

ALEXANDRE GATTI

Síntese e caracterização de novos materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro

Araraquara

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Gatti, Alexandre

G263s Síntese e caracterização de novos materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas / Alexandre Gatti. -- Araraquara : [s.n], 2008
84 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro

1. Compósitos odontológicos. 2. Materiais dentários. 3. Resinas dentárias.
4. Fotocalorimetria. I. Título.

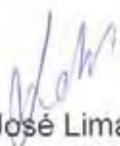
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

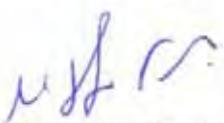
ALEXANDRE GATTI

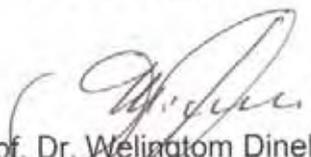
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 10 de setembro de 2008.

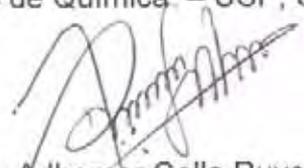
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Wellington Dinelli
Faculdade de Odontologia - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Wagner Luiz Polito
Instituto de Química – USP, São Carlos


Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos

Dedico este trabalho aos meus pais Natal (*in memoriam*) e Sonia, aos meus irmãos Fernando e Maurício, ao meu tio Claudinir e ao meu filho Lucas, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Agradecer todas as pessoas que me auxiliaram durante meu doutorado não é uma tarefa fácil. Por se tratar de um projeto multidisciplinar, precisei constantemente da ajuda de pessoal da inorgânica, orgânica, analítica, bioquímica e físico-química. Espero não ser injusto com ninguém.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, por acreditar no meu trabalho, pelo espaço concedido no Laboratório de Materiais Fotônicos (LaMF), por todos os ensinamentos passados, desde os científicos até os pessoais. Valeu Sidão!

Ao Prof. Dr. Younes Messaddeq, meu co-orientador, pelo apoio concedido durante todo meu doutorado e pelos outros motivos acima citados.

À todo pessoal da EDG Equipamentos e Controles Ltda., especialmente ao Evandro Del Guerra, pela confiança depositada no meu trabalho e por todo auxílio concedido.

Ao Prof. Dr. Renato Terence, pelo apoio em todas as fases da minha vida.

Ao protético Salvador, pelas inúmeras discussões e por todo ensinamento passado no campo de próteses odontológicas.

Ao Prof. Dr. Geraldo da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, pela disponibilização dos equipamentos e pelas discussões científicas.

Ao Prof. Dr. Clóvis Ribeiro pelas discussões científicas.

Aos colegas do LaMF, dos mezaninos 1 e 2, por todo auxílio concedido e pelos momentos de descontração que fizeram meus dias melhores.

Aos amigos de trabalho: Professor Hernane, Iolanda (loletaxi), Carnaúba, Caiut, Wanderson, Elaine, Silvia, Sandra, Armando, Bruno (análise térmica), Roberto, Lucas, Adriana, Edison Pecoraro, Sheila, Camila (Neto), Camila (Secretária), Munhá, Danilo, Homer e Testa.

Aos bolsistas TTs que trabalharam comigo e foram meus orientados na Fase I do PIPE: Luis, Juliana, Daniel, Alexander e Karina.

Aos amigos da oficina (que não deixam de ser também dos Mezaninos e do laboratório): Neto, Cesar e Helton, por todo auxílio nos projetos mais loucos que foram necessários ao bom andamento do doutorado.

Aos dentistas Hugo H. Alvim e Alessandra N. S. Rastelli pelos trabalhos em conjunto e por todos os ensinamentos em odontologia passados.

À todo pessoal do Departamento de Química Inorgânica e Geral, em especial à Valéria e Irene.

À Marli do posto FAPESP, por me auxiliar nas prestações de conta e toda parte burocrática da FASE I do PIPE.

Ao Zé Roberto, Amanda, Thais, Beatriz Fernanda e Sandy, por fazer meus dias mais alegres.

Aos meus grandes amigos do Instituto de Química Magnão, Márcio (Ninja), Alejandra, André e Regina.

Aos meus amigos de Sanca Adriana e Karina do Mato Grosso..... do Sul, Malúcio (Lúcio) e Elisvelton (Elivelton), pelas inúmeras discussões científicas no Toco.

À todo o pessoal da orgânica, em especial ao Albertinho (HPLC), por me auxiliar nas medidas de CG-MS e correlatos e à Silvia (argentina).

À minha grande amiga Adriana, por todo apoio, pelas risadas e besteiras faladas no decorrer de 4 anos e meio. Agradeço também ao Gentil e à Toninha.

Ao pessoal do ônibus: Dri, Vaninha, Wanessa, Patrícia, Cris e Seu Joaquim.

Aos meus grandes amigos Fabio Amaral e Sheila Canobre.

Ao João Mascaro, pela assessoria técnico-administrativa na submissão do projeto PIPE.

À FAPESP, por acreditar na capacidade do meu trabalho e me conceder a coordenação de um projeto PIPE.

Ao CNPq e à CAPES, pelo auxílios financeiros concedidos.

Agradeço à Deus, Jesus e meu anjo guardião, por toda proteção recebida.

À toda comunidade do IQ, que direta e indiretamente me auxiliaram.

Por fim, um agradecimento especial a Anne, que foi minha companheira fiel nos últimos anos de meu doutorado, me auxiliando e fazendo o possível e impossível para me ver bem. Obrigado Linda!

*“Ao invés de tentarmos materializar os espíritos,
devemos nos preocupar em espiritualizar a matéria”*

Resumo

O presente trabalho de tese envolveu o estudo de formulações e o desenvolvimento de compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em odontologia, tomando-se por base formulações comerciais. Estudou-se o efeito do tipo dos monômeros nas propriedades mecânicas e na cinética de polimerização de compósitos experimentais, utilizando-se como fotoiniciador o BAPO (Irgacure 819[®]), que foi escolhido com base em resultados de fotocalorimetria. O compósito com a maior resistência e módulo flexural foi obtido utilizando-se como monômeros uma mistura de bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (Bis-GMA), trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e uretano dimetacrilato (UDMA), na proporção mássica de 40:40:20, contendo 50% (m/m) de partículas de sílica funcionalizadas. Foram sintetizadas esferas de sílica opalescentes, monodispersas, com tamanho médio de 160 nm, através da metodologia de Stöber. Estas foram funcionalizadas superficialmente com grupos metacrílicos para serem utilizadas como reforço. Posteriormente, foi preparada uma segunda classe de compósitos contendo oxoclusters de zircônio modificados por grupos metacrílicos, sintetizados pela mistura de alcoóxidos de zircônio, em meio alcoólico, e ácido metacrílico, em diferentes proporções molares. A adição de 5% (m/m) do oxocluster formado pela mistura de 1:5 (mol/mol) de n-butóxido de zircônio (em solução de n-butanol) e ácido metacrílico, respectivamente, fez com que a resistência à flexão do polímero puro aumentasse de 62,70 MPa para 129,9 MPa (aumento de 107%) e seu módulo passasse de 1770 MPa para 3260 MPa (aumento de 84,2%). Resultados de Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo (SAXS) levaram à identificação dos oxoclusters no meio polimérico com padrões de dispersão bem definidos. Como resultado tecnológico do trabalho de tese foi proposta uma empresa através do *Programa de Pesquisa Inovativa na Pequena Empresa (PIPE) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)*.

Palavras chave: *compósitos odontológicos, oxocluster de zircônio, metacrilato, metacrílico, fotocalorimetria, esferas de sílica, polímero, fotoiniciador, materiais dentários.*

Abstract

In the present thesis is showed the study and development of experimental dental photopolimerizable organic/inorganic composites, based upon commercial formulations. It was studied the influence of the monomers types on the mechanical and kinetical behavior of some experimental composite formulations, using BAPO (Irgacure 819[®]) as photoinitiator, that was prior chosen through photocalorimetry measurements. The most resistant composite was obtained using as monomers a mixing of bisphenol A diglycidyl ether dimethacrylate (Bis-GMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and urethane dimethacrylate (UDMA) in the mass proportion of 40:40:40, containing 50% (w/w) of functionalized silica particles. It was synthesized monodisperse silica spheres, with an average size of 160 nm, through Stöber's methodology. It receives a methacrylic surface treatment to be used as reinforcement. Afterwards, a second group of composites were prepared using as reinforcement methacrylic modified zirconium oxoclusters prepared through the mixing of zirconium alkoxides, in alcoholic medium, and methacrylic acid, in different molar ratios. The addition of 5% (w/w) of the oxocluster synthesized through the mixture of 1:5 (mol/mol) of the zirconium n-butoxide (in n-butanol solution) and methacrylic acid, respectively, in the polymer, makes it flexural strength raises from 62.70 MPa to 129.9 MPa (increase of 107%) and the Young's modulus changes from 1170 MPa to 3260 MPa (increase of 84.2%). Small Angle X ray Scattering (SAXS) measurements allow the identification of the oxoclusters in the polymeric medium with a well defined dispersion pattern. As result of this thesis a company was proposed through the *Program of Innovative Research in the Small Company* (PIPE) fomented by the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) that is a government foundation which supports the research in the São Paulo State – Brazil.

Keywords: *dental composites, zirconium oxocluster, methacrylate, methacrylic, monomer, photocalorimetry, silica spheres, polymer, photoinitiator, dental materials.*

Lista de ilustrações

Figura 1.1. Fórmula estrutural do grupo metacrílico.	23
Figura 1.2. Fórmula estrutural do MPTMS.	25
Figura 1.3. Espectros de absorção de alguns fotoiniciadores.	28
Figura 1.4. Estruturas dos oxoclusters com grupos metacrílicos coordenados: (a) $Ti_4O_2(OEt)_6(OMc)_6$; (b) $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$; (c) $Ba_2Ti_{10}(\mu_3-O)8(\mu_2-OH)5(\mu_2-OMc)_{20}(O^iPrOMe)_2$; (d) $Hf_4O_4(OMc)_{12}$; (e) $[Ba(OMc)_2(McOH)_3]_n$ – cadeia de poliedros de BaO_9 em zigzag.	33
Figura 4.1. Micrografias de compósitos comerciais fotopolimerizáveis para aplicações odontológicas indiretas. Todos os aumentos foram de 10 kx, exceto para a amostra (a) que foi de 20 kx. (a) Epricord dentina, (b) Epricord Incisal, (c) Epricord transparente, (d) Cesead II dentina, (e) Solidex dentina, (f) Signum dentina, (g) Cristobal dentina e (h) Resilab dentina.	47
Figura 4.2. Curvas termogravimétricas das diferentes amostras comerciais.	49
Figura 4.3. Curvas DSC referentes à polimerização do compósito Bis-GMA (14,5%), UDMA (6,5%) e partículas inorgânicas (79%) com diferentes tipos de fotoiniciadores.	50
Figura 4.4. Calor de polimerização vs. tempo.	51
Figura 4.5. Curvas de tensão vs. deformação para os diferentes compósitos.	53
Figura 4.6. Curvas DSC referentes à polimerização dos diferentes compósitos.	54
Figura 4.7. Calor de polimerização vs. tempo.	55
Figura 4.8. Grau de conversão e resistência flexural para as diferentes formulações de compósitos.	57
Figura 4.9. Micrografias das esferas de sílica obtidas via sol gel (método de Stöber) antes ((a) e (a1)) e após ((b) e (b1)) funcionalização superficial com o grupo metacrílico.	58
Figura 4.10. Distribuições de populações de esferas de sílica em meio aquoso antes (a) e após a funcionalização superficial (b) , obtidos através de EDL.	59
Figura 4.11. Espectro de Si^{29} MAS-RMN: (a) esferas de sílica não funcionalizadas e (b) funcionalizadas com MPTMS.	60
Figura 4.12. Esferas de sílica. (a) luz transmitida e (b) luz refletida.	61
Figura 4.13. Mecanismo de formação dos oxoclusters de zircônio modificados com ácido metacrílico	62
Figura 4.14. Difratogramas de raios X dos diferentes oxoclusters de zircônio modificados com ácido metacrílico. (a) $4 < 2\theta < 70$; (b) $4 < 2\theta < 11$	63
Figura 4.15. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) fluxo de calor simultâneo referentes aos diferentes clusters.	64
Figura 4.16. Espectros de transmissão no Infravermelho dos diferentes oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados e do ácido metacrílico puro. (a) $1770 - 1480\text{ cm}^{-1}$; (b) $3840 - 2770\text{ cm}^{-1}$.	66
Figura 4.17. Modos pelos quais o carboxilato pode se coordenar a um metal.	67

- Figura 4.18.** Curvas de tensão vs. deformação do polímero reforçado com os oxoclusters de zircônio: (a) NBZMET e (b) NPZMET. ▲ 1:5; ■ 1:7; ● 1:9; ◆ Polímero sem clusters. Os símbolos preenchidos representam os corpos de prova secos e os não preenchidos os que foram imersos em solução de saliva artificial. As diferentes cores referem-se às concentrações estudadas. _____ 69
- Figura 4.19.** Curvas de tensão vs. deformação do polímero reforçado com melhor desempenho mecânico e de alguns compósitos comerciais. _____ 71
- Figura 4.20.** Curvas SAXS do polímero metacrílico com concentrações de cluster variando de 5% a 10%. O eixo x corresponde ao vetor de espalhamento q e o eixo y à Intensidade após subtração da curva do polímero puro. _____ 73
- Figura 4.21.** Modelos de distribuição dos clusters no polímero. _____ 75
- Figura 4.22.** Espectros de absorção na região do UV-vis. _____ 76

Lista de tabelas

Tabela 1.1. <i>Classificação dos polímeros.</i>	21
Tabela 1.2. <i>Fórmula e massa molecular e fórmula estrutural dos monômeros mais utilizados em compósitos odontológicos restauradores.</i>	23
Tabela 1.3. <i>Características dos processos de polimerização.</i>	26
Tabela 1.4. <i>Fotoiniciadores mais utilizados comercialmente em diversas aplicações.</i>	27
Tabela 3.1. <i>Amostras comerciais analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.</i>	37
Tabela 3.2. <i>Fotoiniciadores estudados.</i>	39
Tabela 3.3. <i>Composições monoméricas estudadas. Percentagens mássicas referentes somente à parte orgânica.</i>	40
Tabela 3.4. <i>Nomenclatura dos oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados.</i>	43
Tabela 4.1. <i>Composição elementar das partículas inorgânicas presentes nos compósitos.</i>	48
Tabela 4.2. <i>Valores obtidos através das medidas de fotocalorimetria.</i>	52
Tabela 4.3. <i>Resistência flexural e módulo de flexão dos diferentes compósitos.</i>	54
Tabela 4.4. <i>Valores obtidos através das medidas de fotocalorimetria.</i>	56
Tabela 4.5. <i>Valores de resistência à ruptura e do módulo de flexão das diferentes amostras de compósitos comerciais e da formulação que obteve a melhor performance mecânica.</i>	72

Lista de abreviaturas e siglas

BAPO – do inglês Bis Acyl Phosphine

Bis-EMA - Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato

Bis-GMA - Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

CQ - Canforquinona

DMA – do inglês *Dynamic Mechanical Analyzer* (Analisador dinâmico mecânico)

DMABEE - 4-N,N-Dimetil amino ácido benzóico etiléster

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Differential Scanning Calorimeter

EDL - Espalhamento Dinâmico de Luz

EDX - Energia Dispersiva de raios X

FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho com transformado de Fourier)

HEMA – Hidróxietil metacrilato

LD – Limite de detecção

MAPO – do inglês *Mono Acyl Phosphine*

MAS-RMN – do inglês *Magic Angle Spinning* (Ângulo Mágico de Rotação) - Ressonância magnética nuclear

MET - Microscopia Eletronica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletronica de Varredura

MPTMS - gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano

OMTOCs – do inglês ***Organically Modified Transition Metal Oxide Clusters***

PA - Poliacrilonitrila

PC - Policarbonato

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PP - Polipropileno

PPD - 1-fenil-1,2-propanodiona

PS – Poliestireno

qsp – Quantidade suficiente para

SAXS – do inglês *Small Angle X ray Scattering* (Espalhamento de raios X em baixo ângulo)

SDT – do inglês *Simultaneous DSC-TGA* (DSC-TGA simultâneo)

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

TEOS – Tetraetil ortosilicato

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

TG – Termogravimetria

u. a. – unidade arbitrária

UDMA – Uretano dimetacrilato

Lista de símbolos

λ - comprimento de onda

Å – Angstrom

$h\nu$ – energia da radiação eletromagnética

Q – Espaço real

q – Vetor de espalhamento

E – Módulo de Young

UV-vis – Ultravioleta-visível

Sumário

1. Introdução	19
1.1. Composição dos compósitos odontológicos restauradores fotopolimerizáveis	20
1.1.1. Matriz polimérica	20
1.1.2. Partículas inorgânicas de reforço (carga)	24
1.1.3. Iniciadores de polimerização.....	25
1.2. Problemas relacionados ao uso de compósitos com matriz polimérica na odontologia	30
1.3. Uso de oxoclusters de metais de transição como reforço em polímeros utilizados na odontologia.....	32
1.4. Efeito do reforço (partículas inorgânicas) nas propriedades dos compósitos odontológicos.....	34
2. Objetivos	36
3. Materiais e métodos.....	37
3.1. Análise de compósitos comerciais através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG), Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Termogravimetria (TG).....	37
3.2. Avaliação da eficiência de fotoiniciadores através da técnica de fotocalorimetria	38
3.3. Ensaio de resistência flexural e fotocalorimétrico de diferentes formulações de compósitos	39
3.4. Síntese e caracterização das partículas inorgânicas.....	41
3.4.1. Síntese e caracterização de esferas de sílica opalescentes.	41
3.4.2. Síntese e caracterização de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados	42

3.5. Adição de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados em polímeros metacrílicos	44
4. Resultados e discussão	46
4.1. Análise de compósitos comerciais através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG), Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Termogravimetria (TG).....	46
4.2. Avaliação da eficiência de fotoiniciadores através da técnica de fotocalorimetria	50
4.3. Ensaio de resistência flexural e fotocalorimétrico de diferentes formulações de compósitos	53
4.4. Síntese e caracterização das partículas inorgânicas.....	58
4.4.1. Síntese e caracterização de esferas de sílica opalescentes.	58
4.4.2. Síntese e caracterização de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados	62
4.5. Adição de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados em polímeros metacrílicos	68
5. Conclusões	77
6. Considerações finais.....	78
Referências	79
Apêndice I	84

1. Introdução

Existem no mercado diversos tipos de materiais odontológicos restauradores que são, em grande parte, ligas metálicas. Estas apresentam como principais vantagens a biocompatibilidade, as boas propriedades mecânicas (alta dureza, alto módulo elástico, alta resistência à ruptura, etc.) e químicas (resistência a variações de temperatura, à corrosão, a lixiviação, etc.) e, como grande desvantagem, a cor escura que prejudica a estética das restaurações. Devido principalmente à grande procura por materiais odontológicos restauradores com melhor aparência que a dos metais, de fácil aplicação e com propriedades mecânicas e químicas que mimetizam a estrutura dentária, os materiais compósitos com matriz polimérica começaram a ser utilizados em odontologia restauradora na década de 1960 e tem aumentado seu uso significativamente nos últimos anos.

Dentre as várias definições existentes para materiais compósitos (ou somente compósitos), a mais completa os definem como a combinação de dois ou mais materiais quimicamente diferentes, com uma interface distinta entre si. Os constituintes mantêm suas identidades separadas, pelo menos em nível microscópico, enquanto suas combinações produzem materiais com propriedades e características diferentes dos constituintes separados (MALLICK, 1997). Tais materiais tem sido amplamente utilizados em aplicações em diversos setores industriais, tais como: automobilístico, aeronáutico, naval, lazer, construção civil, petroquímico (PILATO, 1994) e também nos setores médico e odontológico.

As resinas sintéticas polimerizáveis começaram a ser utilizadas, na forma pura, como materiais odontológicos restauradores devido ao bom apelo estético proporcionado, à insolubilidade nos fluidos bucais, ao preço relativamente baixo e à fácil utilização. Contudo, logo após a introdução desses materiais na odontologia, por volta de 1950, problemas relacionados à alta contração de polimerização e ao alto coeficiente de expansão térmico começaram a ser observados, principalmente em restaurações de dentes posteriores. Na tentativa de solucioná-los (principalmente a contração na polimerização), foram desenvolvidos compósitos adicionando-se partículas inorgânicas inertes (reforços ou cargas) às resinas (monômeros/oligômeros), formando dessa maneira pastas polimerizáveis.

Inicialmente, como tais partículas não receberam tratamento superficial para se ligarem quimicamente com o polímero após a cura, começaram a ocorrer problemas de resistência mecânica (ANUSAVICE, 2005). Um grande avanço ocorreu nessa classe de materiais quando Bowen (1962) desenvolveu um compósito utilizando um novo tipo de monômero (o bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (Bis-GMA) - vide Tabela 1.2) e partículas inorgânicas funcionalizadas superficialmente com o grupo metacrílico, possibilitando a ocorrência de ligações químicas covalentes com a matriz polimérica após a cura. O fato da massa molar do Bis-GMA ser alta, faz com que a densidade de ligações C=C diminua e, conseqüentemente, a contração na polimerização seja menor. A partir da década de 1970, tais materiais substituíram as resinas sem carga e começaram a ser amplamente utilizados na odontologia.

1.1. Composição dos compósitos odontológicos restauradores fotopolimerizáveis

1.1.1. Matriz polimérica

Os polímeros podem ser definidos como sendo macromoléculas e são caracterizados por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por ligações covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas “*meros*”. O grau de polimerização relaciona-se ao número dessas unidades na cadeia polimérica. Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros.

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras. As principais classificações se baseiam nos aspectos descritos na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Classificação dos polímeros (MANO, 1998).

Critério de classificação	Classe do polímero
Origem do polímero	✓ Natural
	✓ Sintético
Número de monômeros	✓ Homopolímero
	✓ Copolímero
Método de preparação	✓ Polímero de adição
	✓ Polímero de condensação
	✓ Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	✓ Poli-hidrocarboneto
	✓ Poliamida
	✓ Poliestireno
	✓ Poliéster
Encadeamento da cadeia polimérica	✓ Etc.
	✓ Seqüência cabeça-cauda
	✓ Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
	✓ Seqüência cis
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	✓ Seqüência trans
	✓ Isostático
Taticidade da cadeia polimérica (ordenamento)	✓ Sindiotático
	✓ Atático
	✓ Termoplástico
Fusibilidade e/ou solubilidade	✓ Termorrígido
	✓ Borracha ou elastômero
Comportamento mecânico	✓ Plástico
	✓ Fibra

Das classificações descritas na Tabela 1.1, uma das mais importantes e utilizadas envolve a fusibilidade. Os polímeros termoplásticos fundem (ou amolecem) pelo aumento da temperatura e solidificam (ou endurecem) por resfriamento, num

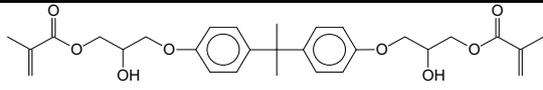
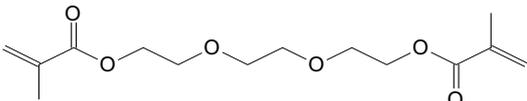
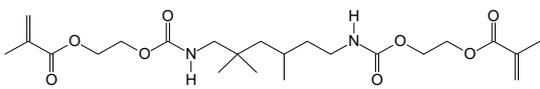
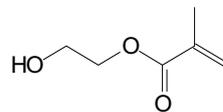
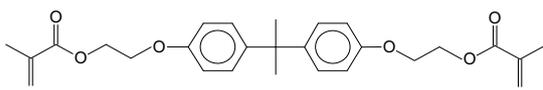
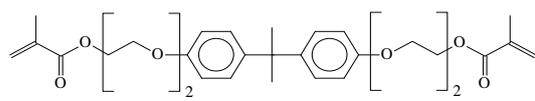
processo reversível. Os polímeros lineares e os ramificados pertencem a esse grupo e podem ser dissolvidos em solventes adequados. Já os termorrígidos, que apresentam cadeias poliméricas reticuladas, com ligações covalentes entre si, não fundem, nem amolecem com o aumento da temperatura, podendo até mesmo aumentar o módulo de resistência mecânica pelo favorecimento de entrecruzamento de ligações (aumento do grau de conversão).

