

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Odontologia
Programa de Pós-Graduação em Odontologia



Tese

**Funcionalização e incorporação de partículas inorgânicas em compósitos
nanohíbridos experimentais**

Leina Nakanishi

Pelotas, 2019

Leina Nakanishi

Funcionalização e incorporação de partículas inorgânicas em compósitos
nanohíbridos experimentais

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Odontologia, área de concentração Materiais Odontológicos.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Marina da Rosa Kaizer

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

N163f Nakanishi, Leina

Funcionalização e incorporação de partículas
inorgânicas em compósitos nanohíbridos experimentais /
Leina Nakanishi ; Rafael Ratto de Moraes, orientador ;
Marina da Rosa Kaizer, coorientadora. — Pelotas, 2019.
59 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em
Materiais Odontológicos, Faculdade de Odontologia,
Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Cerâmicas. 2. Materiais dentários. 3. Resinas
compostas. 4. Propriedades mecânicas. 5. Silanização. I.
Moraes, Rafael Ratto de, orient. II. Kaizer, Marina da Rosa,
coorient. III. Título.

Black : D151

Leina Nakanishi

Funcionalização e incorporação de partículas inorgânicas em compósitos nanohíbridos experimentais

Tese aprovada como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Odontologia, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 01/03/2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes (Orientador)
Doutor em Materiais Dentários pela Universidade Estadual de Campinas

Prof^a. Dr^a. Fernanda Barbosa Leal
Doutora em Odontologia (Dentística) pela Universidade Federal de Pelotas

Prof^a. Dr^a. Giana da Silveira Lima
Doutora em Odontologia (Dentística) pela Universidade Federal de Pelotas

Prof^a. Dr^a. Lisia Lorea Valente
Doutora em Odontologia (Dentística) pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Evandro Piva (Suplente)
Doutor em Materiais Dentários pela Universidade Estadual de Campinas

Prof^a. Dr^a. Cristina Pereira Isolan (Suplente)
Doutora em Odontologia (Materiais Odontológicos) pela Universidade Federal de Pelotas

Agradecimentos

À Universidade Federal de Pelotas, por meio de seu Magnífico Reitor, Prof. Pedro Curi Hallal.

À Faculdade de Odontologia, na pessoa da Diretora Profa. Dra. Adriana Etges.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, na pessoa da Coordenadora do Curso, Profa. Dra. Tatiana Cenci.

À Capes pela bolsa durante o período de doutoramento.

Ao laboratório de Microbiologia, que iniciei estagiando na graduação e que me proporcionou a oportunidade de conhecer uma nova área, desde o mundo da cariologia até os materiais. Ao Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio), por ter fornecido todo o suporte para realizar este trabalho, assim como foi minha segunda casa durante esses anos. Ao laboratório de Engenharia de Materiais, a Universidade Federal do Rio Grande- FURG e Universidade de Passo Fundo – UPF.

Às técnicas de laboratório Tatiana Ramos, Josiane Rutz, Lisângela Ferreira e Carmem Lúcia, muito obrigada pelos ensinamentos, paciência e companhia do dia a dia.

Ao Prof. Dr. Maximiliano Sergio Cenci, que me abriu as portas e me acolheu desde a graduação, assim como, a oportunidade de estar no PPGO.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes, por ter aceitado em me orientar, mesmo com a minha falta de experiência na área. Pela paciência, ensinamentos, confiança e liberdade que você me proporcionou para trabalhar com demais áreas e professores. Te admiro pelo excelente profissional e a capacidade de simplificar e repassar esses conhecimentos. Obrigada por todo suporte durante este período.

À minha co-orientadora Marina Kaizer, pela paciência e mesmo estando longe, sempre disponível para sanar minhas dúvidas.

À minha família, por todo apoio e suporte que vocês sempre me proporcionaram. Aos meus pais por todo amor e educação que me foi dado, por conselhos e ensinamentos me fizeram superar os desafios e me tornar a pessoa que

sou hoje. Agradeço ao incentivo de estudar, buscar novos conhecimentos e sempre estarem ao meu lado em todas as minhas decisões e que apesar de ter saído cedo de casa, vocês sempre foram meu ponto de referência. Agradeço também aos meus irmãos, aos queridos avós que acompanharam o início dessa jornada, mas hoje cuida de nossa família lá de cima.

Aos professores, Giana da Silveira Lima, Evandro Piva e Rafael Lund, com os quais tive a oportunidade de estagiar na pré-clínica e pela convivência e troca de informações e idéias no dia a dia.

Ao amigo mexicano Carlos Cuevas-Suárez, obrigada pela amizade, parceria nos trabalhos e paciência em sanar minhas dúvidas. Sempre disposto a me ajudar e a ajudar a todos, sempre de bom humor. Admiro sua capacidade de simplificar e repassar o conhecimento, assim como a sua boa pessoa.

Às minhas amigas Andressa Goicochea, Cristina Isolan, Cácia Signori, Juliana Ribeiro e Katielle Brauner, obrigada pela amizade de vocês, com certeza vocês fizeram meus dias mais felizes, agradeço a paciência de vocês em me ensinarem coisas simples e por estarem sempre dispostas pra tudo que eu precisasse. Sempre pude contar com vocês, aprendi com cada uma de vocês, todas com personalidades diferentes, o que é a amizade e o companheirismo, seja de noite trabalhando no laboratório ou nas horas em que compartilhamos boas histórias.

Ao Felipe e sua família, por ter me acompanhado e apoiado com muita paciência em toda a trajetória. Obrigada pelo companheirismo, carinho e amor de sempre.

Aos meus colegas Gabriela Cardoso, Camila Bender, Júlia, Valéria, Tamires, Lucas, Verônica, Tom, Lisia, Fabíola, Juan, Cíntia, Peterson, Amanda, Henrique, Celanirio Júnior e entre outros que tive a oportunidade de conviver, obrigada pela companhia.

Por fim, agradeço a todos que puderam contribuir com a realização deste trabalho. Extrema gratidão ao olhar para trás e saber que estava acompanhada e rodeada de pessoas competentes, que tenho muito orgulho, obrigada!

Notas Preliminares

A presente tese foi redigida segundo o Manual de Normas para Dissertações, Teses e Trabalhos Científicos da Universidade Federal de Pelotas de 2013, adotando o Nível de Descrição Tradicional, descrita no Manual de Normas para Elaboração de Trabalhos Acadêmicos da UFPel. O projeto de pesquisa contido nesta tese é apresentado em sua forma final após qualificação realizada em 03 de fevereiro de 2016 e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Fabrício Ogliari, Sergio Cava e Mário Lúcio Moreira.

Resumo

NAKANISHI, Leina. **Funcionalização e incorporação de partículas inorgânicas em compósitos nanohíbridos experimentais**. 2019. 59f. Tese (Doutorado em Odontologia). Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2019.

O objetivo deste estudo foi recobrir e funcionalizar a superfície de nanopartículas cerâmicas de zircônia e alumina, recobrimo-as com uma camada de sílica, incorporá-las a compósitos resinosos nanohíbridos bimodais experimentais e caracterizar seu desempenho físico-mecânico *in vitro*. Para comparação, compósitos com nanosílica de similar tamanho (Aerosil 150 e OX50) e uma resina nanoparticulada comercial (Filtek Z350, 3M Oral Care) foram avaliadas. A metodologia envolveu: 1) Funcionalização das nanopartículas utilizando TEOS como precursor de sílica, gerando partículas que denominamos AlSi e ZrSi, e posterior silanização dessas nanopartículas. 2) Formulação e incorporação em uma blenda co-monomérica: Bis-GMA, Bis-EMA6, UDMA e TEGDMA, na razão 7:7:5:1 (m/m) e sistema fotoiniciador (CQ e EDAB), além de um sistema híbrido de carga, que foi complementado com partículas de vidro bário borosilicato. No total foram obtidos 4 grupos experimentais: ZrSi, AlSi, Aerosil 150 e Aerosil OX50. O compósito de ZrSi foi comparado ao de Aerosil OX50 e AlSi comparado ao Aerosil 150. 3) Caracterização físico-mecânica: viscosidade, análise da topografia da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), grau de conversão de C=C (GC), dureza Knoop, resistência e módulo de flexão, tenacidade à fratura (K_{IC}), resistência ao lascamento da borda (ReA), profundidade de polimerização e características ópticas: opacidade e radiopacidade. Para resistência à flexão e K_{IC} , os espécimes foram avaliados após 24h ou envelhecimento por 15 mil ciclos térmicos (5 – 55°C). Os dados foram estatisticamente analisados utilizando Análise de Variância (ANOVA) de uma via e teste *post hoc* de Tukey ($\alpha=0,05$). Quando havia o fator envelhecimento, os dados foram analisados por ANOVA de duas vias. Os compósitos contendo AlSi e ZrSi apresentaram maior viscosidade aparente que aqueles contendo apenas sílica. No MEV foi possível observar a presença de aglomerado de ZrSi e AlSi, de tamanho variado e formato irregular, enquanto as partículas de sílica tinham distribuição mais homogênea. Os compósitos experimentais atingiram valores maiores de GC >50%. A profundidade de polimerização foi maior para os materiais OX50, AlSi e Aerosil 150 (além de 2,8mm de profundidade) e ZrSi menor que 2mm, o que correlacionando com a maior opacidade deste material. Os compósitos com nanosílicas apresentaram menores valores de dureza, sendo o de ZrSi com valores similares à Z350. Para a resistência à flexão em 24h, os maiores valores foram obtidos para compósitos com nanosílica, sendo semelhantes entre si. Após envelhecimento por termociclagem, AlSi e ZrSi não apresentaram redução na resistência à flexão. Todos os grupos atingiram as exigências propostas pela norma ISO 4049 para a radiopacidade, sendo o compósito de ZrSi o mais opaco. Para os resultados de K_{IC} em 24h, o material contendo AlSi obteve os maiores, o compósito de ZrSi foram similares aos grupos

Aerosil 150 e OX50. Após envelhecimento, todos os materiais reduziram o K_{IC} , porém os compósitos contendo nanopartículas AlSi e ZrSi apresentaram menor redução que os demais, indicando maior estabilidade de propriedades mecânicas. O material contendo AlSi apresentou a maior ReA, enquanto os compósitos contendo ZrSi e OX50 apresentaram comportamento similar. Em conclusão, o recobrimento com sílica de nanopartículas de zircônia e alumina permite efetiva silanização e incorporação destas em compósitos nanohíbridos. Os materiais apresentaram promissoras propriedades mecânicas comparados a compósitos experimentais preparados com nanopartículas de sílica e ao compósito nanoparticulado comercial, especialmente considerando a maior estabilidade da resistência à flexão e tenacidade à fratura. O uso de nanopartículas cerâmicas de composição distinta daquelas atualmente utilizadas em compósitos resinosos pode levar ao desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas e menos falhas clínicas relacionadas a lascamentos e fraturas.

Palavras chaves: cerâmicas; materiais dentários; resinas compostas; propriedades mecânicas; silanização.

Abstract

NAKANISHI, Leina. **Functionalization and incorporation of inorganic particles in experimental nanohybrid composites**. 2019. 59p. Thesis (PhD in Dentistry). Graduate Program in Dentistry. Federal University of Pelotas, Pelotas. 2019.

The aim of this study was to coat and to functionalize the surface of zirconia and alumina ceramic nanoparticles, coating them with a layer of silica and to incorporate them into experimental bimodal nanohybrid resin composites and to characterize *in vitro* physical-mechanical performance. For comparison, nanosilica composite of similar size (Aerosil 150 and OX50) and a commercial nanoparticulated resin (Filtek Z350, 3M Oral Care) were evaluated. Methodology: 1) Functionalization of the nanoparticles using TEOS as a precursor of silica, getting particles that we called AlSi and ZrSi, and subsequent silanization of these nanoparticles. 2) Formulation and incorporation in co-monomeric blends: Bis-GMA, Bis-EMA6, UDMA and TEGDMA, in the ratio 7: 7: 5: 1 (wt/wt) and a photoinitiator system (CQ and EDAB). The filler hybrid system was completed by adding 0,7 μ m barium borosilicate glass. In total, 4 experimental groups were obtained: ZrSi, AlSi, Aerosil 150 and Aerosil OX50. The ZrSi composite was compared to Aerosil OX50 and AlSi compared to Aerosil 150. 3) Physico-mechanical characterization: viscosity, surface topography analysis by scanning electron microscopy (SEM), the degree of C=C conversion (DC), Knoop hardness, flexural strength and flexural modulus, fracture toughness (K_{IC}), edge chipping resistance (ReA), polymerization depth and optical characteristics: opacity and radiopacity. For flexural strength and K_{IC} , the specimens were evaluated after 24h or aging for 15.000 thermal cycles (5 - 55°C). The data were statistically analyzed using One Way Analysis of Variance (ANOVA) followed by Tukey's post hoc ($\alpha = 0.05$). When there was the aging factor, the data were analyzed by two-way ANOVA. The composites containing AlSi and ZrSi had higher apparent viscosity than those containing only silica. In the SEM it was possible to observe the presence of ZrSi and AlSi agglomerates, of varied size and irregular shape, while the silica particles had a more homogeneous distribution. The experimental composites reached higher values of DC > 50%. The polymerization depth for the OX50, AlSi and Aerosil 150 was higher (around 2.8mm) and for the ZrSi less than 2 mm, which correlated with the higher opacity of this material. The composites with nanosilicas showed lower values of hardness, ZrSi presented similar values than the control Z350. For flexural strength, at 24 hours, the highest values were obtained for nanosilica composites, being similar to each other. After aging by thermocycling, AlSi and ZrSi showed no reduction in flexural strength. All groups reached the requirements proposed by the ISO 4049 standard for radiopacity, with the ZrSi composite being the opaquest. For the K_{IC} results, at 24h, the AlSi composite obtained the highest values, while the ZrSi composite were similar to Aerosil 150 and OX50 groups. After aging, all materials reduced the K_{IC} , but the AlSi and ZrSi nanoparticles composites showed a smaller reduction than the others, indicating greater stability of their mechanical properties. The material containing AlSi presented the highest ReA, while the composites containing ZrSi and OX50 presented

similar behavior. In conclusion, the silica coating of zirconia and alumina nanoparticles allows effective silanization and incorporation of these in nanohybrid composites. The materials presented promising mechanical properties compared to experimental composites prepared with silica nanoparticles and the commercial nanoparticulate composite, especially considering the greater stability of the flexural strength and fracture toughness. The use of ceramic nanoparticles of a composition different from those currently used in resinous composites can lead to the development of materials with improved properties and fewer clinical flaws related to chips and fractures.

Key words: ceramics; dental materials; resin composites; mechanical properties; silanization.

Sumário

1 Introdução.....	12
2 Metodologia.....	17
2.1 Materiais utilizados.....	17
2.2 Funcionalização das nanopartículas cerâmicas.....	18
2.3 Formulação dos compósitos nanohíbridos experimentais.....	20
2.4 Grau de conversão de C=C.....	22
2.5 Topografia da superfície.....	23
2.6 Viscosidade.....	23
2.7 Dureza.....	23
2.8 Profundidade de polimerização.....	24
2.9 Radiopacidade.....	25
2.10 Opacidade.....	25
2.11 Resistência à flexão e módulo de flexão.....	26
2.12 Tenacidade à fratura.....	27
2.13 Resistência ao lascamento da borda.....	29
2.14 Envelhecimento por termociclagem.....	31
2.15 Análise estatística.....	31
3 Resultados e discussão.....	33
4 Conclusões.....	50
Referências.....	51
Apêndice.....	58

1 Introdução

A resina composta é um material amplamente utilizado na odontologia restauradora. Vem sendo estudada e modificada há mais de 60 anos e segue a contínua busca por materiais restauradores que possam conciliar estética e funcionalidade (ANUSAVICE, 2013; FERRACANE, 2011). Por sua versatilidade, as resinas compostas são atualmente a primeira opção restauradora de uso direto para diversas situações clínicas (CORREA et al., 2012). Com técnicas eficientes e conservadoras, são utilizadas para restaurar e repor tecidos dentais, apresentando satisfatória longevidade clínica (DEMARCO et al., 2012).

