

Avaliação de partículas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ produzidas por spray pirólise para utilização em resina odontológica

Evaluation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite particles produced by spray pyrolysis for use in dental resin

Lidiane Silva¹, Thiago Oliveira² , Henrique Frulani de Paula Barbosa², Rossano Gimenes²

¹Centro Universitário de Itajubá, Departamento de Engenharia Mecânica. Av. Doutor Antônio Braga Filho, n. 687, 37501-063, Itajubá, MG, Brasil.

²Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica. Av. BPS, n. 1303, 37500-903, Itajubá, MG, Brasil.
e-mail: g.lidiane@yahoo.com.br, tgo.oliveira@outlook.com, hfrulani@usp.br, rossano@unifei.edu.br

RESUMO

As restaurações dentárias que são realizadas com resinas compostas apresentam aspecto estético muito satisfatório, com coloração próxima à do dente e propriedades mecânicas aceitáveis. O grande desafio destas resinas é que tenham o mesmo, ou semelhante, desempenho mecânico que o dente original. O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar as partículas inorgânicas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, produzidas pela técnica de spray pirólise (USP) para aplicação em resinas compostas dentárias. A síntese das partículas foi realizada empregando o método sol-gel, com os precursores nitrato de alumínio, ácido bórico e tetraetilortossilicato TEOS com pH da solução de 1,5. A fim de verificar as propriedades das partículas realizou-se caracterização físico-química pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio via BET, análise por MEV, FTIR, DRX, DTA-TGA, RMN e ensaio mecânico de tração. As imagens obtidas por MEV indicaram que as partículas eram esféricas de granulometria média de $1,26 \pm 0,04 \mu\text{m}$, sendo classificadas como microhíbridas. Pelos difratogramas observou-se característica amorfa, confirmando que o método de síntese aplicado é eficiente para a produção de materiais vítreos. Os testes com resina composta experimental apresentaram taxa de polimerização aceitável (16 e 9%), mas baixa resistência à compressão mecânica: entre 9,55 e 13,27 MPa.

Palavras-chave: Resina dentária; Método sol-gel; Spray pirólise.

ABSTRACT

Dental restorations that are performed with composite resins present a very satisfactory aesthetic appearance, with a color close to that of the tooth and acceptable mechanical properties. The great challenge of these resins is that they have the same, or similar, mechanical performance as the original tooth. The present work was developed with the objective of evaluating the inorganic particles of the compound $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, produced by spray pyrolysis (USP) for application in dental composite resins. The synthesis of the particles was carried out using the sol-gel method, with the precursors aluminum nitrate, boric acid and TEOS tetraethylorthosilicate with a pH of 1.5. In order to verify the properties of the particles, physicochemical characterization was carried out using the nitrogen adsorption and desorption method via BET, analysis by SEM, FTIR, XRD, DTA-TGA, NMR and mechanical tensile testing. The images obtained by SEM indicated that the particles were spherical with a mean granulometry of $1.26 \pm 0.04 \mu\text{m}$, being classified as microhybrid. From the diffractograms, an amorphous characteristic was observed, confirming that the applied synthesis method is efficient for the production of glassy materials. Tests with experimental composite resin showed an acceptable polymerization rate (16 and 9%), but low mechanical compressive strength: between 9.55 and 13.27 MPa.

Keywords: Dental resin; Sol-gel method; Spray pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

As restaurações dentárias movimentam pesquisas a nível mundial, buscando o desenvolvimento de novos materiais com melhor desempenho frente aos desafios da área e que possam suprir as exigências do mercado e