Para que um monômero possa dar origem a um polímero é essencial que sua estrutura química apresente funcionalidade igual a 2, isto é, apresente dois sítios que permitam o crescimento da cadeia polimérica. Se a substância tem grupamentos funcionais que propiciem o crescimento da molécula por apenas um ponto não é gerado um polímero. Se houver dois pontos, isto é, a funcionalidade da molécula for 2, o polímero resultante terá cadeia lineares, com ou sem ramificações, e comportamento termoplástico. Se os grupos funcionais permitirem reação por 3 ou mais pontos, o polímero resultante poderá conter ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, apresentando estrutura reticulada, sendo assim um termorrígido.

O termo resina, muito utilizado em química de polímeros, foi inicialmente aplicado a exsudações de plantas, que se apresentam sob a forma de gotas sólidas ou como líquidos muito viscosos de cor amarelada, transparentes, encontradas no tronco de árvores como o pinheiro, o cajueiro, a mangueira, etc. São materiais solúveis e fundíveis, de massa molar média a alta, que amolecem gradualmente por aquecimento e são insolúveis em água e solúveis em alguns solventes orgânicos. Por assimilação, o termo resina é empregado para designar os compósitos odontológicos antes da reação de polimerização e também alguns polímeros sintéticos que, quando aquecidos, amolecem e apresentam o mesmo tipo de comportamento. O polietileno e o poliestireno podem ser incluídos entre as resinas sintéticas (MANO, 1998).

Os monômeros/oligômeros mais utilizados em compósitos odontológicos tem sido o Bis-GMA, o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), o uretano dimetacrilato (UDMA), o hidroxietil metacrilato (HEMA) e o bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato (Bis-EMA). A todos os monômeros acima citados é adicionado algum tipo de inibidor de autopolimerização para evitar o endurecimento do compósito na embalagem. As fórmulas moleculares e estruturais desses compostos são demonstradas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Fórmula e massa molecular e fórmula estrutural dos monômeros mais utilizados em compósitos odontológicos restauradores.

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

*Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato etoxilado.

O grupo funcional polimerizável dos monômeros apresentados na Tabela 1.2 é o metacrilato, mais especificamente a ligação vinílica (C=C terminal). Sua fórmula estrutural é demonstrada na Figura 1.1 abaixo.

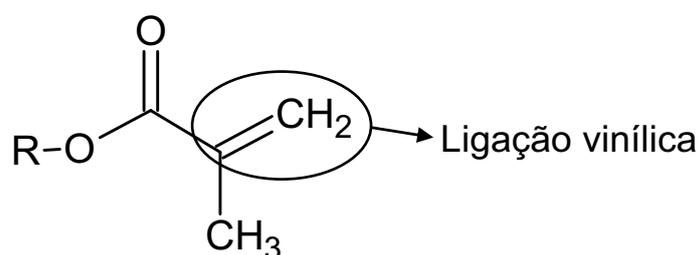


Figura 1.1. Fórmula estrutural do grupo metacrílico.

No processo de fotopolimerização, que será explicado em detalhes mais adiante no item 1.1.3, o fotoiniciador na sua forma excitada (radicalar) ataca a ligação vinílica promovendo sua quebra homolítica, fazendo com que cada um dos

átomos de carbono fique na forma radicalar (2 funcionalidades), possibilitando a ligação química covalente com os carbonos de outra molécula de monômero que se encontra na mesma situação, e assim por diante, numa reação em cadeia (polimerização).

Grande parte dos compósitos disponíveis comercialmente utiliza como monômeros o Bis-GMA, o UDMA e o TEGDMA, que são difuncionais (possuem 4 funcionalidades), fazendo com que ocorram ligações cruzadas extensivamente, formando assim um polímero termorrígido. Deve-se ressaltar que, à matriz polimérica, devem ser adicionados iniciadores de polimerização e aditivos como absorvedores de ultravioleta, antioxidantes, etc. visando-se melhorar o desempenho clínico do material.

1.1.2. Partículas inorgânicas de reforço (carga)

Os compósitos odontológicos restauradores são classificados de acordo com o tamanho das partículas inorgânicas utilizadas como reforço em três categorias principais: tradicionais (1-50 μm), híbridos (0,04-20 μm) e microparticulados (0,04 μm) (ANUSAVICE, 2005).

O tamanho das partículas de reforço e as quantidades relativas em relação à matriz polimérica, que pode variar de 50% a 85%, influenciam no tipo de aplicação, devido às diferentes propriedades ópticas e mecânicas proporcionadas. As partículas podem ser obtidas por meio da moagem de vidros preparados via fusão, de síntese via sol-gel, da pirólise do SiCl_4 (sílica pirogênica), etc. Os diferentes métodos permitem a obtenção de partículas com diferentes tamanhos, formatos e dispersões [KLAPDOHR, 2004; TURSSI, 2005]. Após serem obtidas, tais partículas devem receber um tratamento químico superficial, visando-se funcionalizar a superfície de tal maneira que ocorra ligação química covalente com a matriz polimérica após a reação de cura. Para isso, são utilizados alcóxidos de silício funcionais e o mais comum na área odontológica é o gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS ou vinil silano), que possui o grupo polimerizável metacrilato (Figura 1.2).

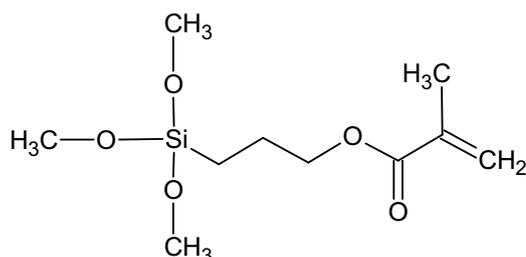


Figura 1.2. Fórmula estrutural do MPTMS.

Atualmente, as partículas de reforço mais utilizadas são à base de sílica e podem conter elementos radiopacificantes como o bário e o estrôncio, visando-se obter contraste entre a restauração e o dente em radiografias. O índice de refração destas partículas deve ser parecido com o da matriz polimérica, para que se consiga obter formulações translúcidas. Além do mais, em alguns compósitos são adicionadas partículas com tamanho e dispersidade específica para criarem o efeito de opalescência, visando-se mimetizar a estrutura dentária.

1.1.3. Iniciadores de polimerização

Os processos de preparação de polímeros apresentam uma série de características distintas das quais as principais são:

- ✓ Tipo de reação;
- ✓ Mecanismo de reação;
- ✓ Velocidade de crescimento da cadeia;
- ✓ Formação de subprodutos moleculares.

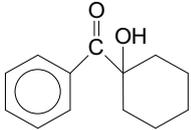
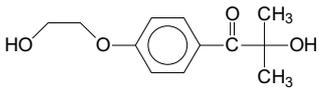
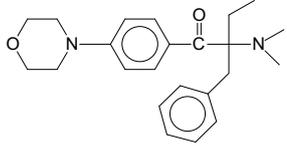
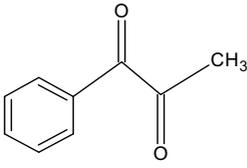
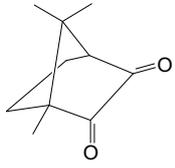
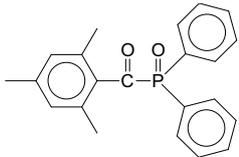
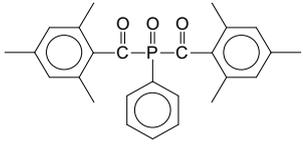
Quanto ao tipo de reação, a polimerização pode envolver reações de adição (ou poliadições) e reações de condensação (ou policondensações). Os polímeros de adição em geral tem a cadeia regularmente constituída por átomos de carbono ligados covalentemente. Exemplos de polímeros de adição são o polietileno (PE), poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA). Os polímeros de condensação apresentam em sua cadeia principal não apenas átomos de carbono, mas também átomos de outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc. Como exemplos pode-se citar o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o policarbonato. Na Tabela 1.3 são apresentadas as características desses dois tipos de polimerização.

Tabela 1.3. Características dos processos de polimerização.

Processo	Características	Exemplos
Poliadição	✓ Reação em cadeia com 3 componentes reacionais: iniciação, propagação e terminação;	PEBD PEAD PP PS etc.
	✓ Mecanismo homolítico ou heterolítico ou por coordenação;	
	✓ Não há subprodutos de reação;	
	✓ Reação rápida;	
	✓ Diminuição progressiva da concentração de monômero;	
	✓ Grau de polimerização alto.	
Policondensação	✓ Reação em etapas;	PET PA PC Etc.
	✓ Mecanismo heterolítico;	
	✓ Há subprodutos de reação;	
	✓ Reação lenta;	
	✓ Concentração de monômeros diminui rapidamente;	
✓ Grau de polimerização médio.		

Os monômeros metacrílicos utilizados em compósitos odontológicos fotocuráveis polimerizam através de poliadição que, para ocorrer, necessita de um agente iniciador. Este pode ser ativado por calor (termoativador), luz (fotoiniciador) ou pela simples mistura com o monômero (ativador químico). Dando ênfase aos fotoiniciadores, que tem sido amplamente utilizados em compósitos odontológicos, existem vários compostos disponíveis comercialmente. A maioria deles é ativada por luz ultravioleta e uma pequena percentagem por luz visível até 500 nm. Na Tabela 1.4 são apresentados alguns dos fotoiniciadores mais utilizados.

Tabela 1.4. Fotoiniciadores mais utilizados comercialmente em diversas aplicações.

Composto	Classe Química	$\lambda_{\text{abs. max.}} / \text{nm}$	Fórmula estrutural
1-hidróxi-ciclohexil-fenil-cetona	α -hidroxicetona	246, 280, 333	
2-hidróxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propano	α -hidroxicetona	276	
2-benzil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona	α -hidroxicetona	233, 324	
1-fenil-1,2-propanodiona (PPD)	Dicetona	398	
Canforquinona (CQ)	Dicetona	470	
Óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (Lucirin TPO)	<i>Mono Acyl Phosphine</i> (MAPO)	295, 368, 380, 393	
Óxido de fosfina, fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil) (Irgacure 819)	<i>Bis Acyl Phosphine</i> (BAPO)	295, 370	

O fotoiniciador mais utilizado em compósitos odontológicos é a canforquinona (CQ), cuja absorção máxima está em torno de 470 nm (vide Figura 1.3). Por um lado, isto o torna extremamente adequado, pois pode ser excitado e

formar radicais livres com irradiação de luz visível, evitando assim o uso de luz ultravioleta, reconhecidamente prejudicial às células humanas. Por outro lado, sua cor fortemente amarela acarreta problemas de estética, principalmente em compósitos translúcidos, com menor quantidade de pigmentos, ou em compósitos com cores mais brancas, especialmente para dentes clareados.

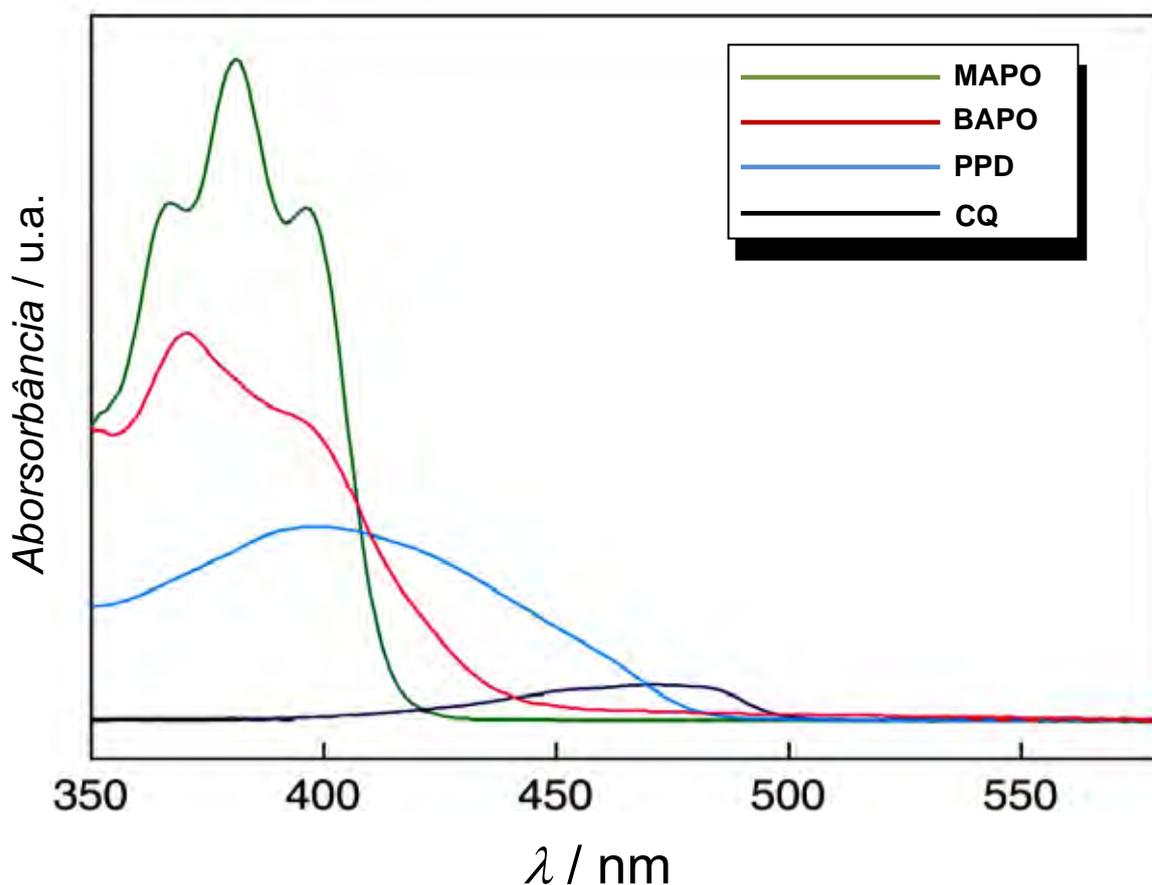


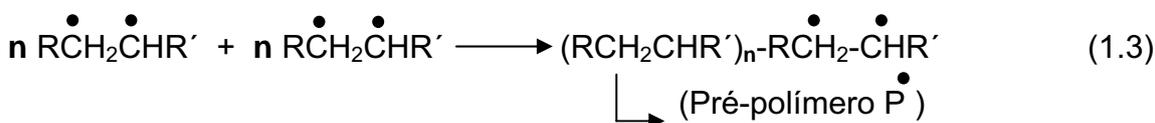
Figura 1.3. Espectros de absorção de alguns fotoiniciadores (NEUMANN, 2006).

As etapas envolvidas nas reações de poliadição são demonstradas nas Equações de 1.1 a 1.8.

Iniciação



Propagação



Terminação



Na etapa de iniciação, as moléculas de fotoiniciador (FI) são irradiadas por luz no comprimento de onda adequado e formam radicais livres. No caso da canforquinona, é necessária a adição de um coiniciador (amina terciária) e irradiação de luz em comprimentos de onda próximos de 470 nm. O fotoiniciador, na forma radicalar, causa a quebra homolítica da ligação C=C do grupo funcional metacrilato, formando, desta maneira, dois novos radicais livres nos carbonos do grupo vinílico. Posteriormente, ocorre a etapa de propagação, que é considerada a mais importante em uma polimerização, onde se dá o rápido crescimento da cadeia polimérica atingindo a massa molar final, determinando o maior ou menor grau de regularidade estrutural e número de ligações cruzadas do polímero. Por fim, ocorre a etapa de terminação, onde a propagação da cadeia polimérica é desativada (MANO, 1998).

1.2. Problemas relacionados ao uso de compósitos com matriz polimérica na odontologia

Apesar das diversas vantagens obtidas com a introdução dos compósitos na odontologia existem, ainda hoje, alguns problemas críticos que devem ser estudados e entendidos para que possam ser eliminados. São eles: baixa resistência à abrasão, problemas de descoloração, contração durante a polimerização (causando microfissuras marginais que ocasionam infiltrações podendo levar ao surgimento de cáries secundárias), coeficiente de expansão térmica diferente do dente e aquecimento durante a polimerização, que pode causar desconforto ao paciente.

Dentre os problemas citados, um dos que mais limita o uso dos compósitos odontológicos é a contração de polimerização, pois ocasiona problemas na interface dente-compósito, podendo gerar microfissuras, o desprendimento da restauração, alterações da polpa e até mesmo a quebra do dente. Este processo se deve, principalmente, à diminuição da distância média entre as unidades monoméricas e/ou oligoméricas com a reação de polimerização, passando de uma distância média de aproximadamente 4,0 Å, na forma não polimerizada, para aproximadamente 1,5 Å no polímero [TOBOLSKY, 1948; PEUTZFELD, 1997]. Na tentativa de superar tal problema, várias soluções paliativas tem sido adotadas. Uma delas é a utilização de agentes de união no dente antes da aplicação do compósito na cavidade. Contudo, as tensões geradas com a contração podem ocasionar os problemas já citados [DAVIDSON, 1984, 1997; SULIMAN, 1994; JORGENSEN, 1975; MEREDITH, 1997; ROBERTS, 1977].

Vários autores tem estudado esses problemas e sugerido algumas soluções. Dewaele et al. (2006) estudaram a contração de polimerização de várias misturas de Bis-GMA e TEGDMA e observaram uma dependência linear entre o aumento da concentração de duplas ligações e a contração de polimerização, concluindo que para a mistura estudada a contração é de 20,39 cm³ por mol de ligações C=C convertidas. Em outro trabalho, Lu et al. (2004) estudaram a tensão de contração gerada durante a polimerização de um compósito fotocurável e verificaram que, para tempos menores de irradiação da amostra pela luz, a relaxação das

tensões é maior. Contudo, um menor grau de conversão é alcançado, podendo gerar fragilidade na restauração. Muitos outros autores tem estudado a contração de polimerização utilizando diferentes fontes de luz, tempos de irradiação e potências. Alguns sugerem que lâmpadas com iniciação suave (*soft-start*) e/ou lâmpadas pulsadas podem minimizar as tensões geradas, pois fazem com que a polimerização seja mais lenta, permitindo um melhor relaxamento e acomodação das cadeias poliméricas (LIM, 2002b). Outros tem estudado novos tipos de monômeros/oligômeros com estruturas em forma de anel que se abrem e diminuem a contração ou, até mesmo, causam expansão durante a polimerização (THOMPSON, 1979; CHEN, 2006).

Outro problema bastante citado é a baixa resistência à abrasão e à fratura, principalmente em dentes posteriores, onde a carga mastigatória é maior. Vários são os fatores para que um compósito tenha maior ou menor resistência mecânica, destacando-se dentre eles: tamanho, formato, quantidade, dispersidade e funcionalização da superfície das partículas de reforço, monômeros/oligômeros utilizados, velocidade da reação de polimerização, etc. Apesar de todos os avanços relatados em tal classe de materiais, é muito comum a quebra, desprendimento e amarelamento das restaurações por causa de processos oxidativos.

Devido aos problemas relatados, diversas formulações de compósitos tem sido descritas em patentes (GC CORPORATION, 1999, 2001; KURARAY CO., LTD., 2000, 2001; DENTSPLY RESEARCH & DEVELOPMENT, 2001) e estudadas em artigos científicos (KAKABOURA, 1996; TARUMI, 1999; STANSBURY, 2000; BEHR, 2001; LOVELL, 2001, 2002; YOON, 2002). As patentes apresentam composições com qualidades melhoradas para um determinado uso e os artigos demonstram aspectos químicos e físicos fundamentais, dando suporte para o melhor entendimento e melhoria desses sistemas.

1.3. Uso de oxoclusters de metais de transição como reforço em polímeros utilizados na odontologia.

Nos últimos anos ocorreu um aumento significativo no interesse do uso de oxoclusters de metais de transição com grupos orgânicos polimerizáveis coordenados em polímeros. A adição desses clusters em polímeros, também conhecidos como OMTOCs (das iniciais em inglês das palavras ***Organically Modified Transition Metal Oxide Clusters***), possibilita a obtenção de materiais com novas e melhores propriedades, proporcionando aumento na resistência mecânica e térmica, melhoria das propriedades óticas, etc. (GRAZIOLA, 2008; IVOCLAR VIVADENT AG, 2006; KICKELBICK, 1999, 2001; MORARU, 2001; SCHUBERT, 2001a, 2001b, 2004; TRIMMEL, 2000; TORMA, 2004). Em princípio, existem dois tipos de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos: aqueles que possuem ligações covalentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos e aqueles onde a ligação se dá por interações fracas, como ligações de van der Waals. Tais materiais podem ser sintetizados sob medida para uma determinada aplicação. As duas possibilidades para se funcionalizar nanoclusters ou nanopartículas de óxidos metálicos com grupos orgânicos são: (i) ligar tais grupos funcionais no oxocluster ou na superfície das nanopartículas pré-sintetizadas ou (ii) funcionalizá-los durante a síntese (*in situ*). Existem descritos na literatura científica vários trabalhos demonstrando a síntese e caracterização de tais materiais. Um dos principais autores nesta área tem sido Schubert (2001, 2004), que demonstra em diversos trabalhos a determinação estrutural e utilização destes compostos em matrizes orgânicas polimerizáveis, utilizando como principal ligante os grupos polimerizáveis metacrilato e acrilato. As fórmulas estruturais de alguns tipos de oxoclusters sintetizados por Schubert e colaboradores estão apresentadas na Figura 1.4.

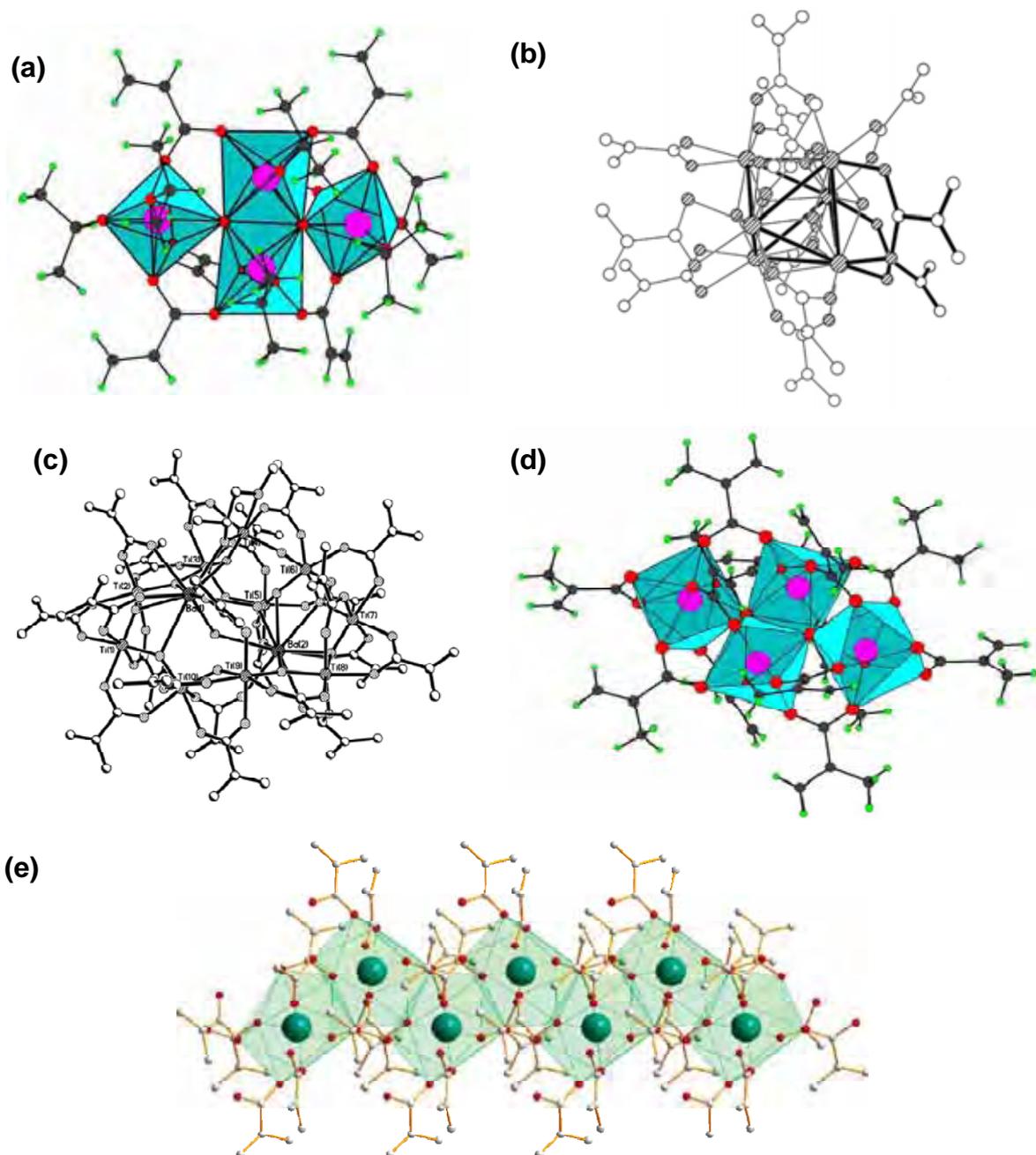


Figura 1.4. Estruturas dos oxoclusters com grupos metacrílicos coordenados: **(a)** $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OEt})_6(\text{OMc})_6$; **(b)** $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OMc})_{12}$; **(c)** $\text{Ba}_2\text{Ti}_{10}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH})_5(\mu_2\text{-OMc})_{20}(\text{O}^i\text{PrOMe})_2$; **(d)** $\text{Hf}_4\text{O}_4(\text{OMc})_{12}$; **(e)** $[\text{Ba}(\text{OMc})_2(\text{McOH})_3]_n$ – cadeia de poliedros de BaO_9 em zigzag.

