

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE DE CARGAS NANOESTRUTURADAS COM  
PROPRIEDADES RADIOPACAS, OBTIDAS POR MEIO  
DE MÉTODOS QUÍMICO E FÍSICO, PARA APLICAÇÃO  
ODONTOLÓGICA**

**Marcelo Dourado Moncks**

Pelotas, 2009

Marcelo Dourado Moncks

**SÍNTESE DE CARGAS NANOESTRUTURADAS COM  
PROPRIEDADES RADIOPACAS, OBTIDAS POR MEIO  
DE MÉTODOS QUÍMICO E FÍSICO, PARA APLICAÇÃO  
ODONTOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2009.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “síntese de cargas nanoestruturadas com propriedades radiopacas, obtidas por meio de métodos químico e físico, para aplicação odontológica”, de autoria de Marcelo Dourado Moncks.

**Banca examinadora:**

.....

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

.....

Prof. Dr. Evandro Piva

.....

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Foster Mesko

"O conhecimento é orgulhoso por ter aprendido tanto; a sabedoria é humilde por não saber mais."

William Cowper

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Carmen e Claudio, minha irmã Sandra, meu cunhado João, minhas sobrinhas Michele e Franciele e a minha amiga Ana Batista, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estar no mundo.

Aos meus pais, Claudio e Carmen, pela sólida formação dada até minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos até a chegada a esse mestrado.

A minha irmã Sandra, ao meu cunhado João, as minhas sobrinhas Michele e Franciele, pelo carinho e amizade.

Agradeço a minha vó Noemi e minha madrinha Lisete, pelo amor e pela ajuda de sempre.

Agradeço também a minha amiga Ana Batista pelo incentivo e palavras de carinho e apoio em todos os momentos.

Agradeço meu orientador Prof. Dr. Neftali Lénin Villareal Carreño que, em 2008, abriu as portas de seu grupo de pesquisa e pelo constante incentivo, sempre indicando a direção a ser tomada nos momentos de maior dificuldade, interlocutor interessado em participar de minhas inquietações.

Aos meus colegas do laboratório – LMC, Matheus, Patrícia, Rossana, Luana, Simone e Marcius pelas discussões de trabalho e auxílio em algumas caracterizações de amostra. Em especial a Cristiane, pelo apoio dado em todo o momento de minha dissertação com o seu conhecimento, me ajudando muito no trabalho.

Aos meus colegas de Mestrado, Greice, Márcia, Beatriz, Sandra, Marcelo Alves e Tuane, entre tantos outros, pelo apoio de sempre, com palavras confortantes.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca examinadora, pelos comentários e sugestões apresentadas com o objetivo de valorizar o trabalho.

Agradeço a todos aqueles que até o momento contribuíram de alguma maneira para a execução desse trabalho, pois sem colaboração de tais pessoas não seria possível o andamento e conclusão dessa atividade tão importante.

A todos vocês e aquele que, por ventura, eu tenha esquecido os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

**Título: Síntese de cargas nanoestruturadas com propriedades radiopacas, obtidas por meio de métodos químico e físico, para aplicações odontológica.**

Autor: Marcelo Dourado Moncks

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño

Nanomateriais são materiais que possuem graus estruturais na ordem de  $10^{-9}$  m ou de um nanômetro, que é igual a um milionésimo de milímetro ou um bilionésimo de metro. Apresentam propriedades especiais em virtude de sua escala nanométrica e são empregados em projetos de nanotecnologia. Os nanomateriais podem variar quanto ao tamanho, composição química, forma e superfície. O estudo do controle, manipulação e fenômenos da matéria em escala nanométrica, cujas propriedades diferem das observadas em maior escala, são objetivos da nanociência e nanotecnologia. Nanocompósitos são materiais formados pela união de dois ou mais componentes, sendo que, em um deles, suas partículas possuem dimensões na ordem de nanômetros. Essas dimensões melhoram a interação entre a partícula e o meio, e também algumas propriedades do material nanocompósito em relação ao componente puro. Nesse trabalho foi desenvolvido um material nanoparticulado, no qual oxinions de silício quelam o  $\text{Yb}^{3+}$  numa matriz polimérica baseada no poliéster, como também utilizando um método físico, baseado na moagem de alta energia mecânica. A análise estrutural das nanopartículas foi executada pela difração de raios-X (DRX). A morfologia microestrutural das amostras foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Adicionalmente, o efeito da moagem de alta energia também foi investigada por intermédio da análise da área superficial específica dos nanocompósitos. A caracterização de todas as amostras utilizadas como partículas de cargas foram determinadas pela energia dispersiva de raios-X (EDX). A homogeneidade do pó (nanopartículas) desempenha um papel crucial em aplicações ópticas. Essa

nanopartícula é aplicada como material de carga transparente e radiopaco. A radiopacidade é uma propriedade importante nesse biomaterial desde que ele permita a sua detenção/localização na exploração de raios-X. A incorporação de partículas inorgânicas é bem estabelecida como um mecanismo de reforço de materiais à base de polímero, assim esses estudos também foram executados, pois a adição de nanopartículas em matrizes de polímero melhorou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos resultantes. Os nanocompósitos sintetizados com propriedades radiopacas são especialmente atraentes para materiais utilizados na restauração de resinas odontológicas, assim a camada adesiva não será confundida com cárie recorrente ou fenda, levando a remoção desnecessária do material restaurador.

Palavras-chave: nanopartículas, itérbio, radiopacidade, resina e adesivos odontológicos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Dissertação de Mestrado em Química  
Pelotas, dezembro, 2009. .

## ABSTRACT

**Title: Synthesis of nanostructured loads with radiopaque properties, obtained by chemical and physical methods for dental applications.**

Author: Marcelo Dourado Moncks

Academic Advisor: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño

Nanomaterials are materials that have structural degrees in the order of  $10^{-9}$  m or one nanometer, which is equal to one millionth of a millimeter or one billionth of a meter. Have special properties because of their nanoscale and are used in nanotechnology projects. The nanomaterials may vary in size, chemical composition, shape and surface. The study of control, manipulation and phenomena of matter at the nanoscale, whose properties differ from those observed in larger scale, are goals of nanoscience and nanotechnology. Nanocomposites are materials formed by joining two or more components, and in one of them, its particles have dimensions in the order of nanometers. These dimensions turn better the interaction between the particle and the environment, greatly improving some properties of the nanocomposite material in relation to the pure component. In this work was developed a nanoscale material, in which oxyanions silicon chelates  $\text{Yb}^{3+}$  in a polymeric matrix based on polyester, as well as using a physical method, based on the milling of mechanics high-energy. The structural analysis of nanoparticles was performed by X-ray (XRD) diffraction. The microstructural morphology of the samples was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM). Additionally, the effect of high energy milling was also investigated through the analysis of specific surface area of nanocomposites. The chemical concentration of all samples used as charged particles were determined by X-ray (EDX) dispersive energy. In this process, the nanostructured ceramic powder has been functionalized with various resins and adhesive restorations (material applied to the dental sector). The homogeneity of the powder (nanoparticles) plays a crucial role in optical applications. This nanoparticle is applied as transparent loading material and radiopaque. The radiopacity is an important property in this biomaterial since it allows the ownership/location in the X-rays explorations. The incorporation of inorganic particles is well established as a mechanism for reinforcing materials of polymer-based, so these studies were also

performed, as the addition of nanoparticles in polymer matrix improved the mechanical properties of the resulting nanocomposites. The nanocomposites synthesized with radiopaque properties are particularly attractive for materials used in the restoration of dental resins, so the adhesive layer will not be confused with recurrent decay or crack, leading to an unnecessary removal of the restorative material.

Keywords: Nanoparticles, ytterbium, radiopacity, resin and adhesive.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Master Dissertation in Chemistry  
Pelotas, December, 2009

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.....	5
<b>Figura 2.</b> Esquema de funcionamento durante a moagem de pós cristalinos em um moinho mecânico de alta energia (Szegevari Tritor System 01 HD), usando esferas de zircônia.....	6
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática de movimento das esferas de zircônia.....	7
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática do modo de funcionamento do moinho de alta energia.....	7
<b>Figura 5.</b> Imagem radiográfica.....	9
<b>Figura 6.</b> Micrografia eletrônica de transmissão de Yb e Si e imagens de elemento específico (ESI) da mistura itérbio e óxido de silício em pó.....	10
<b>Figura 7.</b> Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.....	14
<b>Figura 8.</b> Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons $\text{Na}^+$ e $\text{Cl}^-$ .....	18
<b>Figura 9.</b> Difração de raios-X e a equação de Bragg.....	18
<b>Figura 10.</b> Equipamento do analisador de partículas, CILAS 1064.....	22
<b>Figura 11.</b> Princípio de funcionamento do analisador de partículas, CILAS 1064.....	23
<b>Figura 12.</b> Equipamento utilizado para as análises da área superficial e distribuição de tamanhos de poros.....	23

<b>Figura 13.</b> Equipamento espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva .....	24
<b>Figura 14.</b> Equipamento de difratometria de raios-X.....	25
<b>Figura 15.</b> Modelo do microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	26
<b>Figura 16.</b> Comportamento de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K e dessorção, para as amostras a 600°, 700°, 800° e 900°, sinterizadas pelo método dos precursores poliméricos.....	28
<b>Figura 17.</b> Distribuição de poros pelo método BJH para as amostras analisadas pelo método químico.....	31
<b>Figura 18.</b> Caracterização obtida através de EDX das amostras calcinadas a 600°, 700°, 800° e 900°.....	32
<b>Figura 19.</b> Difratograma de raios-X das amostras sintetizadas pelo método químico.....	33
<b>Figura 20.</b> Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de aerossil (SiO <sub>2</sub> ).....	35
<b>Figura 21.</b> Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de YbF <sub>3</sub> .....	35
<b>Figura 22.</b> Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de 50% de YbF <sub>3</sub> -50% SiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 23.</b> Comportamento de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K e dessorção, para as amostras de Aerossil (SiO <sub>2</sub> ) e 50% YbF <sub>3</sub> - 50% SiO <sub>2</sub> , sinterizadas pelo método do moinho mecânico de alta energia.....	37
<b>Figura 24.</b> Distribuição de poros pelo método BJH para as amostras analisadas pelo método físico.....	39
<b>Figura 25.</b> Caracterização obtida através de EDX das amostras de YbF <sub>3</sub> , aerossil (SiO <sub>2</sub> ) e 50% YbF <sub>3</sub> – 50% SiO <sub>2</sub> .....	40

<b>Figura 26.</b> Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas pelo método físico.....	41
<b>Figura 27.</b> Micrografias em diferentes magnificações das amostras sinterizadas pelo método físico.....	42
<b>Figura 28.</b> Radiografia periapical dos grupos experimentais e controle .....	44

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	16
<b>Tabela 2.</b> Valores do tamanho das partículas obtidos por granulometria das amostras sintetizadas pelo método químico.....	27
<b>Tabela 3.</b> Propriedade físico-geométricas dos materiais sintetizados pelos precursores poliméricos.....	30
<b>Tabela 4.</b> Resultados qualitativos dos nanocompósitos de 50% $\text{YbF}_3$ - 50% $\text{SiO}_2$ .....	31
<b>Tabela 5.</b> Tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer da amostra de 50% $\text{YbF}_3$ - 50% $\text{SiO}_2$ por meio do processo químico.....	33
<b>Tabela 6.</b> Valores do tamanho das partículas obtidos por granulometria das amostras sintetizadas pelo método físico.....	34
<b>Tabela 7.</b> Propriedade físico-geométricas dos materiais sintetizados pela moagem.....	38
<b>Tabela 8.</b> Tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer da amostra de 50% $\text{YbF}_3$ - 50% $\text{SiO}_2$ por meio de processo físico.....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: Ácido cítrico

BET: Método de Brunauer, Emmett e Teller

BJH : Método de Barrett- Joyner- Halenda

EDX: Energia dispersiva de raios-X

EG: Etilenoglicol

ESI : Imagens de elemento específico

FST: Formulação translúcida de Filtek Supreme

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MPTS: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

SE: Elétrons secundários

SG: Sol-Gel

Solução 2-EHA: solução de ácido 2-etilhexanóico

TEOS : Tetraetilortosilicato

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTO</b> .....	VI
<b>RESUMO</b> .....	VIII
<b>ABSTRAT</b> .....	X
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	XII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XV
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	XVI
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>1.1. Objetivo geral</b> .....	2
<b>1.2. Objetivos específicos</b> .....	2
<b>2. Revisão da literatura</b> .....	3
<b>2.1. Nanomateriais</b> .....	3
<b>2.2. Método dos precursores poliméricos</b> .....	4
<b>2.3. Método da moagem mecânica de alta energia</b> .....	6
<b>2.4. Propriedades radiopacas</b> .....	8
<b>2.5. Biomateriais</b> .....	10
<b>2.6. Materiais a base de itérbio e óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)</b> .....	11
<b>2.6.1. Terras raras – lantanídeos</b> .....	11
<b>2.6.2. Óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)</b> .....	12
<b>2.7. Silanização</b> .....	13
<b>2.8. Técnicas de caracterização</b> .....	15
<b>2.8.1. Análises granulométrica</b> .....	15
<b>2.8.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros</b> .....	15
<b>2.8.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)</b> .....	16
<b>2.8.4. Difração de raios-X</b> .....	17
<b>2.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	19
<b>3. Metodologia</b> .....	20
<b>3.1. Síntese química das nanopartículas de itérbio e silício , por intermédio do método dos precursores poliméricos</b> .....	20
<b>3.2. Síntese química das nanopartículas de itérbio e silício , por intermédio da utilização de moinho de alta energia</b> .....	20

<b>3.3. Avaliação dos nanocompósitos a base de Yb/Si para futuras aplicações tecnológicas .....</b>	<b>21</b>
<b>3.4. Caracterização .....</b>	<b>22</b>
<b>3.4.1. Granulômetro .....</b>	<b>22</b>
<b>3.4.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros.....</b>	<b>23</b>
<b>3.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.4. Difração de raios-X.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>25</b>
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Síntese de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, por meio dos precursores poliméricos (método químico).....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. 1. Análise granulométrica.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....</b>	<b>31</b>
<b>4.1.4. Difração de raios-X.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1.5 Teste de incorporação frente ao adesivo odontológico.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. Síntese de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, por meio da moagem mecânica de alta energia (método físico).....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.1. Análise granulométrica.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.4. Difração de raios-X.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>41</b>
<b>5. Aplicação na odontologia e na tecnologia dos nanocompósitos.....</b>	<b>43</b>
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>7. Referências .....</b>	<b>47</b>

## 1. Introdução

A Nanotecnologia compreende um conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidos graças às especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas<sup>1</sup>. Portanto, de maneira geral, significa habilidade de manipulação dos átomos na escala compreendida entre 0,1 e 100 nm, visando a criar estruturas maiores fundamentalmente com nova organização estrutural e, normalmente, com fins comerciais<sup>2</sup> e permitindo produtos de maior qualidade, já que a precisão de manipulação dos materiais a nível de átomos e de moléculas é alta. O mundo, na escala a que estamos acostumados, àquela dimensão que a nossa acuidade visual permite atingir (mesmo com o uso de equipamentos como lentes e microscópios convencionais), apresenta propriedades previsíveis, compreensíveis e aceitáveis, já o mesmo material, na escala nanométrica, pode apresentar propriedades diferenciadas. Assim, um mesmo material, que é condutor de eletricidade nas escalas microscópicas e macroscópicas torna-se isolante em nível nanométrico<sup>3</sup>, e um material com propriedades magnéticas na escala nanométrica não tem esta característica na escala macrométrica, apresentando propriedades químicas, físico-químicas e comportamentais diferentes<sup>4</sup>.