necessidades dos pacientes. A partir dessa ideia, diversos autores relatam a tentativa de contornar o problema de contração de polimerização e a excessiva deterioração do material em resinas compostas [1–5]. Uma técnica para a restauração de cavidades classe II (cavidades que envolvam as faces proximais dos pré-molares e molares) em dentes posteriores utilizando resina composta foi descrita por BERTOLOTTI [6], em que se realizava a combinação da resina composta autopolimerizável com a fotopolimerizável, com o intuito de reduzir a contração de polimerização, obtendo uma melhor qualidade e adaptação marginal da restauração. Destaca-se que tal processo apresentou melhor adaptação marginal desejada, menor sensibilidade pós-operatória, redução do tempo de trabalho em decorrência de maior facilidade de colocação da matriz e melhor obtenção dos contatos proximais. GUIMARÃES *et al.* [4] propuseram um estudo sobre os efeitos de contração nas resinas compostas através do controle de intensidade luminosa durante o método de fotoativação, afirmando que uma menor intensidade no início deste processo leva a uma extensão da fase pré-gel. Com isso, o material compensa as forças de retração. O incremento de um novo monômero para redução de contração de polimerização foi sugerido por HE *et al.* [5], que adicionaram “Phene” (*N*-methyl-bis(ethyl-carbamate-isopropyl- α -methylstyryl)amine) à resina BisGMA/TEGDMA, obtendo menores valores de desgaste em comparação com resina composta de controle utilizada em seu trabalho.

No Brasil, desde 2003 as pesquisas na área de nanopartículas com aplicação em resinas compostas dentárias vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de obtenção de partículas de ordem de 20 a 75 nanômetros [7]. Na tentativa de melhorar as propriedades das resinas compostas e proporcionar uma melhor aplicação clínica destas, existem inúmeros materiais no comércio com tipo, distribuição e tamanho de cargas inorgânicas diferentes. Estudos revelam que a utilização de nanopartículas proporciona melhores propriedades mecânicas, tais como: resistência à compressão, resistência à flexão e ao módulo de elasticidade, dureza superficial, acabamento e polimento [8–10], assim como a lisura superficial pelas características estruturais da carga inorgânica. Porém, a produção de nanopartículas ainda gera para as empresas algumas desvantagens por conta de alto custo de produção e pouca produtividade, o que ocasiona altos valores de revenda no mercado.

Com o objetivo de amenizar dificuldades inerentes ao material, como a contração de polimerização, desgaste, durabilidade entre outros, um dos métodos de síntese de partículas nanométricas que pode ser utilizado é a de spray pirólise ultrassônica (USP) [11]. Neste sentido, o presente trabalho utilizou o método USP para síntese das partículas, dando sequência a um estudo de nosso grupo de pesquisa [12]. O intuito foi de sintetizar as partículas do composto $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$, realizar caracterização físico-química destas partículas, silanização e obter a resina composta experimental. Foram feitas comparações entre a resina composta experimental e comercial com relação ao grau de conversão de polimerização e resistência a compressão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Processo de síntese da carga inorgânica e formação das resinas compostas

2.1.1. Síntese das partículas inorgânicas

A síntese das partículas inorgânicas do composto $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ foi realizada através do método sol-gel, utilizando os precursores nitrato de alumínio (Vetec, 196,69 g/mol), ácido bórico (Vetec, 61,83 g/mol) e tetraetilortossilicato TEOS (Hergrand, 208,33 g/mol). Inicialmente, os precursores nitrato de alumínio e ácido bórico foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e deionizada a temperatura constante de 50 °C em um béquer sob banho maria de óleo por 2 horas. Em seguida, o TEOS foi dispersado em álcool etílico (Synth, 46,07 g/mol), na proporção molar de 1:2 em temperatura ambiente por 20 s. Após o término da dispersão, a solução de TEOS foi adicionada à solução aquosa de nitrato de alumínio e ácido bórico e permaneceu em agitação por 8 horas em temperatura ambiente, obtendo-se o precursor para a USP. O ácido nítrico (HNO_3 , Impex) auxiliou no ajuste do pH da solução em 1,5. A quantidade de água empregada na dissolução do nitrato de alumínio e ácido bórico foi otimizada para facilitar a pré-hidrólise do TEOS, favorecendo a obtenção do gel.