As resinas compostas são formadas por matriz orgânica (resinosa), sistema ativador-iniciador da polimerização, partículas de carga inorgânica e agente de união que une as partículas e a fase resinosa (ANUSAVICE, 2013). A matriz orgânica é composta por uma mistura de monômeros, sendo os mais comumente utilizados o Bis-GMA (dimetacrilato de bisfenol-A glicidil) e UDMA (dimetacrilato de uretano), que são monômeros de alta viscosidade capazes de formar estruturas poliméricas resistentes e reticuladas (AL SUNBUL; SILIKAS; WATTS, 2016; FUGOLIN; PFEIFER, 2017). Monômeros de baixo peso molecular como o TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol) e outros dimetacrilatos menos viscosos são adicionados para auxiliar a incorporação e diluição dos outros componentes e melhorar as características de manipulação do material (HABIB et al., 2016; PFEIFER, 2017). As partículas de cargas são dispersas na matriz orgânica em quantidades de até 80% em massa (>60% em volume). As cargas mais utilizadas são os vidros silicatos de bário, de tamanho micrométrico, e a sílica nanométrica. Essas partículas de carga reforçam o compósito, melhorando o desempenho mecânico (RANDOLPH et al., 2016).

A união química entre as duas fases (orgânica e inorgânica) ocorre por meio da cobertura das partículas com camadas de organossilanos, que contêm grupamentos metacrilatos. A molécula mais utilizada como silano é o MPTS (γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano) (KARABELA; SIDERIDOU, 2011), que apresenta características bifuncionais, com grupos de silanol (Si-OH) que interagem com as partículas de carga e as ligações duplas (C=C) do grupo metacrilóxi que

copolimerizam com os monômeros da matriz resinosa (SIDERIDOU; KARABELA, 2009). A silanização efetiva promove adequadas propriedades mecânicas ao material (SHIH et al., 2000), ajuda na distribuição de tensões entre as fases (LUNG; MATINLINNA, 2012), reduz a degradação por hidrólise na interface matriz/carga e, dessa forma, é importante para o desempenho clínico das resinas compostas (HERVÁS-GARCÍA et al., 2006).

Desde sua introdução, diversas alterações de formulação foram gradativamente incorporadas às resinas compostas atualmente presentes no mercado, incluindo modificações no sistema de iniciação da polimerização, componentes resinosos e sistema de carga. Essas alterações ocasionaram melhoria significativa no desempenho clínico das resinas compostas com o tempo (DEMARCO et al., 2012). As alterações no sistema de iniciação foram basicamente a transição de ativação química (redox) para ativação física por meio de exposição à luz visível, culminando no uso atual de LEDs azuis como fotopolimerizadores (DE OLIVEIRA et al., 2016). Modificações da fase orgânica envolveram o uso de monômeros com maior massa molecular e menor quantidade de monômeros diluentes de forma a reduzir contração de polimerização, além de moléculas que geram menor absorção de água (CUEVAS-SUÁREZ et al., 2018; FUGOLIN; PFEIFER, 2017; PÉREZ-MONDRAGÓN et al., 2018). As modificações na fase inorgânica foram o aumento da quantidade de carga, reduzindo desgaste e contração de polimerização, além da redução do tamanho das partículas, teoricamente permitindo melhores características ópticas e melhor manutenção de polimento e brilho na superfície. De forma geral, quanto menor o tamanho das partículas, maior sua área de superfície e volume ocupado no material, além de maior a viscosidade do compósito (PFEIFER, 2017; RANDOLPH et al., 2016).

As resinas compostas atualmente presentes no mercado podem apresentar partículas de carga com tamanhos variando aproximadamente entre 10nm e 5µm (RANDOLPH et al., 2016). Os compósitos podem ser monomodais, quando apresentam apenas um tipo de carga, ou híbridos, quando apresentam diferentes tipos e normalmente diferentes tamanhos de carga inorgânica. Assim, as resinas compostas são classificadas de acordo com o tamanho das partículas: nanoparticuladas ($\leq 100\text{nm}$), submicrométricas ou suprananométricas ($> 100\text{nm}$, $< 1\mu\text{m}$), microparticuladas (partículas nanométricas envoltas em monômeros e pré-polimerizadas, gerando tamanho $> 1\mu\text{m}$), e híbridas/microhíbridas/nanohíbridas (mistura entre partículas $< 100\text{nm}$ e $> 1\mu\text{m}$). Essa classificação pode variar,

principalmente entre diferentes fabricantes, que tentam sugerir melhores desempenhos a seus materiais com base em distintas denominações. Estudos recentes, entretanto, apontam que compósitos (micro/nano)híbridos são o padrão-ouro para restaurações diretas (DEMARCO et al., 2012; PFEIFER, 2017).

A despeito das alterações na composição das resinas compostas incorporadas ao longo do tempo, a composição da fase inorgânica foi pouco modificada, isto é, as partículas mais utilizadas ainda são compostas por vidros de bário e/ou sílica. Um dos poucos exemplos diferentes são as micro ou nanopartículas de ZrSi utilizadas pela 3M Oral Care (St. Paul, MN, EUA) em suas resinas compostas (FERRACANE, 2011; PFEIFER, 2017; RANDOLPH et al., 2016). A limitação do tipo de partícula utilizada está relacionada à necessidade da presença de silício para permitir união química entre a partícula e a fase de resina por meio de organossilanos. Partículas sem a presença de silício, dessa forma, não são utilizadas. Assim, partículas cerâmicas como zircônia e alumina, comumente utilizadas em cerâmicas, não fazem parte da composição da fase inorgânica de resinas compostas odontológicas.

A limitação do uso de cerâmicas sem fase vítrea como carga está na sua composição química. Por serem óxidos metálicos sem a presença de silício, o processo de silanização convencional por meio de um organossilano não é eficiente, ocasionando fraca interação com a matriz polimérica (GUO et al., 2006; LUNG; MATINLINNA, 2012). De forma a superar essa limitação e permitir o uso de variada gama de partículas inorgânicas não contendo silício em resinas compostas, recentemente nosso grupo publicou um estudo propondo um método alternativo de recobrimento de partículas (KAIZER et al., 2016). Conforme apresentado na Figura 1, o método consiste em recobrir as partículas com uma camada de sílica, por meio de reação sol-gel (GUO et al., 2006; RODRÍGUEZ; GIRALDO; CASANOVA, 2015), tornando as partículas reativas aos organossilanos como agente de ligação. A vantagem desse método é que, ao permitir que cerâmicas como alumina, titânia e zircônia sejam utilizadas como carga, os compósitos ganham reforço mecânico pois estas partículas apresentam dureza e tenacidade muito superiores aos vidros silicatos e às tradicionais nanopartículas sílica. Os resultados deste primeiro estudo mostraram que nanopartículas de alumina e zircônia foram recobertas de forma efetiva com uma camada rica em sílica amorfa sem afetar de forma significativa seus tamanhos, que se mantiveram na escala nanométrica. Por meio de análises físico-químicas, o estudo mostrou que o pequeno aumento de tamanho das partículas após o recobrimento

estava associado à presença da camada de sílica e não ao aumento do tamanho dos cristais ou transformação de fase cristalina.

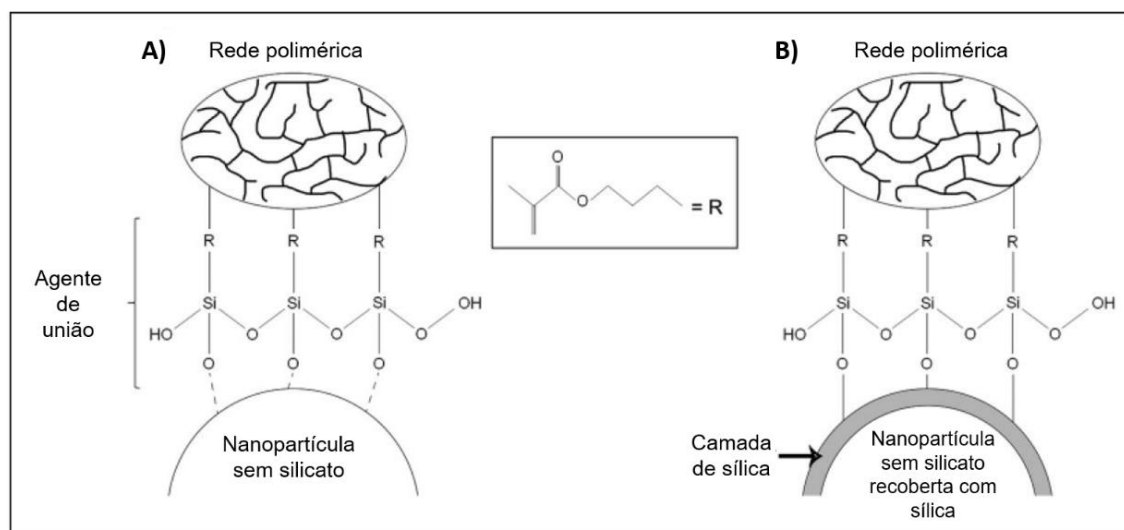


Figura 1. Imagem representativa da interface de ligação da rede polimérica por meio do agente de união com nanopartículas inorgânicas. A) Ligação com nanopartículas sem silicato, apresentando fraca interface de união. B) Ligação com nanopartículas sem silicato recobertas com uma camada de sílica, apresentando forte interface de união com a rede polimérica.

Fonte: Adaptado de Kaizer et al. (2016).

Além da bem-sucedida cobertura das partículas, o estudo de Kaizer et al. (2016) preparou e avaliou resinas compostas experimentais híbridas contendo 10% em massa das nanopartículas cerâmicas sem silício recobertas pelo método proposto. Os compósitos apresentaram, mesmo com o aumento de sua opacidade pela incorporação das nanopartículas, adequado grau de conversão de $\text{C}=\text{C}$. Ainda, os materiais contendo as nanopartículas recobertas por sílica apresentaram resistência à flexão (até 30%) e trabalho de fratura (até 40%) significativamente superiores aos compósitos controle, isto é, que foram carregados com as mesmas nanopartículas sem o recobrimento por sílica. Cabe destacar o fato de que os testes mecânicos foram realizados após a aplicação de 10 mil ciclos térmicos nos espécimes, sugerindo efeito estável de tenacificação dos materiais testados. Em outro estudo do grupo (CRUZEIRO et al., 2017), por meio do método de precursores poliméricos, nanopartículas de Al_2O_3 foram dopadas com Mn e utilizadas como pigmento em

polimetacrilato de metil de uso odontológico, ocasionando estabilidade de cor e aumento da resistência mecânica do material.

A continuação da investigação do método proposto por Kaizer et al. (2016) pode ocasionar a obtenção de resinas compostas restauradoras com melhores e mais estáveis propriedades mecânicas, especialmente tenacidade à fratura. Este efeito pode ocorrer em função da possibilidade de uso de partículas mais tenazes, como já abordado, e também por tornar a camada de silano ao redor das partículas mais estável. A degradação hídrica do agente silano ao redor das partículas durante o envelhecimento de compósitos odontológicos tem sido ligada à degradação de suas propriedades mecânicas, químicas e ópticas (DRUMMOND, 2008; MATINLINNA; LUNG; TSOI, 2018). Como a camada criada ao redor das partículas tem a composição exclusiva de sílica amorfa, a quantidade de silano pode ser otimizada, promovendo maior estabilidade hídrica dessa união. Estudos clínicos (DEMARCO et al., 2015, 2017) indicam que, além de lesões de cárie secundária, fraturas são as principais causas de falhas de restaurações de resina composta (FERRACANE, 2013). Além disso, a extensão do uso de resinas compostas para restaurações unitárias em cenários clínicos cada vez mais desafiadores, como dentes sem coroa (MESKO et al., 2016) e pacientes com desgaste severo (LOOMANS et al., 2017), indica que existe espaço para o desenvolvimento de resinas compostas com maior resistência mecânica e tenacidade (DEMARCO et al., 2012).

A proposta deste estudo foi avançar na investigação dos efeitos da incorporação de nanopartículas sem silício, recobertas pelo método proposto por Kaizer et al. (2016), a resinas compostas experimentais. Assim, o objetivo do estudo foi recobrir e funcionalizar a superfície de nanopartículas cerâmicas de zircônia e alumina, incorporar as nanopartículas a compósitos resinosos nanohíbridos bimodais experimentais e caracterizar seu desempenho físico-mecânico *in vitro*. Para comparação, compósitos nanohíbridos similares foram obtidos contendo nanopartículas de sílica de similar tamanho. Ainda, uma resina composta comercial nanoparticulada foi testada. A hipótese do estudo era que compósitos nanohíbridos contendo nanopartículas de zircônia e/ou alumina teriam desempenho mecânico superior e mais estável comparados aos compósitos contendo nanopartículas de sílica e ao compósito comercial.

2 Metodologia

2.1 Materiais utilizados

Foram utilizados nanopartículas cerâmicas de óxido de alumínio (99,97% Al_2O_3 – 1020MR) e óxido de zircônio (99% ZrO_2 – 5931Ht), ambas do fabricante Nanoamor (Houston, Texas, EUA). Partículas de óxido de silício (SiO_2) de tamanho similar às partículas de Al_2O_3 e ZrO_2 foram utilizadas como referência (Aerosil 150 e OX50), ambas do fabricante Evonik (Essen, Alemanha). Partículas de vidro de borossilicato de bário recobertas por 1% de silano (Esstech Inc., cidade, estado, EUA) foram também utilizadas. A Tabela 1 apresenta características das partículas inorgânicas testadas fornecidas pelos fabricantes e características das partículas funcionalizadas obtidas por Kaizer et al. (2016). Os monômeros utilizados para a formulação dos compósitos foram Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA6 (dimetacrilato etoxilado de bisfenol-A glicidil). Canforoquinona (fotoiniciador) e benzoato de etil(4-dimetilamino) (co-iniciador) foram utilizados como promotores de polimerização. Ortossilicato de tetraetil (TEOS, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foi utilizado como precursor de sílica para o método sol-gel; MPTS (Sigma Aldrich) foi o organossilano utilizado. A resina composta comercial nanoparticulada Filtek Z350 (3M Oral Care), cor A2, composta por BisGMA, UDMA, TEGDMA, BisEMA6, 78,5% em massa de nanopartículas de ZrSi (20nm) e aglomerados de nanopartículas (0,6–1,4 μm) foi utilizada como controle.

Tabela 1 – Característica das partículas inorgânicas testadas

Tipo de partícula	Tamanho, nm	Área de superfície, m ² /g
Al ₂ O ₃	8,4**	180 *
AlSi	17,8	91,1
ZrO ₂	37,3 **	27,3 **
ZrSi	81,2	12,5
Aerosil 150 (SiO ₂)	14	150 ± 15
OX50 (SiO ₂)	40	50 ± 15
Vidro de borosilicato de bário	700	10,1

*Informações fornecidas pelo fabricante; **dados reportados por Kaizer et al. (2016).

2.2 Funcionalização das nanopartículas cerâmicas

O processo foi realizado por meio de método sol-gel, conforme descrito no estudo de Kaizer et al. (2016), utilizando TEOS como precursor de sílica. A Figura 2 apresenta o esquema simplificado de recobrimento. As partículas de Al₂O₃ e ZrO₂ foram adicionadas a uma solução aquosa de 0,1M de ácido clorídrico (HCl) sob agitação durante 15min para evitar a agregação das partículas devido à ionização. A solução de TEOS foi adicionado na proporção de 40% em relação ao volume das nanopartículas, ajustada de acordo com a densidade de cada material. A agitação foi mantida e a temperatura elevada para 60°C para evaporação dos solventes. Após evaporação, as partículas foram colocadas em barquinhas e levadas ao forno de alta temperatura para calcinação (Figura 3), que foi realizada com taxa de aquecimento 5°C/min até 900°C por 2h (KAIZER et al., 2016). Após calcinados, os pós foram peneirados (Mesh 300) para padronização da granulometria.

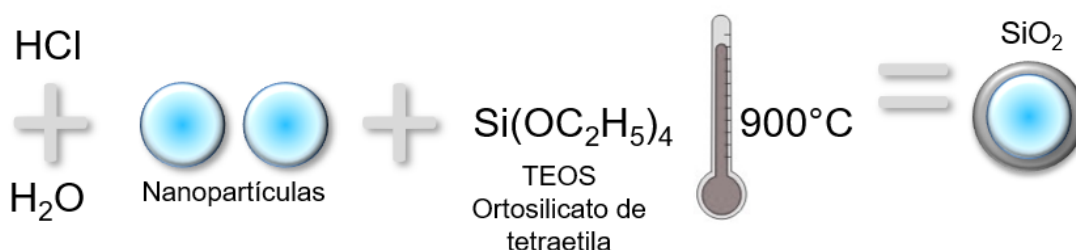


Figura 2. Esquema simplificado do processo de funcionalização das nanopartículas.



Figura 3. Calcinação das nanopartículas. A) Após a evaporação do solvente, as nanopartículas foram acomodadas em barquinhas. B) As barquinhas eram posicionadas dentro do forno. C) Forno utilizado no processo de calcinação.

A Figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das partículas recobertas. As nanopartículas de zircônia (Fig. 4A) recobertas com sílica estão indicadas pela seta branca, sendo possível observar que a espessura da camada varia de acordo com o diâmetro das nanopartículas. As nanopartículas de alumina (Fig. 4B) estão recobertas com camada de sílica. A seta azul indica exemplo de partícula revestida e é possível observar que são partículas menores comparadas às de zircônia. Pode ser observada ainda a presença de nanopartículas de sílica (Fig. 4C), resultado da formação de uma fase secundária em que moléculas de TEOS que não foram ligadas às nanopartículas se unem durante o processo de tratamento térmico. Essa fase secundária não apresenta efeito negativo pelo pequeno volume gerado e porque as partículas são naturalmente reativas ao silano.

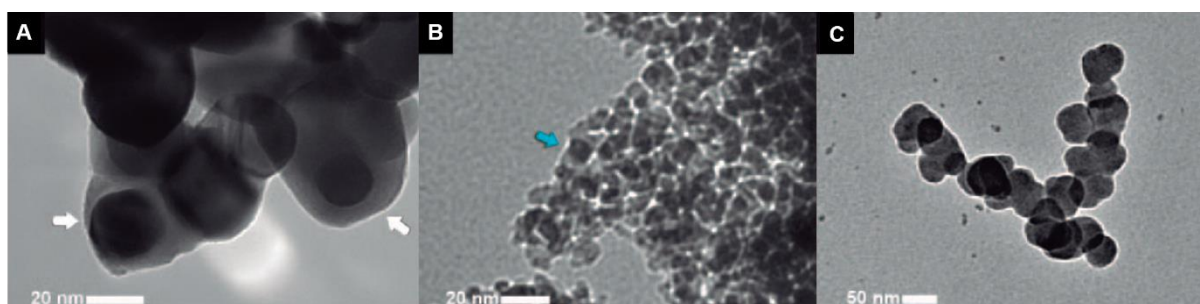


Figura 4. Imagens de MET das nanocerâmicas recobertas com sílica. A) nanopartículas de zircônia; B) nanopartículas de alumina; C) fase secundária composta por nanopartículas de sílica.

Fonte: Adaptado de Kaizer et al. (2016).

As nanopartículas cerâmicas recobertas pela camada de sílica (ZrSi e AlSi) e as nanopartículas de sílica (AEROSIL 150 e OX50) foram então silanizadas. Para isso, uma solução de 400mL de ciclohexano com 0,6mL de isopropilamina 97% foi mantida sob agitação por 5min, em seguida os pós foram adicionados e agitados por mais 15min para a ionização das partículas e, por fim, foram adicionados 10% do silano MPS em relação à massa de nanopartículas. A solução foi mantida sob agitação constante à temperatura de 60°C por 30min e levada para o rotavapor até a evaporação do solvente (Figura 5). Após esse processo, as partículas foram mantidas em dessecador com sílica-gel e armazenadas em estufa a 80°C por 20h para evaporação do solvente (KARABELA; SIDERIDOU, 2011). Após a finalizado o processo, os pós foram peneirados para manter a padronização da granulometria (Mesh 300).

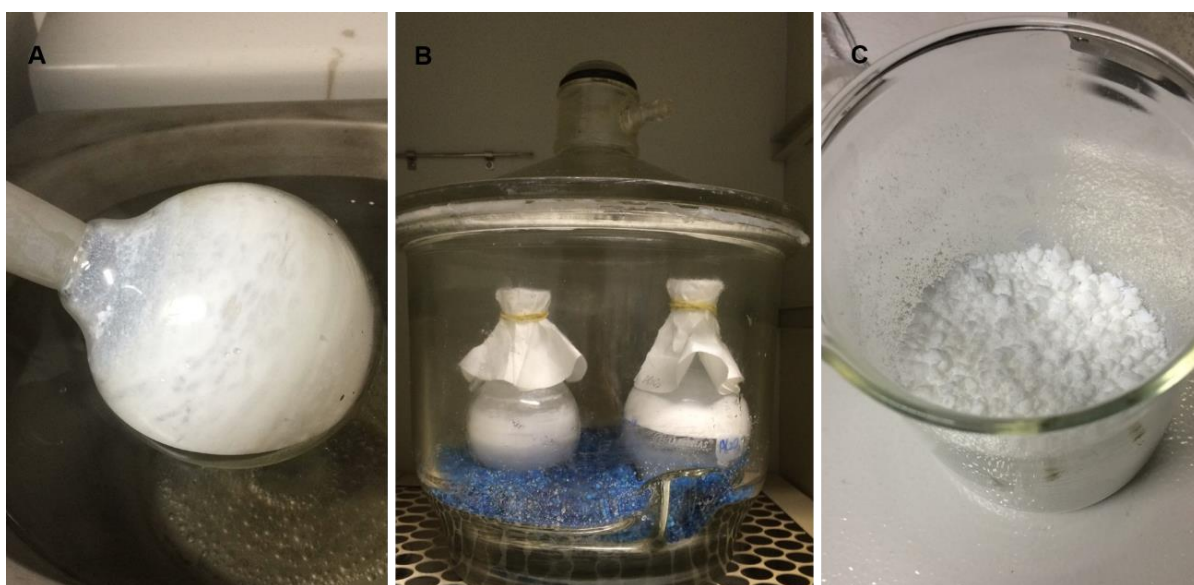


Figura 5. A) Processo de retirada do solvente no rotavapor. B) Para garantir a total saída do solvente, as partículas foram posteriormente mantidas no dessecador dentro da estufa a 80°C por 20 h. C) Nanopartículas prontas para serem peneiradas.

2.3 Formulação dos compósitos nanohíbridos experimentais

Diversos estudos-piloto relativos à formulação dos compósitos experimentais foram executados antes de chegar à quantidade final de nanopartículas a ser incorporada. Inicialmente, testou-se a formulação de nanocompósitos monomodais,

contendo apenas nanopartículas incorporadas em diferentes volumes considerando a distinta densidade entre as partículas, que impede o uso da mesma massa. Não obtivemos sucesso pois a quantidade de carga que foi possível incorporar no co-mônômero testado era muito baixa, além do grau de conversão de C=C não ter sido adequado em muitos grupos (<40%) devido à opacidade de algumas nanopartículas. Assim, optamos por utilizar um sistema híbrido de carga, misturando duas composições e dois tamanhos de partículas: nanopartículas de zircônia, alumina ou sílica e micropartículas de vidro de bário.

Por fim, quatro compósitos experimentais foram obtidos, conforme apresentado na Tabela 2. A blenda monomérica base utilizada era composta de Bis-GMA, Bis-EMA6, UDMA e TEGDMA na proporção de 7:7:5:1 (m/m). O fotoiniciador canforoquinona (0,4%) e o co-iniciador EDAB (0,8%) foram adicionados para tornar o co-mônômero fotoativável. Para complementar o sistema inorgânico bimodal, partículas micrométricas de vidro bário borosilicato com tamanho médio de 0,7 µm e recobertas com 1% silano foram adicionadas. As concentrações das partículas foram definidas em estudos piloto e equivalem a quantidade máxima de carga incorporada até atingir a consistência e características similares a compósitos restauradores comerciais (VALENTE et al., 2013). A blenda base compôs 25% do peso do compósito, sendo a mesma quantidade para todos os grupos. As partículas foram adicionadas em pequenas porções para garantir que não aglomerassem e a cada adição o compósito era levado para o ultrassom por 10min para auxiliar na dispersão em seguida no Speedmixer por 1min a 3000rpm para efetiva incorporação da carga na blenda monomérica. A porção orgânica e o volume de carga inorgânica foi idêntico entre os materiais experimentais, embora o compósito comercial controle apresente maior quantidade de carga inorgânica que os materiais experimentais.

Tabela 2 – Concentração de partículas incorporadas aos compósitos nanohíbridos experimentais (% massa)

Compósito experimental	Nanopartículas*	Micropartículas	Co-monômero (blenda base)
ZrSi	12%	63%	25%
AlSi	20%	55%	25%
Aerosil OX50	3,3%	69,2%	27,5%
Aerosil 150	13,2%	59,7%	27,1%

*A quantidade de nanopartículas em volume foi equivalente para todos os compósitos.

2.4 Grau de conversão de C=C

O grau de conversão de C=C (GC) dos compósitos (n=6) foi avaliado utilizando espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (Prestige-21; Shimadzu, Tokyo, Japan) utilizando dispositivo de refletância total atenuada. O material foi dispensado em uma matriz de silicone com de 2mm de altura para a padronização da espessura do espécime e fotoativado por 40s utilizando LED irradiância de 1200mW/cm² (Radii Cal; SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) à distância fixa de 10mm do espécime. Foi realizada a leitura do material não-polimerizado (monômero) e, após a polimerização, foi captado o espectro do polímero, utilizando co-adição de 24 varreduras entre 1500 e 1800cm⁻¹ e resolução de 4cm⁻¹. O %GC foi calculado (Equação 1) utilizando técnica de *baseline* a partir das intensidades de absorbância da ligação C=C alifática (1637cm⁻¹), utilizando como referência interna a intensidade da ligação C=C aromática (1608cm⁻¹), antes e depois da fotoativação (SALGADO et al., 2018).

$$\text{Grau de conversão de C=C (\%)} = 100 \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{1637}}{A_{1608}} \right) \text{polímero}}{\left(\frac{A_{1637}}{A_{1608}} \right) \text{monômero}} \right]$$

Equação 1. Fórmula utilizada para cálculo de grau de conversão das ligações C=C.

2.5 Topografia da superfície

Espécimes cilíndricos (diâmetro 2mm x espessura 1mm) de cada compósito (n=3) foram confeccionados, fotoativados por 40s e incluídos em resina epóxi e as superfícies polidas por 60s cada lixa sob refrigeração, com lixas SiC granulações 600, 1200, 1500, 2000 e 2500, seguidas de suspensões diamantadas de 3 e 1 μm . As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (MEV) foram obtidas com o equipamento Zeiss EVO 50 SEM, USA, usando detector de elétrons secundários, corrente de feixe 400pA, potência do feixe 15kV.

2.6 Viscosidade

A viscosidade dos compósitos foi determinada com reômetro rotatório (RS-CPS+; Brookfield, Middleboro, MA, EUA). O material (n=3) foi dispensado diretamente na placa do reômetro e as medições foram realizadas em placas paralelas utilizando spindle p25 a uma taxa de cisalhamento controlada de 0 a 0,5 s^{-1} e temperatura de 37°C. Os parâmetros reológicos foram calculados usando o programa Rheo3000 (PÉREZ-MONDRAGÓN et al., 2018). Para comparação do comportamento reológico dos compósitos, as curvas obtidas no reômetro foram exportadas e ajustadas (*curve fitting*) com coeficiente de determinação $R^2 > 0,9$ utilizando o programa estatístico Sigmaplot 12.0.

2.7 Dureza

Espécimes cilíndricos (diâmetro 2mm x espessura 1mm) de cada compósito (n=3) foram embutidos em resina epóxi e polidos sob refrigeração para padronização da superfície com lixas SiC granulação 600 e 1200. A dureza Knoop foi avaliada em microdurômetro digital (FM-700; Future-Tech, Kawasaki, Japão) aplicando carga de 50g por 15s (Figura 6). Foram realizadas cinco leituras por espécime e a média das leituras registrada como o número de dureza Knoop (kgf/mm^2) (VALENTE et al., 2013).

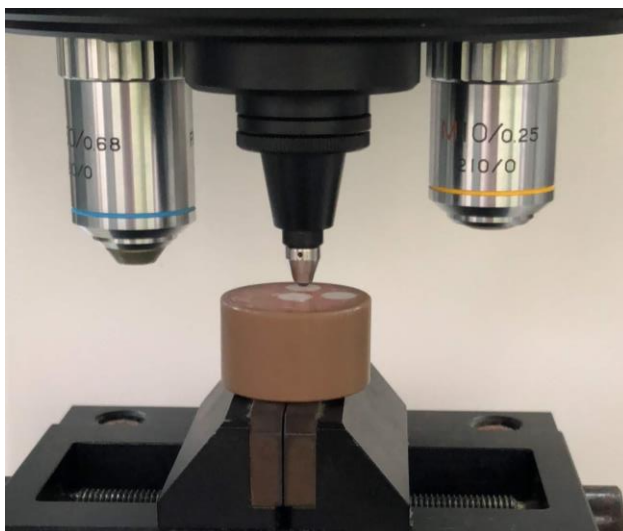


Figura 6. Espécime de resina composta embutido em resina acrílica e posicionado no microdurômetro para avaliação da dureza.

2.8 Profundidade de polimerização

Espécimes cilíndricos ($n=3$) foram confeccionados em matriz metálica de 6mm de profundidade e fotoativados por 40s no topo do espécime (Figura 7). Após ser retirado da matriz, o material não-polimerizado foi raspado com uma lâmina de bisturi e a espessura do compósito polimerizado restante foi mensurada com paquímetro digital. Especificações para análise foram seguidas de acordo com a norma ISO 4049 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION, 2000), que relata que após a polimerização e raspagem do material não polimerizado, a altura final do espécime deve ser dividido por dois, assim obtendo o valor da profundidade de polimerização (PERALTA et al., 2018).



Figura 7. Matriz utilizada para avaliação da profundidade de polimerização. Após a polimerização do material, os espécimes são removidos da matriz e realizado a raspagem do material não-polimerizado.

2.9 Radiopacidade

A metodologia e a análise das imagens foram de acordo com a norma ISO4049 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION, 2000). Imagens radiográficas de espécimes cilíndricos (diâmetro 2mm × espessura 1mm) de cada compósito (n=5) foram obtidas utilizando sistema digital de placa de fósforo (VistaScan, Dürr, Bietigheim-Bissingen, Alemanha) operando a 70kV e 8mA, utilizando 0,2s de exposição e distância foco-filme de 400mm. Uma escala de alumínio e amostras de esmalte e dentina foram radiografadas junto aos espécimes (Figura 8). No total foram realizadas três imagens radiográficas. A partir dessas imagens, os níveis de cinza (densidade de pixels) de cada material foram analisados em programa de edição de imagem (Adobe Photoshop CS6, Adobe Systems). A radiodensidade de cada material foi registrada de acordo com a equivalência em mm de alumínio para cada grupo (COCCO et al., 2018).

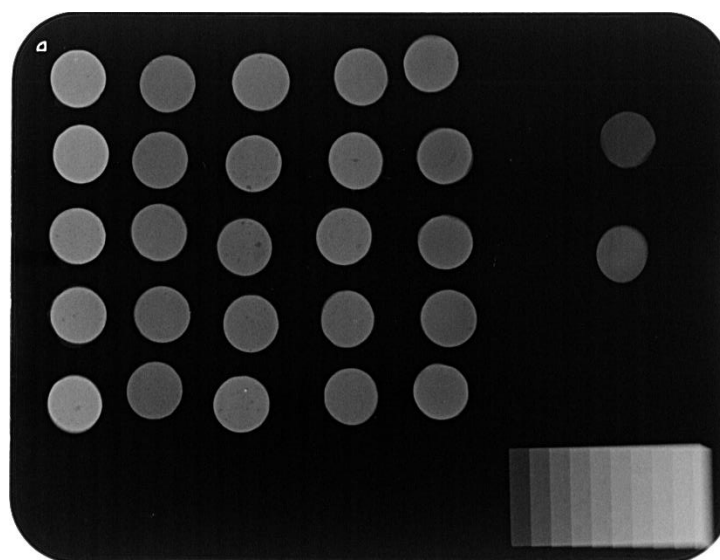


Figura 8. Imagem do filme radiográfico digital utilizado na análise de radiodensidade. Os espécimes foram posicionados em fileiras por grupo (ZrSi, AlSi, OX50, Aerosil 150 e Z350) e ao lado disco de dentina (menos radiopaco) e esmalte foram radiografados. No canto direito esta posicionado a escala de alumínio, radiografada juntamente com os espécimes.

2.10 Opacidade

Espécimes cilíndricos (diâmetro 2mm × espessura 1mm) de cada compósito (n=5) foram confeccionados e fotoativados por 40s (Figura 9). O espectrofotômetro de

cor (SP60; X-Rite, Grand Rapids, MI, EUA) foi utilizado para determinar os valores de opacidade, obtidos através da razão de contraste (RC). Foram realizadas 3 leituras por espécime e calculada a média de cada espécime. A leitura dos grupos foi realizada em três etapas. Inicialmente o espécime foi colocado sobre o fundo preto padrão ($L=0,19$; $a=-0,1$; $b=-0,10$), em seguida sobre o fundo branco padrão ($L=94,2$; $a=-0,87$; $b=-0,42$) e por fim, foi feita uma leitura apenas do fundo branco padrão, necessário para calcular a RC. O cálculo da RC se baseia na razão entre a refletância da amostra sobre o fundo preto (Y_b) e a refletância da mesma amostra sobre o fundo branco (Y_w), sendo $RC = Y_b/Y_w$. Os valores de refletância são medidos pelo espectrofotômetro, que calcula o valor da RC. Os valores de RC podem variar de 0 a 1, quanto mais próximo a 1, mais opaco é o material (PARAVINA et al., 2015)



Figura 9. Espécimes avaliados para opacidade. Da esquerda para a direita: ZrSi, AlSi, OX50, Aerosil 150 e Filtek Z350.