Os compostos nanométricos podem ser utilizados como biomateriais, materiais que apresentam a capacidade de interagir com tecidos naturais, provocando reações que favoreçam o desenvolvimento de processos, tais como: fixação de implantes, regeneração de tecidos anfitriões ou biodegradação do material. Grande parte dos materiais bioativos são cerâmicas. Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser atóxico e sem potencial carcinogênico e mutagênico<sup>5</sup>.

Neste trabalho, será apresentada a síntese de um material à base de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, desenvolvido através de dois métodos: um deles está baseado na síntese dos precursores poliméricos (método químico), e a síntese do segundo material, por moagem mecânica de alta energia (método físico). O material sintetizado será incorporado a uma resina odontológica e serão avaliadas

a homogeneidade e a radiopacidade. Cabe destacar que a ausência ou pouca radiopacidade de um material restaurador pode induzir um diagnóstico radiográfico incorreto, o que conduz à abertura do elemento dental no controle da restauração, sem necessidade<sup>6</sup>.

### **1.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é desenvolver, caracterizar e testar nanocompósitos à base de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, por diferentes métodos de síntese, que apresentem um nível controlável de radiopacidade a partir das combinações com uma blenda monomérica.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar um material à base itérbio e silício pelos métodos de moagem de alta energia e precursores poliméricos;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras, por meio de: granulometria a laser, fluorescência de raios-X, análise de área superficial específica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura;
- Acompanhar, através do tempo, a incorporação do nanocompósito na resina;
- Testar a radiopacidade do material sintetizado incorporado na resina odontológica.

## 2. Revisão da literatura

Esta revisão da literatura compreende as definições e técnicas de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados, importantes para a realização deste trabalho.

### 2.1. Nanomateriais

A nanotecnologia é a produção de materiais e estruturas funcionais no intervalo de 0,1 a 100 nm<sup>7</sup>. O intenso interesse na utilização de nanomateriais decorre da ideia de que eles podem ser usados para manipular a estrutura dos materiais e proporcionar melhorias em propriedades elétricas, químicas, mecânicas e ópticas<sup>8</sup>. Por perspectiva, o tamanho de um átomo de hidrogênio é de 0,1 a 0,2 nm e de uma certa bactéria, cerca de 1 nm ou 10 nm. Pesquisas estão sendo realizadas em relação ao desenvolvimento de nanocompósitos de diferentes tipos para várias aplicações, incluindo os materiais estruturais, revestimentos de alto desempenho, catalisadores, sistemas biomédicos, entre outros<sup>9</sup>.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados vêm ganhando grande impulso nas áreas da ciência dos materiais e da química do estado sólido<sup>10</sup>, na qual vêm sendo estudados os metais de transição nanoestruturados suportados com propriedades magnéticas e catalíticas<sup>11</sup>, visando o aumento da superfície específica de adsorção, da seletividade catalítica e a otimização da distribuição e do tipo de partícula magnética, com o conseqüente aumento de sensibilidade, redução da temperatura de trabalho e diminuição do tempo de resposta dos dispositivos<sup>12,13</sup>. Para que se possa obter partículas nanométricas, deve-se desenvolver métodos de síntese com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Na obtenção desses materiais são destacados métodos como dos precursores poliméricos<sup>11,14</sup>, sol-gel<sup>12</sup> e de deposição em fase de vapor<sup>15</sup>. Os materiais como os pós nanométricos e filmes cerâmicos finos são obtidos pelo método dos precursores poliméricos (método Pechin)<sup>16</sup>.

No processamento e manutenção de materiais estruturados, o tratamento térmico é uma etapa crítica. Os aglomerados macroscópicos possuem propriedades

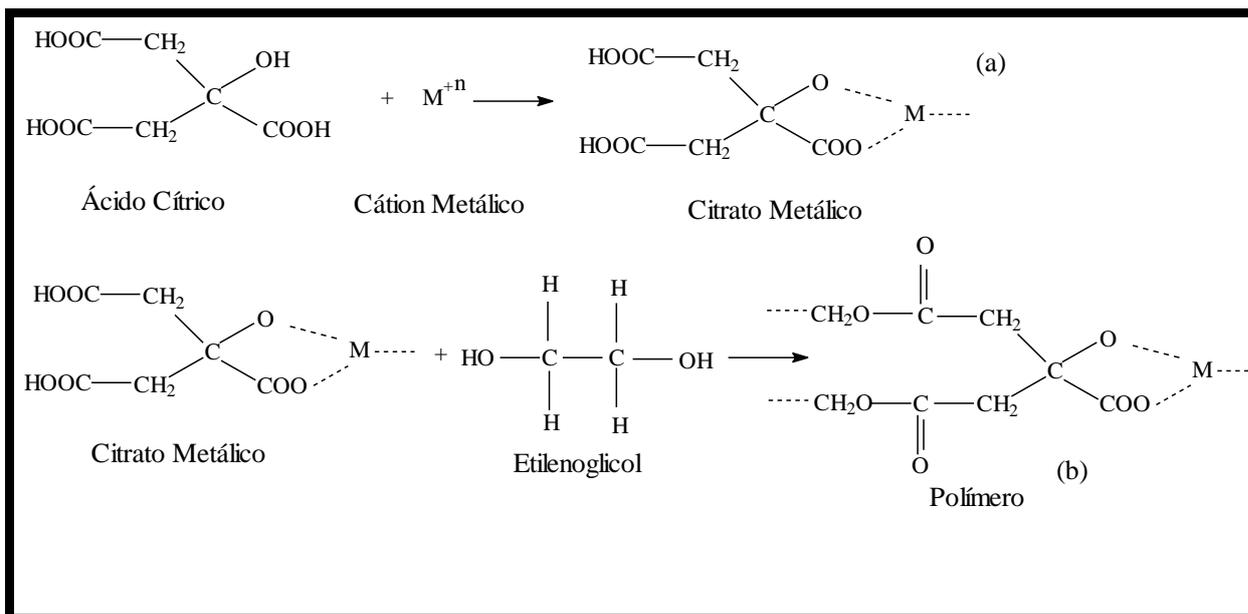
menos vantajosas que as dos compostos em escala nanométrica, devido à elevada reatividade superficial das partículas, facilitando a sua síntese. Em contraponto aos métodos convencionais de preparação de metais suportados, o uso de uma matriz inorgânica como hospedeira conduz à obtenção de partículas metálicas de tamanhos uniformes e dispersão homogênea de agrupamentos de átomos metálicos (“clusters”)<sup>17,18</sup>.

A modelagem dos poros de nanoestruturas com aplicação em processos catalíticos precisa atingir duas metas essenciais: a) gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes aos centros reativos, o que pode ser alcançado por uma área superficial específica elevada e mesoporosidade; b) assegurar a acessibilidade dos centros ativos metálicos com microporosidade<sup>19</sup>.

## **2.2. Método dos precursores poliméricos**

O método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini<sup>20</sup> é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos<sup>21</sup>.

Esse método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido carboxílico (3 mol de ácido para 1 mol de metal), como o ácido cítrico (Figura 1a). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol (40% da massa do ácido), para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (Figura 1b)<sup>21</sup>.



**Figura 1.** Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos<sup>21</sup>.

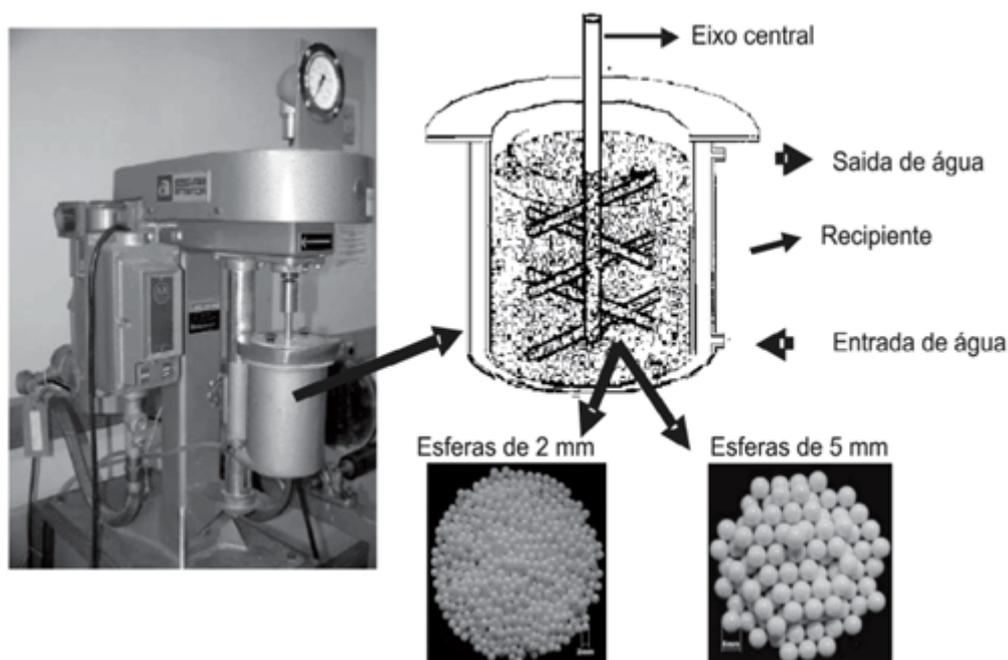
A reação de condensação, representada na Figura 1, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorre a uma temperatura de aproximadamente 100 °C. Em seguida, a solução é gradualmente aquecida para remover o excesso de solvente, a estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas se sabe que é dependente do cátion envolvido<sup>22</sup>. A resina é, então, calcinada para remover o material orgânico pela calcinação da mistura entre 300-350 °C, enquanto os metais inorgânicos, que permanecem, são combinados quimicamente para formar o composto de estequiometria desejada<sup>21</sup>. Esse processo foi adaptado, realizando um tratamento térmico da resina em temperaturas de 600°, 700°, 800° e 900° por 3 horas em forno tubular, com uma taxa de aquecimento de 20 °C de aquecimento de 20°Cmin<sup>-1</sup> a fim de se obter diferentes graus de cristalinidade.

A principal desvantagem desse método é a grande perda de massa associada ao processo e à formação de agregados durante a calcinação, se a concentração de matéria orgânica não for controlada. A maior vantagem do método é seu baixo custo, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos<sup>23-24</sup>.

### 2.3. Método da moagem mecânica de alta energia

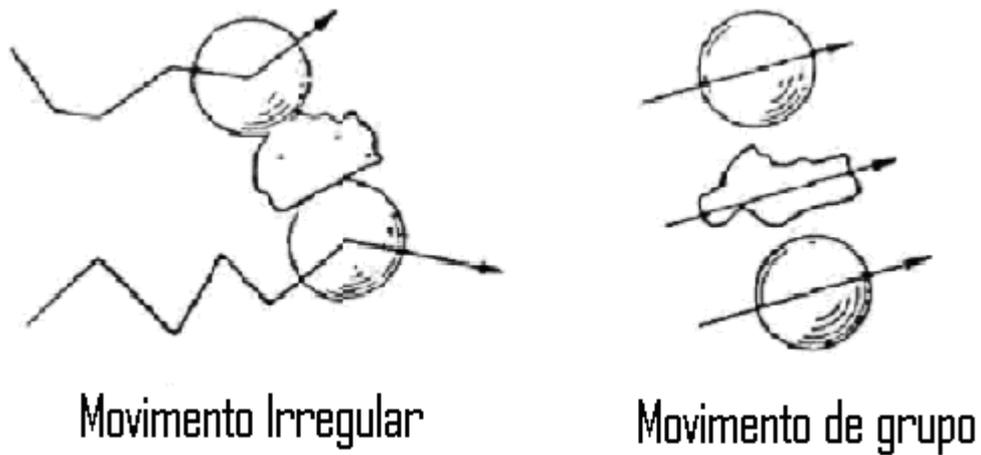
O termo moagem de alta energia é genérico, o qual pode designar vários processos como<sup>25,26</sup>, por exemplo, processo de elaboração mecânica de ligas, quando envolve mistura de pós elementares; moagem convencional ou cominuição/amorfização mecânica, quando envolve elementos puros ou compostos e moagem com reação, quando envolve misturas reativas<sup>25,27</sup>.

Para tal processo, são utilizado moinhos equipados com um atritor mecânico, ilustrado na Figura 2, que tem uma importância significativa, no qual auxilia no movimento desordenado das esferas, porém o principal mecanismo está relacionado com a colisão das esferas com o pó processado<sup>28,29</sup>.



**Figura 2.** Esquema de funcionamento durante a moagem de pós cristalinos em um moinho mecânico de alta energia (Szegvari Attritor System 01HD), usando esferas de zircônia com diferentes diâmetros (2 e 5 mm)<sup>30</sup>.

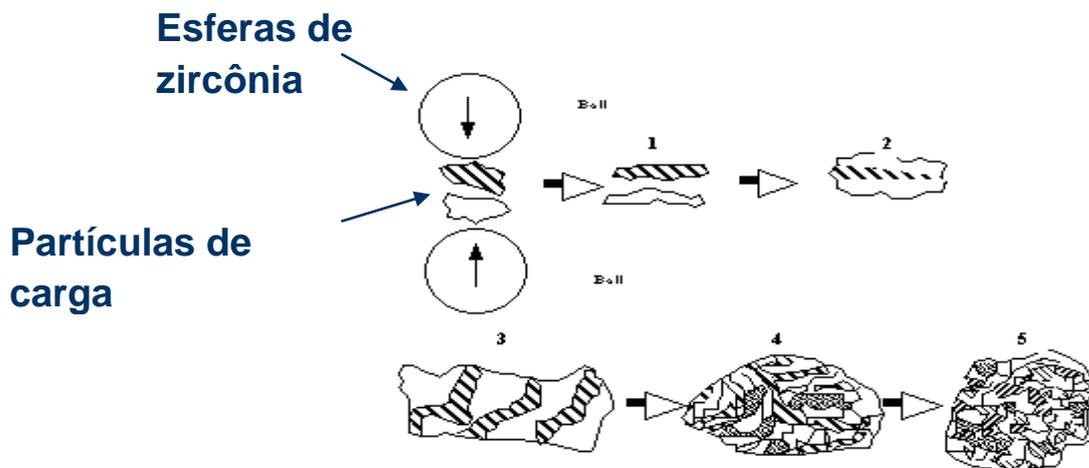
A eficiência do atritor pode ser explicada como segue: o eixo central de rotação, equipado com vários braços horizontais, exerce uma força de agitação em várias direções por todo o tanque, causando movimento irregular ao invés de movimento de grupo, ilustrado na Figura 3.



**Figura 3.** Representação esquemática de movimento das esferas de zircônia<sup>30</sup>.

A relação entre a presença e aumento da fração não-cristalina em função do tempo de moagem e as esferas utilizadas tem haver com a redução do tamanho dos cristalitos<sup>31</sup>.

A moagem mecânica de alta energia modifica a estrutura da partícula, podendo provocar um estado estrutural altamente desordenado. Verificando a influência do tamanho das esferas utilizadas na moagem, foi observado que as esferas com diâmetros menores apresentaram um melhor desempenho que as de diâmetro maior e demonstrando que o processo de amorfização é provocado preferencialmente por cisalhamento, devido a uma maior área de contato entre as partículas e as esferas de moagem com menor diâmetro<sup>32</sup>, ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação esquemática do modo de funcionamento do moinho de alta energia<sup>33</sup>.

## 2.4. Propriedades radiopacas

A radiopacidade de alguns materiais usados com frequência em odontologia é de grande importância para sua visualização radiográfica nas mais variadas situações em que o cirurgião-dentista pode ser envolvido<sup>34</sup>, pois permite ao dentista realizar o diagnóstico diferencial entre as estruturas dentais (esmalte e dentina), material restaurador e a lesão da cárie. A radiografia é um recurso importante para a distinção entre estrutura dental, e alterado como lesão de cárie<sup>35</sup> e auxilia no diagnóstico, no planejamento e no tratamento em odontologia.