Manteve-se a solução precursora em repouso por aproximadamente 48 horas até a formação de um gel estável, sem a presença de precipitados, denominado gel de precursor. Posteriormente, utilizou-se o produto da reação sol-gel diluído em água destilada e deionizada para processo de atomização, formação do aerossol e das partículas esféricas. Logo após a dispersão do gel em água destilada, a solução foi colocada no reator para a nebulização ultrassônica, aplicando duas pastilhas piezelétricas vibrando a uma frequência de 1,70 MHz e alimentadas por um circuito ressonante de 60 W. O equipamento de nebulização e pirólise ultrassônica foi desenvolvido pela equipe de pesquisa, com intuito de fabricar partículas de morfologia controlada e dimensão nanométrica.

Tabela 1: Grupos de tratamentos para as partículas USP produzidas.

	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
VAZÃO DO AEROSSOL (L/min)	1,50	1,50	3,00	3,00
TEMPERATURAS DAS ZONAS DE AQUECIMENTO (ZONA 1; ZONA 2) (°C)	600; 900	900; 600	600; 900	900; 600

A primeira zona de aquecimento foi realizada em um forno tubular de marca FORTLAB modelo FT 1200/H 1z, com núcleo de quartzo de 1500 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro. Na segunda zona de aquecimento utilizou um forno de fabricação própria, com fio de kanthal 0,5 mm de diâmetro na forma de espiral enrolada em um tubo de alumina e envolto por uma manta de fibra cerâmica.

Ao final do processo o material ficou em repouso nos frascos de kitassato por um período de 48 horas de decantação. Passado este período, a solução dos kitassatos foram centrifugadas por 10 min a uma rotação de 3000 rpm. O sobrenadante foi recolhido e centrifugado novamente até que a solução obtivesse aspecto transparente. Realizou-se a secagem dos pós em uma estufa com circulação natural de ar a uma temperatura de 100 °C. Após a secagem, os pós foram recolhidos, pesados e armazenados. Os parâmetros nos processos de fabricação das cargas inorgânicas são apresentados na Tabela 1.

2.1.2. Silanização das cargas inorgânicas

As partículas vítreas do sistema USP foram silanizadas seguindo o método de HUYANG *et al.* [13]. Uma massa de 10 g de partículas vítreas foi adicionada a uma solução de 20 mL de hexano, 200 µl de 3-metacriloxipropil-trimetoxissilano (MPTS) e 20 µl de ácido fórmico. A concentração de MPTS utilizada na reação de silanização foi determinada utilizando o método de avaliação de hidrofóbico. Elaborou-se concentrações de 10%, 5% e 2% de MPTS em massa, na qual as partículas com MPTS de 10% tiveram maior caráter hidrofóbico, sendo esta concentração a escolhida para a silanização. Para a silanização dos grupos USP-1, USP-2, USP-3 e USP-4 as proporções de reagentes encontram-se na Tabela 2.

2.1.3. Formação das resinas compostas

As partículas USP silanizadas foram adicionadas às cargas inorgânicas em um misturador Flacktek Speed-Mixer modelo DAC 150.1 FV, empregando acessório de vácuo para permitir a remoção de microbolhas geradas durante a mistura do material. Para que se forme a resina composta não polimerizada, adicionou-se cargas orgânicas e inorgânicas. As porcentagens de massas de cargas inorgânicas utilizadas estão listadas na Tabela 3.

A adição dos monômeros UDMA e DMAEMA à mistura de BisGMA/TEGDMA se deu através da utilização de misturador planetário durante 2 min e rotação de 3500 rpm. Em seguida, foi acrescentado canforquinona (CQ) e misturado novamente durante 1,5 min a 3500 rpm e por 3 min a 2850 rpm, com cilindros de zircônia para auxiliar o processo de mistura. Devido a criticidade desta etapa, sabendo-se que a luz pode iniciar o processo de polimerização dos monômeros, a manipulação do material após a adição de CQ foi realizada ao abrigo de luz. Após a mistura dos monômeros incluiu-se a carga inorgânica conforme proporções definidas pela Tabela 3. Na adição da carga inorgânica, para cada pó silanizado foi utilizado a massa total disponível. Com base nesta massa, calculou-se a massa necessária da mistura de monômeros.