Os clusters possuem diferentes formas e números de ligantes metacrílicos polymerizáveis cobrindo suas superfícies. Estes grupos orgânicos podem polymerizar juntamente com monômeros/oligômeros metacrílicos por meio de polymerização por radical livre, fazendo com que estes, ao término da polymerização, se liguem covalentemente às cadeias polymericas. Os polímeros híbridos obtidos utilizando-se

tais clusters são em geral transparentes e com alto grau de entrecruzamento de ligações. Entretanto, não há uma correlação óbvia entre o tamanho do cluster, sua estrutura e sua composição com as propriedades finais dos polímeros nos quais estes são adicionados. Uma das possíveis razões para este fenômeno é que os clusters não estão estatisticamente distribuídos nos polímeros, embora o material pareça homogêneo ao olho nu (TORMA, 2004). Utilizando-se diferentes clusters pode-se obter materiais com diferentes propriedades, devido aos números de ligantes de cada um e à maior ou menor tendência de formar agregados. Os oxoclusters metálicos com ligantes metacrílicos possuem grande potencial de utilização em compósitos odontológicos restauradores fotopolimerizáveis, uma vez que estes materiais possuem compatibilidade química com os monômeros/oligômeros metacrílicos utilizados nas formulações.

Schubert et al. (2001) citam a incorporação de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados ($Zr_4O_2(OMc)_{12}$) a um material híbrido com potencial uso em compósitos odontológicos restauradores. Os pesquisadores observaram um aumento significativo na resistência à flexão e no módulo flexural dos polímeros reforçados com os clusters e, além disso, não observaram decréscimo nesses valores após estocagem em água a 37 °C, como seria esperado para o polímero puro. Isto favorece o uso dos polímeros no ambiente bucal, tendo em vista que os materiais sofrem deterioração em contato com a saliva.

1.4. Efeito do reforço (partículas inorgânicas) nas propriedades dos compósitos odontológicos

O reforço, ou carga, desempenha um papel importante nas propriedades desejadas do compósito. Através da incorporação de reforços com diferentes formatos, composições químicas e tratamentos superficiais, pode-se obter compósitos com características únicas e sob medida para uma determinada aplicação, visando-se mimetizar a estrutura dentária.

Turssi et al. (2005) estudaram o efeito de diferentes tipos de reforços com relação à resistência ao desgaste e ao grau de conversão. Para isso, estudaram a

preparação de compósitos utilizando esferas de sílica (100, 250, 500, 1000, 100/1000 e 100/250/1000 nm) e partículas de vidro (Ba-Al-B-Silicato) moídas (450, 700, 1000, 1500, 450/1000 e 450/700/1500 nm), ambas silanizadas com MPTMS e na proporção volumétrica de 56,7%. Utilizaram como monômeros uma mistura de Bis-GMA:UDMA:TEGDMA e como fotoiniciador CQ na concentração de 0,33% (m/m) com relação à parte resinosa. Os autores verificaram que para partículas maiores, a resistência à abrasão se torna menor, devido ao aumento do momento angular da área exposta na superfície, facilitando assim a retirada destas. Comparando-se as partículas irregulares com as esféricas, os autores verificaram que as últimas possuem menor resistência ao desgaste devido, provavelmente, à menor área superficial, o que ocasiona um menor contato com o polímero. Em contrapartida, os compósitos formados com partículas irregulares apresentam maiores concentrações de tensão. Os autores citam também que as diferentes composições das partículas esféricas e irregulares podem ter sido o fator principal dos diferentes valores de resistência ao desgaste. Partículas menores diminuem o espaço entre si, causando menores tensões e, conseqüentemente, maior resistência à fadiga. Cargas em escala nanométrica (0,1 – 100 nm) proporcionam novas propriedades aos compósitos, fazendo com que estes exibam comportamentos inesperados com relação às partículas micrométricas. O grau de conversão não foi influenciado significativamente pelo tamanho das partículas, exceto para as que possuíam tamanho próximo ao da radiação incidida sobre a amostra durante a polimerização, devido ao efeito de espalhamento da luz.

Em outro trabalho, Lim et al. (2002a) estudaram o efeito da fração de carga e do tratamento superficial no desgaste de compósitos microparticulados. Para isso, mantiveram fixa a composição da parte resinosa (Bis-GMA 33%, UDMA 33% e TEGDMA 33%) e variaram a percentagem das micropartículas (com e sem tratamento superficial com silano funcional e não funcional) no compósito. Exceto para as micropartículas não tratadas, verificaram um aumento da resistência ao desgaste com o aumento da quantidade de carga e com a funcionalização superficial destas com o MPTMS. Isto se relaciona diretamente à ocorrência de ligações químicas covalentes da matriz resinosa com as partículas, à formação de aglomerados e ao espaço entre si.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho envolveu o estudo de novas composições de materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas, visando-se melhorar suas propriedades.

Para atingir o objetivo principal algumas metas intermediárias tiveram que ser suplantadas. Primeiramente, foram estudados os melhores fotoiniciadores e monômeros para serem utilizados na formação da matriz polimérica. Nesta etapa foram formulados compósitos experimentais utilizando-se monômeros metacrílicos, esferas de sílica e sílica pirogênica, ambas funcionalizadas. Posteriormente, avaliou-se a incorporação de nanopartículas denominadas oxoclusters de zircônio modificados com grupos metacrílicos. Estes compostos foram sintetizados através da reação de um alcóxido de zircônio com ácido metacrílico e adicionados a uma mistura de monômeros metacrílicos em várias concentrações, visando-se estudar as propriedades mecânicas do material polimerizado, bem como a distribuição das espécies na matriz.

3. Materiais e métodos

3.1. Análise de compósitos comerciais através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG), Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Termogravimetria (TG)

Como etapa inicial do trabalho foram feitas análises químicas de amostras comerciais de compósitos fotopolimerizáveis para aplicações odontológicas indiretas, visando-se determinar o tamanho, o formato, a composição química e a quantidade de partículas inorgânicas de reforço.

Primeiramente, as amostras foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) num equipamento modelo XL 30 FEG da Philips. As marcas analisadas estão demonstradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Amostras comerciais analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.

Marca	Fabricante	País de procedência
Epicord dentina	Kuraray	Japão
Epicord Incisal	Kuraray	Japão
Epicord transparente	Kuraray	Japão
Cesead II dentina	Kuraray	Japão
Solidex dentina	Shofu	Japão
Signum dentina	Heraeus Kulzer	Alemanha
Cristobal dentina	Dentsply	Alemanha
Resilab dentina	Wilcos	Brasil

Para se obter as micrografias foram preparadas amostras cilíndricas, com raio de 4 mm e altura de 2 mm. As amostras foram fotopolimerizadas de acordo com as instruções dos fabricantes e deixadas em ácido nítrico 25%, à temperatura

ambiente, durante 3 min, para que a matriz polimérica fosse atacada melhorando dessa forma a visualização das partículas inorgânicas.

Juntamente com as micrografias foram feitas medidas de Energia Dispersiva de raios X (EDX) visando-se obter a composição química das partículas inorgânicas utilizadas como reforços.

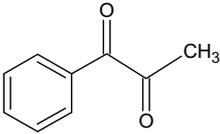
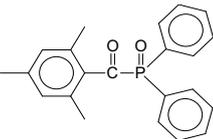
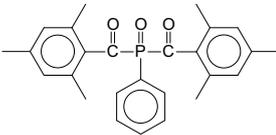
Por fim, foram realizadas análises termogravimétricas com a finalidade de se verificar a quantidade de partículas inorgânicas utilizadas pelos diferentes fabricantes. Tais análises foram feitas num equipamento SDT Q 600 da TA Instruments. As condições utilizadas foram as seguintes: temperatura inicial = 25 °C; temperatura final = 800 °C; rampa de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera = O₂.

3.2. Avaliação da eficiência de fotoiniciadores através da técnica de fotocalorimetria

As reações de polimerização de uma composição fixa de compósito foram estudadas variando-se os tipos de fotoiniciadores, sempre na mesma quantidade molar de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, visando determinar qual o fotoiniciador mais eficiente para ser utilizado nos estudos subseqüentes do atual projeto. As medidas foram realizadas através da técnica de Fotocalorimetria Exploratória Diferencial num equipamento DSC Q100 com o PCA acoplado (Photocalorimeter Accessory), ambos da TA Instruments. As seguintes condições foram utilizadas: a fonte de radiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, a intensidade da luz sobre a amostra foi de aproximadamente 250 mW cm^{-2} , o comprimento de onda foi ajustado para que ficasse entre 390 e 500 nm (através de filtros) e o tempo de irradiação foi de 3 min. Para cada medida pesou-se 15,0 mg de amostra e a célula do DSC foi termostatizada em 20 °C.

As percentagens em massa dos diferentes componentes do compósito foram as seguintes: Bis-GMA (14,5%), UDMA (6,5%) e partículas inorgânicas (79%). O compósito foi gentilmente formulado pela empresa Biodinâmica. Os fotoiniciadores estudados estão demonstrados na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2. Fotoiniciadores estudados.

Amostra	Fotoiniciador	Fórmula estrutural	$\lambda_{\text{abs. max.}}$ nm	Massa molar	% / m/m
CQ/ DMABEE*	Canforquinona (CQ) / 4-N,N-Dimetil amino ácido benzóico etiléster (DMABEE)		470	166	0,10
PPD	1-fenil-1,2-propanodiona (PPD)		398	148	0,090
MAPO	Óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoi)- fosfina		295, 368, 380, 393	348	0,21
BAPO	Óxido de fosfina, fenil bis (2,4,6-trimetil benzoi)		295, 370	418	0,25

* DMABEE é coiniador.

3.3. Ensaio de resistência flexural e fotocalorimétrico de diferentes formulações de compósitos

Após a escolha do melhor fotoiniciador, iniciou-se os estudos para se determinar quais monômeros formam a melhor matriz polimérica. Para isso, foram preparados compósitos com quantidades fixas de reforço e fotoiniciador, variando-se as misturas monoméricas. Como reforço utilizou-se 10% (m/m) de esferas de sílica (diâmetro = 180 nm) e 40% (m/m) de sílica pirogênica (área superficial = 160 m² g⁻¹), ambas funcionalizadas superficialmente com o grupo metacrílico e como

fotoiniciador utilizou-se 0,1% (m/m) (com relação somente aos monômeros) de BAPO. As fórmulas estruturais, bem como as massas molares dos diferentes monômeros, já foram demonstradas na Tabela 1.2

As misturas de monômeros estudadas foram baseadas em dados disponíveis em artigos científicos, em patentes e em análises químicas de uma conceituada marca comercial e estão demonstradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Composições monoméricas estudadas. Percentagens mássicas referentes somente à parte orgânica.

	1	2	3	4	5	6	7
Bis-GMA		40%	50%			30%	
TEGDMA		40%	30%		5%	30%	5%
UDMA	30%	20%	20%		20%	20%	95%
Bis-GMA Etoxilado	70%			100%	75%	20%	

Os testes de resistência flexural das diferentes amostras foram realizados num equipamento Dynamical Mechanical Analyzer (DMA) 2980 da TA Instruments. O grampo utilizado nas medidas foi o de flexão de 3 pontos com distância entre apoios de 15 mm. Os corpos de prova possuíam as seguintes dimensões: 2,5 mm x 2,0 mm x 1,0 mm (comprimento x largura x espessura). Estes foram preparados em matriz metálica devidamente isolada com silicone para auxiliar na desmoldagem. A tais corpos aplicou-se luz ultravioleta durante 60 s nas faces superior e inferior. As medidas foram realizadas a 35 °C, utilizando-se como força de pré-carga 0,01 N e rampa de força de 8 N min⁻¹ até o rompimento. Realizou-se também o teste de resistência flexural de um compósito disponível comercialmente nas mesmas condições acima citadas para efeito comparativo. Para cada amostra foram realizadas 4 medições visando-se determinar o desvio padrão.

Por fim, as diferentes formulações de compósitos foram estudadas via fotocalorimetria para se calcular os graus de conversão monomérica e relacioná-los às resistências mecânicas. As seguintes condições foram utilizadas: a fonte de radiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, a intensidade da luz sobre a amostra foi de aproximadamente 700 mW cm⁻², o comprimento de onda

foi ajustado para que ficasse entre 320 e 500 nm (através de filtros) e o tempo de irradiação foi de 3 min. Para cada medida pesou-se 15,0 mg de amostra e a célula do DSC foi termostaticada em 20 °C.

3.4. Síntese e caracterização das partículas inorgânicas

3.4.1. Síntese e caracterização de esferas de sílica opalescentes

As esferas de sílica preparadas nesta etapa foram utilizadas para a preparação dos compósitos descritos no item 3.3. para atuarem como reforço e como material opalescente, visando-se mimetizar a estrutura dentária que apresenta tal efeito naturalmente. Utilizou-se o método descrito por Stöber et al. (1968). Para isso, uma dada quantidade de tetraetil ortosilicato (TEOS) foi adicionada a uma solução alcoólica de hidróxido de amônio e deixada em agitação com barra magnética por 1 h. Após a síntese, as esferas foram separadas do meio reacional através de centrifugação e lavadas com água desionizada. Em seguida, foram secas em estufa a 120 °C, durante 12 h e receberam tratamento superficial para funcionalização com o grupo metacrilato. No procedimento de funcionalização, descrito por Bourgeat-Lami et al. (1995), uma dada massa de esferas foi suspensa em tolueno, contendo o silano gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS), e deixada na temperatura de refluxo durante 24 h. Após isso, foram separadas por centrifugação e secas em estufa a 60 °C, durante 12 h.

As esferas, antes e após a funcionalização, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), num microscópio Philips CM 120, e Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL), utilizando-se um equipamento da Brokhaven Instruments Corp. constituído por um laser de estado sólido com 25 mW de potência ($\lambda = 532$ nm), por um porta amostras e um fotodetector que forma um ângulo de 90° com o laser. As esferas foram também caracterizadas através de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Si^{29} no estado sólido com polarização cruzada (Si^{29} MAS-RMN – 59,6MHz) num aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. Por fim, foram realizados testes de suspensão das esferas em

diferentes solventes, antes e após a funcionalização, para se verificar a eficiência de tal procedimento.

3.4.2. Síntese e caracterização de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados

Nesta etapa do projeto estudou-se a adição de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados à um polímero metacrílico. Estes foram obtidos através da reação de um alcoóxido de zircônio (em meio alcoólico) com ácido metacrílico. Na primeira etapa deste estudo verificou-se a formação dos clusters utilizando-se como precursores solução 70% de n-propóxido de zircônio em n-propanol (Tyzor NPZ[®] - DuPont[™]) e solução 80 % de n-butóxido de zircônio em n-butanol (Tyzor NBZ[®] - DuPont[™]) nas proporções molares de 1:3, 1:5, 1:7 e 1:9 de alcoóxido com relação ao ácido metacrílico (Lucite[™]), respectivamente. A mistura dos reagentes foi feita em câmara seca com atmosfera de N₂ ultra puro e as soluções foram deixadas em repouso durante uma semana para que ocorresse formação dos cristais. Os precipitados foram separados através de filtração a vácuo em funil de Büchner, utilizando-se papel de filtro quantitativo e, posteriormente, foram secos em estufa a 60 °C, durante 24 h. As nomenclaturas dadas às diferentes amostras são sumarizadas na Tabela 3.4. A proporção de 1:3 não possui nomenclatura, pois não formou clusters nesta condição.

Tabela 3.4. Nomenclatura dos oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados.

Nomenclatura	Tipo do alcoóxido / ácido metacrílico
	Proporção molar na síntese
NBZMET 1:5	Butóxido : ácido metacrílico – 1:5
NBZMET 1:7	Butóxido : ácido metacrílico – 1:7
NBZMET 1:9	Butóxido : ácido metacrílico – 1:9
NPZMET 1:5	Propóxido : ácido metacrílico – 1:5
NPZMET 1:7	Propóxido : ácido metacrílico – 1:7
NPZMET 1:9	Propóxido : ácido metacrílico – 1:9

Inicialmente, os sólidos obtidos foram caracterizados por meio de Difractometria de raios X (DRX) num equipamento Siemens modelo D-5000. As análises foram realizadas no intervalo de 2θ de 4 a 70° (0,05/1s) usando a radiação $K\alpha$ do cobre. Em seguida, foram realizadas análises termogravimétricas num equipamento SDT Q 600 da TA Instruments com a finalidade de se verificar a percentagem de compostos orgânicos nos clusters. As condições utilizadas foram as seguintes: temperatura inicial = 25 °C; temperatura final = 700 °C; rampa de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera = O₂. Por fim, os clusters foram caracterizados através de Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR), no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, num equipamento da Perkin Elmer modelo Spectrum 2000, no modo de transmissão. Para isso, as amostras foram diluídas em KBr (brometo de potássio) Merck® grau analítico e prensadas de modo a formar pastilhas com espessura aproximada de 0,5 mm. A linha de base dos espectros foi corrigida no software do próprio equipamento (Spectrum v 5.3.1 for Windows® - Perkin Elmer).

3.5. Adição de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados em polímeros metacrílicos

Estudou-se o efeito da adição dos diferentes clusters numa matriz polimérica metacrílica com relação à resistência mecânica. Os clusters foram adicionados nas concentrações mássicas de 5%, 10%, 15% e 20% a uma mistura de Bis-GMA (40% m/m), TEGDMA (40% m/m) e UDMA (20% m/m) contendo 0,1% em massa do fotoiniciador óxido de fosfina, fenil bis (2,4,6-trimetil benzoil) (BAPO). O fotoiniciador mais eficiente e sua concentração, bem como os melhores monômeros e suas concentrações, foram escolhidos de acordo com os estudos realizados nos itens 3.2 e 3.3, respectivamente (GATTI, 2007; ALVIM, 2006).

Os testes de resistência flexural das diferentes amostras foram realizados num equipamento Dynamical Mechanical Analyzer (DMA) 2980 da TA Instruments em condições idênticas às citadas no item 3.3. Para cada amostra foram preparados 10 corpos de prova, sendo que 5 foram armazenados durante 72 h a 37 °C em frascos de vidro estéreis contendo solução de saliva artificial, e os outros 5 foram analisados após 48 h do processo de polimerização, sem nenhum tipo de tratamento. O tempo de imersão em saliva foi estipulado visando-se simular um material odontológico de contato prolongado (24 h a 30 dias), de acordo com a NBR ISO 10993-1 (Avaliação biológica de produtos para a saúde. parte 1: avaliação e ensaio). A saliva artificial foi adquirida na Farmácia Escola da Faculdade de Farmácia de Araraquara (UNESP) e sua composição é mostrada na Tabela 3.5 abaixo.

Tabela 3.5. Composição da saliva artificial.

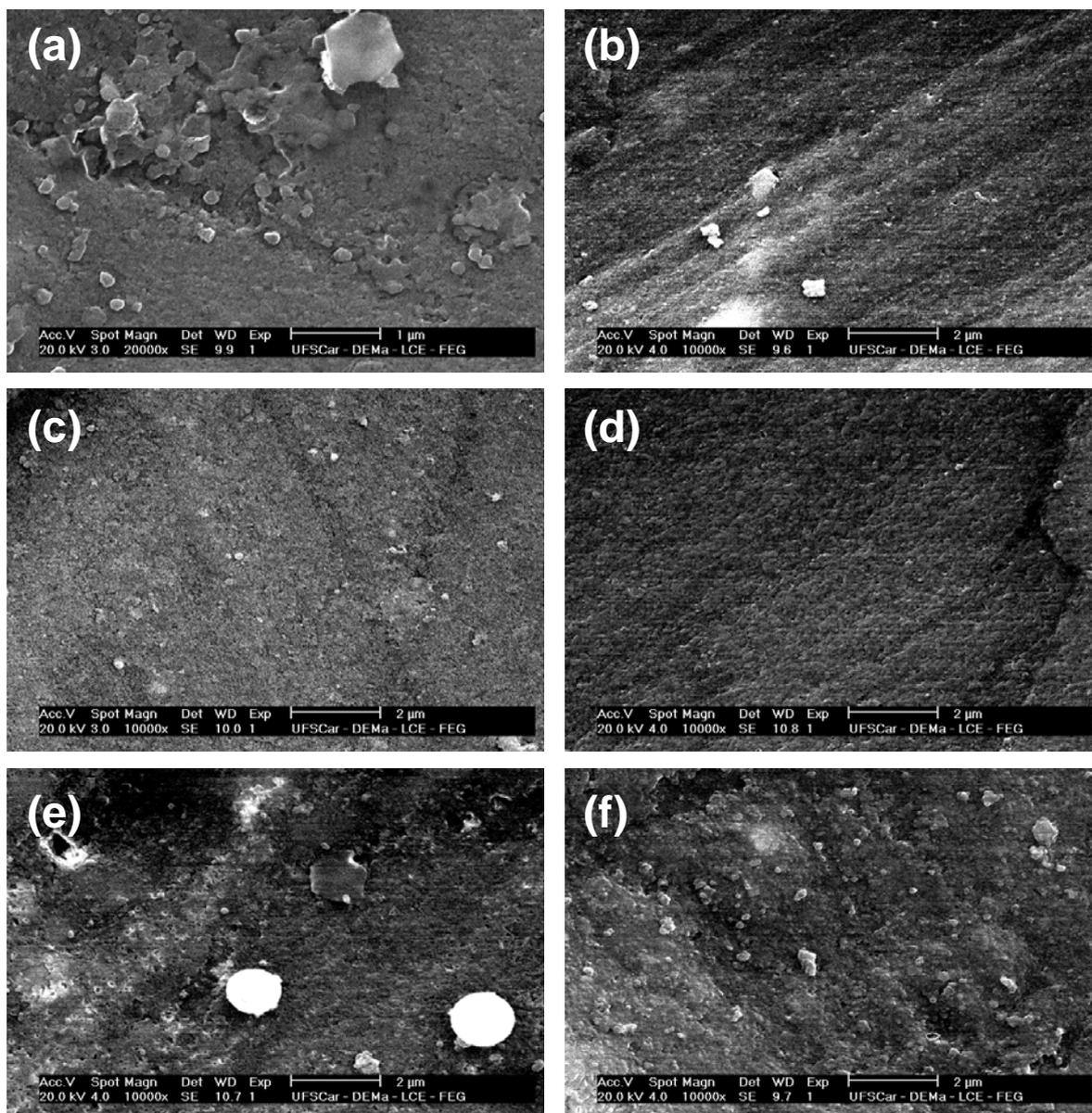
Componente	Quantidade em 1000 g
KCl	0,95 g
NaCl	0,67 g
MgCl ₂	0,04 g
K ₂ HPO ₄	0,27 g
CaCl ₂	0,12 g
Nipagin	0,01 g
Nipasol	0,10 g
Carboximetilcelulose sódica	8,0 g
Sorbitol 70%	24 g
H ₂ O - qsp	1000 mL

Por fim, as diferentes amostras foram caracterizadas através de Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo (SAXS, das iniciais em inglês das palavras *Small Angle X Ray Scattering*) na linha D11A-SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas - SP). Para isso, foram preparadas amostras cilíndricas com 15 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura em matriz de Teflon[®] delimitada por uma lâmina de vidro. Irradiou-se luz durante 1 min em cada uma das faces dos corpos de prova para que estes fossem polimerizados. As condições do equipamento foram as seguintes: utilizou-se fenda assimétrica e monocromador de silício (111), com feixe monocromático ($\lambda = 1.488 \text{ \AA}$) e foco horizontal. A intensidade espalhada foi coletada com um “*imaging plate*” localizado a 840,514 mm da amostra. A distância corresponde ao intervalo do vetor q de 0,016 a 0,372 \AA^{-1} . Os “*beam-stoppers*” horizontal e vertical foram usados para absorver o feixe de raios X direto e refletido, respectivamente.