2.11 Resistência à flexão e módulo de flexão

Espécimes ($n=10$) em formato de barras com dimensões de $25\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$ foram confeccionados e fotoativados em três pontos com uma distância de 10mm entre fonte de luz e espécime, totalizando 120s de exposição à luz para cada espécime. As barras foram armazenadas em água destilada a 37°C por 24h e submetidas ao teste de flexão por três pontos, com distância entre os apoios de 20mm em uma máquina de ensaios mecânicos (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil) à velocidade de 0,5mm/min. Foram registradas valores de resistência à flexão e módulo de flexão a partir da curva tensão $\times$ deformação (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION, 2000; VALENTE et al., 2013).

2.12 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) foi determinada pelo método “single-edge notched beam”. Espécimes em formato de barras ($n=15$) com dimensões de 25mm de comprimento $\times$ 5mm de largura $\times$ 2,8mm de espessura foram confeccionados em matriz metálica que possui no centro um fragmento metálico com 2,5mm de altura e 0,5mm de espessura. A matriz metálica (Figura 10) utilizada para confecção dos espécimes, sendo possível a confecção de espécimes com entalhe no formato de V de 2,5mm de profundidade. Cada superfície foi fotoativada por 40s em três pontos. Tiras de poliéster foram utilizadas sobre as superfícies do compósito durante a fotoativação. Os espécimes foram armazenados em água destilada a 37°C por 24h e submetidos ao teste de flexão por três pontos à velocidade de 0,5mm/min. Os espécimes foram posicionados com o entalhe oposto à aplicação da carga (Figura 11). Valores de K_{IC} em MPa foi calculado de acordo com a seguinte equação (ILIE et al., 2012):

$$K_{IC} = \frac{3(a/W)^{1/2} [1,99 - a/W(1 - \frac{a}{W})(2,15 - \frac{3,93a}{W} + 2,7(\frac{a}{W})^2)]PS}{2(1 + \frac{2a}{W})(1 - \frac{a}{W})^{3/2} BW^{3/2}},$$

em que altura (B) e largura (W) dos espécimes foram medidas com paquímetro digital e a profundidade do entalhe (a) era de 2,5mm para todos os espécimes. A carga máxima (P) foi registrada em Newtons e a distância entre os apoios (S) foi de 20mm.

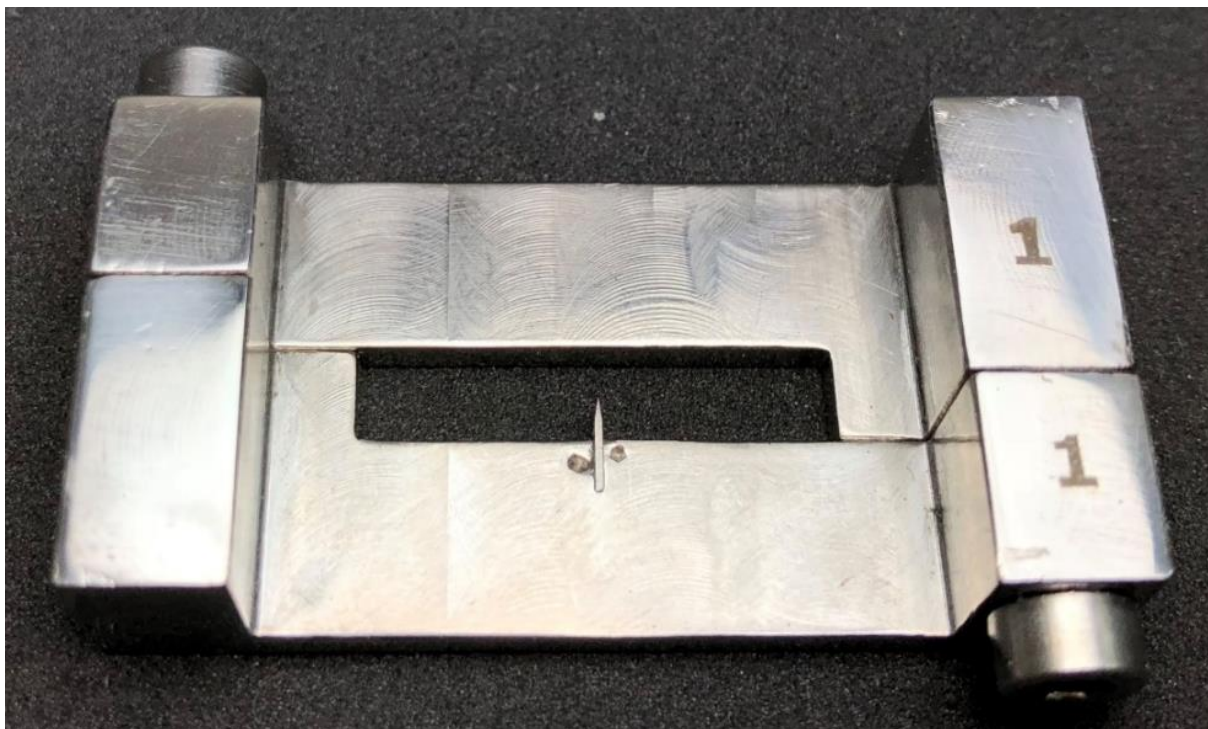


Figura 10. Matriz metálica utilizada para confecção dos espécimes para o teste de tenacidade à fratura. A presença do entalhe na matriz permite a confecção de espécimes com entalhe em V.

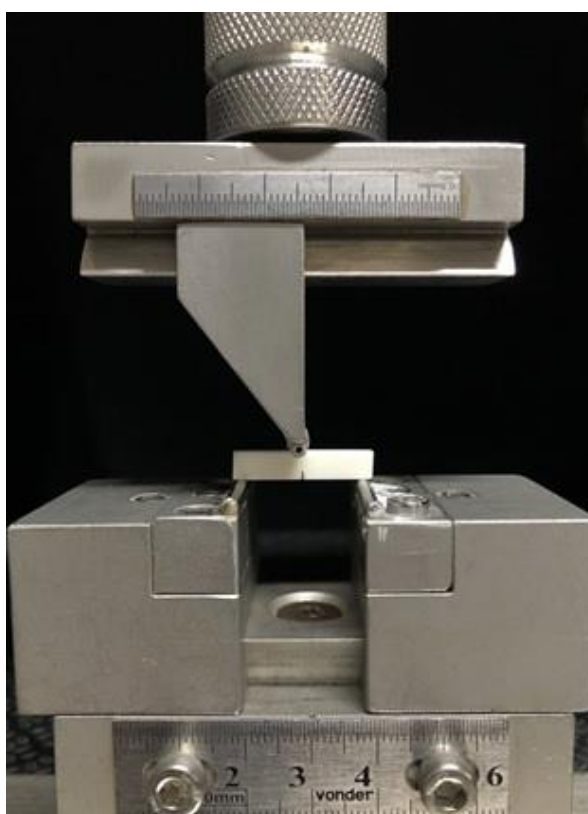


Figura 11. Espécime para o teste de tenacidade à fratura posicionado no dispositivo de flexão por três pontos.

2.13 Resistência ao lascamento da borda

Espécimes retangulares de 12mm comprimento × 5mm altura × 3mm largura foram posicionados em mesa de coordenadas (Figura 12), que permitia movimentação do espécime nos eixos X e Y, acoplada a uma máquina de ensaios mecânicos (DL2000; EMIC), conectada a uma célula de carga (HBM U9B/2KN, Alemanha) e a um computador portátil (Spider 8, HBM, Alemanha) para mensuração da carga aplicada. A máquina de ensaios estava conectada a uma haste metálica (100mm × 16mm) com um penetrador Vickers em sua extremidade (Figuras 13 e 14), para mensurar a carga aplicada à velocidade de 1mm/min até o lascamento da borda, sendo registrados os valores da carga (kgf) necessária para o lascamento. Para a verificação da linearidade dos dados, foram realizados diversos lascamentos a uma distância inicial de 0,3 até 0,7mm da borda. São necessários vários lascamentos de cada distância para avaliar a tendência linear, isto é, ao aumentar a distância da borda a força necessária para lascar deve ser igualmente maior (QUINN, 2015). A regulação da distância era feita com as coordenadas X e Y da base. Para que não houvesse interferência, havia uma distância de segurança entre os lascamentos para evitar que o estresse residual de uma leitura interferisse na leitura seguinte. Após a verificação da linearidade dos dados, apenas os valores de força registrados para os lascamentos a uma distância de 0,5mm da borda, distância considerada clinicamente relevante (WATTS et al., 2008), foram utilizados para calcular a resistência à fratura por lascamento (resistência da aresta, ReA), por meio da fórmula:

$$R_{eA} = F/d,$$

em que os valores de F (kgf) foram multiplicados pelo valor da gravidade (9,80665) para a obtenção dos valores em Newton (N). A ReA é calculada pela razão entre a força (N) necessária para produzir o lascamento a uma distância de 0,5mm da borda (TAUFER; DELLA BONA, 2019).

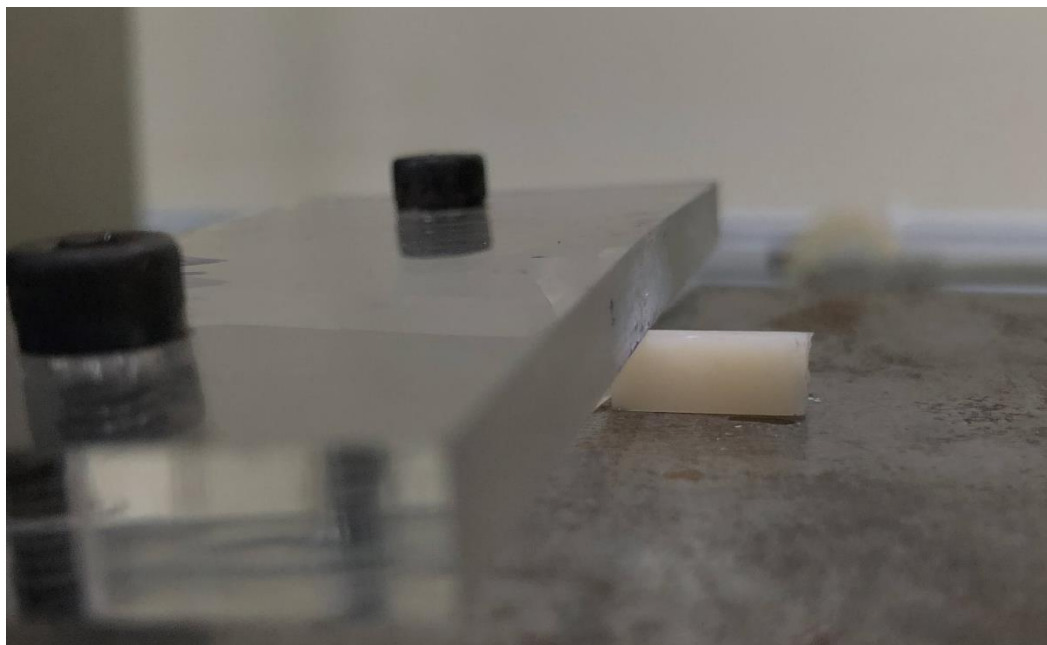


Figura 12. Espécime fixo com uma placa de acrílico e posicionado na mesa com coordenadas X e Y.

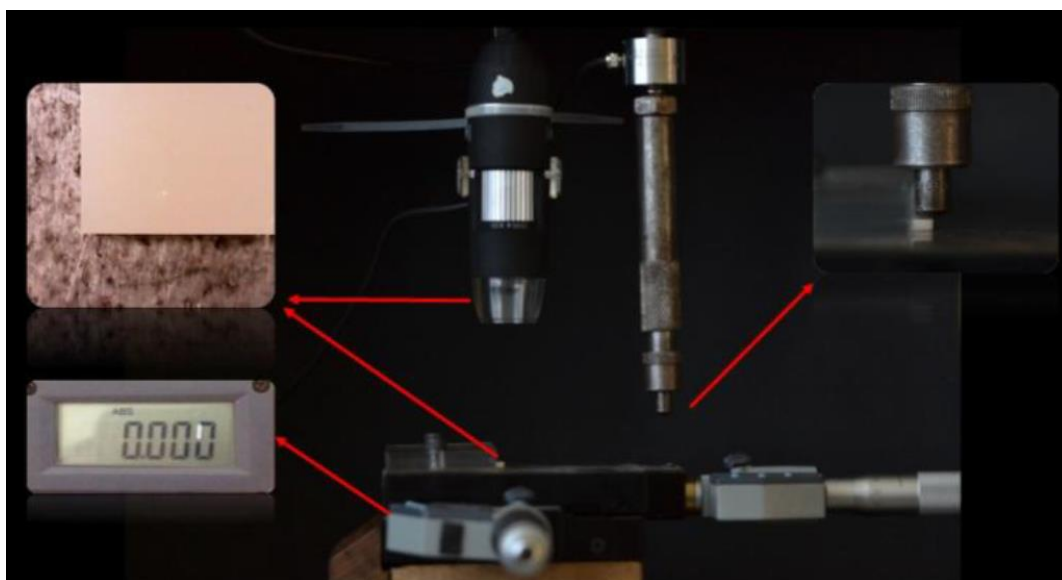


Figura 13. Dispositivos utilizados para o teste de lascamento da borda.

Fonte: Imagem cedida Cristiano Taufer – Universidade de Passo Fundo.

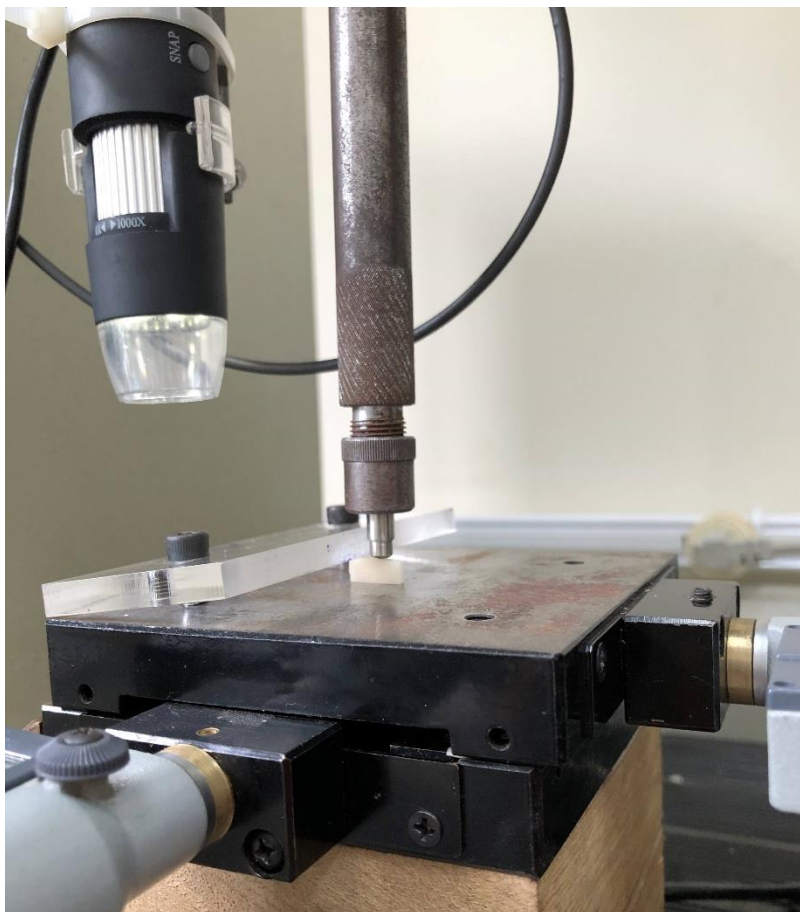


Figura 14. Indentador Vickers aplicando força perpendicular ao corpo-de-prova no teste de lascamento da borda.

2.14 Envelhecimento por termociclagem

Espécimes adicionais para os testes de resistência à flexão ($n=10$) e tenacidade à fratura ($n=15$) foram confeccionados para serem envelhecidos por termociclagem. O envelhecimento foi realizado em água em cicladora térmica (Termocycle, Biopdi, São Carlos, SP) por 15 mil ciclos, em dois banhos de 5°C e 55°C, com 30 s de imersão em cada temperatura (YOSHIDA et al., 2002). Após serem termociclados, foram submetidos aos seus respectivos testes.

