Revisão de Literatura. **Com. Ciências Saúde**, 2011. 113-120.

MELO, M. A. S. et al. Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. **Trends in Biotechnology**, 31, 2013. 459-467.

MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 90, 2006. 2011–2075.

MORGAN, D. L. et al. Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. **Chem. Mater.**, 20, 2008. 3800–3802.

NAGARAJAN, R. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. In: NAGARAJAN, R.; HATTON, T. A. **Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization**. Washington: American Chemical Society, 2008. Cap. 1.

NAIR, S. et al. Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 20, 2009. S235–S241.

NAKAHIRA, A.; KUBO, T.; NUMAKO, C. Formation Mechanism of TiO<sub>2</sub>-Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. **Inorganic Chemistry**, 49, 2010. 5845-5852.

NOSHEEN, S.; GALASSO, F. S.; SUIB, S. L. Role of Ti-O Bonds in Phase Transitions of TiO<sub>2</sub>. **Langmuir**, 25, 2009. 7623–7630.

OU, H.-H.; LO, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, 58, 2007. 179–191.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, 128, 2013. 21-27.

PAXTON, A. T.; THIEN-NGA, L. Electronic structure of reduced titanium dioxide. **Physical Review B**, 57, 1998. 1579-1584.

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

PODILA, R.; BROWN, J. M. Toxicity of Engineered Nanomaterials: A Physicochemical Perspective. **Journal of Biochemical and Molecular Toxicology**, 27, 2013. 50-55.

RASBAND, W. ImageJ - Image Processing Analysis in Java. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: Abril 2015.

RENDÓN-RIVERA, A. et al. Generation of highly reactive OH groups at the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Catalysis Today**, 166, 2011. 18-24.

RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials**. New Jersey: JohnWiley & Sons, Inc., 2007.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie**, 50, 2011. 2904 – 2939.

SALGADO, N. R. F.; FANCCI, C.; KAWIANO, Y. Influência do modo de fotoativação e da distância de irradiação no grau de conversão de um compósito -. **Perspect. Oral Sci**, 1, 2009. 11-17.

SARA TAVASSOLI HOJATI, H. A. et al. Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles. **Dental Materials**, 29, 2013. 495-505.

SAYILKAN, F. et al. Photocatalytic performance of pure anatase nanocrystallite TiO<sub>2</sub> synthesized under low temperature hydrothermal conditions. **Materials Research Bulletin**, 41, 2006. 2276–2285.

SILVA, A. M. T. et al. Ce-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of chlorophenol. **Catalysis Today**, 144, 2009. 13–18.

SIMON, P. et al. N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity. **Chemistry of Materials**, 22, 2010. 3704–3711.

SIMONS, P. Y.; DACHILL, F. The structure of TiO<sub>2</sub> II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>. **Acta Cryst.**, 23, 1967. 334.

SOARES, L. E. S. et al. Monomer conversion of composite dental resins photoactivated by a halogen lamp and LED: A FT-Ramam spectroscopy study. **Química Nova**, 28, 2005. 229-232.

SREEKANTAN, S.; WEI, L. C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, 490, 2010. 436-442.

SUBHAN, A. et al. Photocatalytic and Antibacterial Activities of Ag/ZnO Nanocomposites Fabricated by Co-Precipitation Method. **Acta Metall. Sin.**, 2014. 1-10.

SUN, J. et al. Improving performance of dental resins by adding titanium dioxide nanoparticles. **Dental Materials**, 27, 2011. 972–982.

SUN, P. et al. Synthesis, Characterization of Ce-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes with High Visible Light Photocatalytic Activity. **Catalysis Letters**, 144, 2014. 2107–2113.

TACCHINI, I. et al. Anatase nanotubes synthesized by a template method and their application as a green photocatalyst. **J Mater Sci**, 46, 2011. 2097–2104.

TAMMARO, L. et al. Effect of layered double hydroxide intercalated with fluoride ions on the physical, biological and release properties of a dental composite resin, 42, 2014. 60-67.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; MOON, I. S. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. **Korean J. Chem. Eng.**, 25, 2008. 64-72.

THOSTENSONA, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, 61, 2001. 1899–1912.

TIWARI, G. et al. Drug delivery systems: An updated review. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, 2, 2012. 2-11.

TONG, T. et al. Effects of Material Morphology on the Phototoxicity of Nano-TiO<sub>2</sub> to Bacteria. **Environmental Science & Technology**, 47, 2013. 12486–12495.

TURKI, A. et al. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Appl. Catal. B-Environ.**, 138-139, 2013. 401-415.

UHM, S. H. et al. Fabrication of Bioactive, Antibacterial TiO<sub>2</sub> Nanotube Surfaces, Coated with Magnetron Sputtered Ag Nanostructures for Dental Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 14, 2014. 7847-7854.

WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, 92, 2011. 1669-1680.

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

XIE, J. et al. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 372, 2010. 107–114.

XUA, J. et al. Synthesis of Gd-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 334, 2009. 107–111.

YOON, T.-H. et al. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. **Journal of Oral Rehabilitation**, 29, 2009. 1165–1173.

YU, B. et al. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the optical properties of resin composites. **Dental Materials**, 25, 2009. 1142–1147.

YU, Y. et al. The Design of TiO<sub>2</sub> Nanostructures (Nanoparticle, Nanotube, and Nanosheet) and Their Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, 2014. 12727–12733.

YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 241, 2004. 173-183.

ZHANG, M.; BANDO, Y.; WADA, K. Sol-gel template preparation of TiO<sub>2</sub> nanotubes and nanorods. **Journal of Materials Science Letters**, 20, 2001. 167-170.

ZHANG, P. et al. Effect of Ti-OH groups on microstructure and bioactivity of TiO<sub>2</sub> coating prepared by micro-arc oxidation. **Applied Surface Science**, 268, 2013. 381– 386.

ZHOU, Y. et al. Preparation and Characterization of Ce-doped TiO<sub>2</sub>-Multi Walled Carbon Nanotubes Composites. **Bioinformatics and Biomedical Engineering**, 2010. 1-4.

ZIEMKOWSKA, W. et al. Nano-titanium oxide doped with gold, silver, and palladium synthesis and structural characterization. **Chemical Papers**, 68, 2014. 959–968.