4. Resultados e discussão

4.1. Análise de compósitos comerciais através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG), Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Termogravimetria (TG)

A Figura 4.1 apresenta as micrografias obtidas através de MEV.



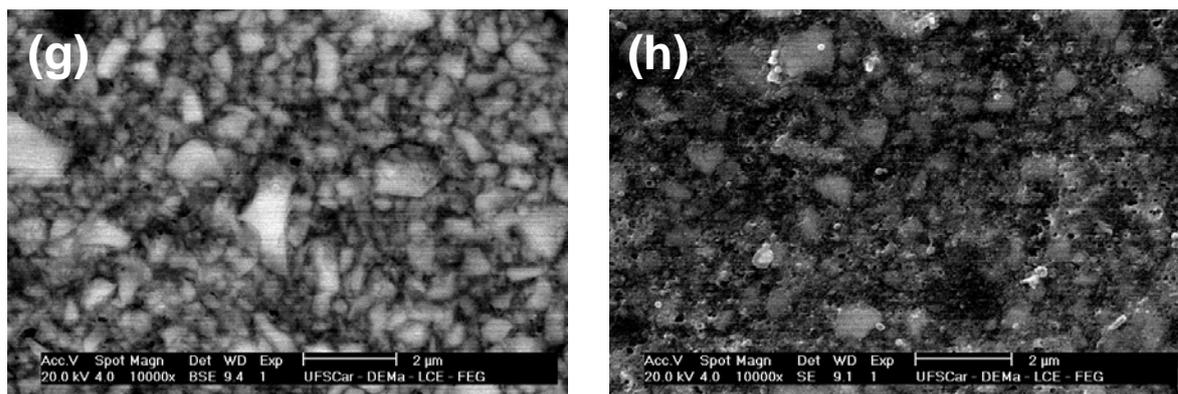


Figura 4.1. Micrografias de compósitos comerciais fotopolimerizáveis para aplicações odontológicas indiretas. Todos os aumentos foram de 10 kx, exceto para a amostra **(a)** que foi de 20 kx. **(a)** Epicord dentina, **(b)** Epicord Incisal, **(c)** Epicord transparente, **(d)** Cesead II dentina, **(e)** Solidex dentina, **(f)** Signum dentina, **(g)** Cristobal dentina e **(h)** Resilab dentina.

Pode-se observar que a maioria dos compósitos possui em sua composição reforços inorgânicos com partículas regulares, esféricas ou elipsoidais, sintetizadas provavelmente por meio de rotas químicas (sol gel, spray pirólise, spray pirólise por chama, etc.). Os compósitos Cristobal e Resilab possuem partículas irregulares características de vidro moído, com tamanhos entre 0,5 e 2,0 μm . Os outros apresentaram partículas de reforço com tamanhos bastante inferior. Os compósitos Epcicord dentina, transparente e incisal possuem partículas nanométricas com formatos e tamanhos semelhantes. O compósito Solidex apresentou, além das partículas nanométricas características de sílica pirogênica, partículas esféricas com tamanho aproximado de 1 a 2 μm . A composição elementar dessas partículas, obtidas por EDX, são demonstradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição elementar das partículas inorgânicas presentes nos compósitos.

Compósito	Elementos detectados
Epicord dentina	Si, O
Epicord incisal	Si, O
Epicord transparente	Si, O
Cesead II dentina	Si, O
Solidex dentina	Si, O
Signum dentina	Si, O
Cristobal dentina	Al, Si, Ba, O
Resilab dentina	Al, Si, Ba, O

A maioria dos compósitos analisados não possui em sua composição elementos radiopacos, apesar da sua utilização ser recomendada para a identificação das próteses através de radiografias (BLOODWORTH, 1992). Das marcas analisadas, as únicas que possuem elemento radiopaco (Bário) em sua composição são a Cristobal e a Resilab. Outros elementos radiopacos comumente utilizados em compósitos odontológicos são o itérbio (Yb) e o estrôncio (Sr).

Por fim, as análises termogravimétricas dos compósitos comerciais estão apresentadas na Figura 4.2.

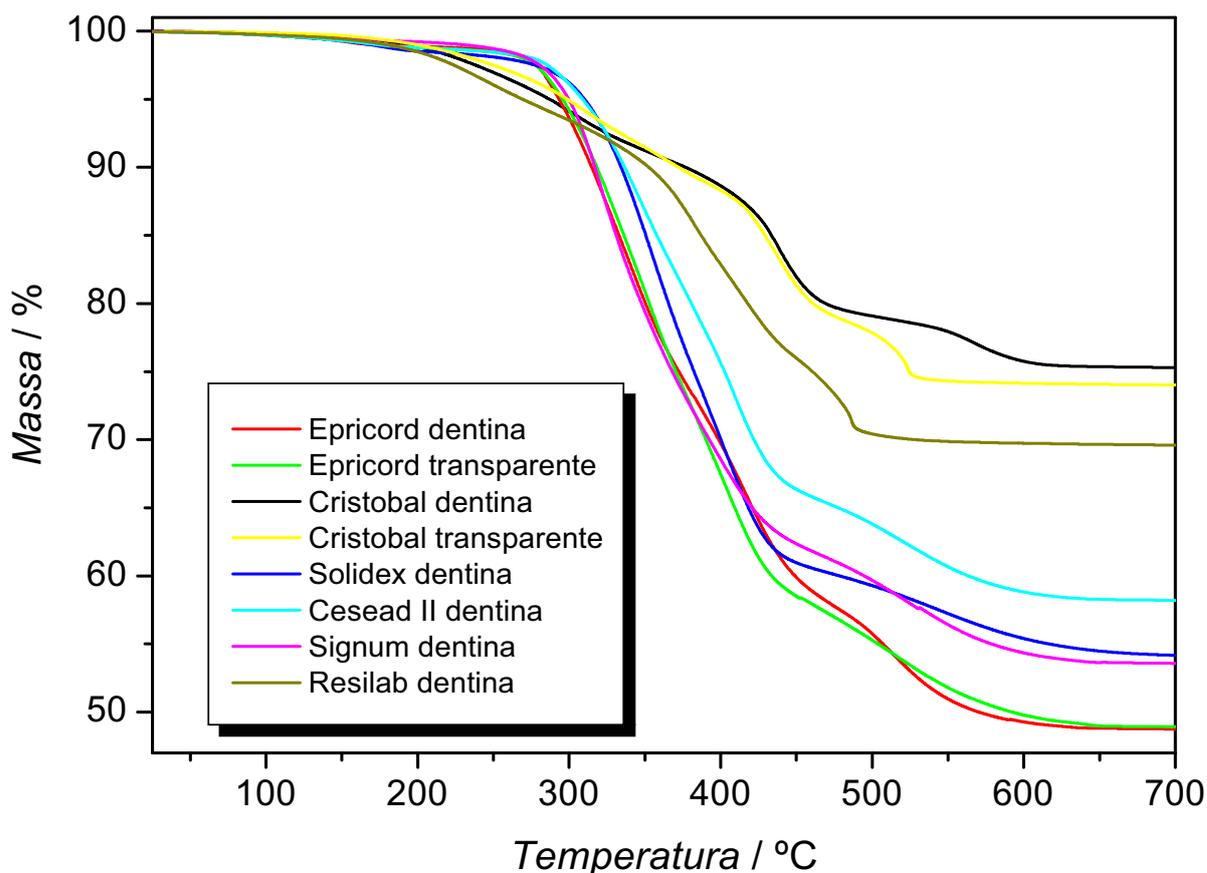


Figura 4.2. Curvas termogravimétricas das diferentes amostras comerciais.

Dos compósitos analisados, o que utiliza a menor quantidade de reforço é o Epricord, com 48,7% (m/m) de partículas inorgânicas e o que utiliza a maior quantidade é o Cristobal, com 75,2% (m/m), o que concorda com o citado por Schulz et al. (2005), segundo o qual quanto menor o tamanho das partículas, menor a percentagem de reforço que se pode atingir, devido à área superficial e o empacotamento destas no compósito não polimerizado. Pode-se observar também que a quantidade de reforço dos compósitos Epricord dentina e Cristobal dentina é igual à dos transparentes, para a mesma marca, indicando que os fabricantes partem de uma base translúcida e adicionam pigmentos de acordo com o tipo de utilização do compósito, formando assim o sistema de restauração. Este resultado concorda com as micrografias que indicaram similaridade de composição entre os diferentes tipos de compósitos, para uma mesma marca.

Outros compósitos odontológicos comerciais fotopolimerizáveis para uso direto foram analisados através de fotocalorimetria por Gatti et al. (2007) e os resultados podem ser vistos no Apêndice I.

Como conclusão das diferentes análises verificou-se que a maioria dos fabricantes utiliza partículas inorgânicas regulares como reforço, compostas por sílica, sintetizadas provavelmente por rotas químicas, com tamanhos que variam de alguns nanômetros até 2 microns. Das 6 marcas analisadas, somente duas possuíam elementos radiopacos em sua composição, um requisito importante em materiais dentários restauradores.

4.2. Avaliação da eficiência de fotoiniciadores através da técnica de fotocalorimetria

As curvas DSC obtidas durante as reações de polimerização dos compósitos com os diferentes fotoiniciadores (vide item 3.3) estão apresentados na Figura 4.3.

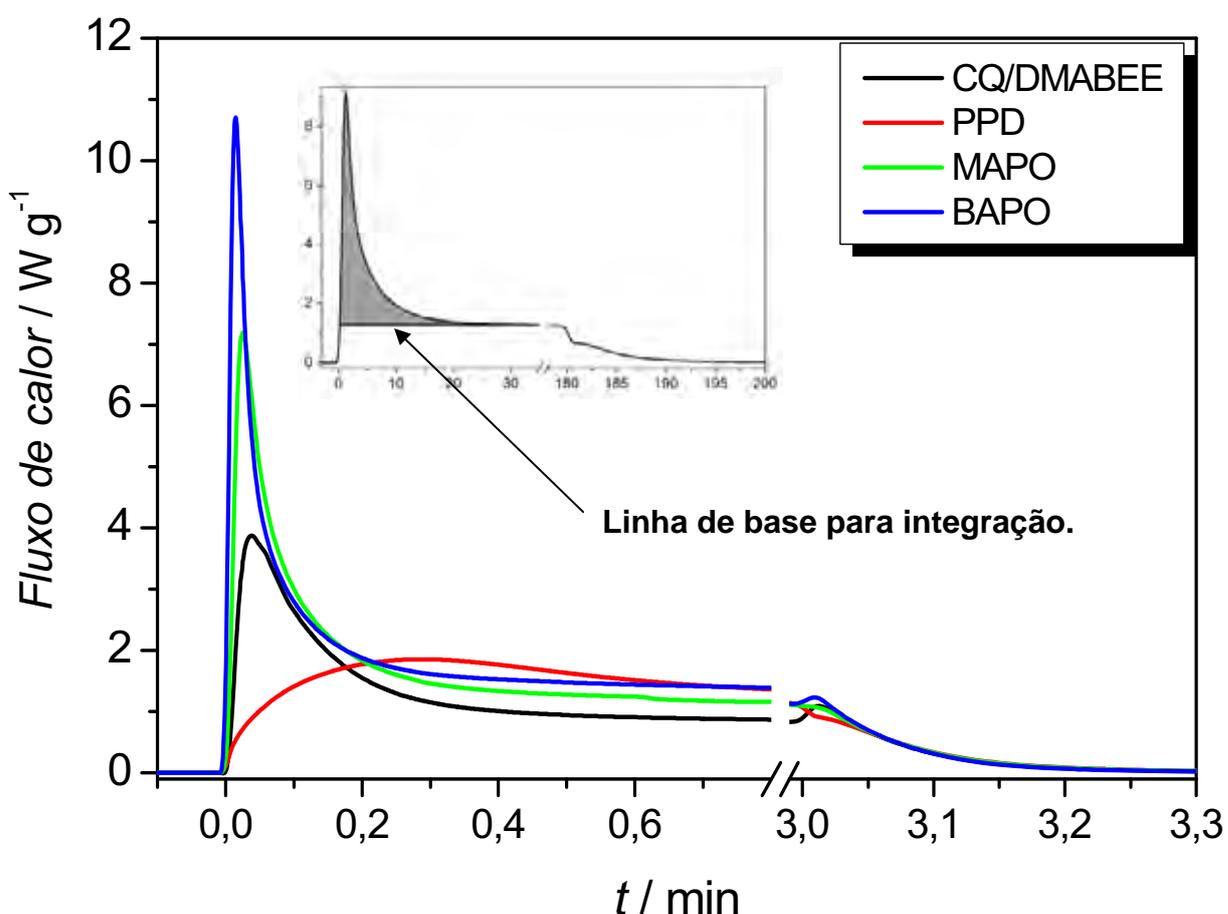


Figura 4.3. Curvas DSC referentes à polimerização do compósito Bis-GMA (14,5%), UDMA (6,5%) e partículas inorgânicas (79%) com diferentes tipos de fotoiniciadores.

Todas as curvas apresentaram o mesmo padrão descrito por Decker et al. (1996), com importantes diferenças para os diferentes compósitos. No primeiro estágio ocorre a etapa de autoaceleração da reação acompanhado de um rápido aumento na viscosidade até que a reação atinge seu valor máximo. Esta etapa é seguida por um período onde a polimerização ocorre numa taxa constante e, posteriormente, a reação entra na etapa de autodesaceleração, onde a propagação da reação começa a ser controlada pela difusão das espécies. A vitrificação leva à cura completa.

Integrando-se a área abaixo das curvas da Figura 4.3 pode-se determinar o calor liberado durante a fotopolimerização. Os resultados são demonstrados na Figura 4.4.

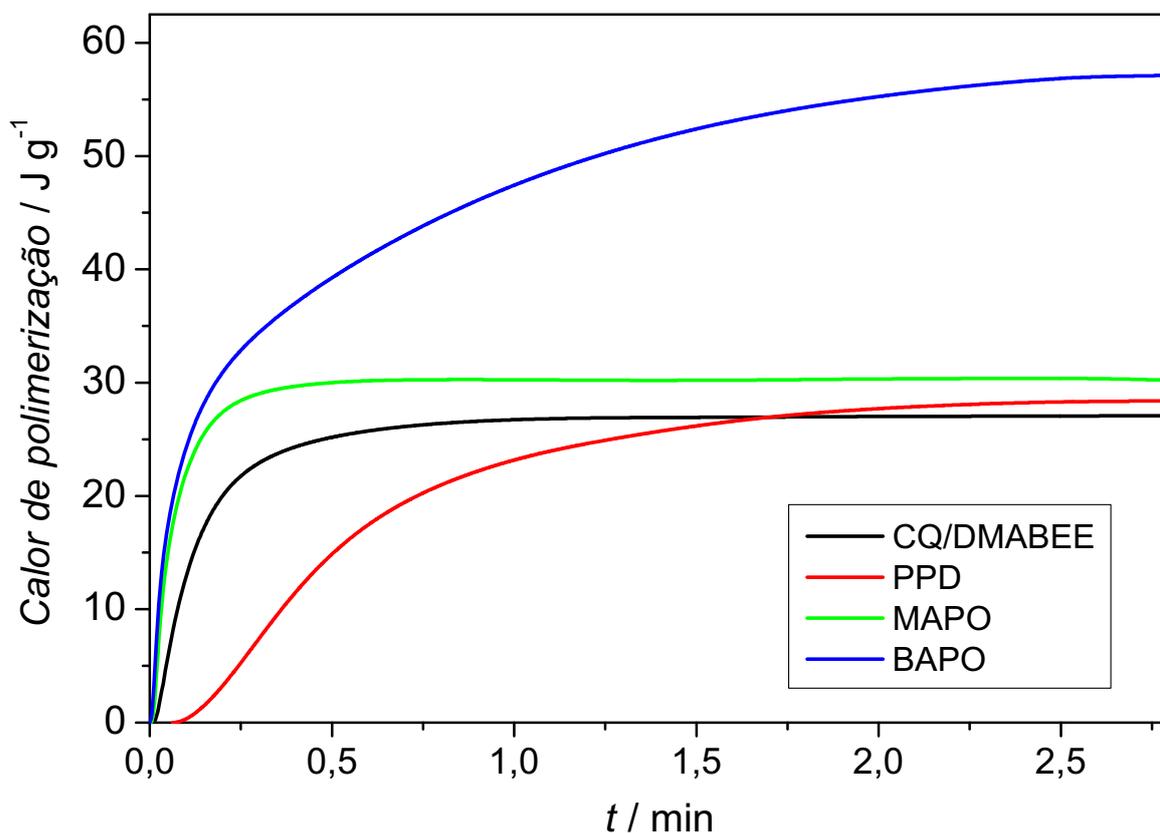


Figura 4.4. Calor de polimerização vs. tempo.

Por fim, ajustando-se uma reta na região onde o fluxo de calor aumenta na Figura 4.3, obtém-se a aceleração da reação. A Tabela 4.2 sumariza todos os resultados.

Tabela 4.2. Valores obtidos através das medidas de fotocalorimetria*.

Amostra	Calor de polimerização / J g⁻¹	Aceleração da reação / J g⁻¹ s⁻²	Tempo no pico da reação / s
CQ/DMABEE	27,4 (0,97)	3,22 (0,39)	2,25 (0,24)
PPD	26,6 (2,24)	0,79 (0,27)	16,9 (0,26)
MAPO	37,3 (3,43)	7,45 (0,47)	1,51 (0,06)
BAPO	50,7 (6,21)	14,7 (1,54)	0,86 (0,04)

*Os valores entre parênteses são os desvios padrões.

Pode-se observar claramente na Figura 4.4 que o fotoiniciador que proporcionou a reação de polimerização mais acelerada e o maior grau de conversão foi o BAPO. A partir desse resultado decidiu-se utilizá-lo nas diferentes formulações dos compósitos. A polimerização menos acelerada foi obtida com o PPD, apesar deste proporcionar grau de conversão estatisticamente similar ao da CQ, indicando que tal composto pode ser uma alternativa viável à utilização de outros fotoiniciadores, tendo em vista que estudos descritos na literatura científica demonstram que quanto mais rápida a polimerização, pior a performance clínica do compósito (LU, 2004; LIM, 2002b).

4.3. Ensaio de resistência flexural e fotocalorimétrico de diferentes formulações de compósitos

Os gráficos de tensão vs. deformação para as diferentes formulações de compósitos (vide Tabela 3.3) e de uma marca comercial estão apresentados na Figura 4.5.

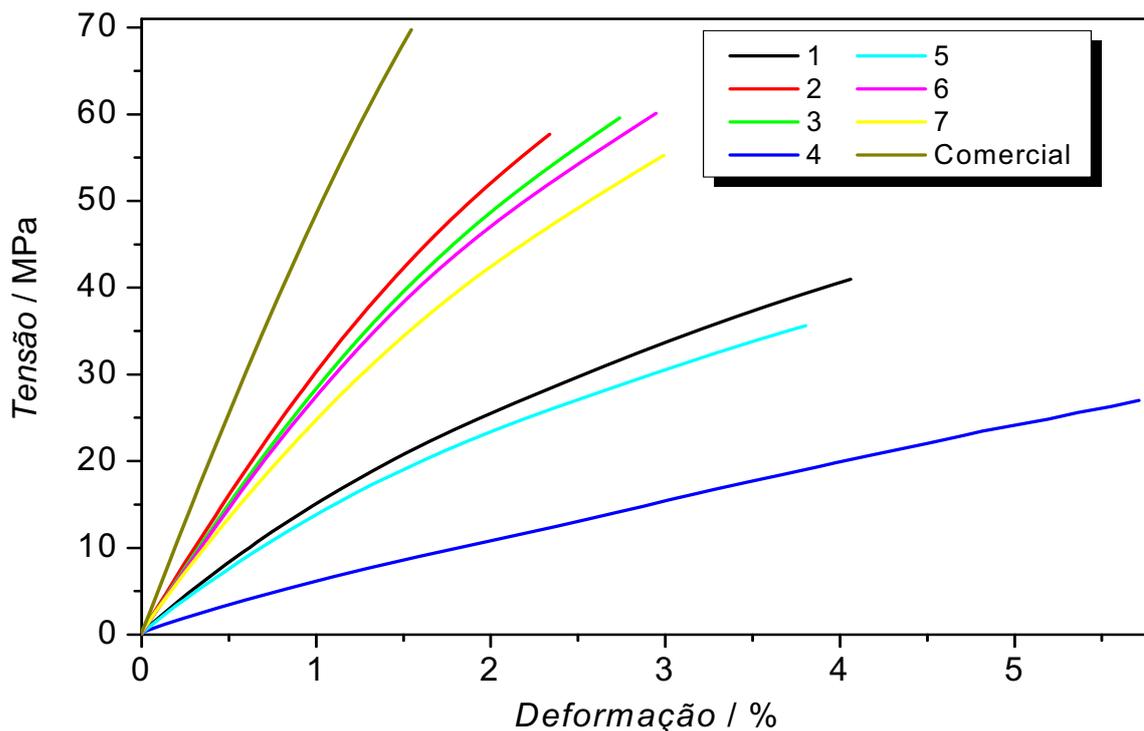


Figura 4.5. Curvas de tensão vs. deformação para os diferentes compósitos.