2.15 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas no programa Sigmaplot 12.0 (Systat Software Inc). Os dados de grau de conversão, profundidade de polimerização, dureza

e radiopacidade foram analisados utilizando Análise de Variância (ANOVA) de uma via e teste *post hoc* de Tukey. Para a análise do fator envelhecimento nos testes de resistência à flexão, módulo de flexão e tenacidade à fratura, os dados foram analisados por ANOVA de duas vias, seguida de teste *post hoc* de Tukey. Os dados de dureza, tenacidade à fratura e resistência ao lascamento da borda foram ranqueados antes da análise. Todas as análises adotaram o nível de significância $\alpha=0,05$.

3 Resultados e discussão

O método sol-gel utilizado no presente estudo para recobrimento das partículas é um processo de fácil controle, boa homogeneidade e baixo custo que consiste basicamente em duas reações: hidrólise e condensação ou polimerização (TREWYN et al., 2007). A reação química ocorre na presença de um precursor de sílica, sendo a molécula TEOS uma das mais utilizadas na síntese de materiais inorgânicos bioativos contendo sílica e obtenção de materiais híbridos (TSURU et al., 2007). O sucesso do processo de recobrimento das nanopartículas cerâmicas pelo método foi descrito por nosso grupo em publicação recente (KAIZER et al., 2016), quando também foi relatada a utilização das mesmas como partículas de reforço na matriz polimérica. Com base no trabalho anterior, neste estudo avaliamos o uso das nanopartículas sem sílica funcionalizadas como partículas de reforço de resinas compostas e o desempenho em relação a compósitos experimentais reforçados com nanopartículas de sílica, além de um compósito comercial nanoparticulado. As nanopartículas de titânia testadas no estudo anterior (KAIZER et al., 2016) não foram utilizadas aqui pois naquele estudo foi evidenciado que, ao passar pelo processo de recobrimento, a titânia apresentou aumento do tamanho da partícula (acima de 100nm), deixando de estar na faixa das partículas nanométricas, o que não foi observado para a zircônia e alumina. Além disso, os resultados da difração de raios-X mostraram que, além do crescimento da partícula de titânia, também ocorreu transformação de fase cristalina. A titânia sem recobrimento estava na fase anatase e, após o processo de recobrimento, foi relatado a presença da fase rutila.

Para comparação dos efeitos da adição de alumina e zircônia, utilizamos nanopartículas de sílica de tamanho similar em outros grupos experimentais. A escolha dos grupos de comparação foi realizada de acordo com o tamanho das nanopartículas e todos os cálculos para sua adição foram realizados de forma a obter similar volume ocupado pelas nanopartículas no compósito nanohíbrido final. O compósito de ZrSi foi comparado com o Aerosil OX50 e o compósito de AlSi com o Aerosil 150 (KAIZER et al., 2016; KARABELA; SIDERIDOU, 2011). A quantidade de matriz orgânica foi igual para todos os grupos e a quantidade de vidro incorporado foi

equivalente entre os grupos de comparação para que o espaço entre as partículas de vidro fosse semelhante. Entretanto, durante a manipulação dos compósitos, foi observado que existia diferença na viscosidade dos materiais finais, embora todos apresentassem consistência que permitiria uso como materiais restauradores diretos. A Figura 15 apresenta os resultados da análise de viscosidade. É possível perceber que o compósito contendo nanopartículas de AlSi é o mais viscoso entre todos os materiais testados, inclusive mais viscoso que o material comercial ao fim da análise.

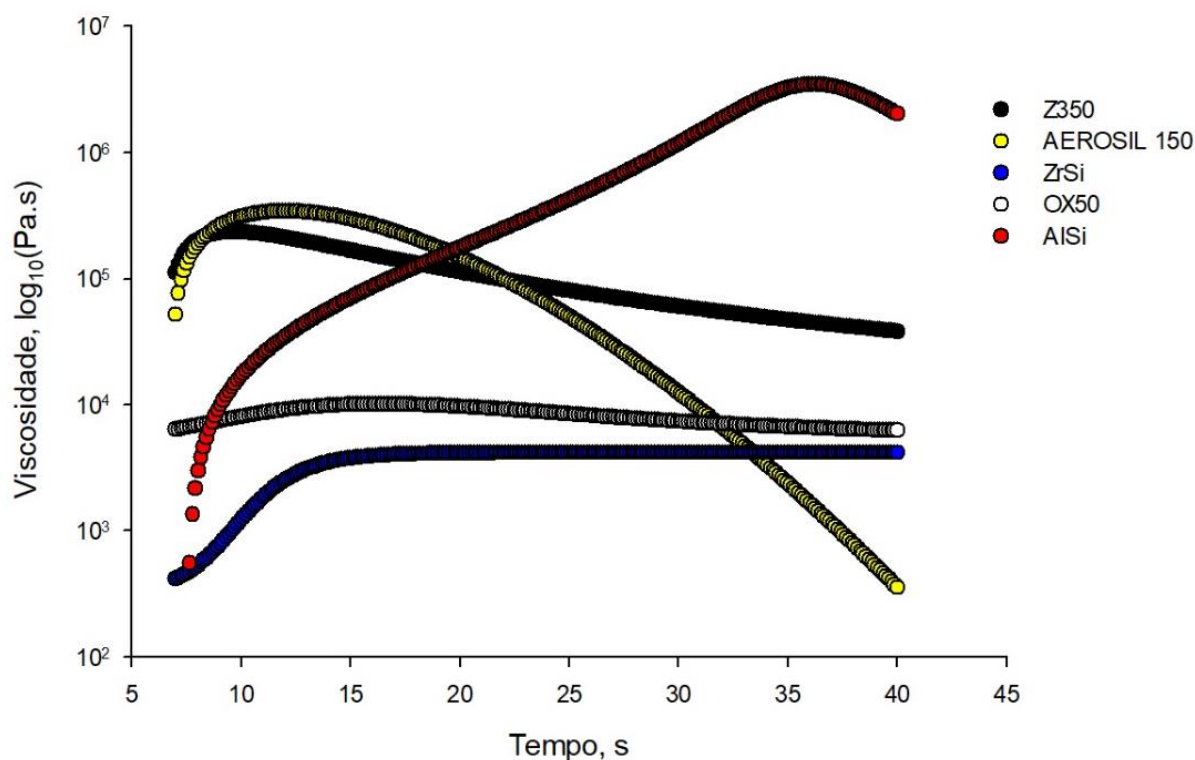


Figura 15. Gráfico da viscosidade em relação ao tempo, em temperatura de 37°C.

A viscosidade de compósitos odontológicos aumenta à medida em que se aumenta a incorporação de carga, sendo o efeito mais evidente para partículas menores (KHOLD; SILIKAS; WATTS, 2014). A maioria dos materiais apresentou comportamento tixotrópico, isto é, a viscosidade diminui em função do tempo quando é aplicada taxa de cisalhamento constante. Já os compósitos contendo ZrSi e AlSi apresentaram aumento da viscosidade aparente com o tempo. Este é um comportamento de fluidos reopéticos e foi mais evidente no material contendo AlSi. As diferenças entre os compósitos contendo zircônia e alumina para os demais se devem provavelmente à modificação da microestrutura do material e acomodação das

partículas de reforço dentro da massa do compósito à medida que a taxa de cisalhamento era imposta. Em compósitos como os testados aqui, a viscosidade é governada pelas interações resina/partícula e partícula/partícula. As interações partícula/partícula induzem a formação de agregados, enquanto as interações matriz/partícula ocasionam o desenvolvimento de uma interfase com propriedades diferentes comparada aos componentes do compósito isolados (HÁRI; PUKÁNSZKY, 2011). Embora o volume de nanopartículas seja equivalente e recobrimento das nanopartículas de alumina e zircônia seja sílica, essa camada de sílica é muito delgada (Fig. 4) e o núcleo das partículas é bem mais denso e duro que as nanopartículas de sílica, o que explica as diferenças observadas.

Outro ponto que ajuda a entender as diferenças na viscosidade entre os materiais é a microestrutura dos compósitos, que está relacionada à homogeneidade da dispersão das partículas no interior dos materiais. Imagens de MEV da topografia da superfície dos compósitos são apresentadas nas Figuras 16 (ZrSi), 17 (AlSi), 18 (Aerosil 150), 19 (OX50) e 20 (Filtek Z350). Para os compósitos contendo ZrSi e AlSi foram observadas a presença de aglomerados de nanopartículas, de tamanho variado e formato irregular, o que ajuda a explicar os resultados de viscosidade. A presença de ângulos nas partículas provavelmente interfere na forma como o compósito escoia à medida em que a taxa de cisalhamento é aplicada em função da interação partícula/partícula. Os materiais contendo nanopartículas de sílica (Aerosil 150 e OX50) apresentaram uma dispersão mais homogênea e formato mais arredondado de nanopartículas e mesmo de aglomerados, sendo inclusive mais compatível com a topografia apresentada na superfície polida do material comercial. Entretanto, há diferenças de viscosidade entre a Z350 e os compósitos Aerosil 150 e OX50, o que se deve provavelmente à distinta composição de nanopartículas no material comercial, que contêm zircônia na sua composição. Já a diferença de viscosidade entre Aerosil 150 e OX50 pode ser explicada pelos distintos tamanho e área de superfície das partículas, o que afeta a interação entre elas e entre as partículas e a matriz resinosa.

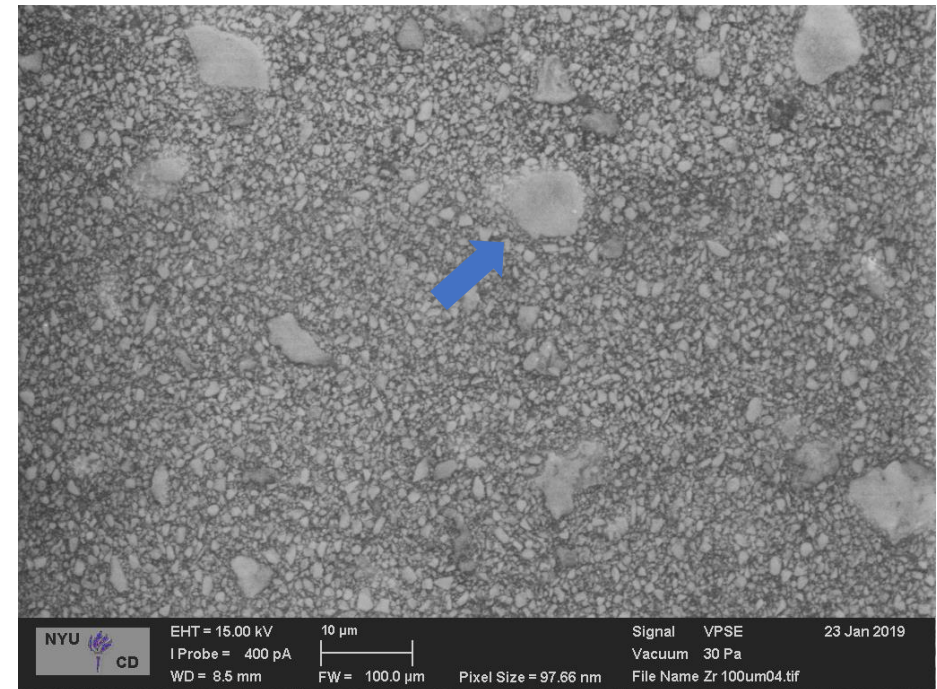
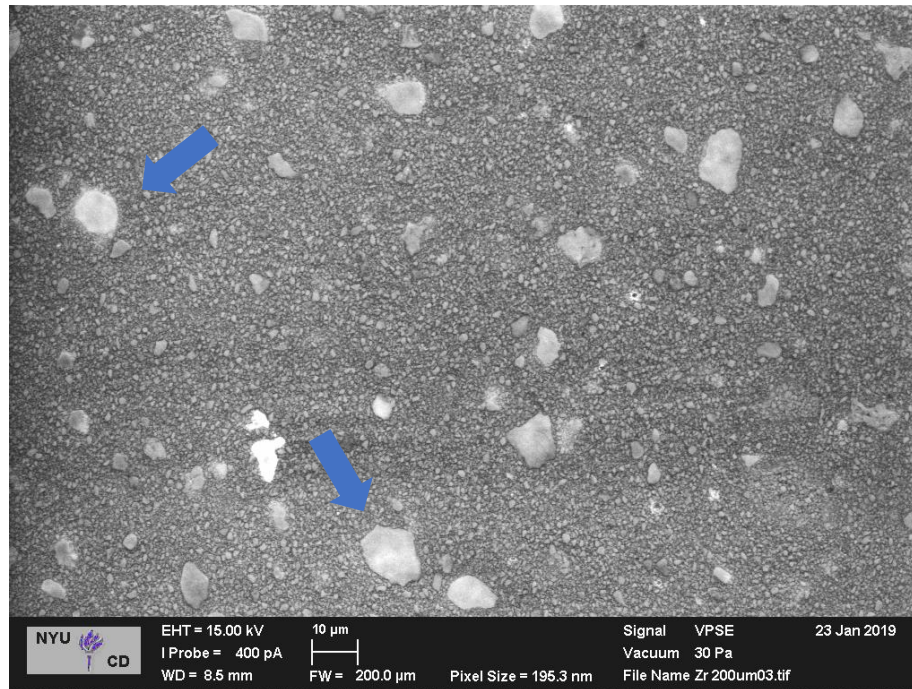


Figura 16. Imagens de MEV do compósito contendo ZrSi (FW = largura do campo). É possível observar formação de aglomerados de nanopartículas de zircônia (setas azuis), além de micropartículas de vidro e nanopartículas ZrSi, ambas de morfologia irregular, dispersas na matriz polimérica.

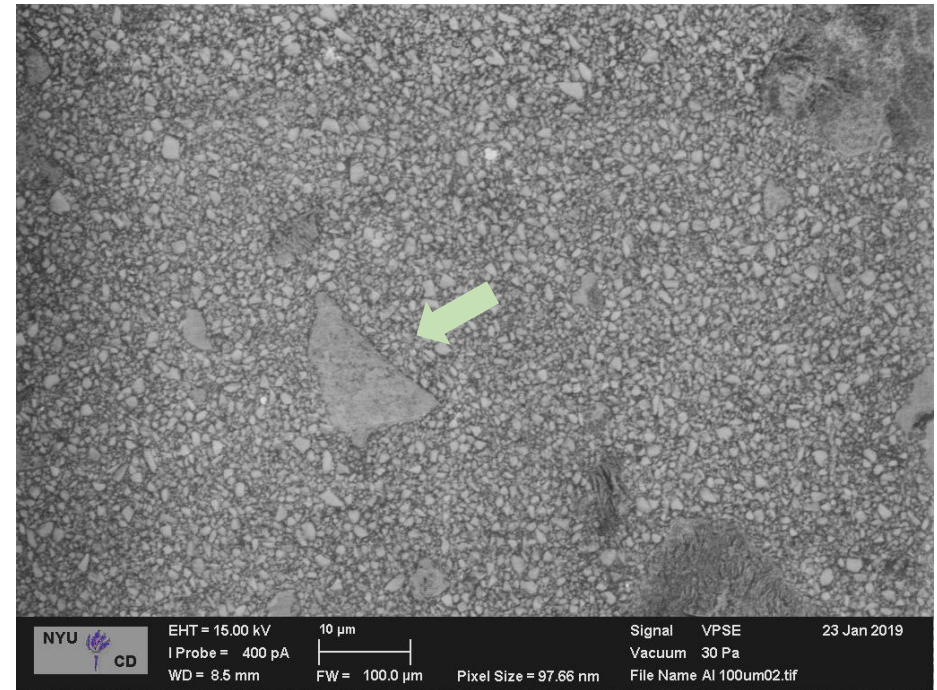
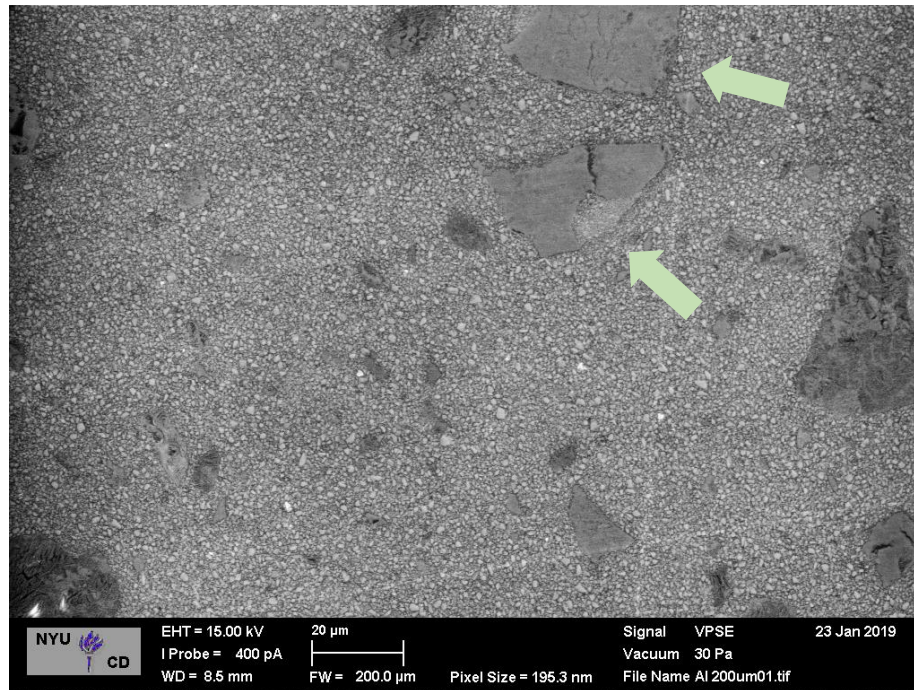


Figura 17. Imagens de MEV do compósito contendo AlSi (FW = largura do campo). Também é possível observar formação de aglomerados de nanopartículas de alumina (setas verdes), ainda maiores que os aglomerados de ZrSi observados na Figura 17, além de micropartículas de vidro e nanopartículas AlSi, ambas de morfologia irregular, dispersas na matriz polimérica.