Tabela 2: Massas dos pós e volumes dos reagentes utilizados na silanização das partículas USP.

	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
MASSA DO PÓ (g)	6,66	5,5	2,44	8,44
VOLUME DE MPTS (mL)	0,63	0,52	0,23	0,80
VOLUME HEXANO (mL)	63	52	23	80
VOLUME ÁCIDO FÓRMICO (µL)	63	52	23	80

Tabela 3: Reagentes utilizado na formulação das resinas dentárias compostas experimentais.

REAGENTES ¹	NÚMERO CAS	FUNÇÃO NA RESINA COMPOSTA	MASSA MOLAR (g)	FABRICANTE	MASSA (%)
BisGMA	1565-94-2	Monômero	512,59	Sigma	22,30
TEGDMA	109-16-0	Dilúente/monômero	286,32	Sigma	7,60
UDMA	72869-86-4	Monômero	470,56	Esstech	7,10
CQ	10373-78-1	Fotoiniciador	166,22	Sigma	0,11
DMAEMA	2867-47-2	Propagador da reação radicalar	157,21	Merck	0,15
USP					62,1–67,5

¹ BisGMA (2,2-Bis[4-(2-hidróxi-3-metacrilóiloxi propoxi)fenil] propano), TEGDMA (trietileno-glicol-dimetacrilato), UDMA (uretano dimetacrilato), DMAEMA (dimetilamino-etil-metacrilato), CQ (Caforoquinona).

2.2. Caracterização das partículas inorgânicas

2.2.1. Método de BET (Teoria de Adsorção Multimolecular)

A determinação da área superficial por sorção de gases foi realizada através do método de BET (Teoria de Adsorção Multimolecular). Obteve-se as isotermas a 77 K em um equipamento da Quantachrome, modelo Nova1000e. A área superficial foi obtida empregando o método de BET com os dados de adsorção de nitrogênio para o intervalo de pressões relativas entre 0,05 a 0,30 atm. As isotermas também foram comparadas com os padrões definidos pela IUPAC a fim de se obter informações adicionais sobre a textura das partículas.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram preparadas desaglomerando o pó de vidro em acetona empregando um sonicador da marca Sonics, modelo Vibra Cell (USA, 750W). Para facilitar a visualização das mesmas por MEV, as amostras foram metalizadas com ouro por sputtering. Posteriormente, utilizou-se microscópio da marca Shimadzu, modelo SS500, com imagens geradas por elétrons secundários, sob as seguintes condições: 15 kV de tensão no filamento, tamanho do spot de 4 mm e distância de trabalho de 16 a 17 mm. Essa técnica de caracterização foi empregada tanto para verificar a morfologia quanto o tamanho das partículas sintetizadas.

2.2.3. Difractometria de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X dos pós de vidro sintetizados foi realizada a fim de verificar indícios da formação de material vítreo [14]. Utilizou-se um equipamento Panalytical, modelo X'Pert PRO, empregando as seguintes condições experimentais: radiação Cu K α , com $20^\circ < \theta < 80^\circ$, tensão do filamento de 42 kV e passo de $0,02^\circ$. Comparou-se a análise qualitativa dos difratogramas aos padrões do JCPDS (International Center for Diffraction Data).

2.2.4. Análise térmica

Inicialmente, a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um forno da marca Shimadzu, modelo D56–60, utilizando os seguintes parâmetros: atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50 mL/min, intervalo de temperatura de 25 até 600 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de alumina. Depois, realizou-se a análise TGA-DTA em instrumento NETZSCH STA 409 CD, com as seguintes condições: atmosfera de ar com intervalo de 25 °C à 1100 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, com massa inicial das amostras entre 29,0 e 49,0 mg.