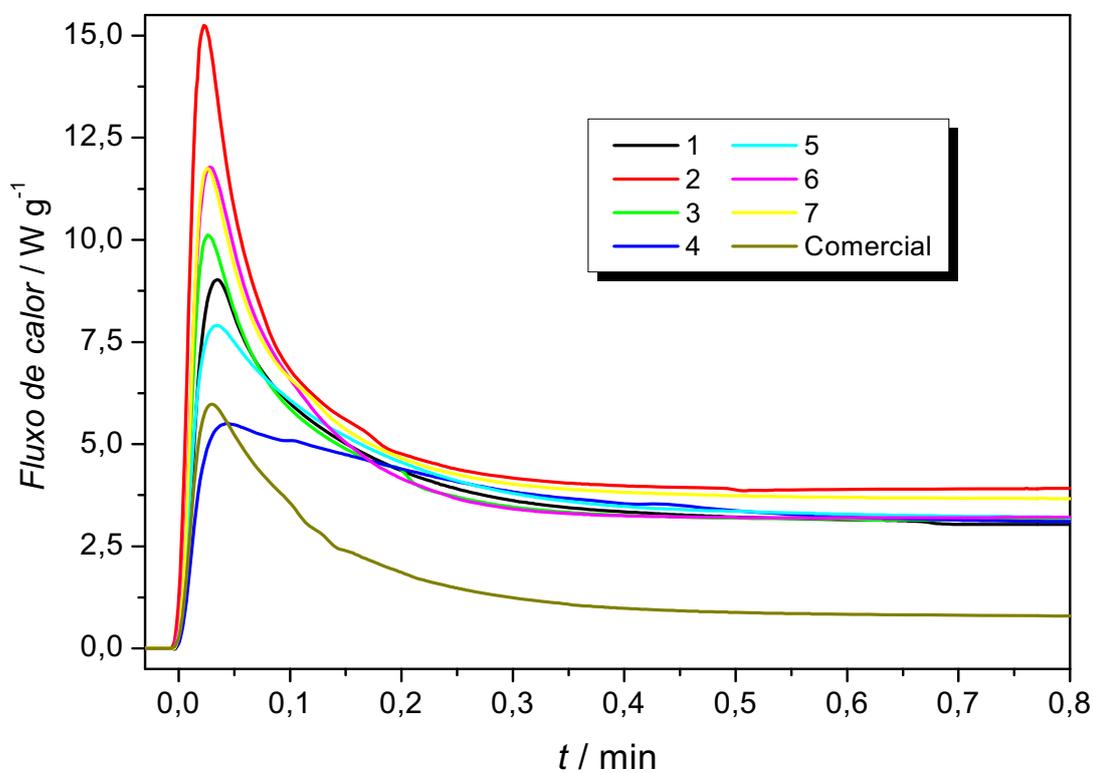
Através das curvas de tensão vs. deformação podemos observar que o compósito comercial foi o que apresentou o maior valor de resistência flexural e o compósito preparado somente com o monômero Bis-GMA etoxilado o que apresentou o menor. No geral, os compósitos que contem Bis-GMA Etoxilado na formulação apresentaram menor resistência flexural se comparados aos outros. Os diferentes valores de resistência flexural bem como os módulos de flexão estão sumarizados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resistência flexural e módulo de flexão dos diferentes compósitos*.

Amostra	Resistência flexural / MPa	Módulo de Young / MPa
1	38,0 (2,76)	1600 (115,7)
2	55,3 (2,46)	3198 (56,68)
3	48,7 (9,51)	2835 (162,2)
4	22,3 (4,33)	650,5 (15,22)
5	33,4 (4,21)	1493 (71,81)
6	52,6 (6,37)	2748 (167,1)
7	54,4 (0,87)	2587 (139,1)
Comercial	66,6 (3,21)	5117 (185,1)

*Os valores entre parênteses são os desvios padrões.

As curvas DSC obtidas durante a polimerização dos diferentes compósitos estão apresentados na Figura 4.6.

**Figura 4.6.** Curvas DSC referentes à polimerização dos diferentes compósitos.

As curvas apresentaram novamente o padrão descrito por Decker et al. (1996). Integrando-se a área abaixo destas determinou-se o calor liberado durante a fotopolimerização. Os resultados são apresentados na Figura 4.7.

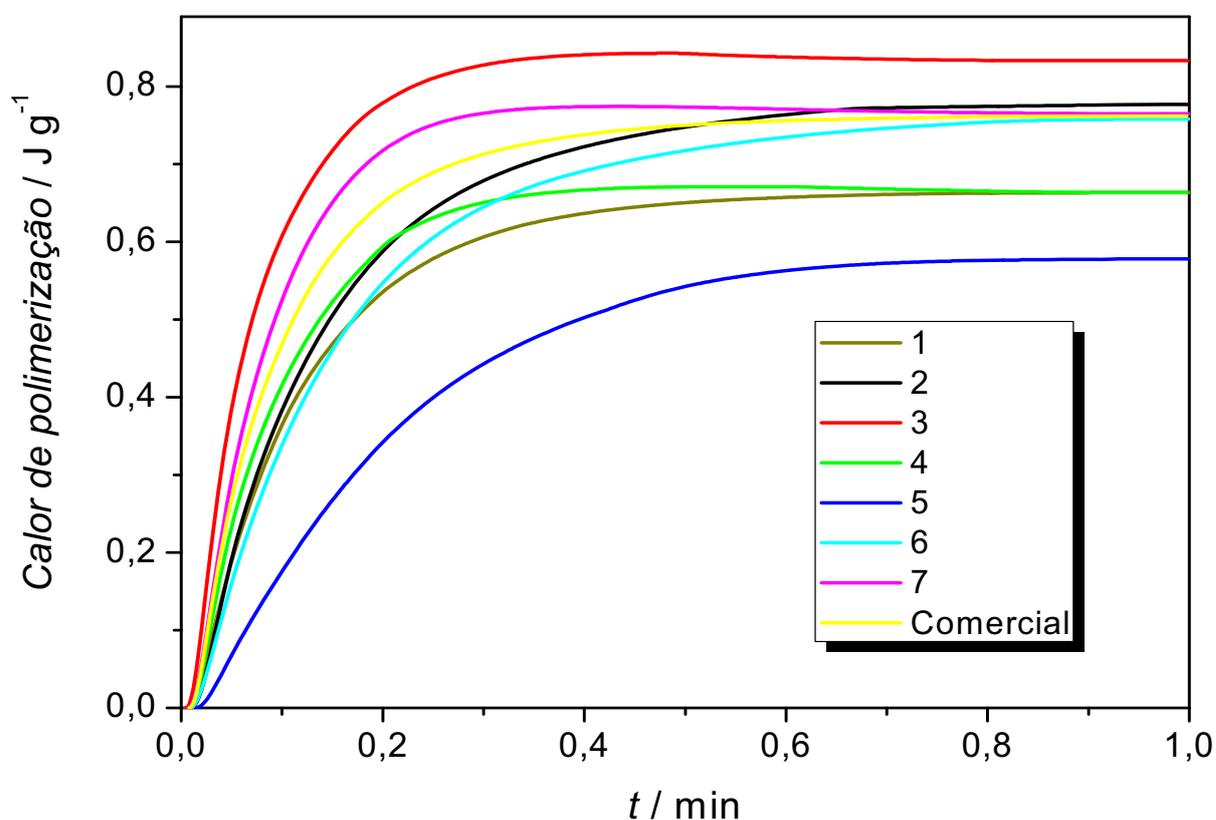


Figura 4.7. Calor de polimerização vs. tempo.

O calor liberado durante a polimerização é diretamente proporcional ao número de grupos vinílicos convertidos e os diferentes resultados obtidos podem estar relacionados a uma maior ou menor densidade de ligações C=C ou à resposta (reatividade) do monômero frente ao fotoiniciador. Como as concentrações de duplas ligações são conhecidas para todas as amostras (exceto para a comercial) e o calor de polimerização dos grupos metacrilato é $53,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (HUTCHINSON, 1998), pode-se determinar o calor total teórico que as amostras devem liberar durante a polimerização. Relacionando tais valores com o calor real liberado pode-se determinar os diferentes graus de conversão. Os diversos parâmetros calculados a partir das curvas demonstradas nas Figuras 4.6 e 4.7 estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Valores obtidos através das medidas de fotocalorimetria*.

Amostras	Dens. de ligações vinílicas mol g⁻¹	Aceleração da reação J g⁻¹ s⁻²	Tempo no pico da reação / s	Calor real de polimer. J g⁻¹	Calor total teórico de polimer. J g⁻¹	Grau de conversão %
1	1,50 • 10 ⁻³	7,34 (0,29)	1,99 (0,10)	42,2 (4,48)	80,90	52,2
2	2,60 • 10 ⁻³	13,5 (1,95)	1,53 (0,15)	46,5 (1,69)	140,2	33,1
3	2,50 • 10 ⁻³	10,3 (0,70)	1,64 (0,030)	40,5 (2,24)	131,7	30,8
4	1,24 • 10 ⁻³	4,15 (0,40)	2,84 (0,30)	34,4 (3,81)	66,60	51,7
5	1,53 • 10 ⁻³	6,25 (1,18)	2,26 (0,33)	47,6 (1,70)	82,30	57,9
6	2,31 • 10 ⁻³	11,2 (0,97)	1,68 (0,10)	47,1 (1,25)	124,3	37,9
7	2,20 • 10 ⁻³	12,1 (2,56)	1,50 (0,16)	50,9 (0,34)	117,9	43,2
Comercial	1,50 • 10 ⁻³	4,25 (0,93)	2,04 (0,24)	37,8 (2,36)	80,90	52,2

*Os valores entre parênteses são os desvios padrões.

Na Figura 4.8 são comparados os valores dos graus de conversão das diferentes amostras com a resistência flexural destas. Não se observou relação direta entre o grau de conversão e a resistência flexural.

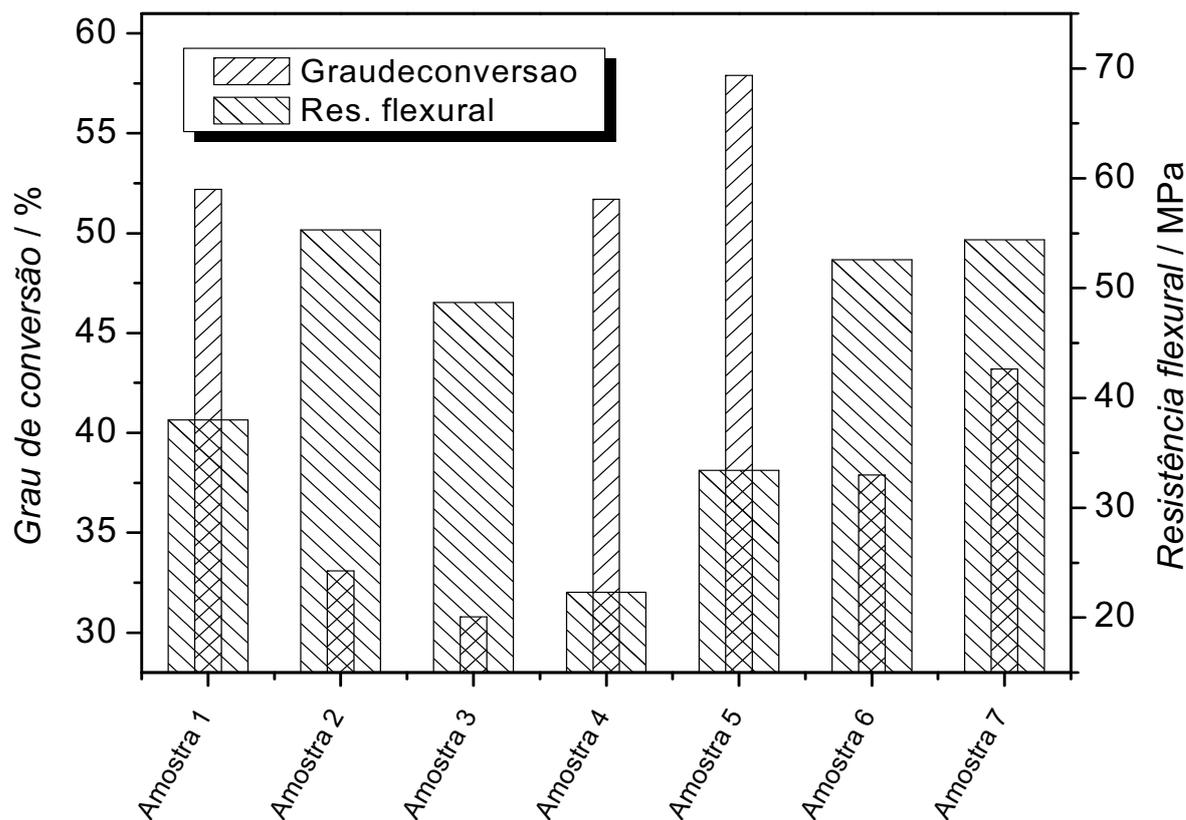


Figura 4.8. Grau de conversão e resistência flexural para as diferentes formulações de compósitos.

Um dos maiores graus de conversão foi alcançado com a formulação 4. Contudo, essa foi a amostra menos resistente a flexão. Observa-se também que as amostras 2 e 3, cujos graus de conversão foram os menores, estão entre as mais resistentes. O Bis-GMA etoxilado apresenta uma boa resposta ao fotoiniciador, mas o polímero formado com este monômero apresenta baixa resistência mecânica. Isto pode ser explicado pela baixa densidade de duplas ligações, devido à alta massa molar deste monômero (808 g mol^{-1}), ocasionando, desta maneira, um menor número de ligações cruzadas quando comparado aos outros monômeros.

Como conclusão desta etapa, pode-se inferir que o compósito **2** (matriz monomérica composta por Bis-GMA:TEGDMA:UDMA - 40:40:20 m/m) foi o que apresentou o maior módulo de flexão e a maior resistência flexural das formulações. Essa mistura foi, portanto, escolhida para ser utilizada em estudos subsequentes.

O valor da resistência flexural do compósito comercial foi 16,7% superior ao da melhor formulação. Essa diferença pode estar relacionada com vários fatores, tais como: quantidade e tipo do fotoiniciador, ligação da carga com a matriz

polimérica, natureza química do monômero e das partículas de carga, dispersão da carga no monômero etc. Já as diferenças encontradas entre os compósitos formulados no trabalho estão relacionadas à natureza química dos monômeros e as reatividades destes frente ao fotoiniciador.

4.4. Síntese e caracterização das partículas inorgânicas

4.4.1. Síntese e caracterização de esferas de sílica opalescentes

As micrografias das esferas antes e após funcionalização, obtidas através de MET, estão apresentadas na Figura 4.9.

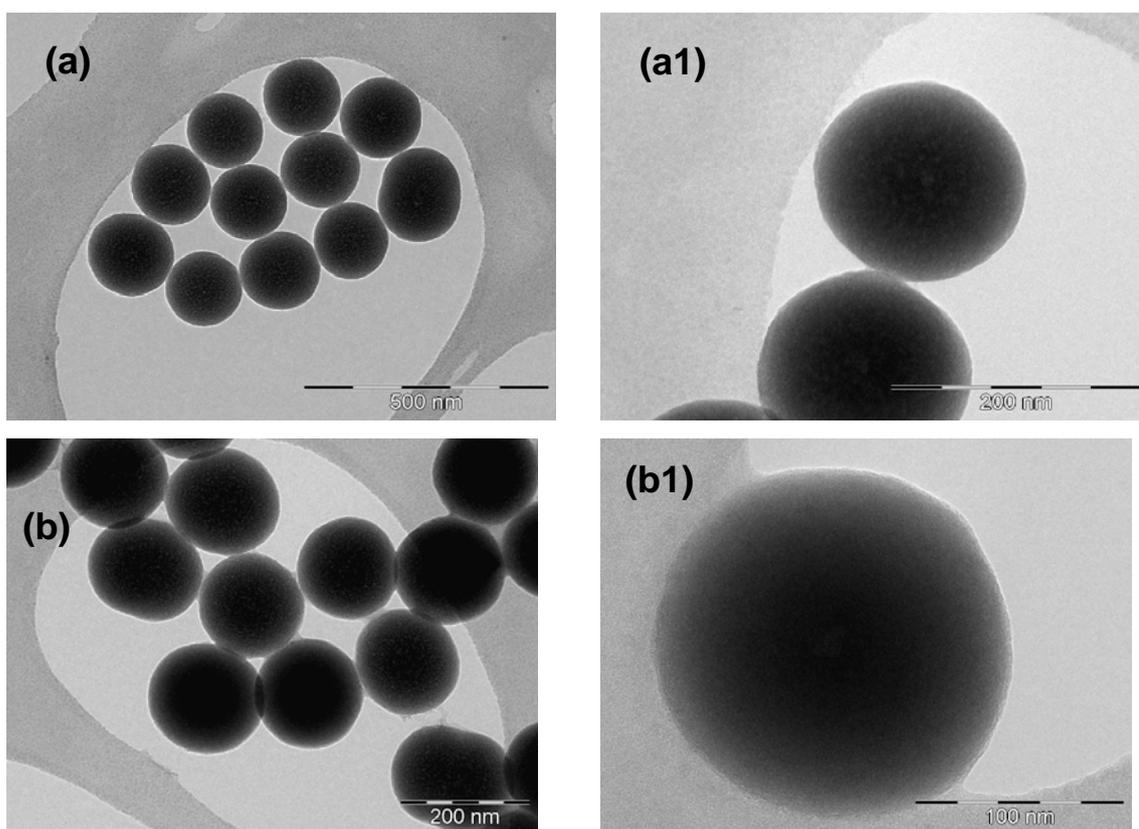


Figura 4.9. Micrografias das esferas de sílica obtidas via sol gel (método de Stöber) antes ((a) e (a1)) e após ((b) e (b1)) funcionalização superficial com o grupo metacrílico.

Pode-se observar que o tamanho das esferas não variou significativamente com a funcionalização, ficando em torno de 160 nm, bastante

monodispersas. Outro fato observado é que estas possuem a superfície rugosa, tanto antes, quanto após a funcionalização, mas em maior grau nas últimas.

Os raios hidrodinâmicos das esferas de sílica, antes e após a funcionalização, obtidos através de EDL, estão apresentados nos histogramas da Figura 4.10 (a) e (b).

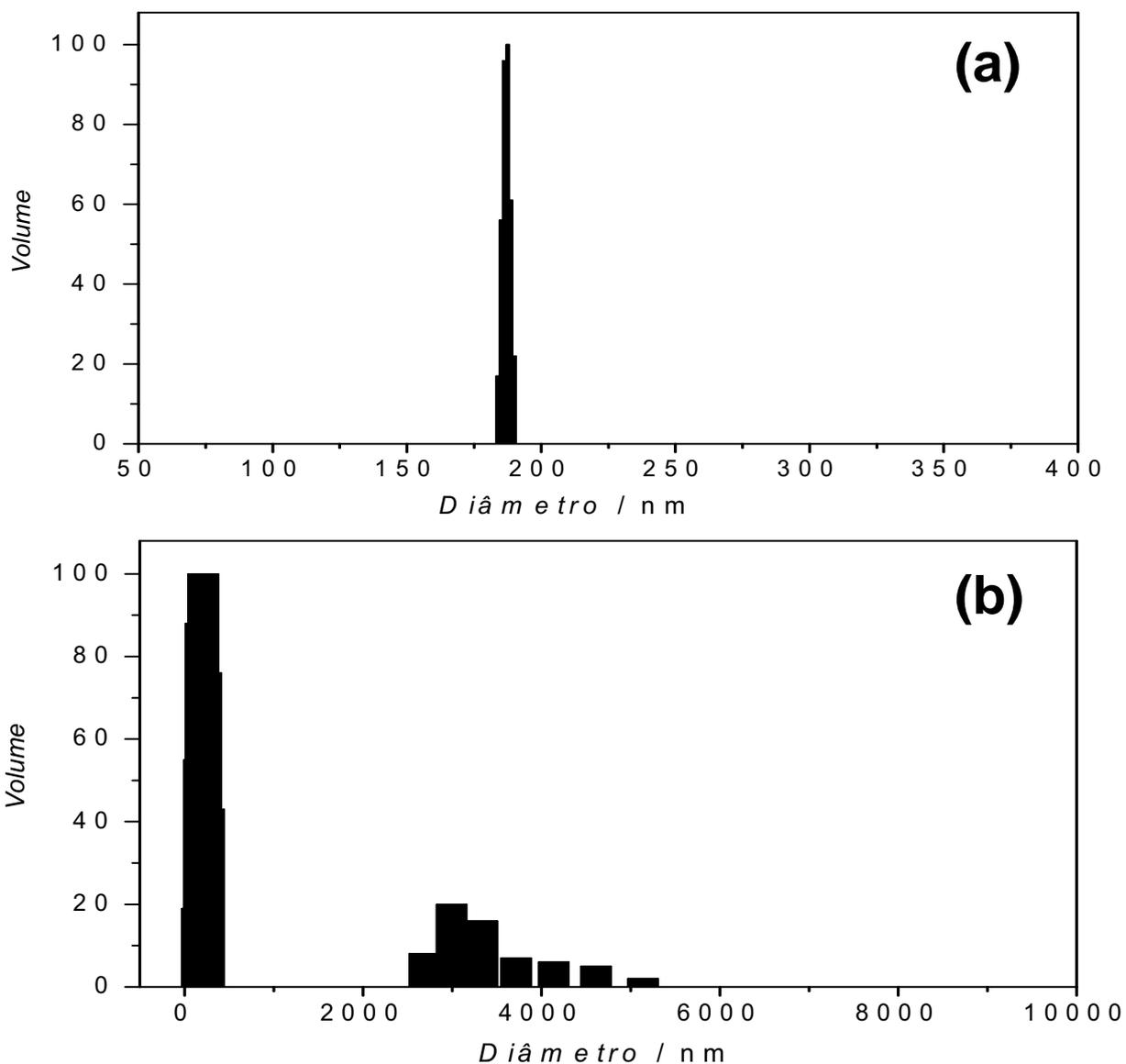


Figura 4.10. Distribuições de populações de esferas de sílica em meio aquoso antes (a) e após a funcionalização superficial (b), obtidos através de EDL.

Analisando-se o gráfico da Figura 4.10 (a) pode-se observar que o raio hidrodinâmico médio é de 187,0 nm e que as esferas estão bastante monodispersas, o que concorda com as micrografias. O comportamento hidrodinâmico destas em

meio aquoso muda completamente após o procedimento de funcionalização, evidenciando que houve uma modificação química superficial. Através de análise visual pode-se constatar que as esferas funcionalizadas se dispersam mais dificilmente em meio aquoso e mais facilmente em acetona, comportamento contrário ao esperado para as esferas não funcionalizadas.

Os espectros de Si^{29} MAS-RMN das esferas de sílica, antes e após a funcionalização, estão apresentados na Figura 4.11.

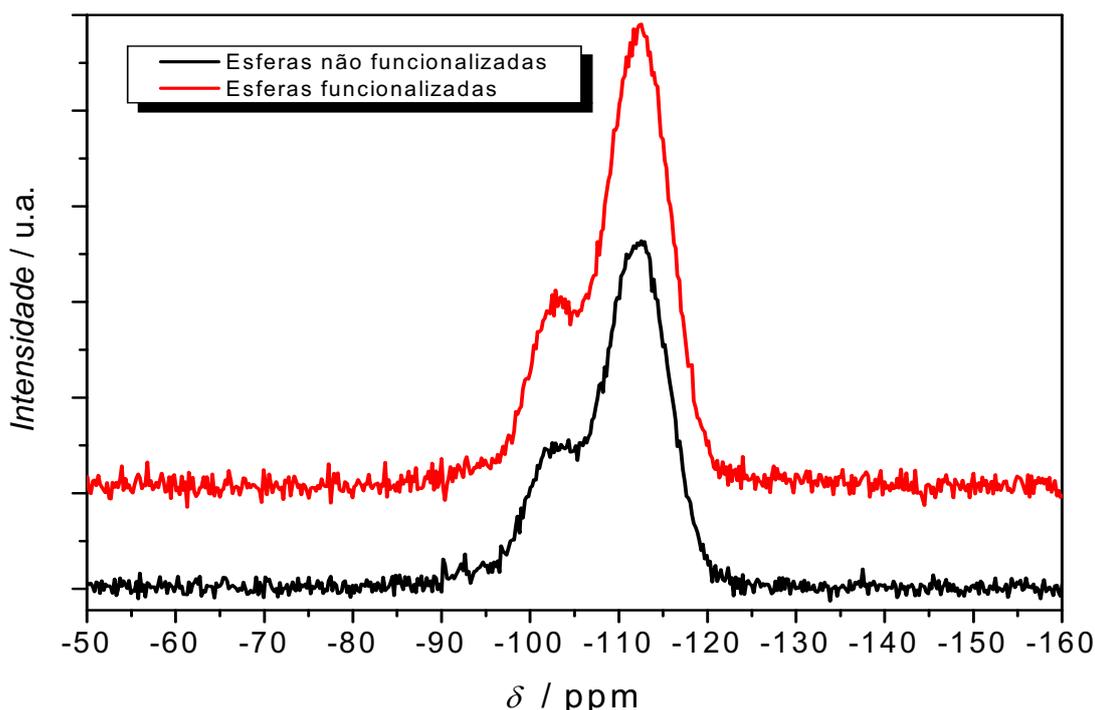


Figura 4.11. Espectro de Si^{29} MAS-RMN: (a) esferas de sílica não funcionalizadas e (b) funcionalizadas com MPTMS.