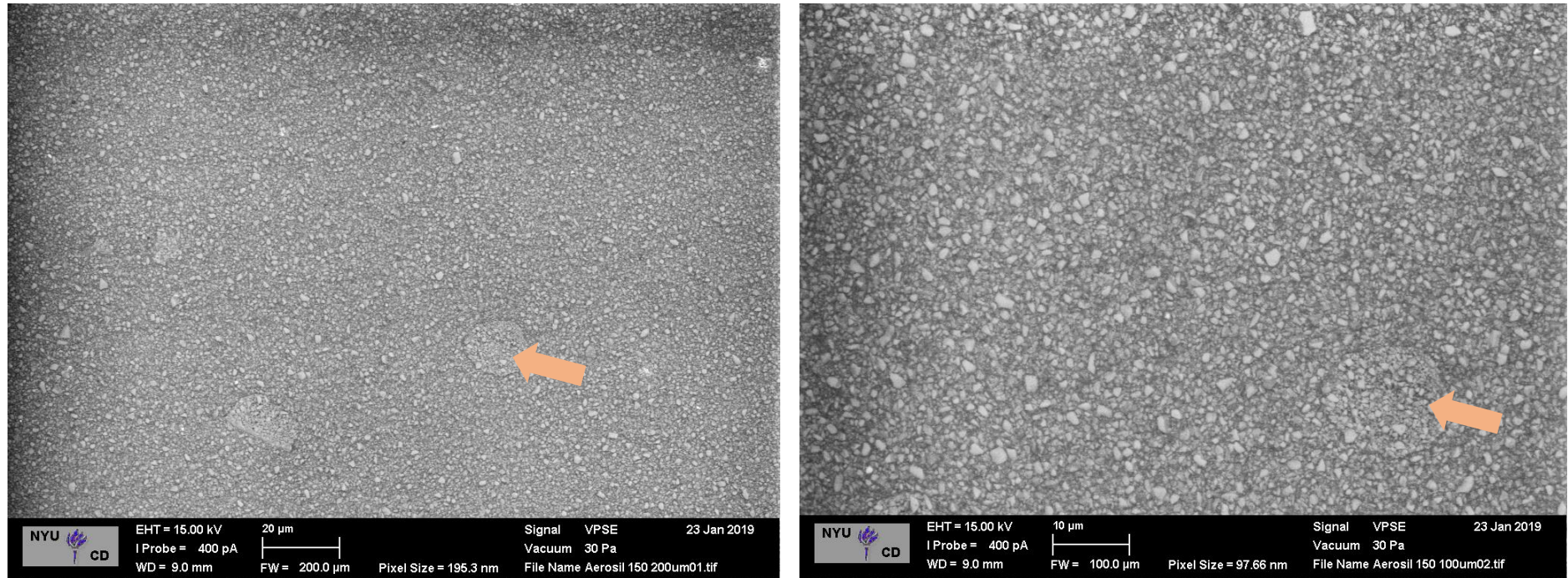


Figura 18. Imagens de MEV do compósito contendo Aerosil 150 (FW = largura do campo). Comparado aos materiais contendo ZrSi e AlSi, há maior homogeneidade na distribuição das nanopartículas e menor formação de aglomerados, que tendem a ter formato mais arredondado (seta laranja).

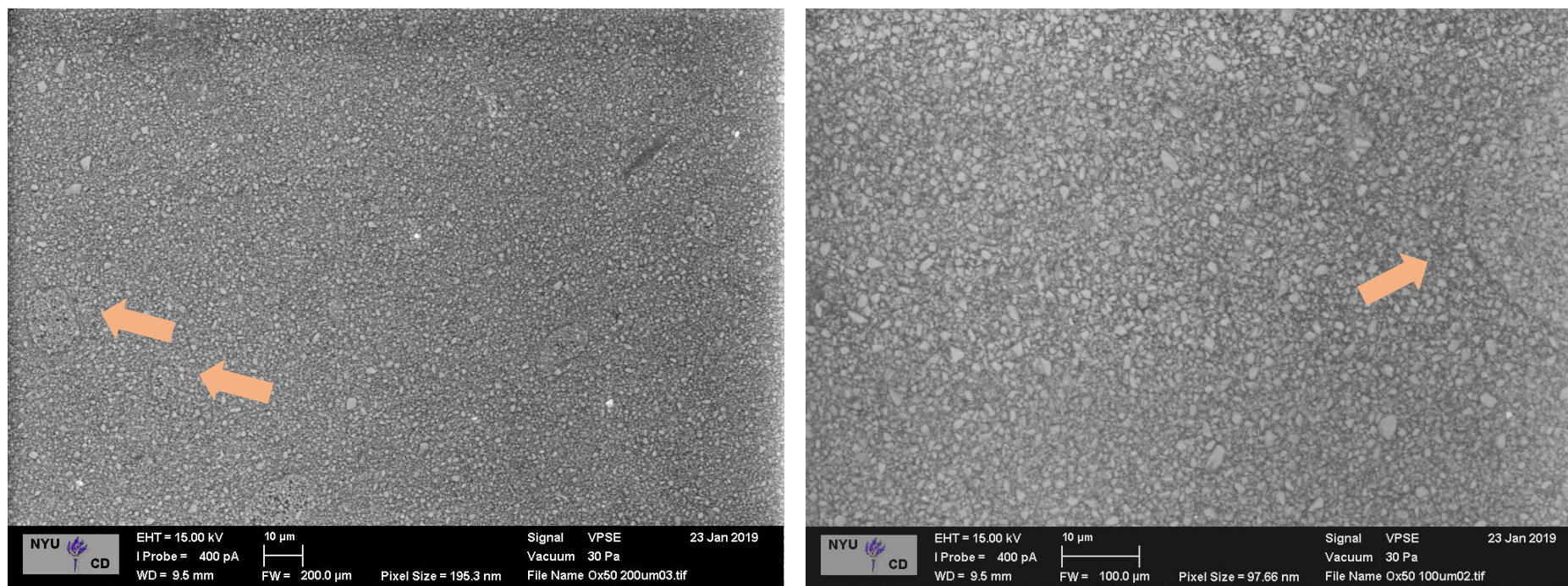


Figura 19. Imagens de MEV do compósito contendo OX50 (FW = largura do campo). A topografia é similar ao compósito Aerosil 150, com aglomerados de nanopartículas de formatos mais arredondados (setas laranjas).

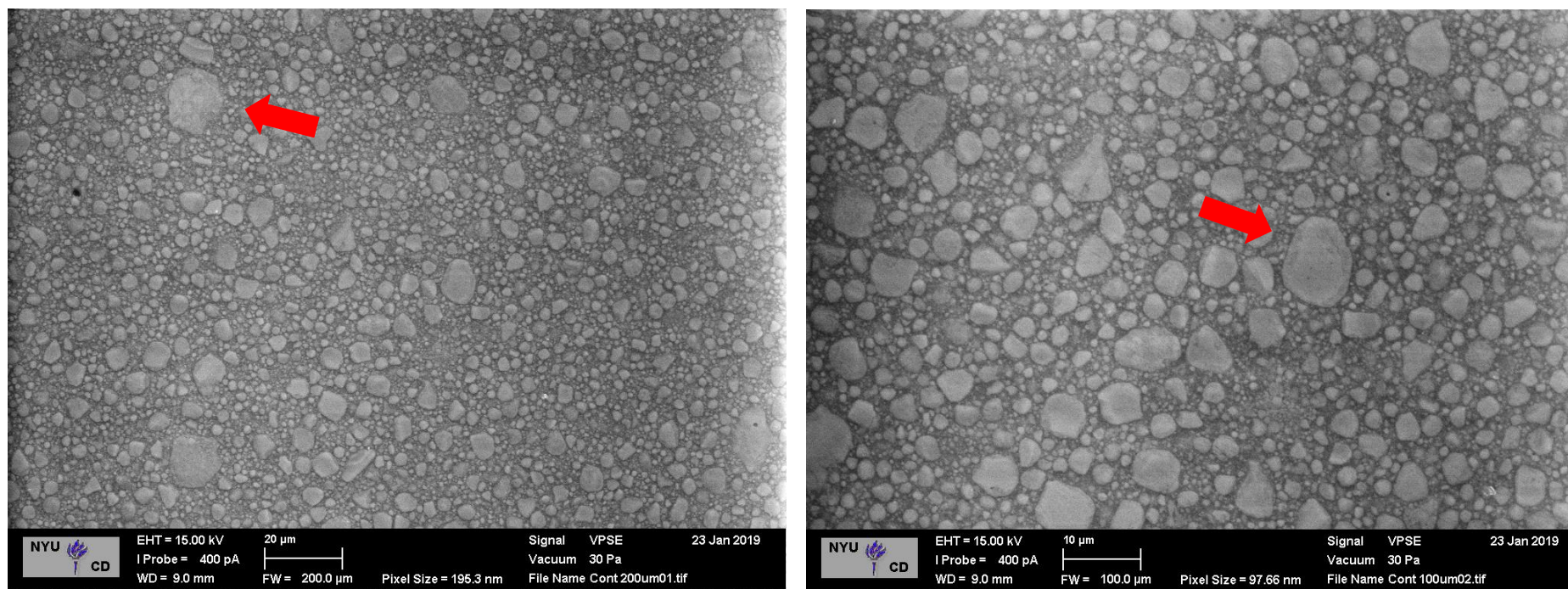


Figura 20. Imagens de MEV do compósito comercial nanoparticulado Filtek Z350 (FW = largura do campo). É possível observar aglomerados de nanopartículas (setas vermelhas), de diferentes tamanhos, de formato arredondado e dispersos de forma homogênea na matriz polimérica.

A Tabela 3 apresenta os resultados de GC, profundidade de polimerização, radiopacidade e opacidade dos compósitos. Essas características são influenciadas pela passagem de luz através do material e indicam o efeito que a adição das nanopartículas tem na capacidade de polimerização do material. Os resultados de dureza Knoop, uma característica de superfície, também são apresentados na Tabela 3. Os compósitos experimentais atingiram valores de GC acima de 50%, enquanto o menor valor de GC foi observado para o material comercial. De forma geral, os maiores valores de GC foram observados para os grupos OX50, AlSi e Aerosil 150, sugerindo melhor transmissão da luz polimerizadora no interior desses compósitos. Os dados de profundidade de polimerização corroboram os achados de GC, já que os materiais OX50, AlSi e Aerosil 150 apresentaram polimerização além de 2,8mm de profundidade, o que foi um pouco acima do material comercial. Já o compósito obtido com partículas ZrSi apresentou profundidade de polimerização menor que 2mm e, dessa forma, necessitaria de incrementos pequenos (máximo 1,5mm) caso fosse uma formulação comercial final.

Tabela 3 – Média (desvio-padrão) para grau de conversão C=C (n=6), profundidade de polimerização (n=3), dureza Knoop (n=3), radiopacidade (n=5) e opacidade (n=5)

Compósito	Grau de conversão, %	Profundidade de polimerização, mm	Opacidade, %	Radiopacidade, mm Al	Dureza Knoop, kgf/mm ²
ZrSi	52,1 (1,7) ^{cd}	1,79 (0,01) ^d	57,3 (3,9) ^a	6,1 (0,6) ^a	121 (5) ^a
OX50	60,7 (1,4) ^a	3,00 (0,04) ^a	43,7 (3,8) ^b	3,6 (0,6) ^b	80 (1) ^{bc}
AlSi	58,5 (3,9) ^{ab}	2,81 (0,02) ^b	36,7 (1,9) ^c	3,1 (0,4) ^b	104 (2) ^b
Aerosil 150	55,8 (1,5) ^{bc}	3,02 (0,03) ^a	40,0 (0,9) ^{bc}	3,3 (0,5) ^b	66 (1) ^c
Filtek Z350	47,2 (2,0) ^d	2,64 (0,03) ^c	28,6 (1,9) ^d	2,7 (0,1) ^b	118 (1) ^a

Para cada propriedade, letras distintas na mesma coluna indicam diferenças significativas entre os compósitos (p<0,05).

Os dados de opacidade também corroboram os achados para GC e profundidade de polimerização, indicando maior opacidade para o compósito formulado com partículas ZrSi comparados aos demais, enquanto a opacidade do material contendo AlSi foi similar ou inferior aos compósitos contendo apenas nanopartículas de sílica. Nesta análise a menor opacidade foi observada para o

material comercial. A dispersão da luz no interior dos compósitos está relacionada ao tamanho das partículas, que interferem na forma como a luz passa e se dispersa à medida em que passa através do interior do material (DA SILVA PREZOTTO et al., 2019; HABIB; WANG; ZHU, 2017). Os compósitos ZrSi e AlSi apresentaram aglomerados de partículas, como observado nas micrografias da superfície, o que pode atrapalhar a passagem da luz (AOYAGI et al., 2005). Em comparação, o material comercial apresentou distribuição mais uniforme das partículas, o que pode explicar sua menor opacidade. Além disso, o índice de refração das partículas precisa ser analisado individualmente para entender a transmitância óptica dos compósitos, uma vez que diferença entre o índice de refração das partículas e da matriz resinosa causa maior espalhamento da luz no interior do material (LAMMEIER et al., 2012; SUZUKI et al., 1991).

A maior radiopacidade foi observada para o compósito contendo ZrSi. Os óxidos metálicos já são utilizados como radiopacificadores em diversos materiais odontológicos (COLLARES et al., 2010). A radiopacidade varia de acordo com o número atômico do elemento, que influencia a capacidade de absorver os raios-X ou de refletir a luz (AOYAGI et al., 2005). A norma ISO 4049 avalia a radiopacidade em mm de alumínio e recomenda que o material possua valores mínimos equivalentes à dentina, considerando que 1mm de alumínio equivale a 1mm de dentina. Todos os grupos atingiram a exigência proposta pela norma. Embora as partículas do material comercial também contenham Zr, este apresentou a menor radiopacidade entre todos os compósitos testados. Assim, entende-se que a quantidade de Zr presente nas partículas da Filtek não seja grande. Mesmo assim, o material comercial apresentou valores de dureza similares ao material experimental contendo ZrSi, enquanto os materiais contendo apenas nanopartículas de sílica tiveram a menor dureza entre todos os grupos. Considerando que compósitos experimentais apresentavam a mesma matriz resinosa e GC compatível entre eles, a variação dos resultados é atribuída à diferente composição das nanopartículas utilizadas (LAWSON; BURGESS, 2015; TURSSI; FERRACANE; VOGEL, 2005).

A Tabela 4 apresenta os resultados do teste de resistência e módulo de flexão. Para resistência à flexão em 24h, os maiores valores foram obtidos para os compósitos contendo nanopartículas de sílica (OX50 e Aerosil 150), que foram semelhantes entre si. O compósito comercial Z350 e os compósito contendo ZrSi e AlSi apresentaram resultados estatisticamente similares entre si, enquanto o

compósito contendo AlSi apresentou menor resistência à flexão que ambos compósitos contendo nanopartículas de sílica, mas semelhante com os dados do material comercial. Após envelhecimento por termociclagem, entretanto, foi possível observar que os compósitos experimentais contendo nanopartículas de AlSi e ZrSi foram os únicos que não apresentaram redução na resistência à flexão. Ao contrário, para estes dois materiais os dados após envelhecimento foram superiores aos dados de 24h, indicando ótima estabilidade desta propriedade nos compósitos contendo as nanopartículas recobertas pelo método sol-gel.