A Radiopacidade relativa de materiais restauradores é um importante auxiliar para o diagnóstico de cáries secundárias, identificação de excessos de material restaurador sobre as margens cervicais de superfícies proximais, determinação do contorno proximal de restaurações, como também contato com o dente adjacente e a distinção do material forrador ou restaurador de vazios ou fendas<sup>36</sup>.

Abou-Tabl *et al.*, investigaram a radiopacidade de resinas compostas e compararam com o nível requerido clinicamente para um material restaurador. Foram feitos corpos de prova de 6 mm de diâmetro e 25 mm de espessura. Empregaram dois padrões de referência para radiopacidade. Um deles foi uma fatia de dente humano de 2,5 mm de espessura, incluindo fatias de esmalte e dentina. O outro padrão foi uma escala de alumínio com espessura escalonada por degraus, indo de 1 a 8 mm. O filme foi exposto a 50 kV, 7 mA, com um tempo de exposição de 0,2 s e a distância foco-filme de 305 mm. As variações de densidade óptica foram registradas em um microdensiômetro. Como resultado encontraram que a maioria das resinas compostas avaliadas tiveram radiopacidade bem abaixo da observada para a dentina. Um material apresentou radiopacidade maior que a do esmalte. Concluíram que se o material deve ser radiopaco para facilitar a detecção de cárie secundária, deverá ter radiopacidade não menor que a da dentina<sup>37</sup>.

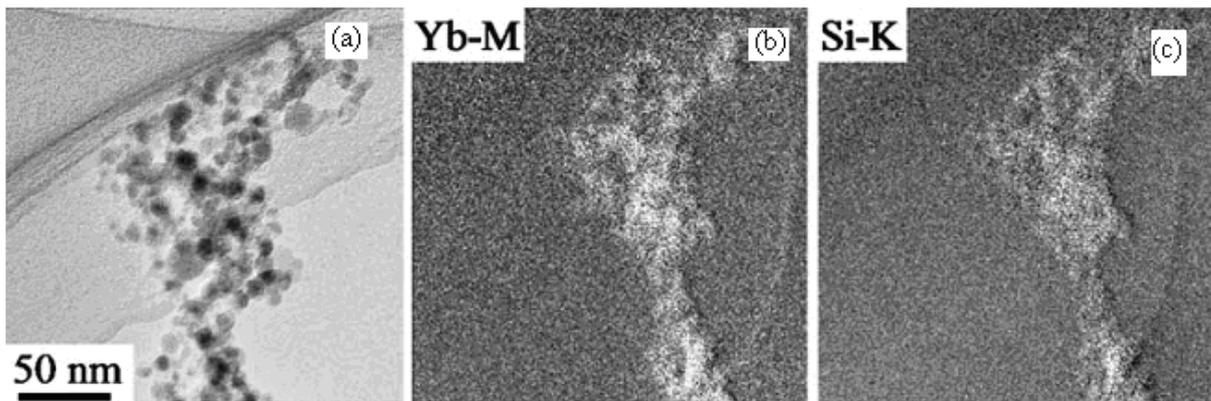
É de grande interesse que os materiais odontológicos apresentem radiopacidade, para que possam ser identificados nos exames radiográficos, diferenciando-se da estrutura dentária e de lesões de cárie. Na Figura 5 observa-se que o material restaurador (neste caso o amálgama) apresenta excessos, na qual muitas vezes não é observado somente com o exame clínico. No caso dos materiais resinosos é necessário acrescentar partículas de carga de elementos de elevado nº

atômico para torná-los radiopacos. Assim, o adesivo odontológico irá promover a união do material restaurador (resina composta) ao dente, e, portanto, diferenciar de uma lesão de cárie secundária, visualizando uma imagem radiolúcida (escura), para que o clínico, ao radiografar o dente restaurado futuramente, não confunda a camada adesiva com uma lesão de cárie e acabe removendo e trocando a restauração desnecessariamente.



**Figura 5.** Imagem radiográfica.

Mädle *et. al.*, analisaram a distribuição homogênea do itérbio e átomos de silício sintetizados com o pó da solução de ácido etilhexanóico (solução 2-EHA). Em relação ao elemento específico, pode ser observado na Figura 6 a intensa mistura entre os átomos de Yb e Si, que é muito menor do que a dimensão das partículas primárias. O óxido de itérbio ou óxido de silício não foram observados individualmente<sup>38</sup>.



**Figura 6.** Micrografia eletrônica de transmissão (a) de Yb (b) e Si (c) e imagens de elemento específico (ESI) da mistura itérbio e óxido de silício em pó<sup>38</sup>.

Uma desvantagem do enchimento de sílica pura é inerente à baixa radiopacidade. Por isso, mistura de sílica inorgânica como cargas são frequentemente utilizadas nas aplicações odontológicas. A adição de compostos de número de prótons elevados, acompanhados com um elevado índice refratométrico, como  $\text{YbF}_3$ <sup>39</sup> ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>40</sup>, permite o controle da mistura e o índice de refração proporciona radiopacidade suficiente<sup>38</sup>.

## 2.5. Biomateriais

Os biomateriais são um campo de materiais poliméricos e compósitos e são definidos como todos os materiais destinados a possuir uma interface com os sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecidos, órgão ou função do corpo. Uma definição complementar essencial para a ciência dos biomateriais, é a “biocompatibilidade”, que é a capacidade do material de ter uma resposta apropriada numa aplicação específica, com os tecidos vivos ou fluídos orgânicos<sup>41</sup>.

A biocompatibilidade compreende as interações dos tecidos humanos e fluídos, incluindo sangue, com um implante ou material. Um biomaterial deve ser biocompatível numa aplicação específica, assim, as especificações da biocompatibilidade devem incluir as condições de utilização e avaliação<sup>41</sup>.

O desenvolvimento de biomateriais mostra-se fundamentalmente importante, no sentido que prescreve-se uma melhoria no nível de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população<sup>41</sup>.

## **2.6. Materiais a base de itérbio e óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)**

### **2.6.1. Terras raras - lantanídeos**

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são elementos químicos de uma família que compreende uma série de 15 elementos encabeçados pelo lantânio (La), de números atômicos entre 57 e 71. O fato de suas propriedades físico-químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome de lantanídeos com que são designados. Embora chamados terras-raras, os lantanídeos, na verdade, não são escassos na natureza. Caracterizam-se pelo fato de que seus elétrons apresentam um orbital f no quarto nível de energia. Essa disposição eletrônica explica a maioria das propriedades físico-químicas desses elementos. Comportam-se como elementos trivalentes por possuírem três elétrons nos níveis mais externos dos átomos que participam em ligações de valência. Devido a sua estrutura, todos têm propriedades semelhantes. O samário, o európio e o itérbio formam compostos divalentes, facilmente oxidáveis. Os lantanídeos, quando puros, são brilhantes e de coloração prateada. Possuem, em alguns casos, uma atividade química tão acentuada que, em contato com o oxigênio do ar, se reduzem a pó em poucos dias. Suas propriedades físicas e químicas variam significativamente, quando as substâncias derivadas das terras-raras apresentam impurezas ou quando se combinam com outros elementos, principalmente no que se refere a seus pontos de fusão e ebulição. A sua aplicação mais difundida é o cério, utilizado na preparação de ligas pirofóricas para isqueiros, dispositivos de iluminação a gás e na fabricação de vidros especiais que absorvem as radiações térmica e ultravioleta<sup>42</sup>.

No Brasil, o mineral utilizado industrialmente para obter as terras raras é a monazita. Entre as principais aplicações dos compostos terras raras estão: catalisadores de automóveis, craqueamento de petróleo, fósforo para tubos

catódicos de televisor a cores, ímãs permanentes para motores miniaturizados, ressonância magnética nuclear, cristais geradores de laser, supercondutores, absorvedores de hidrogênio, etc<sup>43</sup>.

Elemento químico metálico, de símbolo Yb, o itérbio é um dos menos abundantes elementos do grupo das terras-raras ou lantanídeos. De cor branco-prateada e brilhante, é mole, dúctil e maleável, e com baixo ponto de fusão. De pouco valor comercial, é encontrado, em proporções diminutas, nas areias monazíticas e em minerais como a xenotima, a euxenita, o policrásio, a gadolinita e a blanstrandina. Quimicamente estável, reage com a água, liberando hidrogênio, e com ácidos minerais. Apresenta-se sob três formas alotrópicas: a metálica, que ocorre em condições ambientais normais e é boa condutora de eletricidade; a cristalina, que ocorre acima de 798 °C; e uma terceira obtida sob alta pressão e que se mantém em temperatura ambiente. Acrescentado em pequenas quantidades ao aço inoxidável, o itérbio proporciona-lhe maior resistência e refinamento granular<sup>44</sup>.

### **2.6.2. Óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)**

É um dos componentes mais abundantes na crosta terrestre, sendo utilizado como matéria-prima na indústria de vidros, cerâmicas, polímeros e tintas. Comercialmente é conhecido como sílica<sup>45</sup>.

São utilizadas várias denominações para distinguir tipos de sílica proveniente de obtenções diferentes<sup>46</sup>. É comercializada como material vitrificado isolante<sup>47</sup>, como detector de radiação Cerenkov<sup>48</sup>, como suporte de catalisador<sup>49-50</sup>, adsorvente e fase estacionária<sup>51-52</sup> para cromatografia gasosa ou líquida, agente reforçador em borracha e em elastômero. Também é importante agente para aprimorar o acabamento de superfícies recobertas com tintas, lacas e outras camadas orgânicas (“flatting”)<sup>50</sup>. A obtenção da sílica de alto grau de pureza é obtida a partir de tetracloreto de silício e, mais recentemente, pela técnica sol-gel a partir de alcóxido de silício<sup>53-54</sup>.

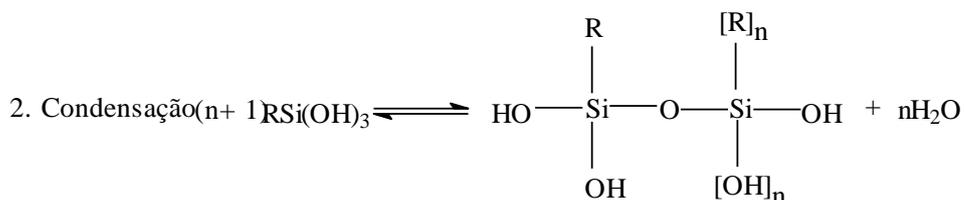
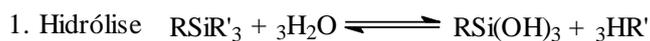
Para aplicações de sílica, como: agente texturizante, material de enchimento, abrasivos, material de polimento e isolante, via de regra, necessita-se de agregados pequenos para se obter suspensão estável. Há necessidade de um

tipo específico de sílica com faixa de granulação determinada, para que o controle da granulometria e a técnica de obtenção da sílica sejam igualmente importantes<sup>45</sup>.

## 2.7. Silanização

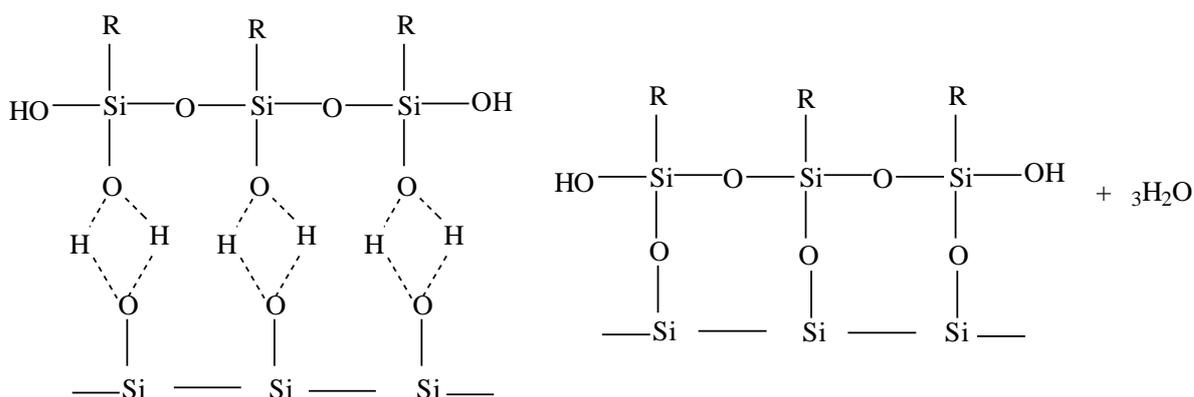
Silanização é um processo de tratamento de superfície de partículas inorgânicas, para que estas partículas possam funcionalizar com substâncias orgânicas. Neste processo, a ligação ocorre entre uma substância orgânica (silano) e substâncias inorgânicas (geralmente sílica), para que o silano possa intermediar a ligação desta substância inorgânica com outras substâncias orgânicas.

Nos métodos tradicionais, sistemas com solventes aquosos, no caso de um silano  $R_nSiR'_{(n-4)}$  em que  $R'$  é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de  $R'$  são usualmente lábeis e condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis, tanto na superfície do mineral como na solução. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos, os quais interagem com o substrato por ligação de hidrogênio. Uma representação da silanização em meio aquoso de um substrato por um organossilano contendo três grupos hidrolisáveis é mostrada na Figura 7<sup>55</sup>.



3. Ligação de Hidrogênio

4. Formação da ligação



**Figura 7.** Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso<sup>56</sup>.

Nesse caso, frequentemente ocorre um extensivo grau de ligações cruzadas, produzindo uma multicamada de silano tridimensional na superfície, ao invés de uma cobertura de monocamada bidimensional. Estes estudos constataram que silanização em múltiplas camadas resulta em produtos instáveis sob condições alcalinas de pH<sup>57</sup>.

As coberturas em monocamada podem ser produzidas pela reação do substrato com organossilano contendo apenas um grupo hidrolisável. No entanto, as superfícies resultantes ainda exibem algumas características do mineral precursor, devido à presença de grupos hidroxilas remanescentes. A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reproduzíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura em que as propriedades do substrato na determinação das características, da recente superfície modificada<sup>55</sup>.

Deve-se destacar que, para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Esta condição exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado a que a amostra será submetida poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final<sup>58</sup>.

## **2.8. Técnicas de caracterização**

### **2.8.1. Análise granulométrica**

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação<sup>47</sup>. Assim devem ser determinadas as dimensões das partículas individuais e estudada a sua distribuição, através do peso de cada classe dimensional considerada, ou do seu volume, ou ainda pelo número de partículas integradas em cada classe. O método granulométrico do Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo – LALLS (*Low Angle Laser Light Scattering*), baseia-se na passagem de um feixe de luz laser pela amostra das partículas e no recolhimento dos dados de intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. Por meio da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos é que se obtém a distribuição do tamanho das partículas<sup>59</sup>.

### **2.8.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros**

Essa técnica é utilizada para comparar a área superficial do pó nanoparticulado com o pó microparticulado e verificar a razão entre eles, além de servir para confirmar a presença de nanopartículas, que apresentam uma elevada área superficial quando estão na forma de aglomerados<sup>60</sup>. A determinação da área superficial específica mais utilizada é o modelo de Brunauer Emmett e Teller – BET<sup>61</sup>. Esse método mede a quantidade molar  $n$  de um gás absorvido (ou volume  $V$ ) a uma temperatura  $T$  constante, por uma superfície sólida, em função da pressão do

gás P. O ensaio é feito à temperatura criogênica (77,35 K a 1 atm de pressão). A isoterma é construída ponto a ponto pela entrada e saída de quantidades conhecidas de gás, durante um determinado tempo, para permitir o equilíbrio em cada ponto<sup>62</sup>.