Em ambos os espectros observa-se a presença de duas bandas características de átomos de silício: uma em -103 ppm, relativa aos átomos de silício ligados à hidroxila ($\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$), sítios $\text{Q}^{(3)}$ e outra em -112 ppm, atribuída aos átomos de silício do “*bulk*” (O_4Si , sítios $\text{Q}^{(4)}$) (NASSAR, 2002). A razão entre as áreas das bandas $\text{Q}^{(4)}$ e $\text{Q}^{(3)}$ da Figura 4.11 é de 2,75 para as esferas não funcionalizadas e 3,00 para as funcionalizadas. Isto indica que alguns átomos da superfície das esferas sofreram modificações, uma vez que a técnica é quantitativa. Contudo, esperava-se duas novas bandas em aproximadamente -60 ppm (sítios $\text{T}^{(2)}$) e -69 ppm (sítios $\text{T}^{(3)}$), relativas aos átomos de silício ligados ao carbono, que não

foram detectadas. Isto pode estar relacionado à formação de uma “casca” ao redor das esferas que não está ligada covalentemente aos átomos superficiais.

Ademais, conseguiu-se obter o efeito de opalescência, ou seja, as esferas ficam alaranjadas na luz transmitida e azuladas na refletida. Este efeito é bastante interessante tendo em vista que os dentes o apresentam e que o objetivo de um material dentário é mimetizar as estruturas naturais. A Figura 4.12 ilustra tal efeito.

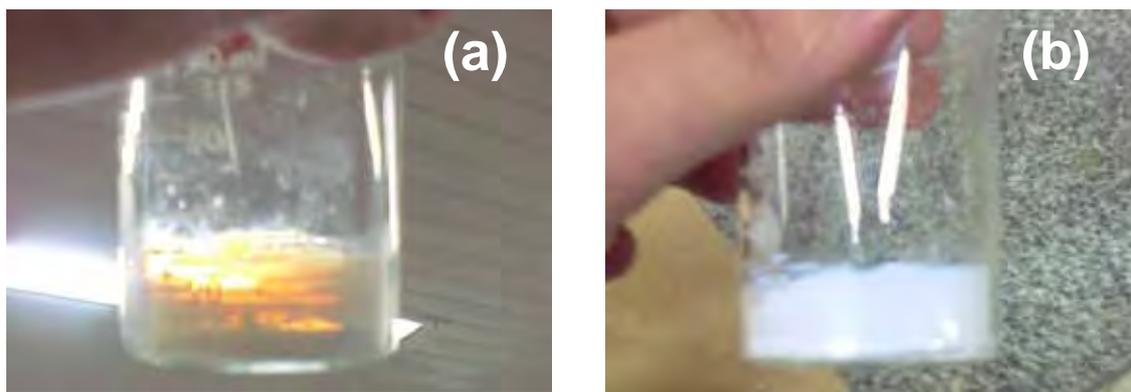


Figura 4.12. Esferas de sílica. **(a)** luz transmitida e **(b)** luz refletida.

O efeito de opalescência é explicado através da teoria de Mie que equaciona o espalhamento de luz por espécies esféricas com tamanhos da ordem do comprimento de onda da luz visível (HULST, 1981).

4.4.2. Síntese e caracterização de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados

Os clusters são formados de acordo com as seguintes reações demonstradas na Figura 4.13.

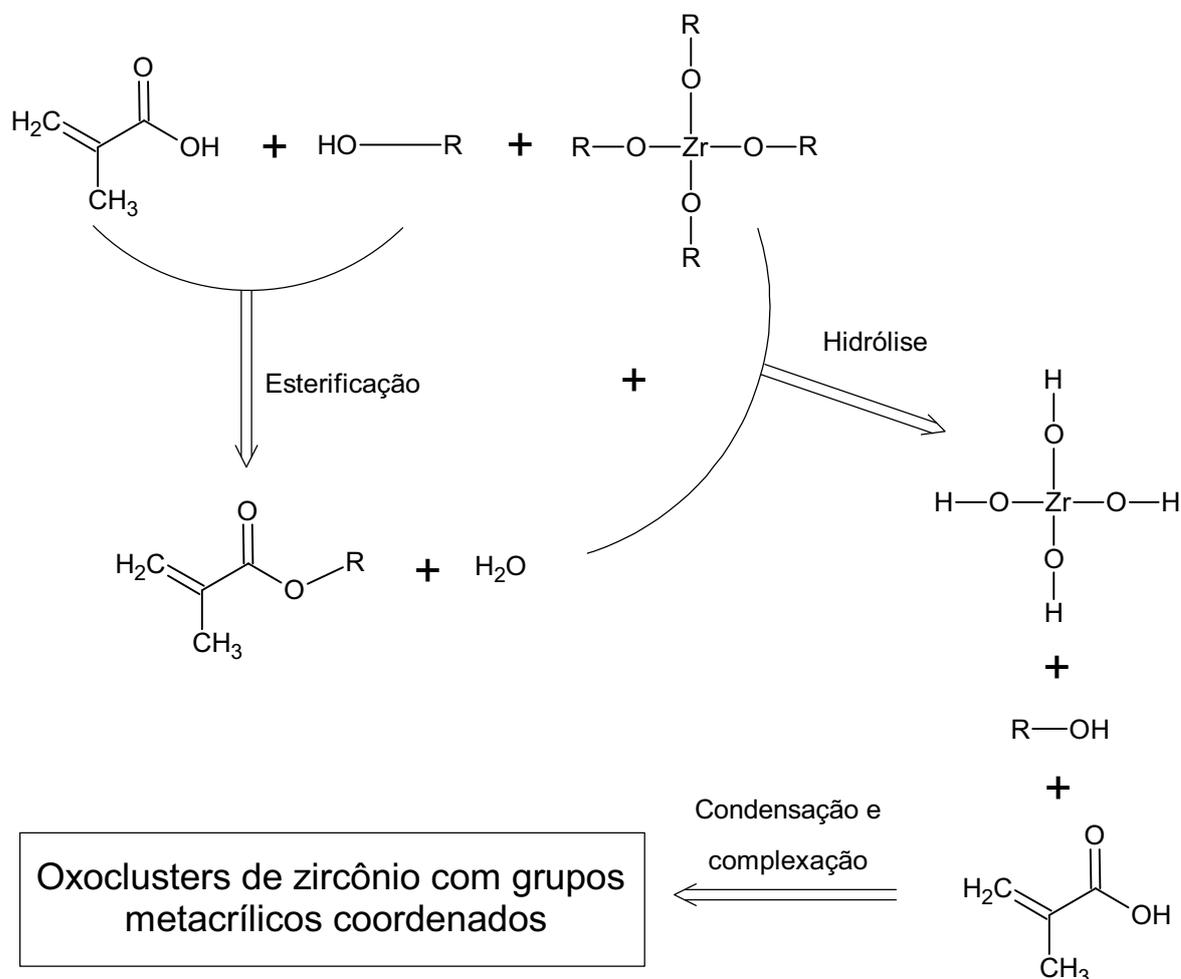


Figura 4.13. Mecanismo de formação dos oxoclusters de zircônio modificados com ácido metacrílico

Os difratogramas de raios X dos diferentes clusters são demonstrados na Figura 4.14.

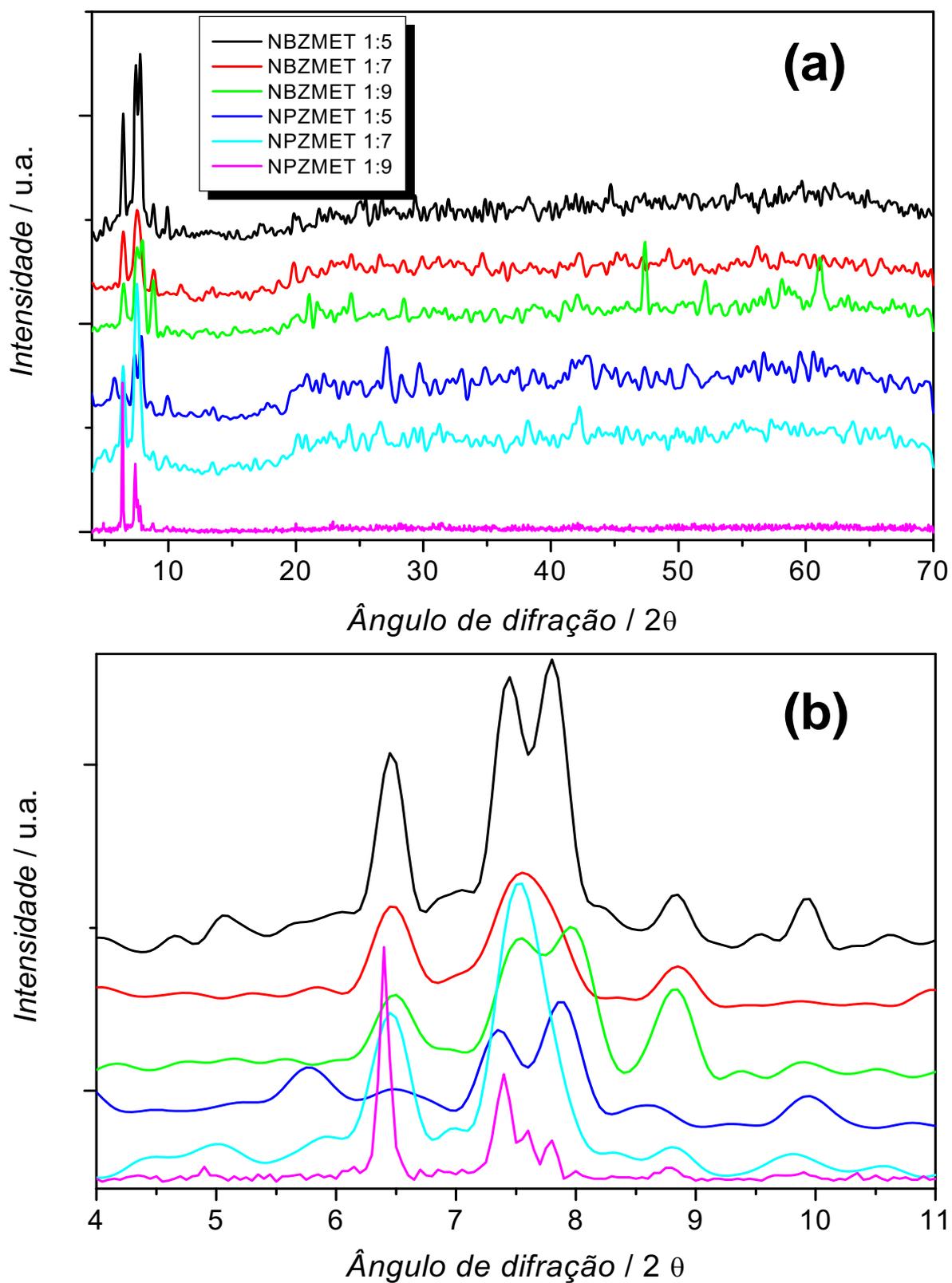


Figura 4.14. Difratogramas de raios X dos diferentes oxoclusters de zirc\~{o}nio modificados com \c{a}cido metacr\~{i}lico. **(a)** $4 < 2\theta < 70$; **(b)** $4 < 2\theta < 11$

Todos apresentaram picos intensos e bem definidos, indicando alta cristalinidade. A maioria dos picos está na região de 2θ entre 5° e 10° , indicando grandes distâncias interplanares. Como já discutido no item 1.3, vários autores tem estudado e determinado a estrutura dos oxoclusters de metal. Os difratogramas demonstrados na Figura 4.14 possibilitam a comparação com os compostos já depositados em bancos de dados pelos diversos autores, com o intuito de se averiguar qual a estrutura espacial.

As curvas termogravimétricas dos diferentes clusters, bem como o fluxo de calor medido entre o cadinho da amostra e da referência, estão apresentadas nas Figura 4.15 (a), (b), respectivamente.

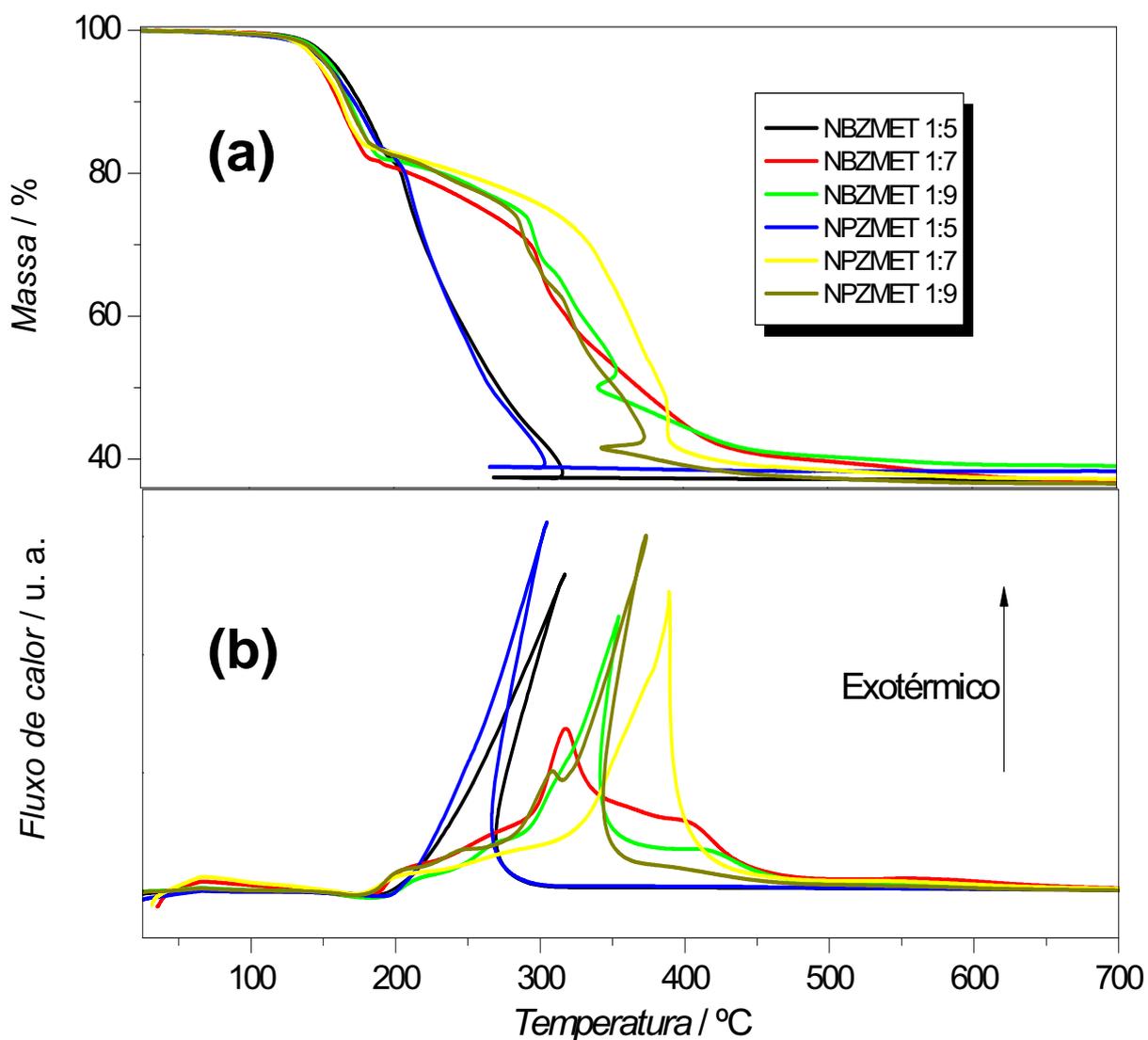


Figura 4.15. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) fluxo de calor simultâneo referentes aos diferentes clusters.

Observa-se em todas as amostras uma pequena perda de massa de 0,5% até aproximadamente 100 °C, devido provavelmente à presença de água. Após isso, em 170 °C, ocorre uma perda de massa de 16,8% para todas as amostras, que pode estar relacionada com a volatilização de ácido metacrílico e metacrilato de propila ou butila residuais da síntese, que não estão coordenados ao zircônio. As perdas de massa em 214 °C para o NBZMET 1:5 e NPZMET 1:5, em aproximadamente 300 °C para o NBZMET 1:7, NBZMET 1:9 e NPZMET 1:9 e em 386 °C para o NPZMET 1:7 são acompanhados por um evento fortemente exotérmico, como pode ser observado nas curvas da Figura 4.15 **(c)**. Isto deve estar relacionado à reação de despolimerização dos grupos metacrílicos que estão coordenados ao zircônio e demonstra até qual temperatura as espécies são estáveis termicamente. Todos os clusters apresentam teor de compostos orgânicos variando entre 60,8% e 63,4%. Os perfis de perda de massa das amostras NBZMET 1:5 e NPZMET 1:5 são diferentes das outras, o que pode indicar similaridade de composição. O decréscimo da temperatura nas curvas de perda de massa e a distorção dos picos exotérmicos (inclinação para a direita) deve-se a um evento fortemente exotérmico que faz com que o aquecimento do termopar da amostra seja maior que a rampa de aquecimento do forno.

Os espectros de transmissão no infravermelho dos diferentes clusters são apresentados na Figura 4.16.

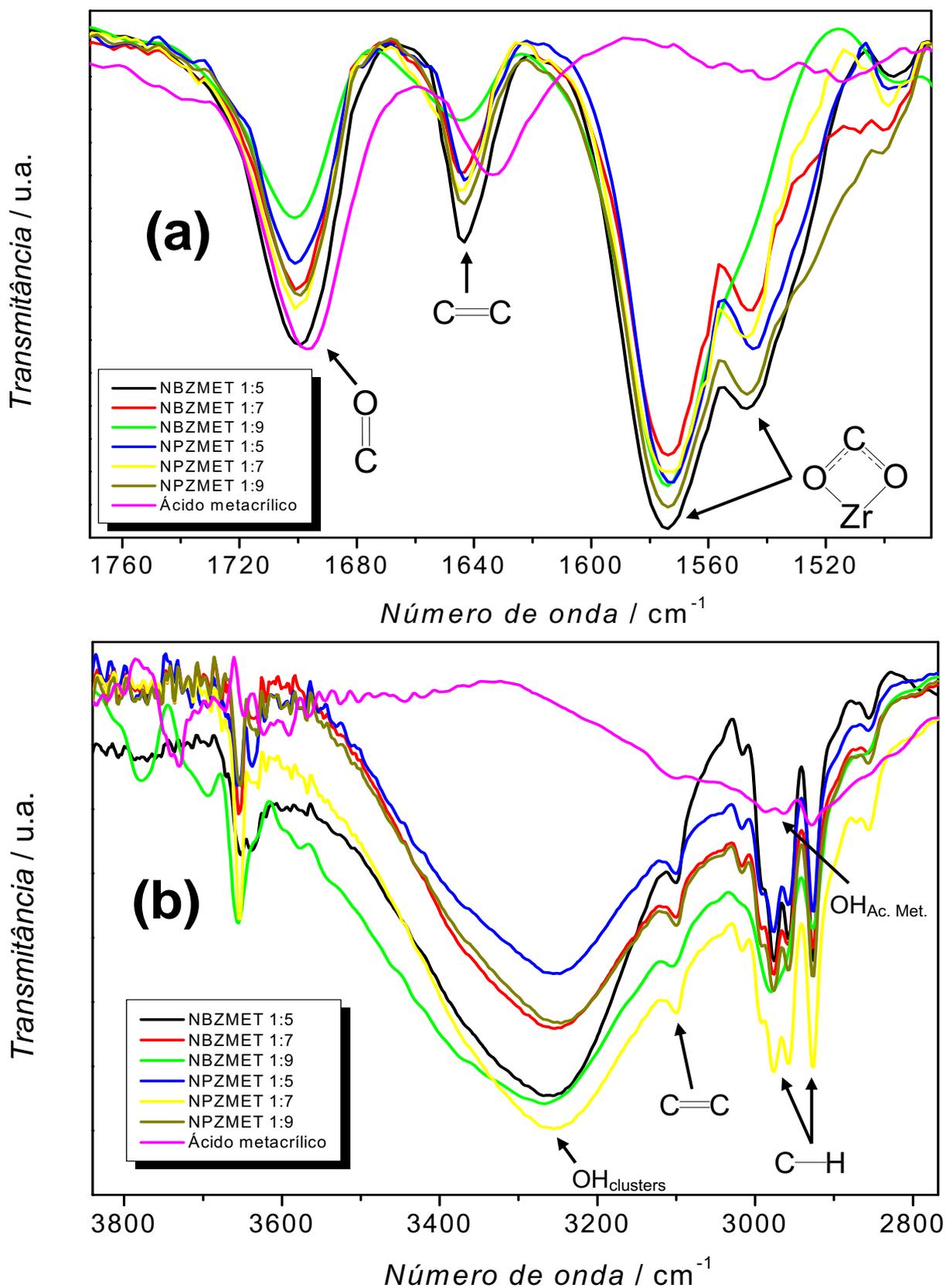


Figura 4.16. Espectros de transmissão no Infravermelho dos diferentes oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados e do ácido metacrílico puro. **(a)** 1770 – 1480 cm^{-1} ; **(b)** 3840 – 2770 cm^{-1} .

O grupo carboxilato do ácido metacrílico pode se ligar a um átomo de metal pelo oxigênio como um ligante monodentado, bidentado ou pode ainda atuar como ponte entre dois átomos de metal. A Figura 4.17 representa os três casos.

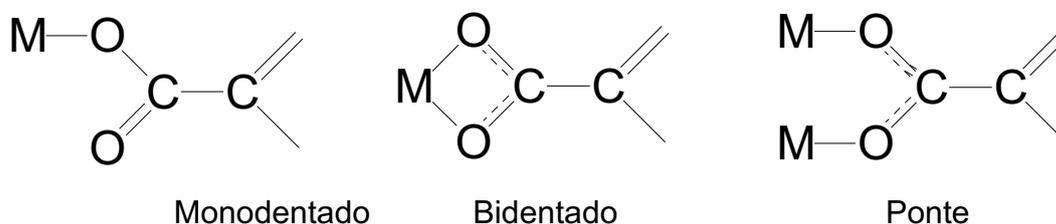


Figura 4.17. Modos pelos quais o carboxilato pode se coordenar à um metal.

As bandas em 1574 e 1547 cm^{-1} , na região do espectro de infravermelho demonstrado na Figura 4.16 **(a)**, indicam que o metacrilato está ligado ao metal como um ligante bidentado (SOCRATES, 1994). Pode-se também observar nessa região que as bandas referentes ao estiramento axial do grupo vinílico e da carbonila em 1640 e 1700 cm^{-1} , respectivamente, são deslocadas para maiores energias nos complexos, quando comparadas ao ácido metacrílico.

Na segunda região do espectro, apresentada na Figura 4.16 **(b)**, pode ser observada a banda de estiramento da ligação OH em 3256 cm^{-1} , para os clusters, e uma banda larga com pico em aproximadamente 3000 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da mesma ligação no ácido metacrílico. Já que o valor da banda para o estiramento da ligação OH não é o mesmo nos clusters e no ligante livre pode-se concluir, juntamente com os resultados de termogravimetria, que existe água adsorvida nos clusters.

4.5. Adição de oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados em polímeros metacrílicos

Nesta etapa do trabalho determinou-se experimentalmente qual o melhor dos oxoclusters para reforçar o polímero formado através da mistura de monômeros já citada anteriormente, pois suas diferentes estruturas espaciais e número de ligantes influenciam nas propriedades finais do material. Para isso, essas nanopartículas foram adicionadas ao polímero em várias concentrações.

As curvas de tensão vs. deformação dos corpos de prova, antes e após imersão em solução de saliva artificial, são demonstradas na Figura 4.18 **(a)** e **(b)**.