Tabela 4 – Média (desvio-padrão) para resistência e módulo de flexão avaliados após 24h ou 15 mil ciclos térmicos (n=10)

Compósito	Resistência à flexão, MPa			Módulo de flexão, GPa		
	24h	15 mil ciclos térmicos	Alteração (%)	24h	15 mil ciclos térmicos	Alteração (%)
ZrSi	71,8 (7,7) ^{A,bc}	78,6 (10,4) ^{A,ab}	+9,5	6,7 (0,7) ^{A,c}	5,8 (0,6) ^{B,d}	-13,4
OX50	82,4 (11,9) ^{A,ab}	81,2 (8,8) ^{A,a}	-1,5	5,6 (0,3) ^{A,d}	5,9 (0,4) ^{A,c}	+5,3
AlSi	63,9 (7,1) ^{A,c}	64,9 (4,8) ^{A,c}	+1,6	7,8 (0,5) ^{A,ab}	8,1 (0,7) ^{A,a}	+3,8
Aerosil 150	90,3 (15,4) ^{A,a}	74,6 (11,3) ^{B,ab}	-17,4	7,4 (0,6) ^{A,b}	6,2 (0,9) ^{B,bc}	-16,2
Filtek Z350	74,3 (13,5) ^{A,bc}	66,6 (14,1) ^{A,bc}	-10,2	8,3 (0,6) ^{A,a}	8,2 (0,6) ^{A,a}	-1,2

Para cada propriedade, letras maiúsculas distintas na mesma linha indicam diferenças significativas entre os tempos, letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças entre os compósitos (p<0,05).

Dentre os compósitos contendo nanopartículas de sílica, o OX50 foi o mais estável. com menos de 2% de redução na resistência à flexão, enquanto o compósito contendo Aerosil 150 apresentou redução de 17,4% e o material comercial apresentou redução de 10,2% após envelhecimento. O envelhecimento por termociclagem foi optado para gerar estresse na interface carga/matriz de resinas compostas em função da distinta contração/expansão das fases à medida em que frio/calor eram aplicados. Esta metodologia não gera desgaste e deformações no material, possibilitando assim a posterior realização do teste de flexão (MORRESI et al., 2014; YOSHIDA et al., 2002). No estudo prévio de Kaizer et al. (2016), os materiais foram submetidos a 10 mil ciclos térmicos, enquanto para este estudo os espécimes foram submetidos a um

estresse ainda maior, 15 mil ciclos térmicos. Não há um consenso na literatura de padronização para esta metodologia, porém muitos autores consideram 10 mil ciclos térmicos como simulação de aproximadamente 1 ano em boca (GALE; DARVELL, 1999). Como houve redução da resistência à flexão em diversos grupos, podemos considerar que a termociclagem foi capaz de estressar a interface matriz/carga e envelhecer o material. O estresse gerado na interface carga/matriz pode degradar e comprometer a resistência da união desta interface e consequentemente a resistência do compósito (LAUVAHUTANON et al., 2014; PEREIRA et al., 2007).

Os compósitos contendo nanopartículas ZrSi e AlSi apresentaram estabilidade da resistência à flexão durante o envelhecimento, o que é explicado pela efetiva união entre a matriz orgânica e as partículas de carga geradas pelo método de recobrimento utilizado. Estes achados confirmam os dados reportados por Kaizer et al. (2016) sobre a efetividade do método de recobrimento de sílica permitir a geração de efetiva e estável união interfacial entre as nanopartículas e a matriz resinosa mediada por um organossilano. A estabilidade da união carga-matriz permite efetiva transmissão de tensões entre as diferentes fases do material sob aplicação cargas. As características das partículas como o formato, tamanho, tipo e quantidade incorporada podem também influenciar esse processo (ALZRAIKAT et al., 2018; RANDOLPH et al., 2016). Como as partículas de zircônia e alumina são mais tenazes que as de sílica, o compósito se beneficia também de um mecanismo de tenacificação. Se a união carga/matriz fosse frágil ou instável, haveria formação de fendas nessa interface e consequente redução da resistência mecânica dos compósitos. Entretanto, o material contendo ZrSi apresentou redução do módulo de flexão após o envelhecimento, o que talvez possa ser explicado pela heterogeneidade na distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. Este achado merece atenção e indica que ainda há espaço para melhorias nos compósitos testados, especialmente considerando a melhor distribuição e menor geração de aglomerados de nanopartículas. Entretanto, a mensuração de módulo de flexão por meio de testes estáticos de flexão apresenta limitações pois o dobramento do espécime não é suficiente muitas vezes para observação de diferenças entre compósitos odontológicos (KAIZER et al., 2016). Assim, este estudo também testou a tenacidade de fratura dos materiais, antes e após o envelhecimento, e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Média (desvio-padrão) para tenacidade à fratura avaliada após 24h ou 15 mil ciclos térmicos (n=15)

Compósito	Tenacidade à fratura, K_{IC} , $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$		
	24h	15 mil ciclos térmicos	Alteração (%)
ZrSi	2,29 (0,14) ^{A,b}	1,95 (0,06) ^{B,b}	-14,9
OX50	2,38 (0,15) ^{A,b}	1,81 (0,08) ^{B,c}	-23,9
AlSi	2,50 (0,11) ^{A,a}	2,07 (0,09) ^{B,a}	-17,2
Aerosil 150	2,28 (0,32) ^{A,b}	1,69 (0,06) ^{B,d}	-25,8
Filtek Z350	2,16 (0,13) ^{A,c}	1,26 (0,08) ^{B,e}	-41,6

Letras maiúsculas distintas na mesma linha indicam diferenças significativas entre os tempos, letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças entre os compósitos ($p < 0,05$).

A tenacidade à fratura (K_{IC}) avalia a capacidade do material absorver energia de deformação elástica e tem relação com o nível de tensão de tração para resistir à propagação de trincas pré-existentes antes que o processo de fratura catastrófica se inicie (Figura 21). Estudos que avaliaram diferentes tipos de compósitos observaram que a tenacidade à fratura de nanocompósitos foi significativamente superior a compósitos microparticulados, porém inferior a compósitos híbridos (ILIE et al., 2012; THOMAIDIS et al., 2013). O mesmo pode ser observado neste estudo, o compósito nanoparticulado comercial obteve os menos valores de K_{IC} . Na análise de 24h, o material contendo AlSi obteve os maiores valores e para o compósito contendo ZrSi os valores observados foram similares aos grupos Aerosil 150 e OX50. Após o envelhecimento térmico, todos os materiais apresentaram redução de K_{IC} , porém a menor redução foi verificada para os compósitos contendo ZrSi (14,9%) e AlSi (17,2%), enquanto OX50 e Aerosil 150 apresentaram redução acima de 23% e o material comercial apresentou queda de 41,6% de tenacidade à fratura. Estes achados são muito promissores e corroboram os resultados de resistência à flexão, mostrando maior estabilidade de propriedades mecânicas para os compósitos contendo nanopartículas recobertas pelo método de deposição de sílica. Os valores de K_{IC} obtidos pelos compósitos experimentais, mesmo após o envelhecimento, são compatíveis aos valores de tenacidade de fratura reportados para esmalte (1,8 a 2,4

MPa $\sqrt{m}$) (BAJAJ; AROLA, 2009) e para a dentina (2,3 MPa $\sqrt{m}$) (YAN; TASKONAK; MECHOLSKY, 2009).

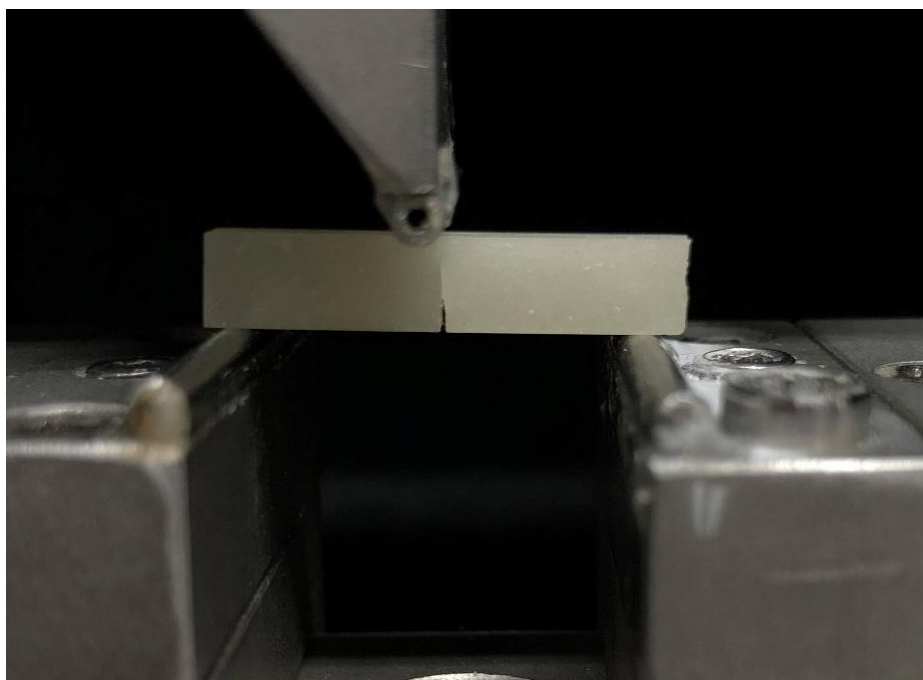


Figura 21. Espécime do compósito Aerosil 150 submetido à força de flexão no teste de tenacidade à fratura. É possível observar a propagação da trinca no centro do espécime.

De forma aprofundar a analisar do comportamento mecânico dos materiais testados neste estudo, foi realizado o teste de lascamento da borda, uma metodologia introduzida na odontologia no início do século (QUINN et al., 2000). A integridade marginal de restaurações de resina composta é uma característica importante pois pode levar o clínico a interpretar margens com pequenas imperfeições ou pigmentação como início de processo de cárie secundária. Estudos que avaliaram a aplicabilidade do teste para materiais cerâmicos (EREIFEJ; SILIKAS; WATTS, 2009; FLANDERS et al., 2003; QUINN et al., 2010) e compósitos (BAROUDI; SILIKAS; WATTS, 2008; WATTS et al., 2008) relataram que há uma associação linear entre a força necessária para a formação da lasca e a distância da borda do espécime onde o indentedor é posicionado (FLANDERS et al., 2003; QUINN et al., 2000). Ou seja, a carga necessária deve aumentar proporcionalmente à medida em que a distância da borda é maior. Assim, para correto cálculo da ReA, havia a necessidade de observar

esta linearidade para os materiais aqui testados, que foi confirmada em experimento-piloto (dados não apresentados aqui).

A ReA foi avaliada na distância de 0,5mm da borda do espécime, com variação menor que 0,1mm, que foi relatada como uma distância clinicamente relevante para restaurações dentárias (WATTS et al., 2008). Também foi relatado que a resistência ao lascamento está relacionada à distribuição, tamanho e forma das partículas presentes em compósitos odontológicos (WATTS et al., 2008). Há poucos trabalhos disponíveis na literatura de resistência ao lascamento com resinas compostas e relatam que compósitos com maiores quantidades de carga tendem a ter melhor desempenho (BAROUDI; SILIKAS; WATTS, 2008; WATTS et al., 2008). Os resultados de ReA são apresentados na Tabela 6. O material contendo AlSi apresentou valores significativamente diferentes de todos os demais, exceto do material comercial. A menor ReA foi verificada para o compósito contendo Aerosil 150, enquanto os compósitos contendo ZrSi e OX50 apresentaram comportamento similar. Os achados deste teste também são animadores pois os materiais experimentais contendo ZrSi e AlSi apresentaram resultados promissores, especialmente considerando que o material comercial possui maior quantidade de carga. De qualquer forma, é necessário avaliar o efeito do envelhecimento térmico sobre a ReA para também considerar a estabilidade dessa propriedade e como se comparam os materiais testados.

Tabela 6 – Média (desvio-padrão) para resistência ao lascamento da borda (N/mm, n=15)

ZrSi	178 (17) ^b
Aerosil OX50	175 (35) ^c
AlSi	308 (68) ^a
Aerosil 150	49,6 (6,5) ^d
Filtek Z350	292 (69) ^a

Letras distintas indicam diferenças significativas entre os compósitos ($p < 0,05$).

A Figura 22 ilustra o lascamento no compósito AlSi, sendo possível observar a ponta do indentador e a linha de propagação da trinca que causa o lascamento, neste

caso a uma distância de 0,55mm da borda. Ao analisar o modo de falha após o teste, o lascamento era predominante, porém em alguns casos a fratura alcançava a base do espécime, invalidando o teste (Figura 23). Outro possível problema neste teste é a ocorrência de *overchipping*, quando há a formação da lasca porém o teste não foi finalizado, assim o indentedor continua a aplicar força gerando danos adicionais, com aspecto de vários lascamentos (QUINN; GIUSEPPETTI; HOFFMAN, 2014).

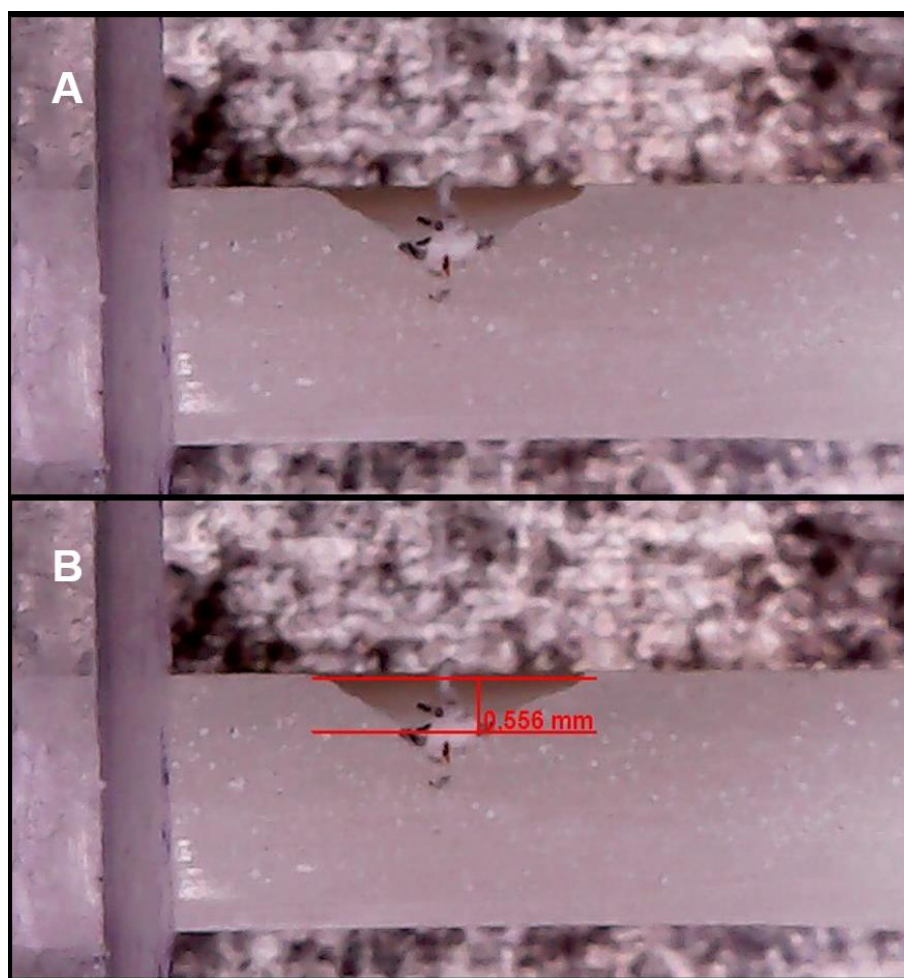


Figura 22. Espécime do compósito AlSi, apresentando lascamento a uma distância de 0,556 mm da borda.