Porosidade e área superficial são parâmetros que afetam a qualidade e o desempenho de muitos materiais e produtos. A avaliação destes parâmetros consiste em promover a adsorção do gás (nitrogênio) ao material pulverizado e previamente tratado em estação a vácuo. A adsorção é feita através da inserção do gás sob pressão controlada para a estação de análise à baixa temperatura. A área superficial e as características dos poros (tamanho e distribuição) são determinadas a partir da relação da quantidade de gás adsorvido/dessorvido e a pressão do gás (isoterma)<sup>63</sup>. Barret *et. al.* propuseram um método matemático denominado BJH, que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros<sup>64</sup>. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido<sup>65</sup>. Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. A tabela 1 mostra a classificação dos poros em função de seu diâmetro, na qual este é seu principal parâmetro dimensional<sup>66</sup>.

**Tabela 1.** Classificação dos poros segundo seu diâmetro<sup>66</sup>

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
Microporoso	< 2
Mesoporoso	2 < a < 50
Macroporoso	>50

### **2.8.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)**

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um instrumento que determina quantitativamente (a partir de um padrão) e qualitativamente os elementos presentes em um determinado material. Isso é possível através da aplicação de um feixe de elétrons com comprimento de onda na região de raios-X, incidido na superfície da amostra, com posterior análise da fluorescência emitida pela mesma. A

técnica de fluorescência de raios-X é um método não destrutivo, na qual o material permanece intacto<sup>67</sup>.

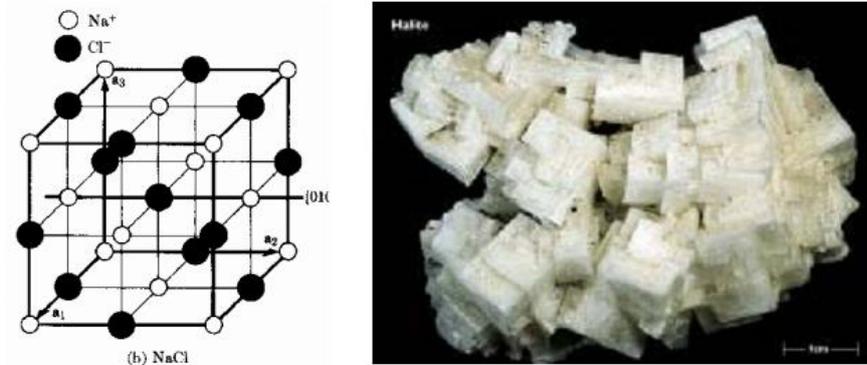
A energia dispersiva de raios-X é utilizada para análise elementar e caracterização química de uma amostra. Como um tipo de espectroscopia, baseia-se na investigação de uma amostra por meio de interações entre radiação eletromagnética e matéria, análise de raios-X emitidos pelo assunto em resposta a serem atingidos com partículas carregadas. Para estimular a emissão de raios-X característicos de uma amostra, um feixe de alta energia de partículas carregadas, como elétrons ou prótons, ou um feixe de raios-X, é focado na amostra em estudo. Em repouso, um átomo, na amostra contém estado fundamental (ou não excitado) elétrons em níveis de energia discretos ou conchas de elétrons ligado ao núcleo. O feixe incidente excita um elétron em uma concha interna, expulsando-o do reservatório e criando um buraco. Um elétron de uma camada externa de energia, superior, preenche o buraco, e a diferença de energia entre a energia do reservatório superior e inferior é liberada sob a forma de um raio-X. O número e a energia dos raios-X emitidos por uma amostra podem ser medido por um espectrômetro de energia dispersiva<sup>68,69</sup>.

#### **2.8.4. Difração de raios-X (DRX)**

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Os raios-X, ao atingirem um material, são espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X.

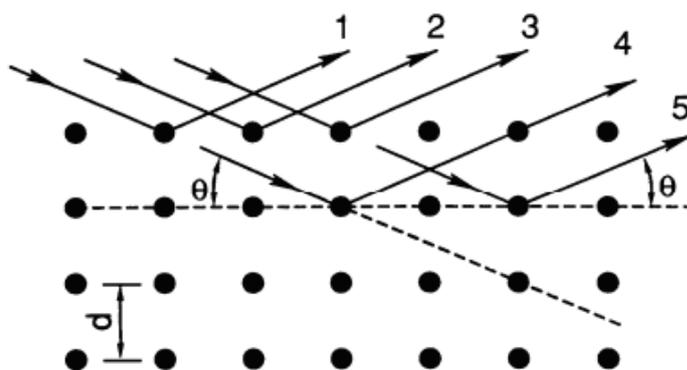
A Figura 8 mostra que os átomos geram um espalhamento se estiverem arranjados de maneira sistemática, como em estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente,

verificando que as relações de fase entre o espalhamento tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.



**Figura 8.** Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura<sup>70</sup>.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva ou numa mesma fase), ilustrado na Figura 9, vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja,  $n\lambda = 2d \sin\theta$  onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



**Equação da Lei de Bragg**  

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

**Figura 9.** Difração de raios-X e a equação de Bragg<sup>70</sup>.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos<sup>70</sup>.

#### **2.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura possui, além das características bem conhecidas desse tipo de equipamento, capacidade de gerar imagens de amostras isolantes sem a necessidade de metalização através do modo baixo vácuo. Esse recurso é especialmente útil para caracterizar amostras biológicas não resistentes a grandes diferenças de pressão e qualquer outro tipo de amostra, na qual não é desejada a metalização<sup>71</sup>.

O MEV utiliza um equipamento constituído de três partes principais: uma coluna eletro-óptica, que gera e colima o feixe eletrônico; um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal – e o sistema de geração de imagem. O princípio de operação baseia-se principalmente na quantificação dos elétrons secundários, emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Essa medida de elétrons secundários (SE) permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra. O feixe de elétrons origina-se em um cátodo aquecido por uma corrente elétrica, geralmente de tungstênio. Os elétrons emitidos são acelerados, desde o cátodo, através de uma grade e um ânodo aterrado. Esse sistema de eletrodos é chamado de canhão de elétrons. Um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons aproximadamente 100 Å. Para se realizar essa redução, usam-se duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável (Lcd) é aplicada a uma corrente (Ld) na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos, determinando a ampliação do microscópio. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação desses com os átomos do material dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector,

produzindo imagem. Os elétrons retroespalhados e fótons emitidos da amostra devido à ação de elétrons podem também ser utilizados para produzir imagens<sup>72</sup>.

### **3. Metodologia**

#### **3.1. Síntese química das nanopartículas de itérbio e silício , por intermédio do método dos precursores poliméricos**

As nanopartículas de Si-Yb foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos baseados na patente de Pechini<sup>24</sup>. Esse método consiste na formação de quelatos de cátions com um ácido carboxílico (3 mol de ácido cítrico para 1 mol de metal) e posterior polimerização com um poliálcool. Uma solução aquosa de citrato de Itérbio foi preparada a partir do trifluoreto de itérbio (Aldrich), com tetraetilortosilicato (TEOS, Merck) numa proporção mássica de 50% em relação à massa de Itérbio, adicionando etilenoglicol (Quimis) na proporção de 40 % da massa de ácido cítrico, para se obter a resina polimérica. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100 °C em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento, ocorre a poliesterificação, resultando numa resina sólida solúvel em água. Essa resina polimérica foi primeiramente tratada a 300°C por 2h em atmosfera de ar, numa etapa de pré-pirólise para eliminação da água e do material orgânico residual. A seguir, foi tratada termicamente em temperatura de 600°, 700°, 800° e 900 °C por 3 horas em forno tubular, com uma taxa de aquecimento de 20° C min<sup>-1</sup> a fim de se obter diferentes graus de cristalinidade.

#### **3.2. Síntese química das nanopartículas de itérbio e silício, por intermédio da utilização de moinho de alta energia**

Esse método consiste na colisão das esferas de zircônia com o pó processado. Uma solução aquosa foi preparada na proporção em massa de 50% de trifluoreto de itérbio (YbF<sub>3</sub>) e 50% de aerosil (SiO<sub>2</sub>), sob agitação e aquecimento até evaporação. Em seguida, as partículas foram levadas a um moinho de alta energia

do tipo atritor mecânico (Szegvari Attritor System 01HD), por 2 horas, adicionando álcool isopropílico para evitar o super aquecimento da amostra. O material resultante foi levado à estufa a 50 °C para evaporação total do solvente.

### **3.3. Avaliação dos nanocompósitos a base de Yb/Si para futuras aplicações tecnológicas**

As nanopartículas preparadas foram funcionalizadas e caracterizadas, com um sistema adesivo odontológico: autocondicionante experimental desenvolvido no Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais, FO/UFPel (SE50, CDC-BIO) cuja composição básica é de monômeros dimetacrilatos, fotoiniciadores e inibidores de polimerização, por intermédio de uma mistura simples seguido de agitação em um ultrassom (CBU-100/LDG – Plana<sup>TC</sup>) por 10 minutos e centrifugação assimétrica (Amalgamador adaptado – Odontomix) para dispersão das partículas.

A ordem de incorporação (partícula/adesivo ou adesivo/partícula) e a quantidade incorporada (forma única ou aos poucos) foram observadas, de forma a facilitar a homogeneização do conjunto. Depois de misturadas no adesivo permaneceram em repouso por 7 dias em uma estufa a 45 °C, para ser feita a observação visual da presença ou ausência de material precipitado.

Foram acrescentados ao adesivo o sistema de fotoiniciação constituído de 0,8% de canforoquinona e 0,4% de etil 4-dimetilamino benzoato – EDAB e porcentagem-peso Os corpos de prova foram confeccionados utilizando-se uma matriz de silicona esférica com 5,0 x 1,0 mm (diâmetro e espessura, respectivamente), constituindo os grupos experimentais nas proporções anteriormente mencionadas. O material foi inserido no molde sendo colocado na abertura superior e inferior um tira de poliéster e sobre esta uma placa de vidro. A fotoativação foi feita por 20 segundos em cada extremidade, com aparelho fotopolimerizador LED SDI Radii<sup>®</sup> (1400 mW/cm<sup>2</sup>). Após a remoção do molde, a espessura do adesivo foi determinada com um paquímetro digital (Digimatic Caliper, Mitutoyo Japão) e estabelecida em 1.0 ± 0,1 mm Os espécimes foram posicionados em um sensor digital (Gendex VisualiX eHD, Gendex, EU) juntamente com um escala de alumínio (espessura variando entre 0,5 a 5 mm, aumentando 0,5 mm a

cada degrau e 99,6 % de pureza), de acordo com a norma ISSO 4049/2000. Em adição a essa escala, foram incluídas amostras de esmalte e dentina humanos, que serviram como controle. Dois terceiros-molares foram solicitados ao banco de dentes da Faculdade de Odontologia da UFPel para confecção das amostras, em acordo com o comitê de ética em pesquisa desta Faculdade. Os dentes foram seccionados transversalmente com um disco diamantado em uma cortadeira de precisão (ISOMET 1000 Büheler, EUA) e desgastados com lixas de carbetto de silício, até a obtenção de amostras de esmalte e dentina com  $1,0 \pm 0,1$  mm de espessura. Essas amostras foram armazenadas em água destilada a 37 °C até a realização do estudo radiográfico.

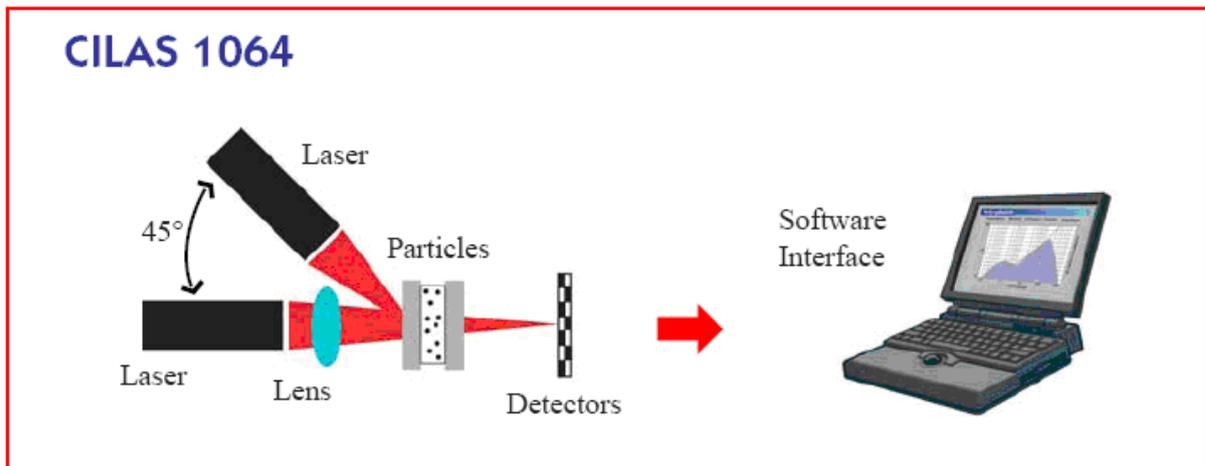
### 3.4. Caracterização

#### 3.4.1. Granulômetro

A análise em foco fornece a medida do tamanho das partículas de todas as amostras que foram sintetizadas, utilizando um granulômetro a laser, marca CILAS, modelo 1064, ilustrado na Figura 10. Na Figura 11 mostra o princípio de funcionamento do aparelho. A dispersão do pó do material foi facilitada pelo uso de dispositivo ultrassom.



**Figura 10.** Equipamento do analisador de partículas, CILAS 1064<sup>73</sup>.



**Figura 11.** Princípio de funcionamento do analisador de partículas, CILAS 1064<sup>73</sup>.

### 3.4.2. Área superficial e Distribuição de Tamanhos de Poros

As análises de superfície das partículas foram feitas, por intermédio de curvas de adsorção-dessorção versus pressões relativas ( $P/P_0$ ) de  $N_2$  a 77K no equipamento Autosorb-1 Quantachome Instrument, ilustrado na Figura 12. O método BET foi utilizado para o cálculo de área superficial específica e o método BJH para o cálculo de distribuição de poro.



**Figura 12.** Equipamento utilizado para as análises da área superficial e distribuição de Tamanhos de Poros.

### 3.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

As análises de energia dispersiva de raios-X foram utilizadas para detectar os elementos químicos constituintes do material. As medidas das amostras foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva em um equipamento Ray Ny – EDX 720, Shimadzu, ilustrado na Figura 13.



**Figura 13.** Equipamento espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva<sup>73</sup>.

### 3.3.4. Difração de raios-X

Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, para tal foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu RX 6000, ilustrado na Figura 14, e uma radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,1542$  nm) com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 14.** Equipamento do Difratorômetro de raios-X.

Esse método é mais preciso devido ao menor tamanho dos raios-X, capazes de penetrar na partícula e medir o(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s), sendo possível determinar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, traçar o desenho da rede cristalina.

O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas do  $\text{YbF}_3/\text{SiO}_2$  foram obtidos utilizando-se a largura à meia altura a equação de Scherrer<sup>74</sup>:

$$D_{\text{Sch}} = k\lambda / \{[(\beta_{\text{obs}})^2 - (\beta_{\text{p}})^2]^{1/2} \cos \theta\}$$

Onde  $D_{\text{Sch}}$  é tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda (0,1542 nm),  $k$  é a constante igual a 1,  $\theta$  é o ângulo de difração do plano cristalino,  $\beta_{\text{obs}}$  é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% das amostras e  $\beta_{\text{p}}$  é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo ( $\text{SiO}_2$ ). Nesse tamanho, o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Lorentz para calcular a largura a meia altura.

### 3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por intermédio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no centro de microscopia da UFPel (SSX550, Shimadzu), ilustrado na Figura 15. Esse equipamento é capaz de produzir imagens de grande magnificação (até 300.000 vezes) de resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no

monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.



**Figura 15.** Modelo do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Síntese de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, por meio dos precursores poliméricos (método químico).