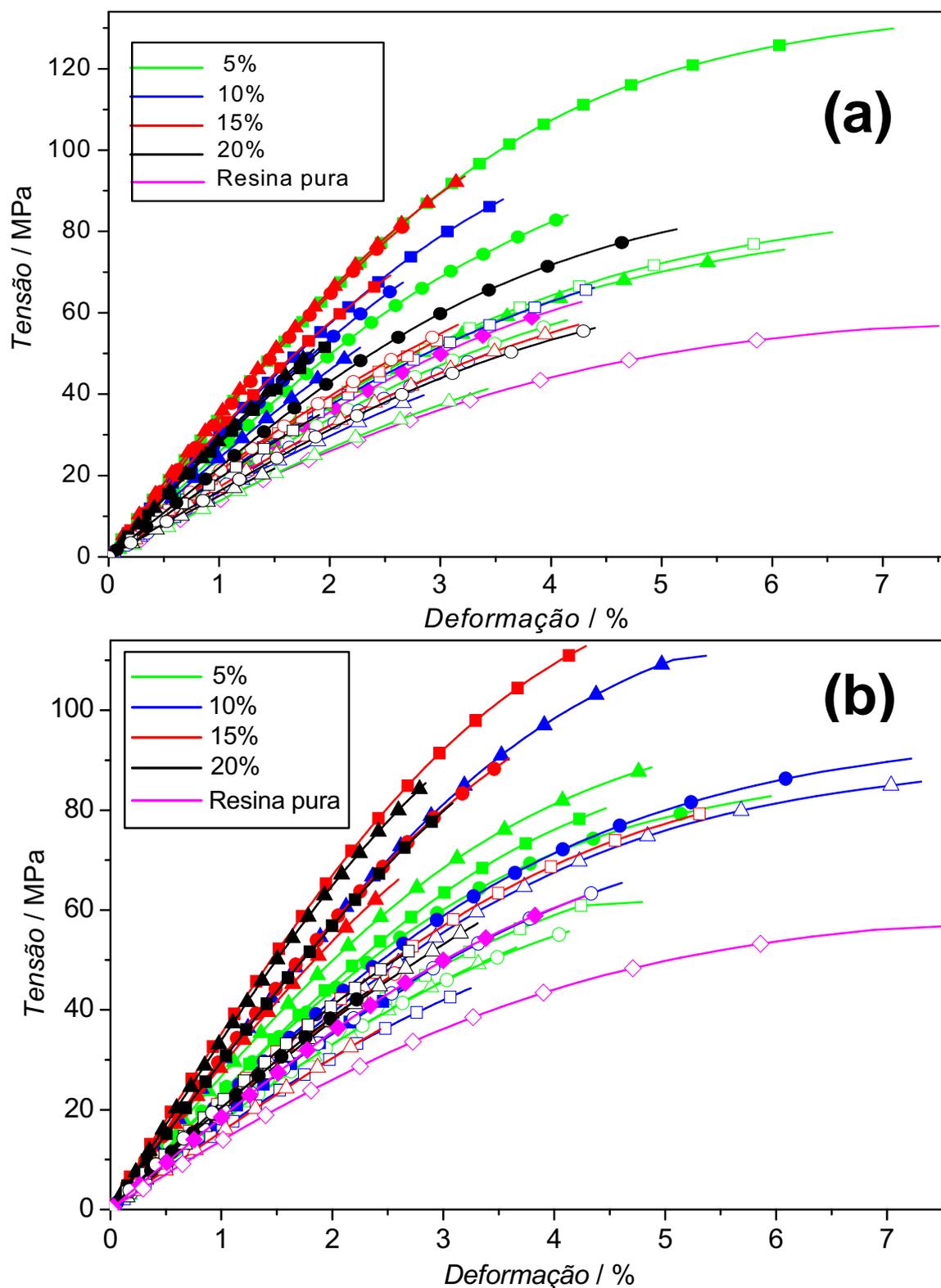


Figura 4.18. Curvas de tensão vs. deformação do polímero reforçado com os oxoclusters de zircônio: **(a)** NBZMET e **(b)** NPZMET. ▲ 1:5; ■ 1:7; ● 1:9; ◆ Polímero sem clusters. Os símbolos preenchidos representam os corpos de prova secos e os não preenchidos os que foram imersos em solução de saliva artificial. As diferentes cores referem-se às concentrações estudadas.

O polímero reforçado com 5% do oxocluster NBZMET 1:7 foi o que obteve os maiores valores de resistência mecânica. A resistência à flexão do polímero puro aumentou de 62,70 MPa para 129,9 MPa (107% maior) e seu módulo passou de 1770 MPa para 3260 MPa (84,2% maior). Isso demonstra um grande potencial desses tipos de materiais para serem utilizados como reforço nos polímeros, mesmo em concentrações relativamente baixas. Pode-se observar nas curvas da Figura 4.18 que houve diminuição nos valores do módulo de flexão e da resistência à ruptura após os corpos de prova serem estocados em solução de saliva artificial. Schubert et al. (2001a) publicaram um estudo onde polímeros metacrílicos foram reforçados com 10% e 20% de oxoclusters de zircônio modificados com grupos metacrílicos, o que proporcionou aumento nos valores de resistência à ruptura e do módulo de flexão de 47,8% e 14,3%, respectivamente, resultados bastante inferiores aos obtidos no atual projeto de pesquisa. Além do mais, os pesquisadores não observaram a diminuição desses valores após imersão do polímero reforçado em meio aquoso, devido, provavelmente, à utilização de água ao invés de saliva artificial e ao menor tempo de imersão dos corpos de prova (24 h ao invés de 72 h).

Na Figura 4.19 são comparados os testes de resistência mecânica de algumas marcas comerciais com a formulação que obteve melhor desempenho no atual projeto.

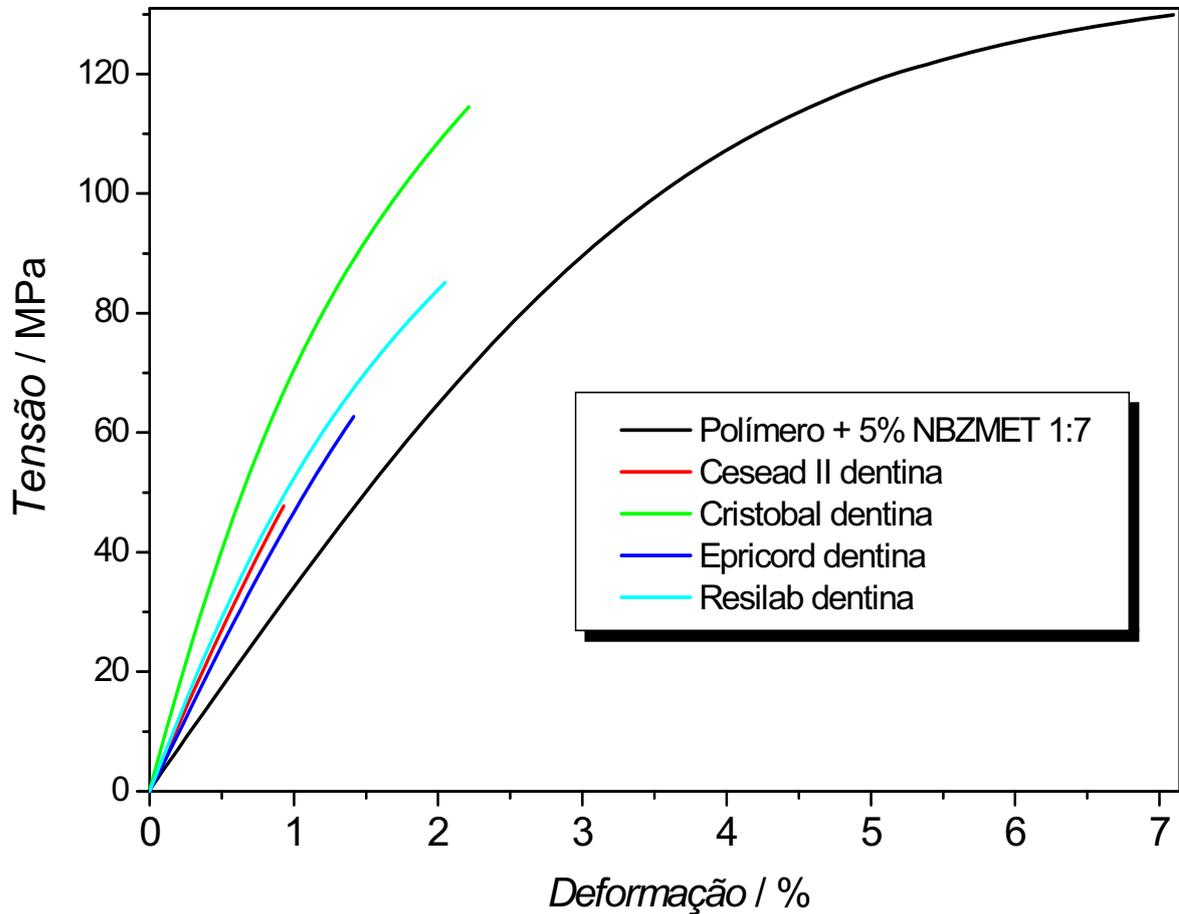


Figura 4.19. Curvas de tensão vs. deformação do polímero reforçado com melhor desempenho mecânico e de alguns compósitos comerciais.

Quando compara-se o polímero com 5% de NBZMET 1:7 com as amostras comerciais observa-se que este possui a maior resistência a ruptura. Já o módulo de flexão é o menor dentre as amostras, provavelmente pela quantidade relativamente baixa de partículas inorgânicas quando comparado às amostras comerciais. Outro ponto interessante nas curvas de tensão vs. deformação da Figura 4.19 é que o polímero reforçado com os clusters possui a maior faixa de comportamento elástico, o que se apresenta como a região linear no início das curvas. A Tabela 4.5 sumariza tais valores.

Tabela 4.5. Valores de resistência à ruptura e do módulo de flexão das diferentes amostras de compósitos comerciais e da formulação que obteve a melhor performance mecânica.

Amostra	Resistência flexural MPa	Módulo de flexão MPa
Polímero* + 5% NBZMET 1:7	130	3260
Cesead II dentina	48,0	6260
Cristobal dentina	115	8130
Epricord dentina	62,0	4850
Resilab dentina	85,0	5730

* Bis-GMA : TEGDMA : UDMA – 40:40:20 (m/m)

A Figura 4.20 apresenta os resultados preliminares de caracterização dos novos polímeros sintetizados neste trabalho utilizando-se a técnica de espalhamento de raios x de baixo ângulo (SAXS).

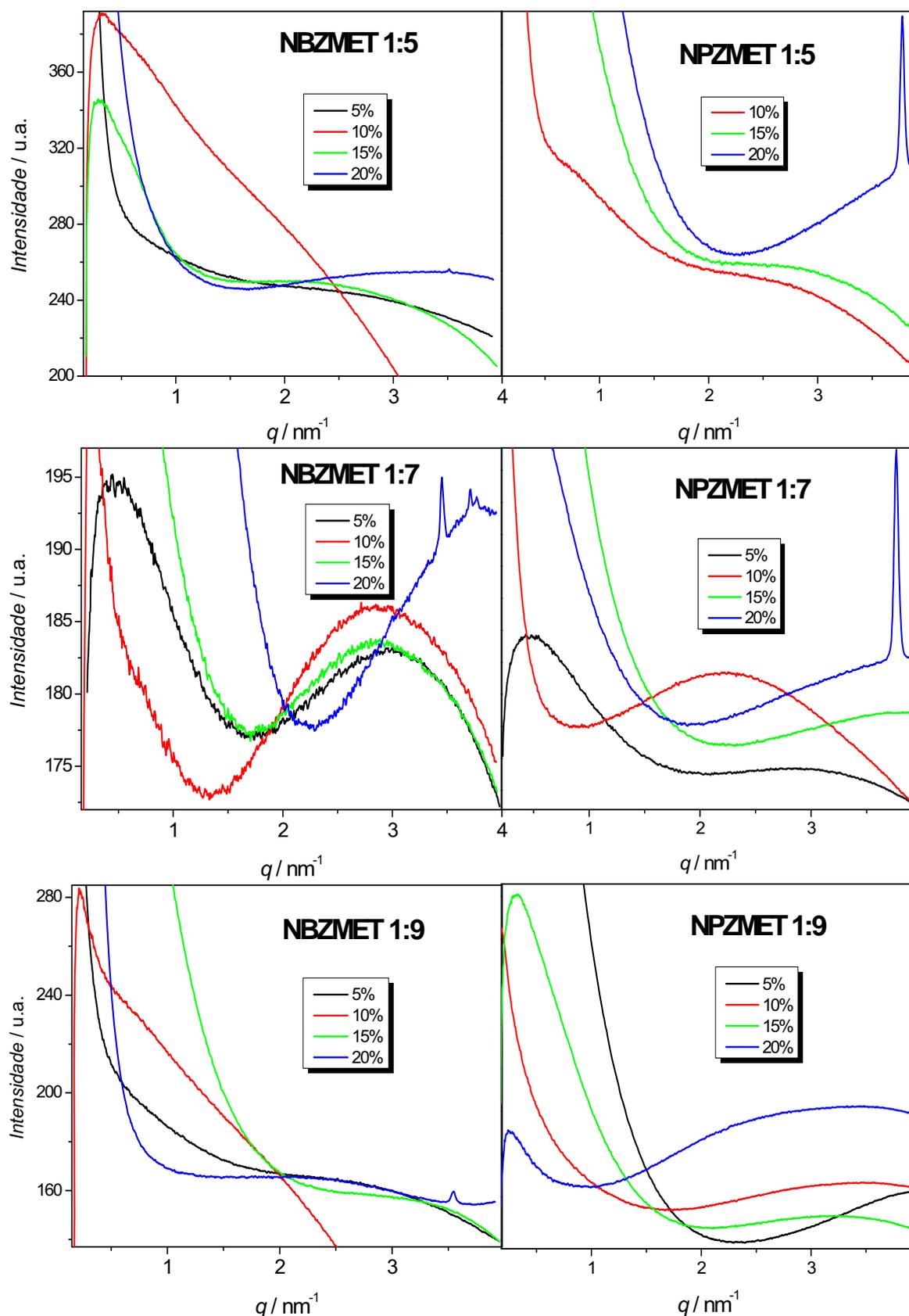


Figura 4.20. Curvas SAXS do polímero metacrílico com concentrações de cluster variando de 5% a 10%. O eixo x corresponde ao vetor de espalhamento q e o eixo y à Intensidade após subtração da curva do polímero puro.

A curva de espalhamento do polímero puro foi subtraída das curvas dos polímeros reforçados com os clusters fornecendo, dessa maneira, o espalhamento somente destes. Supõe-se que o espalhamento de luz na matriz polimérica seja o mesmo com e sem os clusters.

A principal observação se refere à presença de picos de correlação nas curvas, o que indica uma distribuição homogênea dos oxoclusters na matriz. Este fato é corroborado pela excelente qualidade óptica (transparência) de todas as amostras. As posições dos máximos correspondem às distâncias inter-clusters no espaço recíproco, que podem ser convertidos com boa aproximação para as distâncias médias (D) no espaço real pela equação:

$$D = 2\pi/q \quad \text{Equação 4.1}$$

Uma das possíveis explicações para a presença de dois máximos nas curvas é o formato anisotrópico das partículas, que pode resultar num tipo de empilhamento. Os maiores valores de q podem corresponder às distâncias inter-clusters e os menores às distâncias entre os aglomerados de clusters. A posição do máximo é apenas levemente afetada pelo fator da forma das partículas. Existe três subclasses de arranjos possíveis que explicam o aparecimento de dois máximos nas curvas SAXS. Tal modelo, sugerido por Torma et al. (2004), é demonstrado na Figura 4.21.

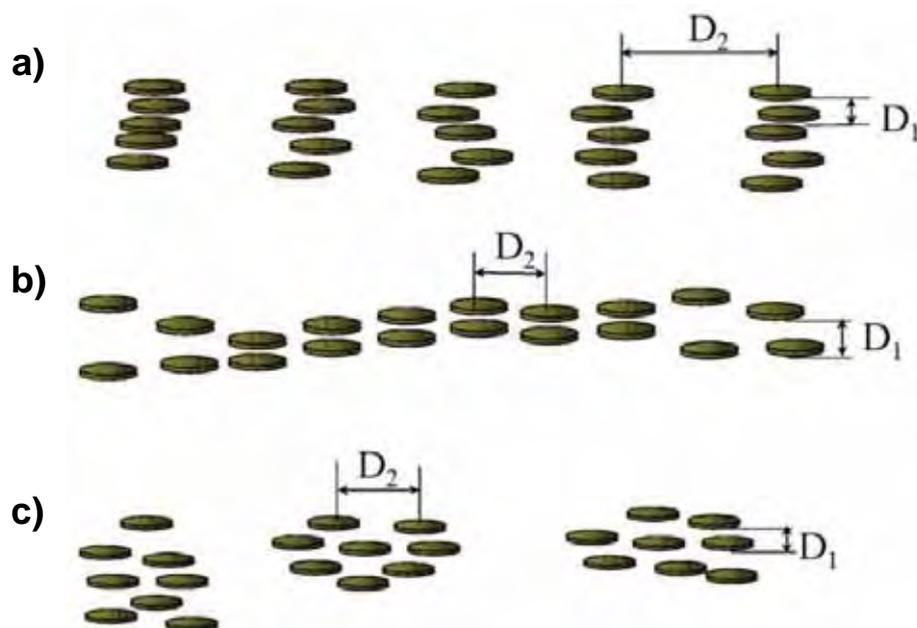


Figura 4.21. Modelos de distribuição dos clusters no polímero.

No modelo **(a)** a distância D_1 é independente da porção de clusters, mas a distância D_2 varia. No modelo **(b)** a distância D_2 é independente da porção de clusters, mas a distância D_1 varia. No modelo **(c)**, as distâncias D_1 e D_2 independem da porção de clusters no polímero.

No caso do polímero reforçado com 5% (m/m) de NBZMET 1:7, que foi a formulação com a maior resistência mecânica, pode-se observar dois máximos na curva SAXS, indicando que existem duas distâncias de distribuição das partículas. Os valores de q no máximo, para tal amostra, são $0,51$ e $2,86 \text{ nm}^{-1}$ e foram determinados ajustando-se uma função Gaussiana na curva. Substituindo-se esses valores na Equação 4.1 determinou-se que as distâncias entre as espécies no espaço real é de $2,20$ e $12,3 \text{ nm}$, o que pode ser explicado por um dos três modelos apresentados na Figura 4.21.

Por fim, determinou-se o índice de refração do polímero puro e do reforçado com 5% de NBZMET 1:7. O valor de ambos foi $1,53$, ou seja, a adição dos oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados provavelmente não irá influenciar na translucidez do compósito. Além do mais, a amostra preparada ficou bastante transparente. Os espectros de absorção dessas duas amostras na região do UV-*vis* são apresentados na Figura 4.22.

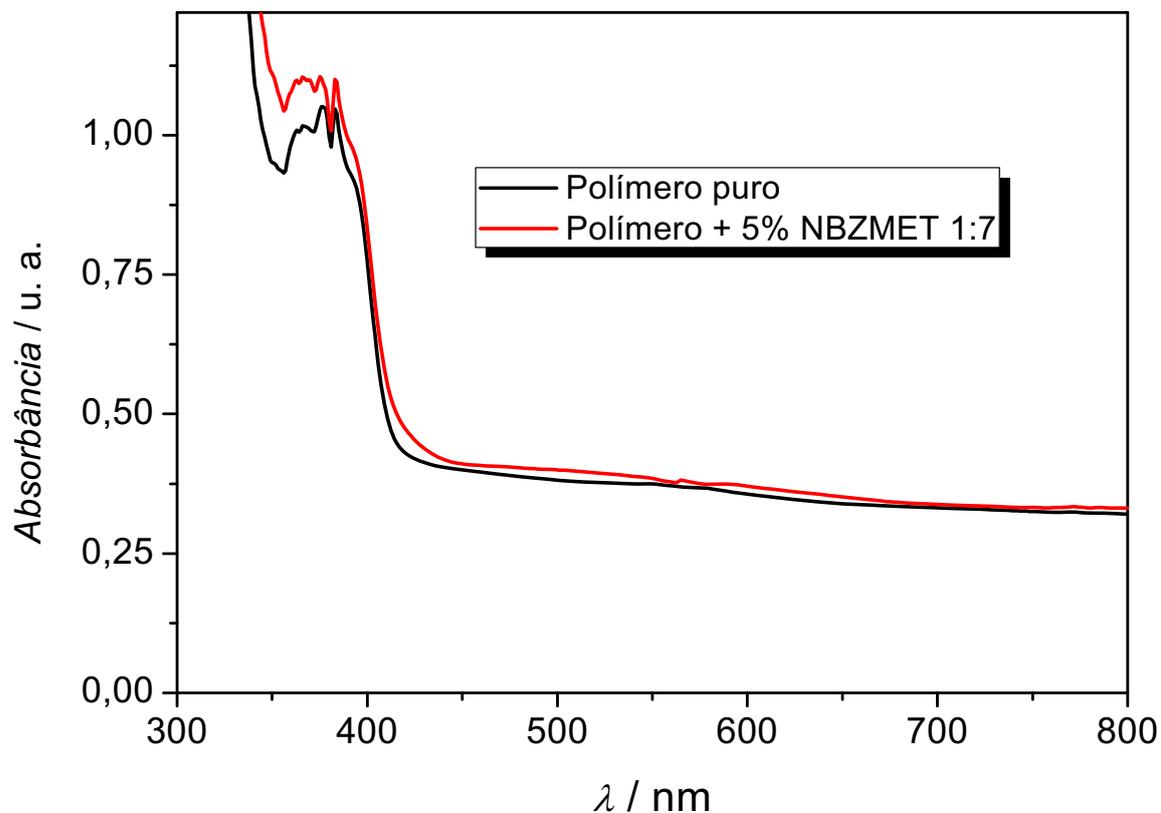


Figura 4.22. Espectros de absorção na região do UV-vis.

As curvas apresentam perfil similar, indicando que a transparência do polímero não foi afetada pela adição do oxocluster.

Concluindo, podemos afirmar que tais híbridos apresentaram características bastante promissoras para utilização como materiais odontológicos, tendo em vista a excelente resistência mecânica e as ótimas propriedades ópticas. Contudo, existe a necessidade de serem realizados ensaios de resistência à fadiga e biológicos (biocompatibilidade) para se verificar a viabilidade de utilização em seres humanos.

5. Conclusões

A maioria das marcas de compósitos analisada possui como reforço sílica nano e micrométrica, com formatos regulares (esferoidais e elipsoidais), em percentagens mássicas de 48,7% a 75,2%.

Dos fotoiniciadores analisados, o BAPO proporcionou o maior grau de conversão, além da reação de polimerização mais rápida, seguido pelo MAPO. O compósito com PPD apresentou a reação de polimerização menos acelerada, mas o grau de conversão foi estatisticamente igual ao da CQ. Sendo assim, a PPD pode ser uma alternativa viável a utilização de CQ, tendo em vista que polímeros formados mais lentamente apresentam menos tensões em sua estrutura e são menos suscetíveis a quebra (LIM, 2002b).

Os testes de resistência flexural demonstraram que o compósito preparado com a mistura de monômeros contendo Bis-GMA, TEGDMA e UDMA, na proporção mássica de 40:40:20, respectivamente, com BAPO como fotoiniciador, apresentou a melhor performance, com resistência à ruptura de 55,30 MPa e módulo de Young de 3.198 MPa.

A metodologia sol gel mostrou-se bastante adequada na síntese de esferas de sílica opalescentes. Estas apresentaram tamanho por volta de 160 nm e ficaram bastante monodispersas. O procedimento de funcionalização modificou o comportamento hidrodinâmico das esferas em meio aquoso, indicando que ocorreu uma modificação superficial.

Os oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados foram sintetizados com sucesso. Os difratogramas de raios X indicam a formação de estruturas cristalinas que difratam em baixos ângulos, indicando grandes distâncias interplanares.

A adição de 5% do oxocluster NBZMET 1:7 ao polímero metacrílico fez sua resistência à flexão aumentar de 62,70 MPa para 129,9 MPa (aumento de 107%) e seu módulo passar de 1770 MPa para 3260 MPa (aumento de 84,2%). Isso demonstra um grande potencial de utilização desses materiais para reforçar polímeros. As medidas de SAXS confirmaram a presença dos clusters nos polímeros e mostrou que a maioria possui duas distâncias de distribuição de partículas.