2.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Neste trabalho o espectro RMN possibilitou a verificação da estrutura da molécula $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$, com o intuito de confirmar a síntese das partículas pelo método sol-gel. Os espectros RMN de ^{27}Al e ^{29}Si do vidro foram obtidos através do equipamento Varian Spectrometer (modelo Inova 300). O espectro de ^{27}Al foi coletado a uma frequência de 78,15 MHz com um pulso de duração de 2 μs , utilizando solução aquosa de nitrato de alumínio 1M como referência externa. O espectro de ^{29}Si foi coletado a 59,5 MHz com um pulso de duração de 4,5 μs , usando tetrametilsilano (TMS) como referência externa.

2.2.6. Análise do tamanho de partículas através do Software ImageJ

O Software ImageJ foi utilizado para análise de tamanho de partículas. A seleção de partículas é calibrada de forma prévia pelo operador conforme a escala da imagem. Após realizar as etapas descritas pelo manual disponível no site do programa [15], é obtida a esfericidade e diâmetro médio das partículas, assim como o erro de medida associado.

2.3. Caracterização da resina composta

2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise do grau de conversão de polimerização utilizou-se uma fina camada de resina fotopolimerizada. Estas foram analisadas com Espectrofotômetro de Infravermelho de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, em temperatura ambiente, no intervalo de número de ondas entre 650 e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras fixado em 64.

2.3.2. Ensaio mecânico

Os corpos de prova para os ensaios foram confeccionados conforme a norma ANSI/ADA especificação 27 [16,17] e ensaio de compressão pela ISO 9917-1:2007. Os corpos de prova foram fotopolimerizados por meio de do equipamento Lec Plus LED, que possui ponteira de fibra ótica MMOptics, aplicando comprimento de onda de 455 nm \pm 20 nm durante 40 segundos. As dimensões dos corpos de prova eram de 6 mm de altura e 4 mm de diâmetro.

Avaliou-se a compressão nos corpos de prova (ANSI/ADA especificação número 27 e a ISO 4049) [17,18] de resina composta experimental (USP) e resina composta comercial (Filtek-Z250XT da 3M), na qual foram comprimidos à uma taxa de 0,5 mm/min até a ruptura dos mesmos. Os ensaios de compressão para os corpos de prova foram realizados em uma máquina de testes Universal da marca AME 5kN (Oswaldo Filizola®), registrando automaticamente a curva de tensão-deformação em software (DynaView Standard/Pro M).

Os resultados foram obtidos em newtons (N) em função da deformação. Em seguida, calculou-se a resistência a compressão expressa em megapascal (MPa), de acordo com a Equação 1:

$$RC = \frac{F}{\pi \cdot r^2} \quad (1)$$

em que RC é a resistência à compressão (MPa), F a força máxima obtida (N) e r o raio da amostra (mm).

Com isso, os resultados de resistência à compressão foram analisados estatisticamente através da análise de variância [19,20] para a homogeneidade dos grupos de dados e do teste Tukey [21] para a identificação das diferenças entre os grupos de medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das cargas inorgânicas

3.1.1. Determinação da área superficial por absorção e adsorção de gases aplicando a teoria de BET

A Figura 1 apresenta as curvas de adsorção e dessorção de N_2 em função da pressão parcial em cada grupo USP.

Verifica-se que as isotermas são do tipo II, as quais possuem um pequeno patamar em seu início e um ponto de subida (P/P_0 entre 0,45 a 0,50 característico de N_2). Podem ser definidas como característica do preenchimento da camada monomolecular e o começo do preenchimento da camada multimolecular [22], ou seja, sugerem certa porosidade superficial. As isotermas da Figura 1 (a), (c) e (d), referentes às amostras USP-1, USP-3 e USP-4, respectivamente, são classificadas devido ao tipo de histerese (H3), segundo a IUPAC, como sendo tipo IIb. A Figura 1 (b), referente a amostra USP-2 não apresentou histerese, representando uma superfície não porosa, sem a presença de aglomerados ou superfícies lamelares [22].