#### 4.1. 1. Análise granulométrica

Na análise granulométrica não se pretendeu mais do que analisar o tamanho das partículas e a forma como elas se distribuem na amostra. A Tabela 2 refere-se aos resultados obtidos nessa análise. Pôde-se observar que com o acréscimo da temperatura, o tamanho médio das partículas foi afetado; formaram-se então, defeitos na superfície do material, ocorrendo um aumento no tamanho médio dessas partículas.

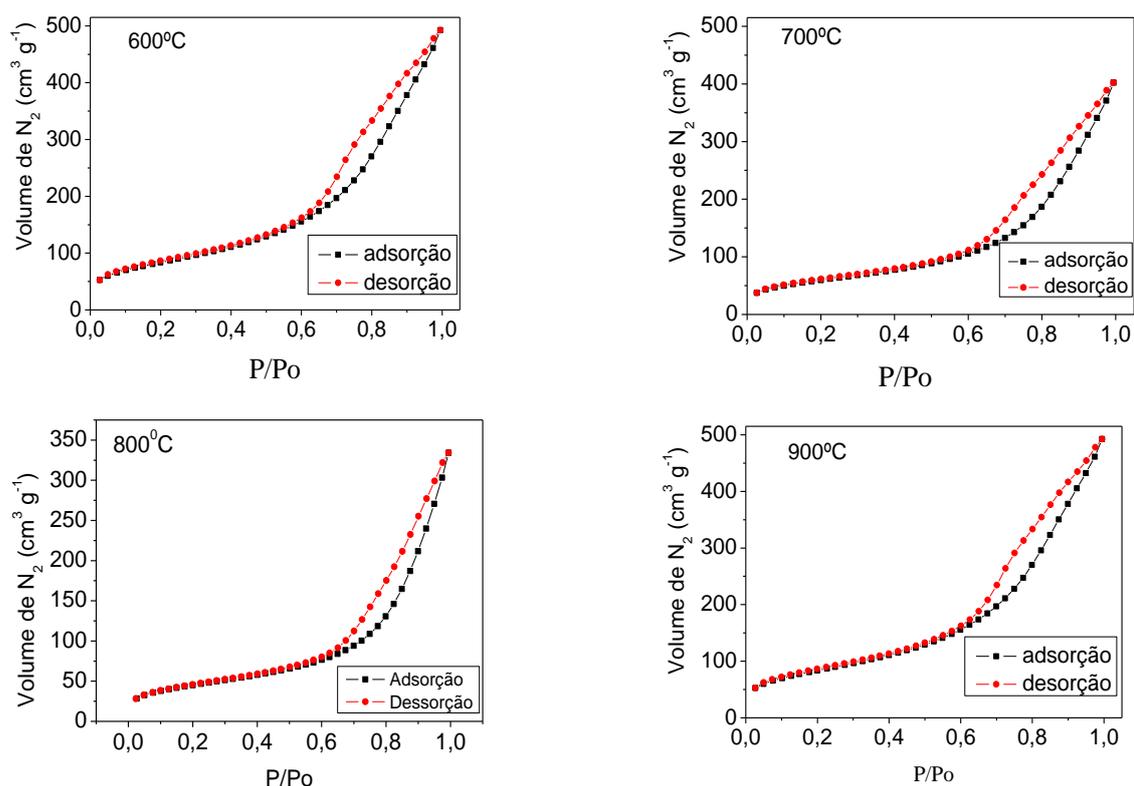
**Tabela 2.** Valores do tamanho das partículas obtidos por granulometria das amostras pelo método químico.

Amostras	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
Polímero calcinado a 600 °C	6,32
Polímero calcinado a 700 °C	8,23
Polímero calcinado a 800 °C	12,14
Polímero calcinado a 900 °C	18,12

#### 4.1.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros

As amostras foram previamente ativadas em 200 °C sob vácuo, na estação de tratamento, durante 2 horas. Em seguida, foram submetidas às análises através das isotermas de adsorção/dessorção física de nitrogênio, a 77 K, na estação de análise. O valor da área superficial específica (área total exposta por grama) foi determinado pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de poros foi calculado de acordo com o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Após o tratamento pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) houve um ordenamento dos poros, tornando a distribuição indiscutivelmente homogênea e, mostrando que o processo possibilita o controle da dimensão dos poros de sua homogeneidade. As análises de adsorção/dessorção física de N<sub>2</sub>, ilustradas na Figura 16, apresentam perfis de material mesoporoso.



**Figura 16.** Comportamento de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K (- -) e dessorção (-●-), para as amostras em diferentes temperaturas, sinterizadas pelo método dos precursores poliméricos.

O fenômeno da histerese se manifesta por diferenças geradas no mecanismo de condensação e evaporação, sendo a forma dessa determinada principalmente pela geometria dos poros. No caso das histereses observadas, ocorre condensação do vapor adsorvido a uma pressão inferior à pressão de saturação ( $P_0$ ), devido ao raio de curvatura da fenda capilar de cada poro, ou seja, o caso descrito é uma extrapolação do caso onde o menisco do fluido introduzido no capilar possui raio infinito e a condensação não ocorre para pressão inferior a pressão de saturação. Quando a dessorção é mensurada, a evaporação inicia-se na pressão de saturação, porém, a formação do menisco de geometria semi-cilíndrica causa modificação dessa pressão. Pode-se afirmar através das histereses pronunciadas nos gráficos acima, que as amostras sintetizadas pelo método Pechini apresentam poros em forma de fenda<sup>75</sup>.

As isotermas de fisissorção são características de sólidos mesoporosos, Apesar das amostras apresentarem comportamento mesoporoso, a análise de microporos fora importante pelo fato do diâmetro mensurado através do método BJH revelar diâmetros porosos menores que 2 nm, para todos os sólidos sintetizados, tanto pelo método físico quanto químico.

Os valores de área superficial e volume de poros das amostras obtidas pelo método físico estão apresentados na Tabela 3, na qual mostra que o diminuto diâmetro calculado é devido à base muito larga dos picos característicos das amostras, o que torna a estimativa do diâmetro de poros reduzida. Percebeu-se, com isto, que a área e o volume de microporos diminuem à medida que a temperatura aumenta para as amostras sintetizadas pelo método Pechini.

A não-linearidade do volume total e do volume de mesoporos pôde ser atribuída à geometria diferenciada dos poros, sendo alguns mais e outros menos rasos, ou com fendas mais estreitas. Ressalta-se ainda que o fato de se preparar o nanocompósito contendo silício recoberto com itérbio é a vantagem de se possuir uma cerâmica radiopaca cuja homogeneidade de poros possa ser controlada – tal objetivo fora alcançado.

Volumes de microporos e áreas superficiais específicas menores implicam em tamanhos de cristalito maiores e partículas menos agregadas, o que pode auxiliar na homogeneização do material sintetizado com uma nova resina dentária –

por tal, a amostra calcinada a 900 °C apresenta a melhor homogeneidade com a resina dentária. Ainda assim, a homogeneidade requerida com as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos não fora conseguida, causando dificuldades de incorporação da mesma nessa resina.

**Tabela 3.** Propriedade físico-geométricas dos materiais sintetizados pelos precursores poliméricos.

Calcinação	$S_{B.E.T.}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{mic.}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_{mic.}$ ( $mL.g^{-1}$ )	$d_{poro}$ BJH (Å)	$d_{poro}$ médio (Å)
Si <sub>50%</sub> Yb <sub>50%</sub> 600°	333,5	436,7	0,15	12,01	100,9
Si <sub>50%</sub> Yb <sub>50%</sub> 700°	213,3	283,2	0,10	12,02	116,9
Si <sub>50%</sub> Yb <sub>50%</sub> 800°	160,5	213,3	0,08	12,00	129,1
Si <sub>50%</sub> Yb <sub>50%</sub> 900°	117,2	158,0	0,07	12,11	194,5

$S_{BET}$  = Área superficial específica.

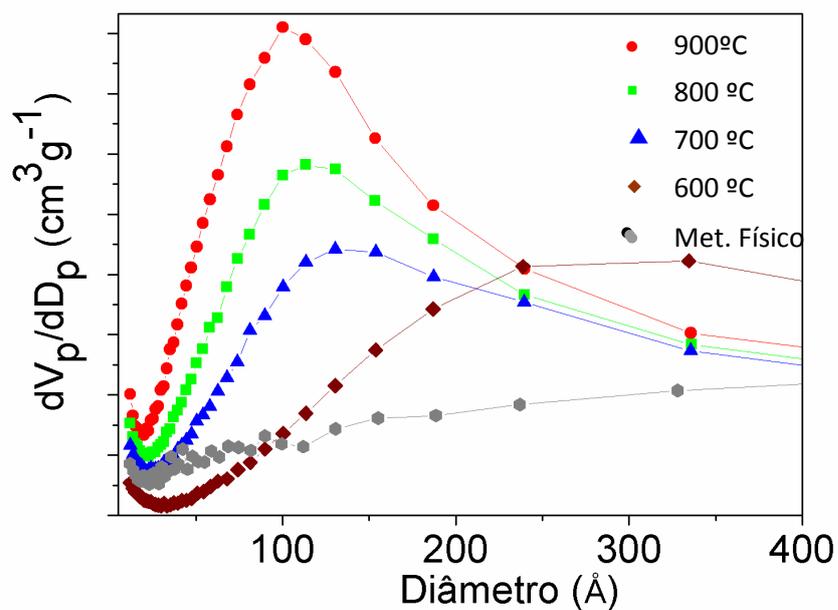
$S_{mic}$  = Área de microporos.

$V_{tot}$  = Volume total à pressão relativa de 0,994.

$V_{mic}$  = Volume de microporos.

$d_{poro}$  = diâmetro do poro na adsorção.

Observou-se na Figura 17 que a distribuição de poros é muito mais homogênea nas amostras cujos precursores poliméricos foram utilizados. A mais, poderia acrescentar que o aumento da temperatura ocasionou um desafunilamento dos poros, tornando-os mais rasos e, por isso não susceptíveis à sorção gasosa. Daí o fato do aumento da temperatura diminuir o volume adsorvido – isso pode causar dificuldades na fixação da resina utilizando esse material, uma vez que a difusão das moléculas é reduzida no interior dos interstícios ociosos do mesmo. Mostrando uma diminuição do volume adsorvido, porém, um aumento no tamanho dos poros na distribuição descrita pelo modelo de BJH.



**Figura 17.** Distribuição de poros pelo método BJH das amostras sintetizadas, comparando os dois métodos.

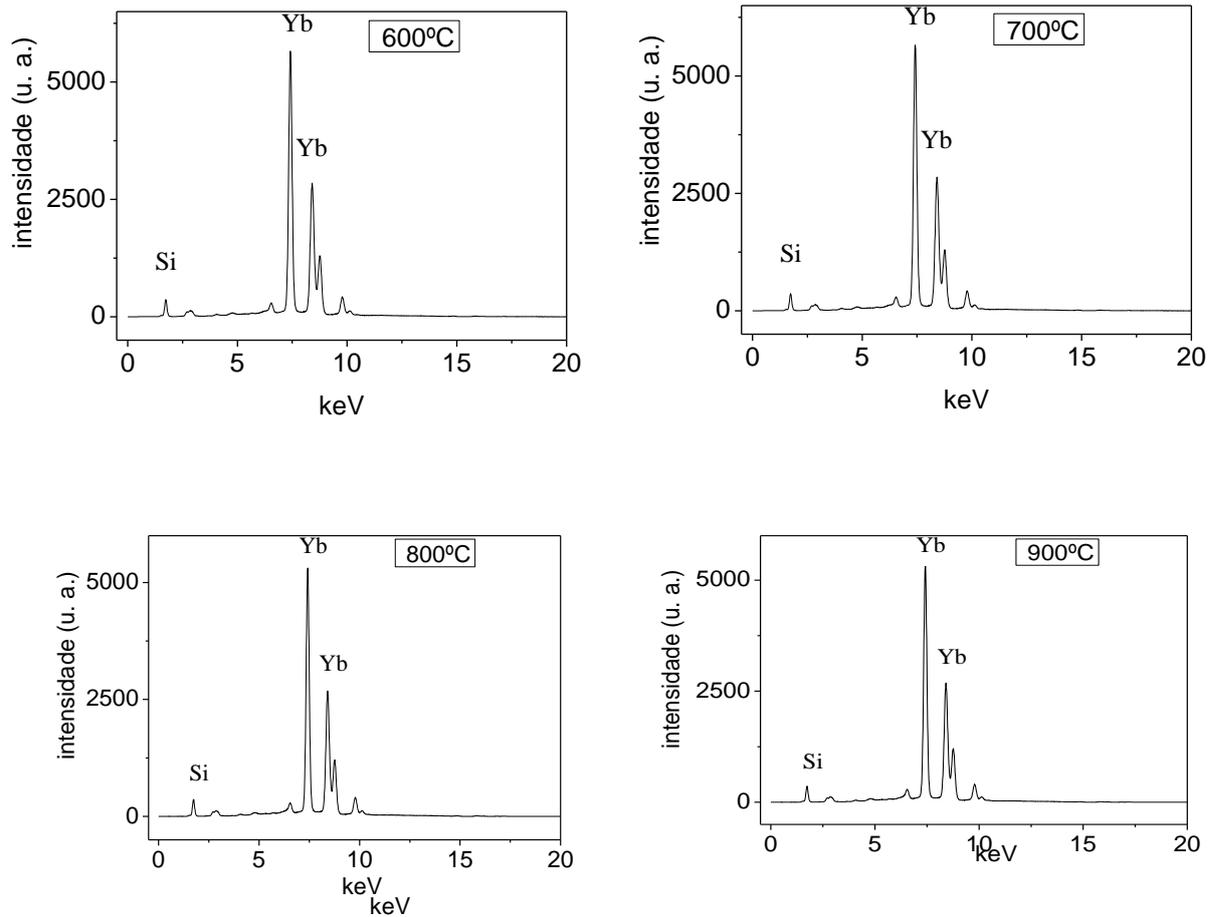
#### 4.1.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Na Tabela 4, podem ser observados resultados dos nanocompósitos de itérbio (50% de  $\text{YbF}_3$ ) e silício (50% Si), respectivamente, e inferir que temos valores discordantes desses elementos, verificando uma pequena variação, principalmente porque o EDX faz apenas uma análise qualitativa de amostra.

**Tabela 4.** Resultados qualitativos dos nanocompósitos de 50%  $\text{YbF}_3$  – 50%  $\text{SiO}_2$ .

Amostra	Elemento	Porcentagem (%)
Polímero calcinado a 600°C	Yb	53,865
	Si	46,135
Polímero calcinado a 700°C	Yb	51.933
	Si	48.067
Polímero calcinado a 800°C	Yb	54.321
	Si	45.679
Polímero calcinado a 900°C	Yb	50.418
	Si	49.439

No espectro da Figura 18, observou-se picos característicos na região de emissão de energia, típico dos elementos desejados, em que pode ser comprovado o tipo de amostra analisada.



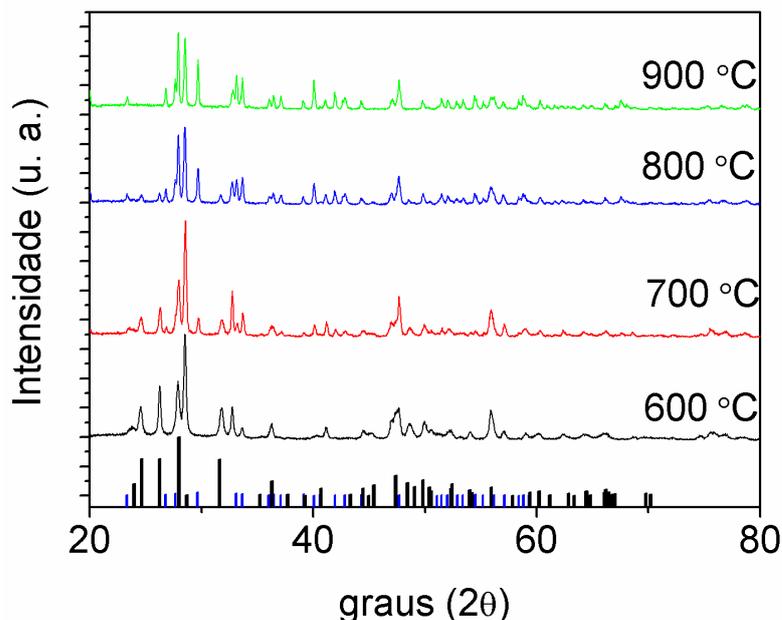
**Figura 18.** Caracterização obtida através de EDX das amostras calcinadas a 600°, 700°, 800° e 900°.