6. Considerações finais

O atual projeto de doutorado culminou em uma parceria com uma empresa do ramo odontológico com o objetivo de se desenvolver um novo tipo de material fotopolimerizável, mais resistente e de alta qualidade, para utilização em restaurações odontológicas indiretas (confeção de próteses). A parceria foi realizada através do *Programa de Pesquisa Inovativa na Pequena Empresa (PIPE)* da *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)*. No decorrer do doutorado foi elaborado o projeto e desenvolvida a Fase I do PIPE na qual deve-se demonstrar à FAPESP a viabilidade técnica das idéias propostas. A primeira inovação foi a síntese dos monômeros metacrílicos a partir de matérias-primas nacionais e baratas, pois não existem fabricantes nacionais dessas especialidades. A segunda inovação foi a adição dos oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados aos polímeros, visando-se melhorar suas propriedades químicas e mecânicas. Os resultados obtidos na Fase I demonstraram a viabilidade técnica de ambas as idéias.

Pode-se sugerir, para trabalhos futuros, o estudo sistemático das estruturas dos oxoclusters através de difração de raios X de monocristal e SAXS. Além disso, os polímeros reforçados com tais materiais podem ser melhor caracterizados através de ensaios de microdureza e fadiga, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e testes de biocompatibilidade para se verificar a viabilidade do uso de tais materiais em seres humanos.

Referências

- ALVIM, H. H. et al. Análise por fotocalorimetria em tempo real da polimerização de resinas compostas com diferentes fotoiniciadores. **Pesq. Odontol. Bras.**, Atibaia, v. 20, p. 299-299, 2006.
- ANUSAVICE, K. J. **Phillips materiais dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- BEHR, M. et al. Comparison of three types of fiber-reinforced composite molar crowns on their fracture resistance and marginal adaptation. **J. Dent.**, Resensburg, v. 29, n. 3, p. 187-196, Mar. 2001.
- BLOODWORTH, K. E. Dental acrylic resin radiopacity - literature-review and survey of practitioners attitudes. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 67, n. 1, p. 121-123, Jan. 1992.
- BOURGEAT-LAMI, E. et al. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. **Polymer**, Oxford, v. 36, n. 23, p. 4385-4389, Nov. 1995.
- BRADEN, M. et al. **Polymeric dental materials**. Berlin: Springer, 1997. 124 p.
- CHEN, M-H. et al. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. **Dent. Mater.**, Oxford, v. 22, n. 2, Feb. 2006.
- DAVIDSON, C. L. et al. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. **J. Dent. Res.**, Amsterdam, v. 63, n. 12, p. 1396-1399, Dec. 1984.
- DAVIDSON, C. L. et al. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. **J. Dent.**, Amsterdam, v. 25, n. 6, p. 435-440, Nov. 1997.
- DECKER, C. Photoinitiated crosslinking polymerisation. **Prog. Polym. Sci.**, Oxford, v. 21, n. 4, p. 593-650, 1996.
- DENTSPLY RESEARCH & DEVELOPMENT (United States). D. K. Lu; W. P. D. Hammesfahr. **Dental composition system and method**. US 6211264 B1, 12 June 1999, 3 Apr. 2001.
- DEWAELE, M. et al. Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited. **Dent. Mater.**, Louvain, v. 22, n. 4, p. 359-365, Apr. 2006.

GATTI, A. et al. Polymerization of photocurable commercial dental methacrylate-based composites - Photocalorimetry study. **J. Therm. Anal. Calorim.**, Dordrecht, v. 87, n.3, p. 631-634, Mar. 2007a.

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

GC CORPORATION (Japan). A. Arita. **Dental resin material and process for producing the same.** US 5990195, 8 May 1998, 23 Nov. 1999.

GC CORPORATION (Japan). T. Sakuma; M. Katsu; T. Ueno; N. Nakagaki; T. Kumagai. **Dental restorative composition.** US 6221931 B1, 17 Aug. 1999, 24 Apr. 2001.

GRAZIOLA, F. et al. UV-photopolymerisation of poly(methyl methacrylate)-based inorganic-organic hybrid coatings and bulk samples reinforced with methacrylate-modified zirconium oxocluster. **Polymer**, Oxford, v. 49, n. 20, p. 4332-4343, Sept. 2008.

HUTCHINSON, R. A. et al. Investigation of methacrylate free-radical depropagation kinetics by pulsed-laser polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 37, n. 9, p. 3567-3574, Sept. 1998.

IVOCLAR VIVADENT AG (Liechtenstein). N. Moszner et al. **Dental materials based on metal clusters.** US 7101942 B2, 18 Jan. 2002, 5 Sept. 2006.

JORGENSEN, K. D. et al. Enamel damages caused by contracting restorative resins. **Scand. J. Dent. Res.**, Copenhagen, v. 83, n. 2, p. 120–122, 1975.

KAKABOURA, A. I. et al. Laboratory evaluation of three visible light-cured resinous liners. **J. Dent.**, Athens, v. 24, n. 3, p. 223-231, May 1996.

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

KICKELBICK, G. et al. Inorganic clusters in organic polymers and the use of polyfunctional inorganic compounds as polymerization initiators. **Monatsh. Chem.**, Vienna, v. 132, n. 1, p. 13-30, Jan. 2001.

KLAPDOHR, S. et al. New inorganic components for dental filling composites. **Monatsh. Chem.**, Schaan, v. 136, n. 1, p. 21-45, Jan. 2005.

KURARAY CO., LTD. (Japan). K. Hatanaka; S. Yamaguchi; M. Otani. **Resinous composition for dental use.** US 6133343, 31 Mar. 1998, 12 Oct. 2000.

KURARAY CO., LTD. (Japan). M. Harada; K. Hino. **Polymerizable dental composition**. US 6191191 B1, 4 Jun. 1998, 20 Feb. 2001.

LIM, B. S. et al. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. **Dent. Mater.**, Oxford, v. 18, n. 1, p. 1-11, Jan. 2002a.

LIM, B. S. et al. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. **Dent. Mater.**, Oxford, v. 18, n. 6, p. 436-444, Sept. 2002b.

LOVELL, L. G. et al. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dent. Mater.**, Denver, v. 17, n. 6, p. 504-511, Jan. 2001.

LOVELL, L. G. et al. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. **Dent. Mater.**, Boulder, v. 19, n. 6, p. 458-465, July 2002.

LU, H. et al. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. **Dent. Mater.**, Boulder, v. 20, n. 10, p. 979-986, Dec. 2004.

MALLICK, P. **Composite engineering handbook**. New York: Marcel Decker, 1997.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 1998. p. 39-56.

MEREDITH, N. et al. *In vitro* measurement of cuspal strain and displacement in composite restored teeth. **J. Dent.**, Oxford, v. 25, n. 3-4, p. 331-337, May-July 1997.

MORARU, B. et al. A new type of methacrylate-substituted oxozirconium clusters: $[Zr_3O(OR)_5(OMc_5)_2]$ and $[Zr_3O(OR)_3(OMc_7)_2]$. **Monatsh. Chem.**, Vienna, v. 132, n. 9, p. 993-999, Sept. 2001.

NASSAR, E. J. et al. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 27-31, fev. 2002.

NEUMANN, M. G. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. **Dent. Mater.**, São Carlos, v. 22, n. 6, p. 576-584, June 2006.

PEUTZFELD, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 105, n. 2, p. 97-116, Apr. 1997.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. **Advanced composite materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 208 p.

ROBERTS, J. C. et al. Fracture toughness of composite and unfilled restorative resins. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 56, n. 7, p. 748-53, July 1977.

- SECRETARY OF COMMERCE (United States) R. L. Bowen. **Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidil acrylate.** US 3066112, 27 Nov. 1962.
- SCHUBERT, U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters. **Chem. Mater.**, Washington, v. 13, n. 10, p. 3487-3494, Oct. 2001.
- SCHUBERT, U. et al. Mechanical properties of an Inorganic – organic hybrid polymer cross-linked by the cluster $Zr_4O_2(\text{methacrylate})_{12}$. **Chem. Mater.**, Washington, v. 13, n. 11, p. 3811-3812, Nov. 2001.
- SCHUBERT, U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, Dordrecht, v. 31, n. 1-3, p. 18-24, Aug-Sept. 2004.
- SCHULZ, H. et al. Transparent nanocomposites of radiopaque, flame-made Ta_2O_5/SiO_2 particles in an acrylic matrix. **Adv. Funct. Mater.**, Weinheim, v. 15, n. 5, n. 830-837, May 2005.
- SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies.** 2nd ed. Chichester: John Wiley, 1994.
- STANSBURY, J. W. et al. Determination of double conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dent. Mater.**, Gaithersburg, v. 17, n. 1, p. 71-79, June 2000.
- STÖBER, W. et al. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. **J. Colloid Interface Sci.**, San Diego, v. 26, n.1, p. 62-69, 1968.
- SULIMAN, A. H. et al. Polymerization shrinkage of composite resins: comparison with tooth deformation. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 71, n. 1, p. 7-12, Jan. 1994.
- TARUMI, H. et al. Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA. **Dent. Mater.**, Osaka, v. 15, n. 4, p. 238-242, Mar. 1999.
- THOMPSON, V. P. et al. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 58, n. 5, p. 1522-1532, May 1979.
- TOBOLSKY, A. V. et al. Use of polymerizable ring compounds in constant-volume polymerizations. **J. Polym. Sci.**, Princeton, v. 3, n. 4, p. 604-606, Aug. 1948.
- TORMA, V. et al. Small-angle X-ray scattering investigation of the cluster distribution in inorganic-organic hybrid polymers prepared from organically substituted metal oxide clusters. **CR. Chim.**, Vienna, v. 7, n. 5, p. 495-502, May 2004.
- TRIMMEL, G. et al. Cross-linking of poly(methyl methacrylate) by the methacrylate-substituted oxozirconium cluster $Zr_6(OH)_4O_4(\text{methacrylate})_{12}$. **Chem. Mater.**, Washington, v. 12, n. 3, p. 602-604, Mar. 2000.

TURSSI, C. P. et al. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, Portland, v. 26, n. 24, p. 4932-4937, Aug. 2005.

VANDEHULST, H. C. **Light scattering by Small particles**. New York: Dover, 1981. p. 114.

YOON, T. H. et al. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. **J. Oral Rehabil.**, Seoul, v. 29, n. 12, p. 1165-1173, Dec. 2002.

Apêndice I

Polymerization of photocurable commercial dental methacrylate-based composites - Photocalorimetry study

Gatti, A., Rastelli, A. N. S., Ribeiro, S. J. L., Messaddeq, Y., Bagnato, V. S.

POLYMERIZATION OF PHOTOCURABLE COMMERCIAL DENTAL METHACRYLATE-BASED COMPOSITES

Photocalorimetry study

A. Gatti^{1*}, A. N. S. Rastelli², S. J. L. Ribeiro¹, Y. Messaddeq¹ and V. S. Bagnato²

¹Institute of Chemistry, UNESP, CP 355, Araraquara/SP 14801-970, Brazil

²Institute of Physics, USP, São Carlos/SP, Brazil

Due to their excellent aesthetics, photopolymers have been extensively used in several dentistry applications. However, several problems are reported, e.g. low mechanical and abrasion resistance, shrinkage during polymerization, etc. Properties of the final restorations are intrinsically related to the polymerization stage, which can be conveniently studied by photocalorimetry. In the present work the polymerization reaction and the filler content of different photocurable commercial dental methacrylate-based composites were studied by means of photocalorimetry and thermogravimetry, respectively. The results show that the values of curing rate, the heat of polymerization and the filler content vary significantly from one composite to another.

Keywords: composite resin, dental polymers, photocalorimetry, polymerization kinetics

Introduction

Due to their excellent aesthetics and improvements in the chemical and mechanical resistance, dental composite materials are extensively used in several dentistry applications nowadays. These materials are composed basically by two phases: a resinous matrix, comprising dimethacrylate monomers and/or oligomers, photoinitiator and an inorganic phase, known as filler, generally composed by particulate glass and pyrogenic silica.

The main monomers/oligomers used in the resinous phase are bisphenylglycidyl dimethacrylate (BisGMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and urethane dimethacrylate (UDMA). The photoinitiator system is commonly camphorquinone associated with a tertiary amine. Silicate-based glasses, zirconia, alumina, quartz, pyrogenic silica and barium aluminum silicate are used as fillers, normally surface modified by a coupling agent aiming to improve the mechanical properties.

According to their particle size, the available commercial composites are classified to three main categories: traditional (1–50 μm), hybrid (0.04–20 μm) and microfilled (0.04 μm) [1].

Despite of all advantages in the application of composite materials in dentistry, there are several problems reported including low abrasion resistance, shrinkage during polymerization that causes microinfiltration and consequently secondary caries and low color stability [1–8].

The properties of the final restorations, mainly the shrinkage stress are intrinsically related to the polymerization's kinetics [9–13]. Among the several available experimental techniques to study the photopolymerization process, infrared spectroscopy (FTIR) is one of the most frequently used (however, shrinkage and microhardness measurements are also used). These techniques allow only evaluating the composite before and after curing (except the real time FTIR). On the other hand, photocalorimetry allows following the reaction in real time through the released heat during polymerization, making it one of the most reliable technique to study the kinetic of polymerization.

Thus, the purpose of this study was to evaluate the photopolymerization and the amount of filler of different commercial dental composites by photocalorimetry and thermogravimetry to relate these parameters to the final properties of the composites in future works.

Experimental

Commercial dental composite resins used in this study were the following brands at color A₂: Vit-l-escence (Ultradent Products, Inc. USA), Filtek Z-250 (3M/ESPE, Dental Products St. Paul, MN), Z-100 (3M/ESPE, Dental Products St. Paul, MN), Prisma APH (Dentsply, Indústria e Comércio Ltda. Petrópolis/RJ, Brazil), Tetric Ceram

* Author for correspondence: alegatti@gmail.com

(Ivoclar/Vivadent, Liechtenstein), Point 4 (Kerr Corporation, USA), XRV Herculite (Kerr Corporation, USA), Solitaire (Heraeus-Kulzer, Germany).

The photocalorimetric measurements were performed with a DSC Q100 (Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments) coupled to a PCA (Photocalorimeter Accessory – Q Series, TA Instruments) equipped with a high-pressure mercury lamp. The wavelength was adjusted between 390 to 500 nm using cut-off filters, the light intensity on the samples was about 240 mW cm^{-2} , the irradiation time was 3 min and the purge gas was nitrogen (75 mL min^{-1}). 15.0 mg of each resin were weighed in an open aluminum pan and the DSC-PCA cell was thermostated at 25°C . The calibration of the device was performed under the same experimental conditions, according to procedure available on TA Instruments online help. The heat flow signal used was T4 (mW). The resistance and the heat capacity were calibrated by heating the empty cell and using two sapphire disks with equal masses. The cell constant and temperature calibration was performed using a high purity sample of indium through its melting peak.

TG plots of uncured composites were recorder using a SDT Q600 (TA Instruments). The experimental conditions were: 25°C as initial temperature; 700°C for the final temperature with oxygen (flow rate: 100 mL min^{-1}) alumina pan; heating rate: $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and sample mass $\sim 55 \text{ mg}$; Calibration of the device was performed according to standard procedure available on TA Instruments online help. The TG mass and baseline calibration was conducted with and without α -alumina standards positioned on the sensors. The temperature calibration was performed using a high purity zinc sample.

Results and discussion

Figure 1 shows the results obtained during the photopolymerization of the different commercial dental composites to the end of the polymerization.

All samples showed the same 3 stages pattern described by Decker [14] with important differences in the contribution of each one for the different brands. In the first stage autoacceleration occurs at the very beginning of the irradiation because of the rapid increase in viscosity when the reaction reaches its maximum value $(R_p)_{\text{max}}$. It is followed by a period where polymerization occurs at a constant rate, the time after which autodeceleration takes place when propagation becomes diffusion controlled. Vitrification leads to a complete stop of the curing process. After 0.6 min the heat flow becomes constant indicating that the polymerization process finished, although post-curing process occurs after long periods, with lower values com-

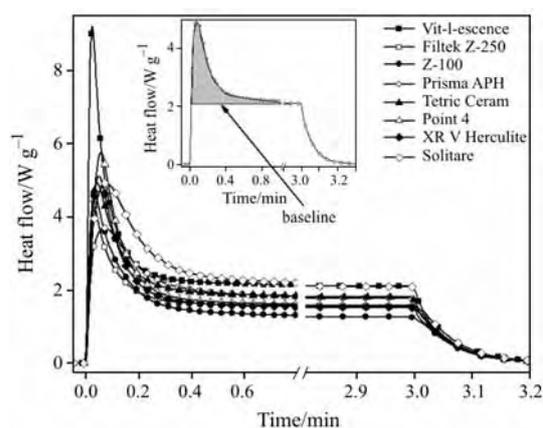


Fig. 1 Heat evolution vs. time for the photopolymerization of different composites at 25°C .

Light intensity= 240 mW cm^{-2} ; $m=15.0 \text{ mg}$;
purge gas: nitrogen (75 mL min^{-1})

pared to the initial stages of the polymerization. The increase in the baseline at about 2 W g^{-1} from the beginning of the polymerization to the end occurs through light absorption by the samples and dissipation in the form of the heat. When the light is turned off, the baseline returns near to zero.

The different heat flow values and time at the maximum of the polymerization reaction indicate different cure kinetics. Shorter time and highest heat flow at the maximum is an evidence of a faster polymerization. Total heat released is obtained by integrating the curves shown in Fig. 1 using Origin 7.0 software (Fig. 2).

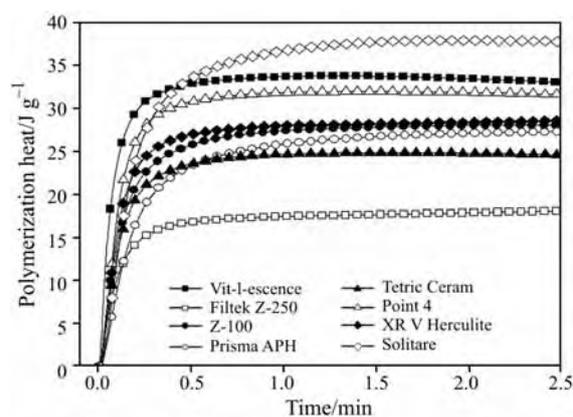


Fig. 2 Heat of polymerization vs. time

The baseline used in these calculations is shown in the same figure and was adopted because the heat flow after the deceleration process is occasioned by light absorption and not by the polymerization process.

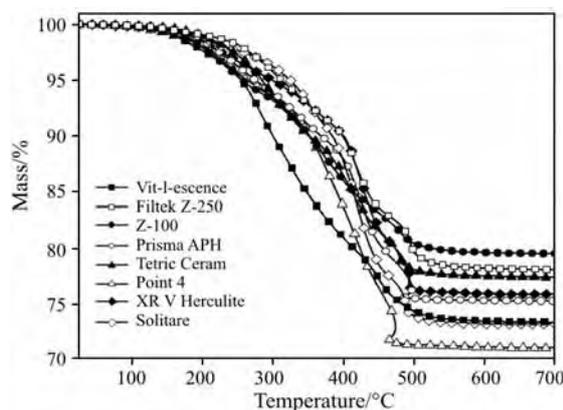
The total heat released and the time that the heat becomes constant during polymerization reaction varies from one composite to another. It is proportional

Table 1 Values obtained from photocalorimetric and thermogravimetric measurements

Commercial composites	Heat flow at the peak/W g ⁻¹	Time at the peak/s	Filler content/%	Polymerization acceleration/J g ⁻¹ s ⁻²	Total polymerization heat/J g ⁻¹
Vit-l-escence	9.2	1.27	73.4	9.9	33.9
Filtek Z-250	4.3	1.75	78.1	3.7	18.0
Z-100	4.6	1.89	79.5	3.3	27.7
Prisma APH	3.7	4.22	75.3	2.0	25.6
Tetric Ceram	4.9	2.39	77.4	3.8	25.1
Point 4	5.8	3.27	71.1	2.6	33.4
XRV Herculite	5.1	2.77	75.9	3.0	28.3
Solitaire	4.9	4.49	73.2	2.5	37.4

to the number of vinyl groups converted and therefore the different results obtained can be related to a higher C=C density or to a highest degree of conversion due to a most efficient photoinitiator system.

The results suggest that e.g. for the Z-100 product should have a higher vinyl density compared to Filtek Z-250. As the filler content influences the vinyl density and consequently the heat released during polymerization, the thermogravimetric measurements of the composites was performed and the results are shown in Fig. 3.

**Fig. 3** TG curves of the uncured commercial dental composites

Although Z-100 releases more heat during polymerization compared to Z-250, it has higher filler content. This fact indicates that in the Z-250 formulation there are monomers/oligomers with large molecular masses or pre-polymerized resin particles causing a decrease in the C=C density. The profiles of the plots obtained during the thermogravimetric measurements suggest that all composites except the Vit-l-escence have very similar compositions. The unusual behavior presented by Point 4 during the TG run at around 450–500°C, where was a temperature decrease as the reaction preceded can be explained by a strong exothermic event exceeding the established heat rate. Furthermore, the filler content varied signif-

icantly for the different composites and this is related directly to the total heat released during polymerization. In general, for resins with higher filler contents a lower heat release was observed.

Finally, by fitting a straight line to the experimental data points referring to the region of the auto-acceleration stage of Fig. 1, accelerating values of the reaction can be obtained. Table 1 gathers all results.

The Solitaire product presented the highest number of vinyl groups converted while the Filtek Z-250 presented the lowest one. This can be related to the factors already cited. Vit-l-escence presented the most accelerated reaction while Prisma APH presented the least one.

It should be stressed out that the different values obtained in this study are not an indicative of the quality of the composites, which is related also to other characteristics like color stability, chemical and mechanical resistance, shrinkage during polymerization, adhesion to the teeth, etc.

Conclusions

Photocalorimetry is an important tool to obtain kinetic parameters as a function of the number and nature of photopolymerizable groups. Moreover, organic and inorganic counterpart ratio may be readily evaluated. A preliminary analysis with known commercial products was performed showing important variations in the photopolymerization process.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian agencies FAPESP and CNPq for financial support.

References

- 1 K. J. Anusavice, *Phillips Materiais Dentários*, Translation of Phillips' Science of Dental Materials, 11th Ed., Elsevier, Rio de Janeiro 2003, pp. 376–379, 394.
- 2 M. Braden, R. L. Clarke, J. Nicholson and S. Parker, *Polymeric Dental Materials*, 1st Ed., Springer, Germany 1997, p. 67.
- 3 A. H. Suliman, D. B. Boyer and R. S. Lakes, *J. Prosthet. Dent.*, 71 (1994) 7.
- 4 C. L. Davidson, A. J. Degee and A. Feilzer, *J. Dent. Res.*, 63 (1984) 1396.
- 5 C. L. Davidson and A. J. Feilzer, *J. Dent.*, 25 (1997) 435.
- 6 J. C. Roberts, J. M. Powers and R. G. Craig, *J. Dent. Res.*, 56 (1977) 748.
- 7 K. D. Jorgensen, E. Asmussen and H. Shimokobe, *Scand. J. Dent. Res.*, 83 (1975) 120.
- 8 N. Meredith and D. J. Setchell, *J. Dent.*, 25 (1997) 331.
- 9 L. G. Lovell, H. Lu, J. E. Elliott, J. W. Stansbury and C. N. Bowman, *Dent. Mater.*, 17 (2001) 504.
- 10 M. Atai, D. C. Watts and Z. Atai, *Biomaterials*, 26 (2005) 5015.
- 11 N. Havard, E. Dargent, P. Lebaudy, L. Lecamp and J. Grenet, *J. Therm. Anal. Cal.*, 61 (2000) 701.
- 12 S. H. Dickens, J. W. Stansbury, K. M. Choi and C. J. E. Floyd, *Macromolecules*, 36 (2003) 6043.
- 13 Y. J. Park, K. H. Chae and H. R. Rawls, *Dent. Mater.*, 15 (1999) 120.
- 14 C. Decker, *Prog. Polym. Sci.*, 21 (1996) 593.

DOI: 10.1007/s10973-006-7859-9