A Tabela 4 apresenta as áreas superficiais BET para os grupos USP 1, 2, 3 e 4. Os grupos USP-1 e USP-2 tratados com uma vazão de 1,5 L/min apresentaram uma diferença entre suas áreas superficiais de 64,8 m^2/g . Tal diferença fica evidente devido aos tratamentos térmicos nos dois grupos, sendo que para USP-1 a primeira zona de aquecimento foi de 600 °C e 900 °C para o grupo USP-2. Como o tratamento influenciou no processo de secagem das partículas, fazendo com que o grupo USP-1 obtivesse uma secagem inicial branda, esta foi responsável pela evaporação inicial dos solventes envolvidos, obtendo área superficial maior que a do grupo USP-2 [23].

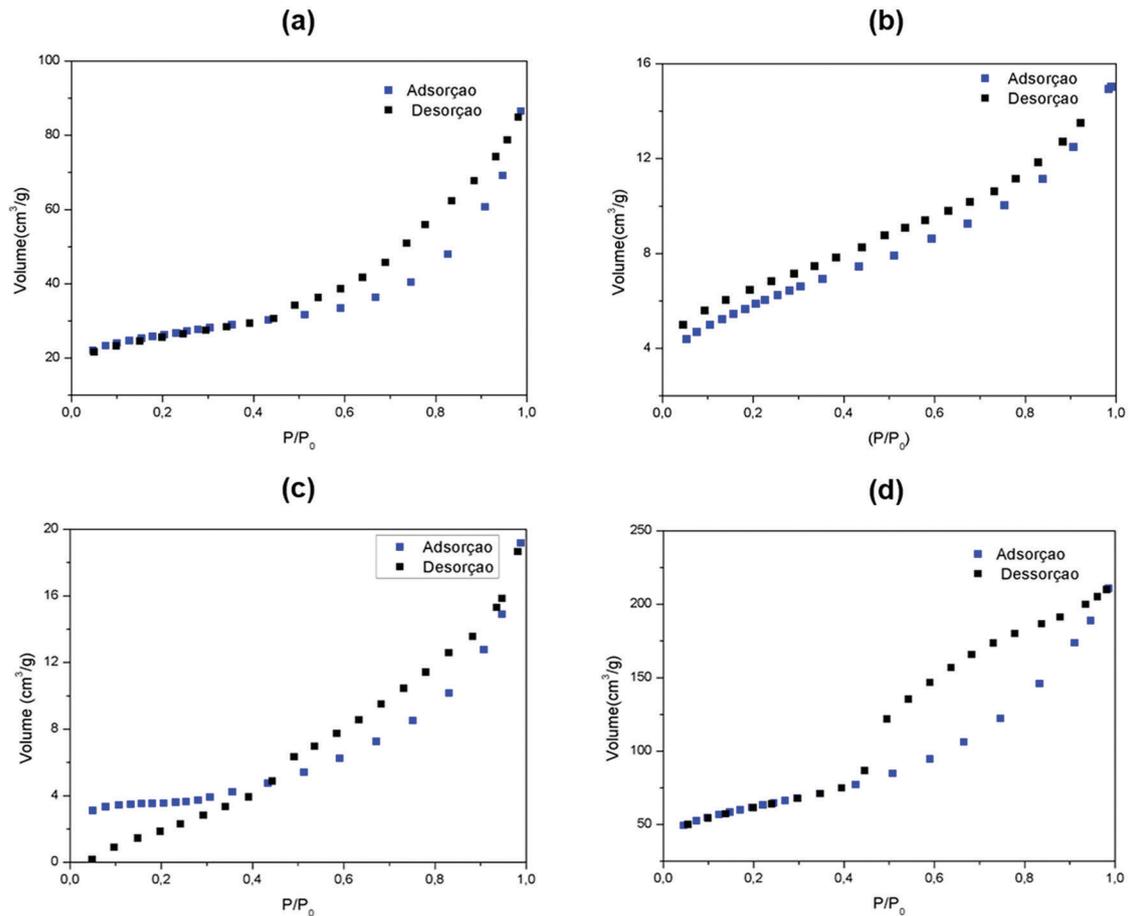


Figura 1: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para os pós dos sistemas Al₂O₃-0,5B₂O₃-SiO₂: (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3 e (d) USP-4.