#### 4.1.4. Difração de raios X

A difração de raios-X foi utilizada para a caracterização das fases existentes no material obtido.

Nos difratogramas de raios-X dos materiais, após o processo de calcinação, apresentados na Figura 19, pôde-se perceber uma mudança gradual das fases

cristalinas do material ocorridas nas amostras, pois quanto maior a temperatura de calcinação, maior a intensidade dos picos característicos. De acordo com a ficha cristalográfica (74-2128) e (25-1345), foi possível observar a presença de duas fases no material. Enquanto ocorre um decréscimo na concentração de  $\text{YbF}_3$ , devido à presença de outra fase, neste caso, a formação de  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . O perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função *pseudo voigt* para calcular a meia altura.



**Figura 19.** Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas pelo método químico.

Na Tabela 5 ocorreu um aumento do tamanho de cristalito devido à equação de Scherrer e um efeito de coalescência. Com o aumento da temperatura houve um aumento gradativo do cristalito.

**Tabela 5.** Tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer da amostra de 50%  $\text{YbF}_3$  - 50%  $\text{SiO}_2$  por meio de processo químico.

Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)
Polímero 600 °C	17,60
Polímero 700 °C	19,30
Polímero 800°C	29,77
Polímero 900°C	39,47

#### 4.1.5 Teste de incorporação frente ao adesivo odontológico

O teste de incorporação é uma ferramenta importante no processo, pois permite ao profissional utilizar a tecnologia ao seu favor. Neste teste, buscou-se a obtenção de um material homogêneo e radiopaco capaz de suprir as necessidades odontológicas e estéticas de tal material. Entretanto este objetivo não pode ser plenamente alcançado, pois a resina contendo as nanopartículas de Yb não apresentou a homogeneidade desejada. Isto não interfere nas características usuais da resina, porém implica em o material não apresentar radiopacidade em toda sua extensão, tornando dispensável a presença das nanopartículas. Além disso, pelos mesmos motivos, a resina processada neste método não supre as necessidade dos usuários com relação a estética, visto que não reproduz o aspecto dentário natural.

#### 4.2. Síntese de trifluoreto de itérbio e óxido de silício, por meio da moagem mecânica de alta energia (método físico)

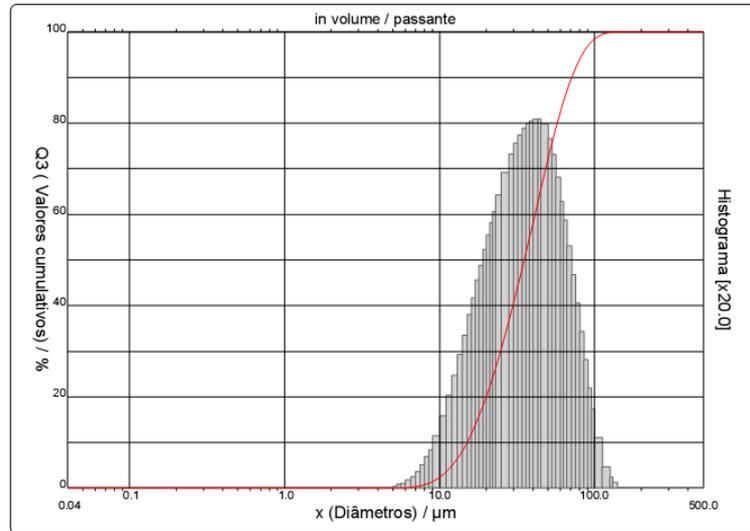
##### 4.2.1. Análise granulométrica

A Tabela 6 referem-se os resultados obtidos nessa análise. Pôde-se observar que os valores do tamanho médio das partículas foi afetado, porque ocorreu uma interação eletrostática entre as partículas de  $\text{YbF}_3/\text{SiO}_2$ .

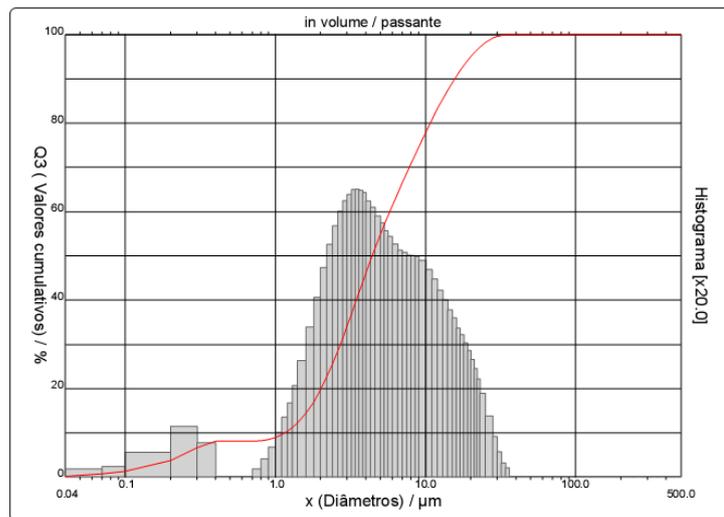
**Tabela 6.** Valores do tamanho das partículas obtidos por granulometria das amostras sintetizadas pelo método físico.

Amostras	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
Trifluoreto de itérbio ( $\text{YbF}_3$ )	6,63
Aerosil ( $\text{SiO}_2$ )	39,66
50% de Trifluoreto de itérbio e 50% de aerosil	28,69

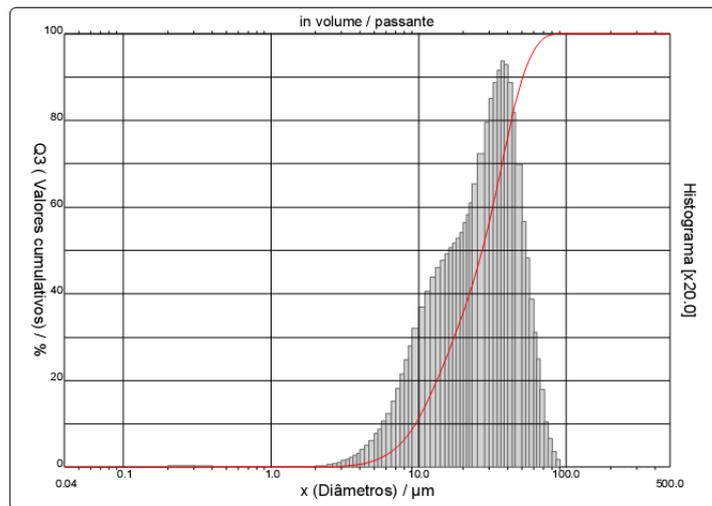
As curvas nas Figuras 20, 21 e 22 ilustram as análises de distribuição acumulativa a laser de tamanho de partícula, nas quais as partículas têm uma faixa relativamente grande e quanto mais estreita esta faixa, mais homogêneo é o tamanho das partículas.



**Figura 20.** Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de aerossil (SiO<sub>2</sub>).



**Figura 21.** Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de YbF<sub>3</sub>.



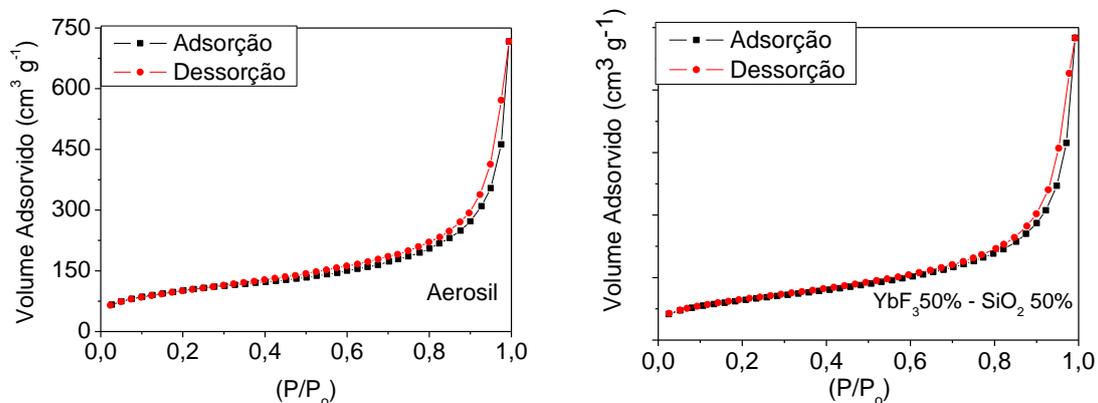
**Figura 22.** Gráfico ilustrativo de granulômetro para a amostra de 50% YbF<sub>3</sub> - 50% SiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2. Área superficial e distribuição de tamanhos de poros

A construção de isotermas de adsorção desvenda muitas características dos materiais. Nesta técnica é estabelecida a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido por um sólido em função da pressão relativa  $P/P_0$ , onde  $P$  é pressão do trabalho e  $P_0$  é a pressão de vapor de N<sub>2</sub> na temperatura de 77 K. Na Figura 23 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção das nanopartículas, do Aerosil e da amostra 50% YbF<sub>3</sub> - 50% SiO<sub>2</sub>. Nota-se que as isotermas dessas amostras não manifestam fenômeno de histerese pronunciado, apresentando sólidos com poros rasos e cônicos, uma vez que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade. A isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> é característica de sólidos mesoporosos, sendo os poros rasos e cilíndricos – o que facilita o desprendimento de N<sub>2</sub> condensado nos poros e explica a formação muito tênue do fenômeno de histerese, havendo uma melhoria em área superficial e na homogeneização da porosidade dos 50% YbF<sub>3</sub> – 50% SiO<sub>2</sub>, em comparação com YbF<sub>3</sub> puro.

Essas afirmações são corroboradas pelo tamanho médio de poros que situa-se em 144,6 Å, de acordo com a Figura 24, discutida a seguir. Um diâmetro de poro razoavelmente grande comparado à pequena área superficial da amostra (12,0 m<sup>2</sup>/g) – isto reflete a não homogeneidade na distribuição de tamanho poroso do YbF<sub>3</sub>

sendo que existem mais poros com diâmetros considerados grandes, consumindo parte da área superficial específica dessa amostra.



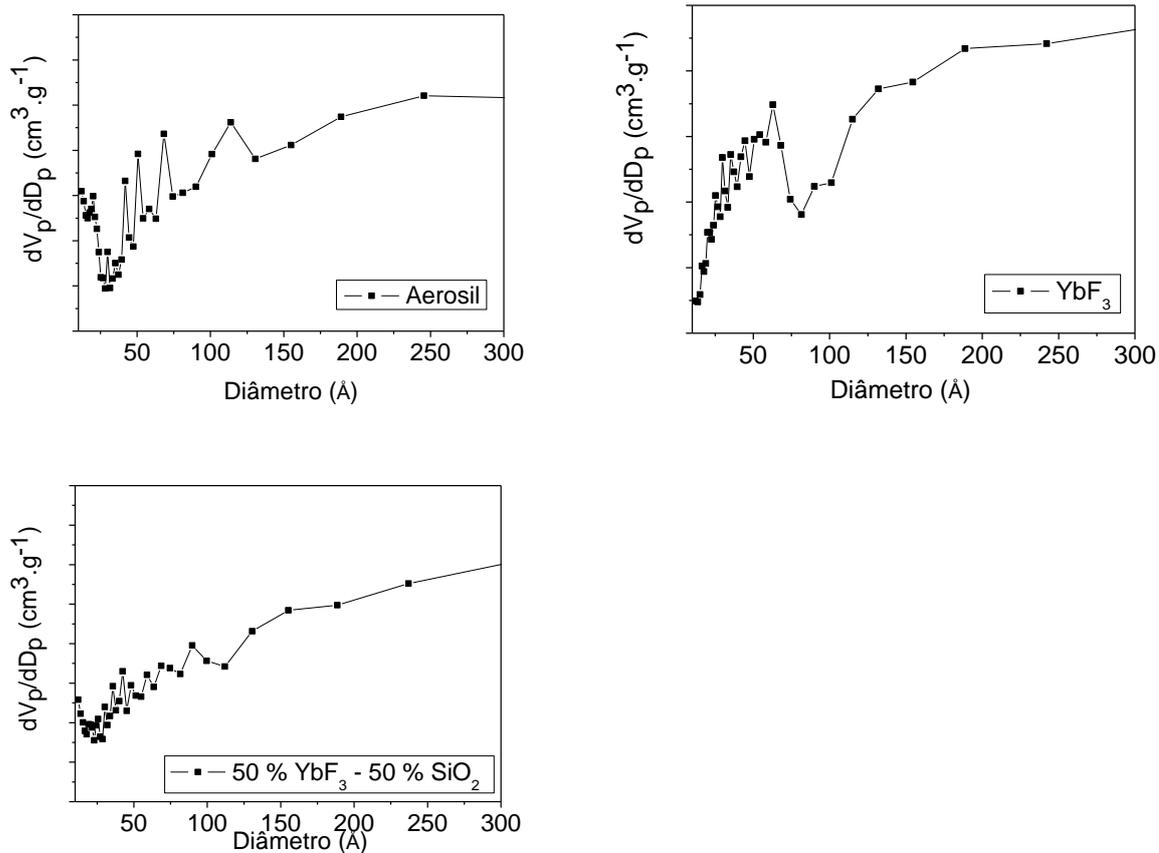
**Figura 23.** Comportamento de adsorção de  $N_2$  a 77 K (---) e dessorção (-●-), para as amostras de aerosil ( $SiO_2$ ) e 50%  $YbF_3$  - 50%  $SiO_2$ , sinterizadas pelo método do moinho mecânico de alta energia.

Na tabela 7 podem-se observar as áreas superficiais específicas calculadas pelo método BET em multicamadas, volume de poros calculado pelo método BJH e diâmetro médio de poro para as nanopartículas sintetizadas. Os estudos de análise superficial pelo método BET revelaram que a área superficial da incorporação decaiu, porque o aerosil ( $SiO_2$ ) bloqueou os poros do itérbio. Notou-se que houve um acréscimo na área superficial específica da amostra em relação ao  $YbF_3$  e um decréscimo em relação à sílica nanométrica; em contrapartida ocorreu uma homogeneização da distribuição porosa avaliado pelo método BJH e um aumento significativo no diâmetro médio dos poros dessa amostra sintetizada.