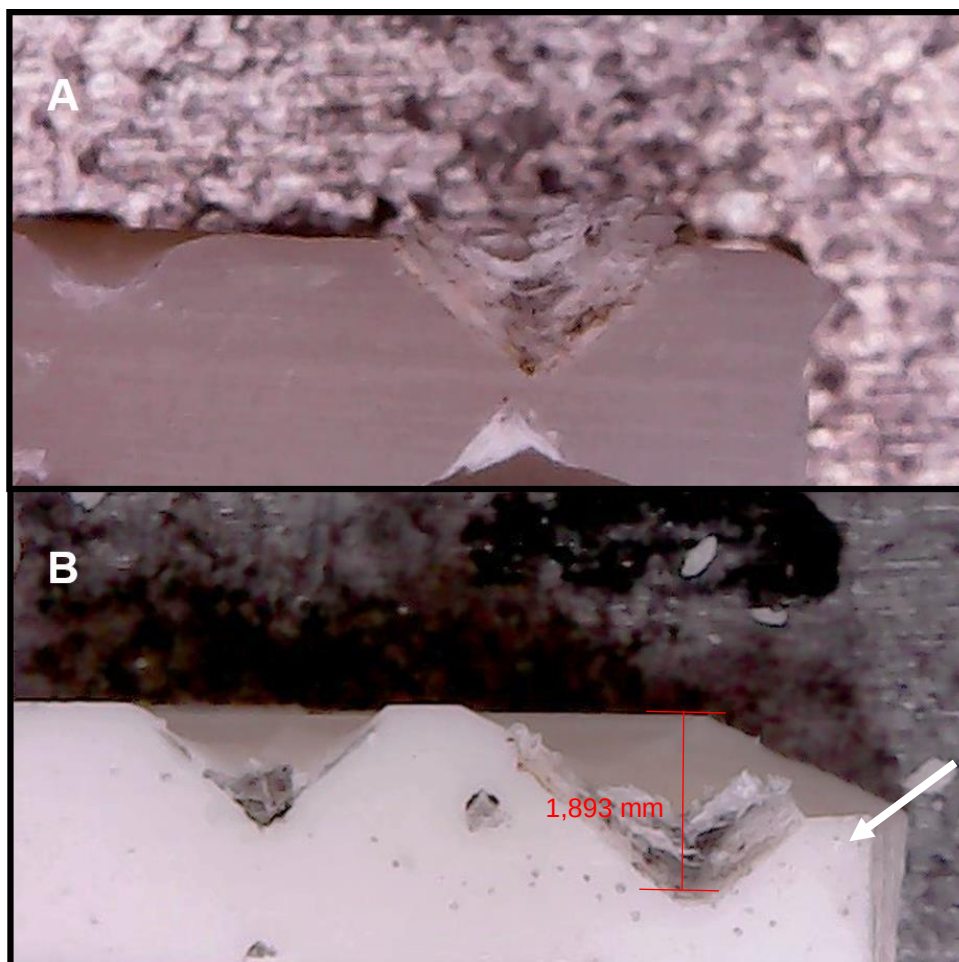


Figura 18. A) Espécime nanoparticulado Z350, representando 'overchipping'. B) Espécime de ZrSi representando lascamento a uma distância maior de 1mm da borda, lascamento alcança a base do espécime.

Considerando todos os dados aqui reportados, a hipótese de que os compósitos nanohíbridos contendo nanopartículas de zircônia e/ou alumina recobertas por sílica teriam desempenho mecânico superior e mais estável comparados aos compósitos contendo nanopartículas de sílica e ao compósito comercial foi parcialmente aceita. Os resultados apresentados aqui são muito promissores para obtenção de resinas compostas odontológicas com propriedades mecânicas mais estáveis. Sugere-se que os próximos estudos abordem a possibilidade de uso desses compósitos na forma indireta, possivelmente formando redes 3D porosas conforme descrito por Kaizer et al. (2016) e também na forma de restaurações dentárias unidas a dentes ou análogos de dentes para entendimento do comportamento dos materiais nestas condições restauradoras.

4 Conclusão

Os resultados do presente estudo indicam que o recobrimento com sílica de nanopartículas de zircônia e alumina permite efetiva silanização e incorporação das partículas em compósitos odontológicos experimentais nanohíbridos. Os materiais apresentaram promissoras propriedades mecânicas comparados a compósitos experimentais preparados com nanopartículas de sílica e a um compósito nanoparticulado comercial, especialmente considerando a maior estabilidade da resistência à flexão e tenacidade à fratura. O uso de nanopartículas cerâmicas de composição distinta daquelas atualmente utilizadas em compósitos resinosos pode levar ao desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas e menos falhas clínicas relacionadas a lascamentos e fraturas.

Referências

AL SUNBUL, H. et al. Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. **Dental Materials**, 2016, v. 32(8), p. 998-1006.

ALZRAIKAT, H. et al. Nanofilled Resin Composite Properties and Clinical Performance: A Review. **Operative Dentistry**, 2018, v. 43(4), p.E173-190.

ANUSAVICE, K. J. **Phillip'S Science of Dental Materials**. 595 pág. 12^a Edição.

AOYAGI, Y. et al. Radiopacity of Experimental Composite Resins Containing Radiopaque Materials. **Dental Materials Journal**, 2015, v. 24(3), p. 315–320.

BAJAJ, D. et al. On the R-curve behavior of human tooth enamel. **Biomaterials**, 2009, v. 30(23-24), p. 4037-4046.

BAROUDI, K. et al. Edge-strength of flowable resin-composites. **Journal of Dentistry**, 2008, v.36(1), p. 63-68.

COCCO, A. R. et al. Addition of nanoparticles for development of radiopaque dental adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2018.

COLLARES, F. M. et al. Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements. **International Endodontic Journal**, 2010, v. 43(9), p. 792-797.

CORREA, M. B. et al. Amalgam or composite resin? Factors influencing the choice of restorative material. **Journal of Dentistry**, 2012, v40(9), p. 703-710.

CUEVAS-SUÁREZ, C. E. et al. Synthesis of an allyl carbonate monomer as alternative to TEGDMA in the formulation of dental composite resins. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2018, v. 87, p. 148-154.

DA SILVA PREZOTTO, A. F. et al. Light curing and ratio of glass/fumed silica fillers on degree of conversion and mechanical properties of experimental composite resins. **Journal Applied Polymer Science**, 2019, v. 136(7).

DE OLIVEIRA, D. C. R. S. et al. The effect of combining photoinitiator systems on the color and curing profile of resin-based composites. **Dental Materials**, 2016, v. 32(10), p. 1209-1217.

DEMARCO, F. F. et al. Longevity of posterior composite restorations: Not only a matter of materials. **Dental Materials**, 2012, v. 28(1), p. 87-101.

DEMARCO, F. F. et al. Anterior composite restorations: A systematic review on long-term survival and reasons for failure. **Dental Materials**, 2015, v. 31(10), p. 1214-1224.

DEMARCO, F. F. et al. Should my composite restorations last forever? Why are they failing? **Brazilian Oral Research**, 2017, supl. 1, e56.

DRUMMOND, J. L. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. **Journal of Dental Research**, 2008, v. 87(8), p. 710-9.

EREIFEJ, N. et al. Edge strength of indirect restorative materials. **Journal of Dentistry**, 2009, v. 37(10), p. 799-806.

FERRACANE, J. L. Resin composite - State of the art. **Dental Materials**, 2011, v. 27(1), p. 29-38.

FERRACANE, J. L. Resin-based composite performance: Are there some things we can't predict? **Dental Materials**, 2013, v. 29(1), p. 21-58.

FLANDERS, L. A. et al. Scratch hardness and chipping of dental ceramics under different environments. **Dental Materials**, 2003, v. 19(8), p. 716-724.

FUGOLIN, A.P.P. et al. New Resins for Dental Composites. **Journal of Dental Research**, 2017, v. 96(10), p. 1085-1091.

GALE, M. S.; DARVELL, B. W. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. **Journal of Dentistry**, 1999, v. 27(2), p. 89-99.

GUO, Z. et al. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry**, 2006, v. 16(27), p. 2800-2808.

HABIB, E. et al. Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present and Future. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, 2016, v. 2(1), p. 1-11.

HABIB, E. et al. Monodisperse silica-filled composite restoratives mechanical and light transmission properties. **Dental Materials**, 2017, v. 33(3), p. 280-287.

HÁRI, J. et al. Nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties - Applied Plastics Engineering Handbook. **Plastics Design Library**, 2º edição, p. 784.

HERVÁS-GARCÍA, A. et al. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. **Medicina oral, patología oral y cirugía bucal**. 2006, v. 11(2), p. E215-220.

ILIE, N. et al. Fracture toughness of dental restorative materials. **Clinical Oral Investigations**, 2012, v. 16(2), p. 489-498.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Dentistry Polymer based filling, restorative and luting materials **ISO 4049:2000**.

KAIZER, M. R. et al. Silica coating of nonsilicate nanoparticles for resin-based composite materials. **Journal of Dental Research**, 2016, v. 95(10), p.1394-1400.

KARABELA, M. M. et al. Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. **Dental Materials**, 2011, v. 27(8), p. 825-835.

KHOLD-AL, A. et al. Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. **Dental Materials**, 2014, V. 30(5), P. 517-524.

LAMMEIER, C. et al. Influence of dental resin material composition on cross-polarization-optical coherence tomography imaging. **Journal of biomedical optics**, 2012, v. 17, n. 10, p. 106002.

LAUVAHUTANON, S. et al. Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. **Dental Materials Journal**, 2014 v. 33(5), p. 705–710.

LAWSON, N. C. et al. Wear of nanofilled dental composites at varying filler concentrations. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, 2015, v. 103(2), p. 424-429.

LOOMANS, B. et al. Severe Tooth Wear: European Consensus Statement on

Management Guidelines. **The journal of adhesive dentistry**, 2017, v. 19(2), p. 111-119.

LUNG, C. Y. K. et al. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. **Dental Materials**, 2012, v. 28(5), p. 467-477.

MATINLINNA, J. P. et al. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. **Dental Materials**, 2018, v.34(1), p. 13-28.

MESKO, M. E. et al. Rehabilitation of severely worn teeth: A systematic review. **Journal of Dentistry**, 2016, v. 48, p. 9-15.

MORRESI, A. L. et al. Thermal cycling for restorative materials: Does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2014, v. 29, p. 295-308.

PARAVINA, R. D. et al. Color difference thresholds in dentistry. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, 2015, v. 27(1).

PERALTA, S. L. et al. Development and characterization of a novel bulk-fill elastomeric temporary restorative composite. **Journal of Applied Oral Scienc.**, 2018, v. 27.

PEREIRA, S. M. B. et al. Thermocycling effect on microhardness of laboratory composite resins. **Brazilian Journal of Oral Sciences**, 2007, v. 6(22), p. 1372-1375.

PÉREZ-MONDRAGÓN, A. A. et al. Evaluation of biocompatible monomers as substitutes for TEGDMA in resin-based dental composites. **Materials Science and Engineering C**, 2018, v. 93, p. 80-87.

PFEIFER, C. S. Polymer-Based Direct Filling Materials. **Dental Clinics of North America**, 2017, v. 61(4), p. 733-750.

QUINN, G. D. On edge chipping testing and some personal perspectives on the state of the art of mechanical testing. **Dental Materials**, 2015, v. 31(1), p. 26-36.

QUINN, G. D. et al. Chipping fracture resistance of dental CAD/CAM restorative materials: Part 2. Phenomenological model and the effect of indenter type. **Dental Materials**, 2014, v. 30(5), p. E112-123.

QUINN, J. et al. "Edge toughness" and material properties related to the machining of dental ceramics. **Machining Science and Technology**, 2000, v. 4(2), p. 291-304.

QUINN, J. B. et al. Comparison of edge chipping resistance of PFM and veneered zirconia specimens. **Dental Materials**, 2010, v. 26(1), p. 13-20.

RANDOLPH, L. D. et al. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. **Dental Materials**, 2016, v. 32(12), p. 1586-1599 .

RODRÍGUEZ, H. A. et al. Formation of functionalized nanoclusters by solvent evaporation and their effect on the physicochemical properties of dental composite resins. **Dental Materials**, 2015, v. 37(7), p. 789-798.

SALGADO, V. E. et al. Does translucency influence cure efficiency and color stability of resin-based composites? **Dental Materials**, 2018, v. 34(7), p. 957-966.

LIN C. T. et al. Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites. **Journal of oral rehabilitation**, 2000, v. 27(11), p. 919-926.

SIDERIDOU, I. D. et al. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. **Dental Materials**, 2009, v. 25(11), p. 1315-1324.

SUZUKI, H. et al. Refractive-index-adjustable Fillers for Visible-light-cured Dental Resin Composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ Glass Powder by the Sol-gel Process. **Journal of Dental Research**, 1991, v. 70(5), p. 883–888.

TAUFER, C. et al. A. Edge chipping resistance of ceramics bonded to a dentine analogue. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2019, v. 90, p. 587–590

THOMAIDIS, S. et al. Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations. **Dental Materials**, 2013, v. 29(8), p. E132-141.

TREWYN, B. G. et al. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release. **Accounts of Chemical Research**, 2007, v. 40(9), p . 846-853.

TSURU, K. et al. Sol-Gel Synthesis and In Vitro Cell Compatibility Analysis of Silicate-Containing Biodegradable Hybrid Gels. **Key Engineering Materials**, 2007, v. 361-363, p. 447-450.

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

VALENTE, L. L. . et al. Comparative evaluation of dental resin composites based on micron- and submicron-sized monomodal glass filler particles. **Dental Materials**, 2013, v. 29(11), p. 1128.

WATTS, D. C. et al. Edge strength of resin-composite margins. **Dental Materials**, 2008, v. 24(1), p. 129-133.

YAN, J. et al. Fractography and fracture toughness of human dentin. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2009, v.2(5), p. 478-484.

YOSHIDA, Y. et al. Improved filler-matrix coupling in resin composites. **Journal of Dental Research**, 2002, v. 81(4), p. 270-273.

Apêndices

Apêndice A – Nota da Tese

Funcionalização e incorporação de partículas inorgânicas em compósitos nanohíbridos experimentais

A presente tese de doutorado desenvolveu compósitos experimentais nanohíbridos utilizando nanopartículas cerâmicas funcionalizadas por um método proposto por nosso grupo de pesquisa. A partir desta funcionalização, foi possível incorporar partículas cerâmicas em uma rede polimérica. Os compósitos foram caracterizados quanto as características físico-mecânicas e avaliados em comparação à uma resina nanoparticulada comercial. Após o processo de envelhecimento acelerado, foi possível observar a estabilidade da interface carga/matriz formada nos compósitos experimentais e uma maior estabilidade de propriedades mecânicas. Estes materiais aprimorados podem levar a menos falhas clínicas de restaurações no futuro.

Campo da pesquisa: Materiais Odontológicos

Candidato: Leina Nakanishi, Biotecnologista pela Universidade Federal de Pelotas (2014)

Data da defesa e horário: 01/03/2019

Local: Auditório do Programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal de Pelotas. 5º andar da Faculdade de Odontologia de Pelotas. Rua Gonçalves Chaves, 457.

Membros da banca: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes, Prof. Dra. Giana da Silveira Lima, Profa. Dra. Lisia Lorea Valente, Profa. Dra. Fernanda Barbosa Leal, Profa. Dra. Cristina Pereira Isolan (Suplente) e Prof. Dr. Evandro Piva (Suplente).

Orientador: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

Co-orientadora: Prof. Dra. Marina da Rosa Kaizer

Informação de contato: Leina Nakanishi, leinaa_@hotmail.com, Rua Gonçalves Chaves, 457- CDC-Bio.

Apêndice B – Súmula do currículo do candidato

Súmula do currículo

Leina Nakanishi nasceu em 01 de setembro de 1992, em Londrina, Paraná. Completou o ensino fundamental e médio em Escola pública e privada na mesma cidade. No ano de 2011 ingressou no curso de Biotecnologia na Universidade Federal de Pelotas (UFPel), tendo sido graduada Biotecnologista em 2015, com tcc realizado no Laboratório de Microbiologia da Faculdade de Odontologia, sob orientação do Prof. Dr. Maximiliano Sérgio Cenci. No ano seguinte ingressou no Doutorado direto do Programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), área de concentração Materiais Odontológicos, sob orientação do Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes. Durante o período de doutorado foi bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e desenvolveu trabalhos na área de biomateriais com desenvolvimento e caracterização de materiais.

Publicações:

Bond stability of universal adhesive applied to dentin using etch-and-rinse of self-etch strategies CARDOSO, G. C.; NAKANISHI, L.; ISOLAN, C. P.; JARDIM, P. S.; MORAES, R. R. Brazilian Dental Journal, 2019

LENÇO DE LIMPEZA DESCARTÁVEL CONTENDO COMPOSIÇÃO HIDROFÍLICA SENSÍVEL À PRESENÇA DE MICRORGANISMOS. LUND, R. G. ; PIVA, E. ; SUAREZ, C. E. C. ; NAKANISHI, L. ; RIBEIRO, J. ; ISOLAN, Cristina Pereira . 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180050044, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 13/03/2018.