Tabela 4: Áreas superficiais BET para as cargas inorgânicas dos grupos USP-1, USP-2, USP-3 e USP-4.

GRUPO (°C)	USP-1 (600;900)	USP-2 (900;600)	USP-3 (600;900)	USP-4 (900;600)
ÁREA SUPERFICIAL (S _{BET}) [m ² /g]	85,30	20,50	11,40	209,74

BUIEL *et al.* [24] e SCHERDEL *et al.* [25] relatam que quanto maior a temperatura de pirólise, mais os microporos ficam inacessíveis às análises utilizando gases. BUEIL *et al.* [24] propõem o modelo *falling card model*, que relaciona o decaimento do tamanho de poro com o tempo e temperatura de pirólise da amostra. Com o aumento da temperatura de pirólise a área superficial BET diminui, o que pode ser observado para os grupos USP-1 e USP-2 com vazão de ar 1,5 L/min, visto que a área superficial diminuiu com o aumento de temperatura da primeira zona de aquecimento [24,25]. Este comportamento não foi observado nas partículas do grupo USP-3 e USP-4 empregando a vazão de ar de 3,0 L/min, demonstrando provavelmente que a secagem superficial das partículas ocorreu de forma menos efetiva em comparação com os grupos USP-1 e USP-2. Na amostra USP-4, o fluxo alto do gás de arraste e a secagem incompleta da partícula pode ter favorecido o aumento de porosidade da partícula. Com isso, observa-se que há um misto de histerese tipo H3 e H4, podendo desta forma haver a presença de mesoporos na amostra.

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 apresenta as micrografias dos grupos USP-1 (a), USP-2 (b), USP-3 (c) e USP-4 (d).

Analisando as micrografias, observa-se que as partículas do sistema USP-1 (a) e USP-2 (b) apresentam forma esférica em aglomerados. As partículas do primeiro grupo variam em tamanhos médios de 0,77 a 1,46 μm (Tabela 5), as quais possuem certa rugosidade em sua superfície. Os diâmetros médios para as partículas do