**Tabela 7.** Propriedade físico-geométricas dos materiais sintetizados pela moagem.

Calcinação	$S_{B.E.T}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{mic}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{mic.}$ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	$d_{poro}$ BJH (Å)	$d_{poro}$ médio (Å)
AEROSIL	348,2	468,1	0,17	12,04	127,7
Si <sub>50%</sub> Yb <sub>50%</sub> Pros. Fis.	166,2	416,8	0,15	12,03	135,4
YbF <sub>3</sub> Puro	12,04	15,24	0,00	29,82	144,6

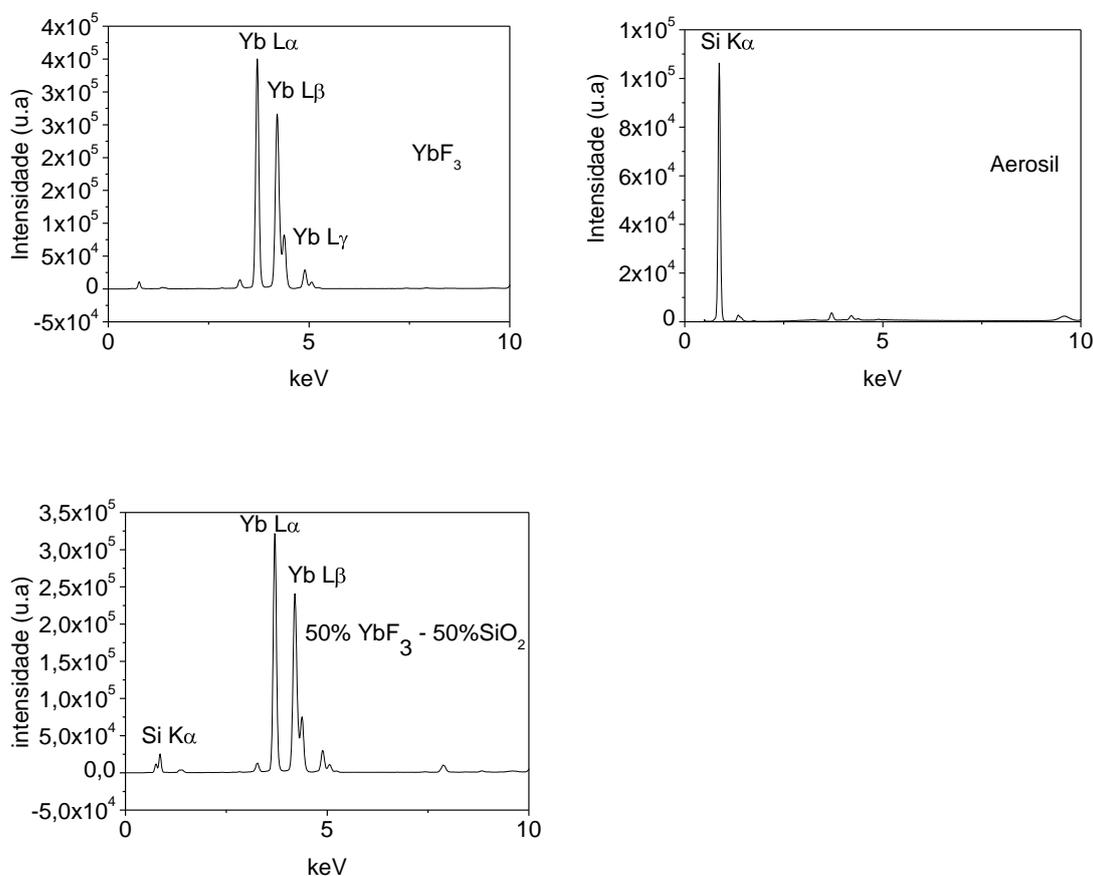
A distribuição de poros obtida pelo método BJH, ilustrada na Figura 24, não é homogênea, sendo que a amostra de YbF<sub>3</sub> possui uma pequena fração microporosa e tende a assumir tamanhos de poros entre 2 e 50 nm; o que possibilitou classificá-la como mesoporosa<sup>66</sup>. A microporosidade da amostra 50% YbF<sub>3</sub> - 50% SiO<sub>2</sub> do processo físico também reduziu em relação ao aerossil, sendo que estes dados são suficientes para justificar uma maior homogeneidade dessa amostra frente à resina odontológica.



**Figura 24.** Distribuição de poros pelo método BJH para as amostras analisadas pelo método físico.

#### 4.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A identificação dos elementos químicos presentes na amostra, foi possível por meio da energia dispersiva de raios-X. Os resultados obtidos por EDX confirmam os resultados alcançados nas diferentes análises. A análise de EDX identificou a presença de YbF<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> no nanocompósito após a moagem de alta energia mecânica. Na Figura 25 podem ser observados os picos característicos da energia de emissão destes elementos.



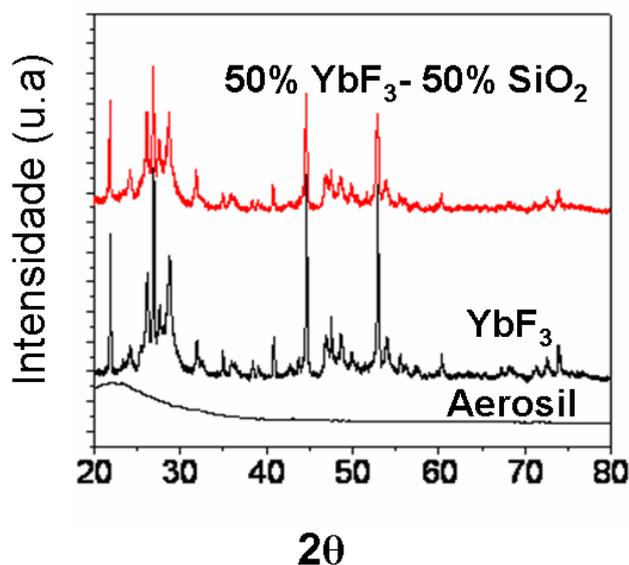
**Figura 25.** Caracterização obtida através de EDX das amostras de  $\text{YbF}_3$ , aerosil ( $\text{SiO}_2$ ) e 50%  $\text{YbF}_3$  - 50%  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.2.4. Difração de raios-X

A principal aplicação da difração de raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos<sup>70</sup>, cuja análise das raias permitiu identificar a presença de  $\text{YbF}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , conforme a comparação com os padrões. Os dados obtidos coincidem com as fichas cristalográficas.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Na Figura 26 ilustra o SiO<sub>2</sub> amorfo e mantém a fase cristalina do YbF<sub>3</sub> segundo a ficha (JCPDS 74-2178). A orientação preferencial de crescimento está no plano 1 1 1.



**Figura 26.** Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas pelo método físico.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados referentes aos tamanhos do cristalito do material obtido pelo método físico, no qual verifica-se que o cristal sofreu um decréscimo, devido à adsorção do SiO<sub>2</sub> na superfície do YbF<sub>3</sub>.

**Tabela 8.** Tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer da amostra de 50% YbF<sub>3</sub> - 50% SiO<sub>2</sub> por meio de processo físico.

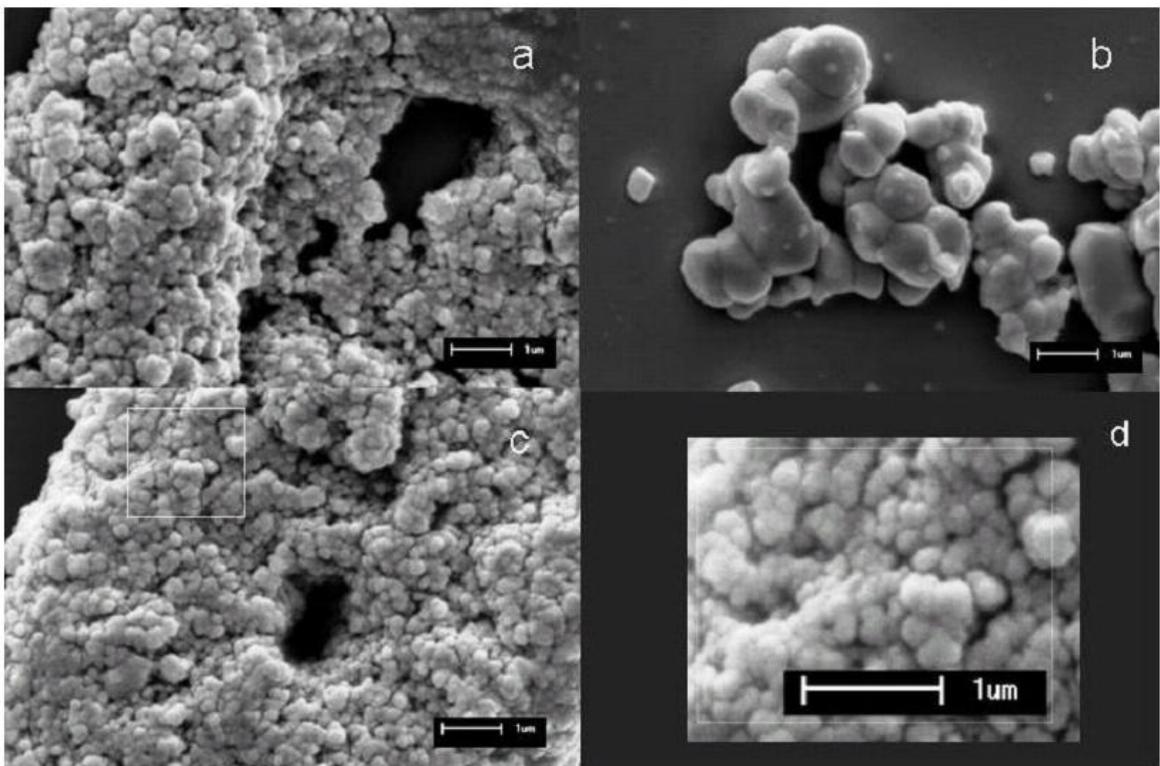
Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)
YbF <sub>3</sub>	19,14
50% YbF <sub>3</sub> - 50%SiO <sub>2</sub>	6,24

#### 4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de Varredura ocorreu uma emissão feixes de elétrons por um filamento de tungstênio, celerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo de 15 kV e para que fosse possível a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consistiu na

localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons secundários (SE).

As imagens de MEV representadas na Figura 27 demonstram claramente uma redução no tamanho das partículas 50%  $\text{YbF}_3$ -50% $\text{SiO}_2$  (c) quando comparado com  $\text{YbF}_3$  (b), embora ainda forme aglomerados. De acordo com o aspecto visual, contendo apenas os grupos  $\text{SiO}_2$  (a) ou combinado com  $\text{YbF}_3$  (b) através da moagem de alta energia mecânica não mostrou resolver fora de dispersão e são estáveis ao longo de sete dias de avaliação.



a –  $\text{SiO}_2$  ; b –  $\text{YbF}_3$ ; c – 50%  $\text{YbF}_3$ -50% $\text{SiO}_2$ ; d – ampliação da amostra de 50%  $\text{YbF}_3$ -50% $\text{SiO}_2$

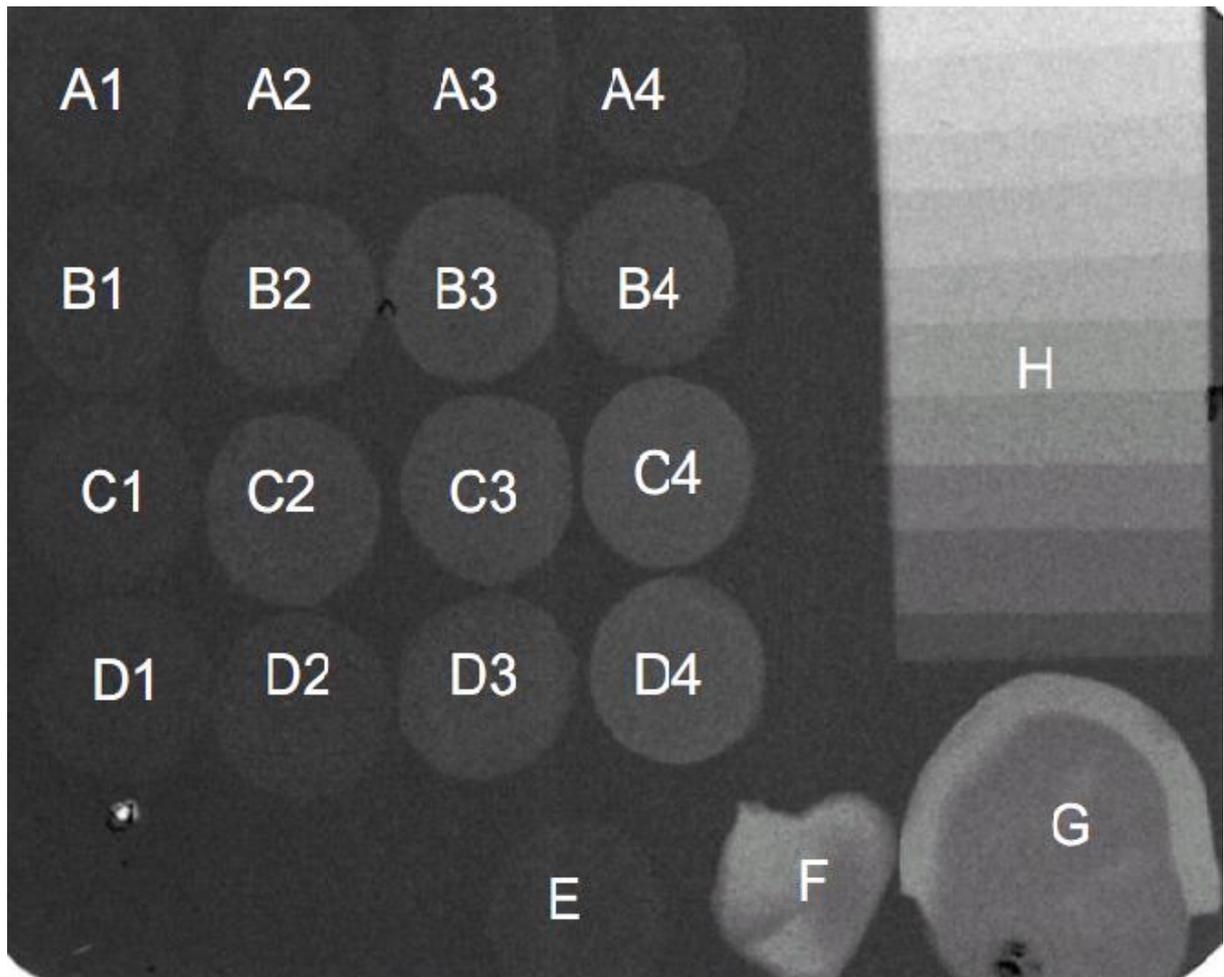
**Figura 27.** Micrografias em diferentes magnificações das amostras sinterizadas pelo método físico.

## 5. Aplicações na odontologia e tecnologia dos nanocompósitos

Na Figura 28 são ilustradas as radiografias dos grupos experimentais e controle das amostras à base do nanocompósito de 50%YbF<sub>3</sub>-50%SiO<sub>2</sub> previamente preparadas por intermédio do método físico (moagem mecânica) e funcionalizadas com os adesivos odontológicos, as mesmas foram analisadas por intermédio de um sensor digital (Gendex VisualiX eHD, Gendex, EUA) juntamente com uma escala de alumínio (espessura variando entre 0,5 a 5 mm, aumentando 0,5 mm a cada degrau e 99,6 % de pureza), de acordo com a norma ISSO 4049/2000. As imagens obtidas foram analisadas e comparadas pelas análises de *pixels*, através do *software Image J* (versão 1,40 g – National Institutes of Health – EUA).

Para cada conjunto de amostras foram realizadas três exposições, sendo utilizado o valor da média entre elas. Os dados foram submetidos à análise estatística, a ser determinada mediante cálculo amostral. Grupos contendo concentrações maiores que 2,5% de YbF<sub>3</sub> (exceto 50% YbF<sub>3</sub>-50%SiO<sub>2</sub> grupo 5%) foram semelhantes ao controle (0,5 milímetros de espessura de Al), enquanto os grupos contendo somente sílica ou inferior a 2,5% de YbF<sub>3</sub>, foram estatisticamente menores do controle. O oposto foi observado quando comparado com o controle negativo.

Através desses resultados foi possível observar, que as amostras contendo Yb apresentam propriedades radiopacas, e que ocorreu uma ligação do silano com a sílica, intermediando a ligação da sílica com a resina. A propriedade radiopaca deverá ser objeto de maiores estudos com finalidade de aumentar o grau de radiopacidade, embora não dependa apenas de uma simples adição de Yb e sim de um adequado controle morfológico da superfície para evitar problemas de precipitação durante as etapas de funcionalização com o adesivo polimérico.



**Figura 28.** Radiografia periapical dos grupos experimentais e controle. A1= Si 0,5%; A2= Si 2,5%; A3=Si 5%; A4=Si 7,5%; B1=Yb 0,5%; B2=Yb 2,5%; B3=Yb 5%; B4=Yb 7,5%; C1=YbSi 1%; C2=YbSi 5%; C3=YbSi 10%; C4=YbSi 15%; D1=YbSiM 1%; D2=YbSiM 5%; D3=YbSi 10%; D4=YbSiM 15%; E= resina sem carga; F=esmalte; G=dentina; H=escala de alumínio.

## 6. Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste estudo pôde-se concluir que os procedimentos de síntese utilizando método Pechini modificado e moagem mecânica de alta energia, mostraram-se adequados e eficientes na obtenção de nanocompósitos à base de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{YbF}_3$ . Foram processos alternativos para obtenção de nanopartículas, pois resultaram em tamanhos de partículas controlados, com um baixo custo e não necessita de técnicas de processamento complexas para sua realização.

A caracterização por difração de raios-X ilustra o aumento da fração cristalina das amostras sintetizadas pelo método químico, devido à variação de temperatura de sinterização. O aumento da temperatura fez com que diminuísse o volume adsorvido, portanto houve um aumento no tamanho dos poros na distribuição descrita pelo modelo BJH, causando dificuldades na fixação da resina, uma vez que a difusão das moléculas é reduzida no interior dos interstícios ociosos do mesmo. Por meio desses dados verificou-se que a amostra não teve uma boa estabilidade frente a resina odontológica, havendo precipitação em todas as amostras sintetizadas pelo precursores poliméricos.

Na amostra sintetizada pelo método físico, foi possível observar no difratograma de raios-X um decréscimo da cristalinidade do produto da síntese, quando comparado ao reagente de partida, fato este ilustrado na variação do tamanho de cristalito calculado através da equação de Scherrer.

A análise realizada pelo método BET revelou que a área superficial da incorporação decaiu, porque o aerosil ( $\text{SiO}_2$ ) bloqueou os poros do itérbio, havendo um acréscimo na área superficial específica da amostra em relação ao  $\text{YbF}_3$  e um decréscimo em relação à sílica nanométrica, em contrapartida ocorreu uma homogeneização da distribuição porosa avaliado pelo método BJH e um aumento significativo no diâmetro médio dos poros dessa amostra sintetizada. A microporosidade da amostra 50%  $\text{YbF}_3$  - 50%  $\text{SiO}_2$  reduziu em relação ao aerosil, sendo suficiente para justificar uma maior estabilidade dessa amostra frente à resina odontológica, uma vez que possui poros ligeiramente maiores que todas as demais amostras, inclusive aquelas preparadas pelo método Pechini. Isso, provavelmente possibilitou uma maior interação entre a resina e o nanocompósito.

Os materiais sintetizados pelo método de moagem mecânica de alta energia apresentaram grau de homogeneidade elevada e dispersão dos componentes, ilustrados pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

As cargas nanoestruturadas obtidas pelos dois métodos foram incorporadas na resina odontológica, e deixada em observação, para que fosse verificado a sua estabilidade, no qual as nanocargas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos precipitaram depois de algumas horas. Já no método da moagem mecânica de alta energia, teve estável por 7 dias, não decantando.

O produto obtido pelo método físico demonstrou-se mais eficiente quando testado sua radiopacidade e sua homogeneidade frente ao adesivo odontológico. Podendo assim, ser utilizado no desenvolvimento de materiais com partículas de carga, para com isso, promover o trabalho do profissional da odontologia e evitar possíveis precipitações que podem levar a separação de fases.

Por fim, foi alcançado o nosso objetivo de desenvolver, caracterizar e testar nanocompósitos à base de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{YbF}_3$ , pelo método dos precursores poliméricos (químico) e pelo método da moagem mecânica de alta energia (físico). Esse trabalho foi um estudo inédito, pois ainda não são encontrados na literatura trabalhos com esse tipo de material, cargas nanoestruturadas de  $\text{YbF}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , com uma boa estabilidade frente a uma resina odontológica e um nível controlável de radiopacidade.

## 6. Referências

- <sup>1</sup> Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia. Disponível em: <<http://mct.gov.br>>. Acesso em: agost. 2009.
- <sup>2</sup> Cadioli, L. P.; Sadala, L.D. **Revista das Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 98-105, 2006.
- <sup>3</sup> Pontifícia Universidade Católica de São Paulo. No universo nanométrico, as regras da natureza não mudam. Disponível em: <[www.cpopular.com.br/cenarioxxi](http://www.cpopular.com.br/cenarioxxi)>. Acesso em: agost. 2009.
- <sup>4</sup> Bergmann, B. R. A. **Ciência e Cultura**, v. 60, n. 2, 2008.
- <sup>5</sup> Pereira, A. P. V.; Vasconcelos, W. L.; Oréfice, R. L. **Polímeros**, v. 9, n.4, 1999.
- <sup>6</sup> Imparato, J. C.; Raggio, D. Importância da radiopacidade nos cimentos ionômeros de vidro. Fundação DFL - seu sorriso em boa companhia. Disponível em: <[http://www.dfl.com.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=31&Itemid](http://www.dfl.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=31&Itemid)>. Acesso em: agost. 2009
- <sup>7</sup> Kirk, R.E.; Othmer, D. F.; Kroschwitz, J.; Howe-Grant, M. **Encyclopedia of chemical technology**, New York: Wiley, ed. 4, p. 397, 1991.
- <sup>8</sup> Whitesides, G.M.; Christopher, L. J. **Sci Am**, v. 3, n. 285, p. 38-47, 2001.
- <sup>9</sup> Dagani, R. **Chem. Eng. News**, v. 42, n. 27-32, p.78, 2000.
- <sup>10</sup> Watson, J.; Ihokura, K.; **MRS Bull**, v.14, p. 24, 1999.
- <sup>11</sup> Calzada, M.L.; Delolmo, L. J. **Non-Cryst. Solids**, p. 121,413, 1990.
- <sup>12</sup> Poznyak, S. K.; Golubev A.I.; **Surf. Sci**, p. 454,396, 2000,.
- <sup>13</sup> De Jongh, L. J.; Appl. Organomet. **Chem.** p. 12,393, 1998.
- <sup>14</sup> Wang, X.; Yee, S. S.; CAREY, W. P.; **Sensors Actuators**, p. 25, 454,1995.
- <sup>15</sup> Champion, Y.; BIGOT, J. Mater, v. 10, 1998.

- <sup>16</sup> Leite, E. R.; Carreño, N.L. V.; Santos, L.P.S.; Rangel, J.H.; Soledade, L.E.B.; Longo, E.; Campos, C. E. M.; Lanciotti, J. F.; Pizani, P. S.; Varela, J. A. **Appl. Phys. A. Mater. Sci.** p. 73,567, 2001.
- <sup>17</sup> Aiken III, J. D.; Finke, R. **J. Mol. Catal. Chem.**, p. 145, 1999.
- <sup>18</sup> Ding, J.H.; Gin, D.L. **Chem. Mater**, p. 12,22, 2000,
- <sup>19</sup> Boury, B.; Corriu, R. J. P. **Adv. Mater**, p. 12, 989, 2000.
- <sup>20</sup> Pechini, M. US Pat. 3.330.697,1967.
- <sup>21</sup> Vieira, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO<sub>2</sub>:Cr**. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB, 2007
- <sup>22</sup> Tadokoro, S. K.; Muccilo, E. N. S. **Cerâmica**, v.. 46, p. 230, 2000.
- <sup>23</sup> Leite, E. R., *et al.* **Ceramics International**, v. 21, p. 143, 1995.
- <sup>24</sup> Leite, E. R.; *et al.* **Ceramics International**, v. 21, p.153, 1995.
- <sup>25</sup> Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Lanciotti F.; Campos, C. E. M.; Pizani, P. S. **Appl, Phys, Lett**, p. 78, 2148, 2001.
- <sup>26</sup> Koch, C. **C. Mater.** p. 109, 1993,
- <sup>27</sup> Subrt, J.; Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Real, C.; Bohacek, J.; Vecernikova, E. **Am. Cerâmica.** p. 83, 294, 2000.
- <sup>28</sup> Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Valenini, A.; Longo, E.; Probst, L.F.D.; Lisboa-Filho, P.N.; Paiva-Santos, C.O.; Schreinerd, W. H. **Sens Actuators**, p. 86,185, 2002.
- <sup>29</sup> Gonçalves, R.F.; Carreño, N. L. V.; Escote, M. T.; Lopes, K. P.; Valentini, A.; Leite, E. R.; Longo, E.; Machado, M. A. **Quim. Nova**, p. 27,862, 2004.
- <sup>30</sup> Szegari, A.; Yang, M. **Union Process Inc. Akron**, p. 1-7, 1999.
- <sup>31</sup> Carreño, N. L. V.; *et al.* **Quím. Nova**, v. 31, n. 5, S1-S2, 2008.

- <sup>32</sup> Choudhury, K. R.; Winiarz, M.; Samoc & P. N. **Appl. Phys. Lett.** p. 82 (3). 406-408, 2003.
- <sup>33</sup> Gaffet, E.; *et al.* **J. Mater Chemistry**, 1998.
- <sup>34</sup> Silva, J.C.A., Costa, R. F. **Pesq Bras Odontoped Clin Integr**, v. 4, n. 3, p. 171-177, 2004.
- <sup>35</sup> Shah, P. M. M.; *et al.* **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 77, n. 3, p. 239-42, 1997.
- <sup>36</sup> Curtis, P.M.; Von Fraunhofer, A.; Farman, A. G. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol**, v. 70, p. 226-30, 1990.
- <sup>37</sup> About-Tabl, Z. M., Tidy, D. C., Combe, E. C. **Brit. Dent, J**, v. 147, p.187-88, 1979.
- <sup>38</sup> Mädle, L.; Krumeich, F.; Burtscher, P.; Moszner, N. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p. 323-333, 2006.
- <sup>39</sup> Asefa, T.; Yoshina-Ishii, M. J.; MacLachlan & G. A. Ozin. **Chem**, v. 10, n. 8, p. 1751-1755, 2000.
- <sup>40</sup> Moszner, N.& S. Klapdohr. **Int. J. Nanotechnol**, v. 1, n. 1/2, p. 130-156, 2004.
- <sup>41</sup> Pereira, M.; Oréfice, R.; Mansur, H.; Vasconcelos, W. Biomaterial. Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos – UFMG. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/nanocomposito.htm>>. Acesso em: agost 2009.
- <sup>42</sup> Resende, M. R.; Cardoso, V. R. S. Terras Raras, DNPM, 2007.
- <sup>43</sup> Itérbio – Elemento Químico. Portal EmDiv. Disponível em: <[www.emdiv.com.br](http://www.emdiv.com.br)>. Acesso em: agost. 2009.
- <sup>44</sup> Martines, M. A.; Davolos, M. R.; Júnior M. J. **Quím. Nova**, v. 19, n. 5, p. 469-472, 1996.
- <sup>45</sup> Iler, R. K. **The Chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 462-4.
- <sup>46</sup> Fricke, J. **Sci. Am**, p. 258, 92, 1988.

- <sup>47</sup> Dias, J. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, Faro, 2004.
- <sup>48</sup> Frolov, Yu. G.; Shabanova, N. A.; Khorkin, A. A.; Reshetmikova, L. V.; Sudina, R. K.; Rastegin, Yu. I.; Ruzmin, M. P. **Apud Chemical Abstracts**, v. 3, n. 160, p. 102, 1985.
- <sup>49</sup> Kumins, A. C.; Greening, G. R.; US. Pat. N° 2588853. 1952.
- <sup>50</sup> Nasuto, R.; Pol. **Apud Chemical Abstracts**, p. 113, 1990.
- <sup>51</sup> Ito, M.; Okamura, K.; Yamada, G. **Apud Chemical Abstracts**, p. 110, 1989.
- <sup>52</sup> Hench, L.L.; Vasconcellos, W. **Sci**, p. 20, 269, 1990.
- <sup>53</sup> Melliar-Smith, C, M. **J. Chem**, p. 57,574, 1980.
- <sup>54</sup> Canut, M.M.C. **Estudo da Viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.
- <sup>55</sup> Leyden, D. E.; Luttrell, H. G. **Anal. Chem**, p. 47, 612, 1975.
- <sup>56</sup> Fonseca, M. G.; Airoidi. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, 2003.
- <sup>57</sup> Leyden, D. E.; Collins, W. T.; Silylated Surfaces, **Gordon Breach Science**, 1980.
- <sup>58</sup> Silva, C.R.; Jardim, I. C. S. F.; Airoidi, C. **High Res. Chromatogr**, p. 22,103, 1999.
- <sup>59</sup> Fonseca, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. Dissertação (Mestrado de Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2007.
- <sup>60</sup> Santili, C. V.; Pulcinelli, S.H. **Cerâmica**, v.39, n. 11, 1993.
- <sup>61</sup> Rouquerol, J.; *et al.* **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739, 1994.
- <sup>62</sup> Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste. Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poros. Instituto Nacional de Tecnologia. Ministério da Ciência e Tecnologia. Recife. Disponível em: <[www.cetene.gov.br](http://www.cetene.gov.br)>. Acesso em: set. 2009.

<sup>63</sup> Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, C. A. S. **Quím. Nova**, v. 24, n. 6, 2001.

<sup>64</sup> Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. **Am. Chem. Soc. J.**, p. 73, 373,1951.

<sup>65</sup> Gregg, S.J.; Sing, k. S. W. **Academic Press**, p. 41,1982.

<sup>66</sup> Shimadzu – Solutions for Science. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. Disponível em: <[www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/raios-x/eds/edx.aspx](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/raios-x/eds/edx.aspx) 2007> Acesso em: set. 2009.

<sup>67</sup> Depósitos de óxidos de ferros associado a bactérias ectosymbiotic nas fontes hidrotermais camarão rimicaris exoculata. **Biogeosciences**, p. 5:1295-1310, 2008. Disponível em: <[www.ifremer.fr/docelec/doc/2008/publication-4702.pdf](http://www.ifremer.fr/docelec/doc/2008/publication-4702.pdf)>. Acesso em: set. 2009.

<sup>68</sup> Goldstein, J. L.; Newbury, D.E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Kami, E.; Sawser, L.C.; Michael, J.R. Microscopia Eletrônica de Varredura e Raios-X. Microanálises, Springer, ISBN 0306472929, 2003.

<sup>69</sup> Kahn, H. Difração de raios-X. Disponível em: <[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)>. Acesso em: nov. 2009.

<sup>70</sup> Marins, N. M. S.; Deposição de carbono amorfo hidrogenado sobre instrumento de corte cirúrgico (lâmina de bisturi), in Programa de Bioengenharia do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Universidade do Vale do Paraíba – Univap, p. 59, 2003.

<sup>71</sup> Unversidade de São Paulo – Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia. Dispoíve em: <<http://fap01.if.usp.br>>. Acesso em; nov. 2009.

<sup>72</sup> Costa, R. P. C. **Crescimento de Camadas Epitaxiais de CaF<sub>2</sub> e BaF<sub>2</sub> sobre substrats de silício para posterior desenvolvimento de heteroestruturas de PbTe e PbEuTe.** Dissertação (Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Brasil, 2007

<sup>73</sup> CILAS 1064 particule size analyzer. Disponível em: <[http://www.particle-size-analyser.com/cilas\\_1064\\_particle.htm](http://www.particle-size-analyser.com/cilas_1064_particle.htm)>. Acessado em: agost. 2009.

<sup>74</sup> Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acessado em: agost. 2009.

<sup>75</sup> Celso Valentim santilli; Sandra Helena Pulcinelli. **Cerâmica**, p. 11-14, 1993.