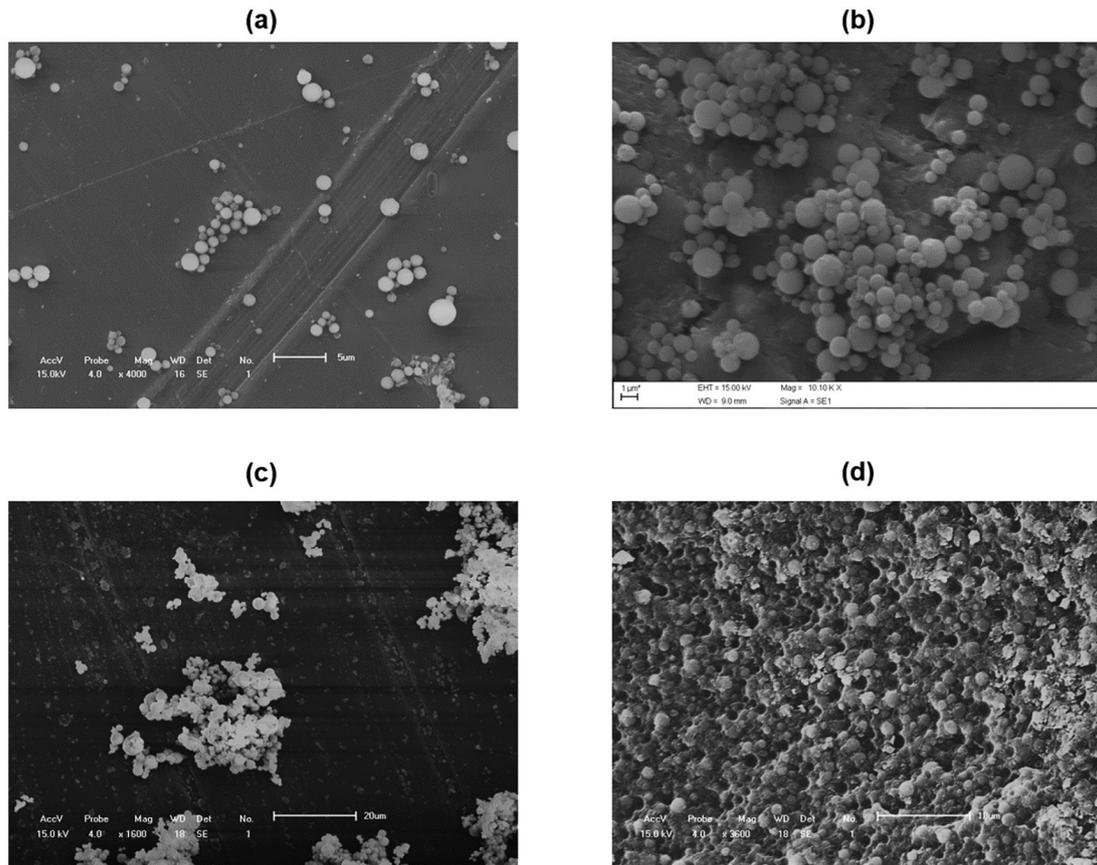


Figura 2: Micrografia das partículas do composto $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ obtidas pelo método USP utilizando as seguintes condições experimentais: (a) grupo USP-1 – 600 °C/900 °C com taxa de vazão de ar 1,5 L/min; (b) grupo USP-2 – 900 °C /600 °C com taxa de vazão de ar 1,5 L/min; (c) grupo USP-3 – 600 °C/900 °C com taxa de vazão de ar 3,0 L/min; (d) grupo USP-4 – 900 °C/600 °C com taxa de vazão de ar 3,0 L/min.

Tabela 5: Análise das micrografias dos grupos USP utilizando o programa ImageJ.

GRUPO	ÁREA (μm^2)	DIÂMETRO MÉDIO (μm)
USP-1	1,01 ± 0,05	1,16 ± 0,02
USP-2	0,93 ± 0,03	1,07 ± 0,02
USP-3	1,96 ± 0,19	1,46 ± 0,05
USP-4	1,90 ± 0,06	1,36 ± 0,07

segundo grupo variam de 0,63 a 1,53 μm (Tabela 5). Em relação ao grupo USP-3 (c), notou-se um aumento no diâmetro das partículas (Tabela 5), mantendo a esfericidade. O incremento no diâmetro médio das partículas está relacionado ao aumento da vazão de ar, mesmo com a diminuição do tempo de residência na zona aquecida. O aumento da vazão de ar gera um arraste maior com maior quantidade de gotículas da solução precursora, favorecendo a formação de aglomerados durante a etapa de secagem na primeira zona de aquecimento. Para as partículas do último grupo (d), verificou-se que as partículas esféricas possuíam diâmetro variando de 0,50 a 1,90 μm (Tabela 5). Neste caso (USP-4), as partículas se aglomeraram, formando estruturas na forma de placas que se assemelham a uma esponja, devido aos poros.

Segundo a literatura, o emprego de cargas de morfologia esférica contribui para a acomodação das mesmas na matriz polimérica e a redução de regiões com menor fração volumétrica de carga, ou seja, regiões frágeis do compósito [26–29]. Como as partículas de vidro são empregadas como reforço na estrutura, a boa distribuição destas na matriz favorece para a redução da fadiga do material [28]. Constatou-se que as partículas não são ocas, o que auxilia nas propriedades da resina composta formada. A existência de partículas maciças é necessária, já que presença de partículas esféricas tipo casca são elementos frágeis da estrutura, podendo causar a formação de trincas nos compósitos dentários [30]. Observa-se que o diâmetro médio das partículas foi de $1,26 \pm 0,04$ μm sendo classificadas como microhíbridas [31].

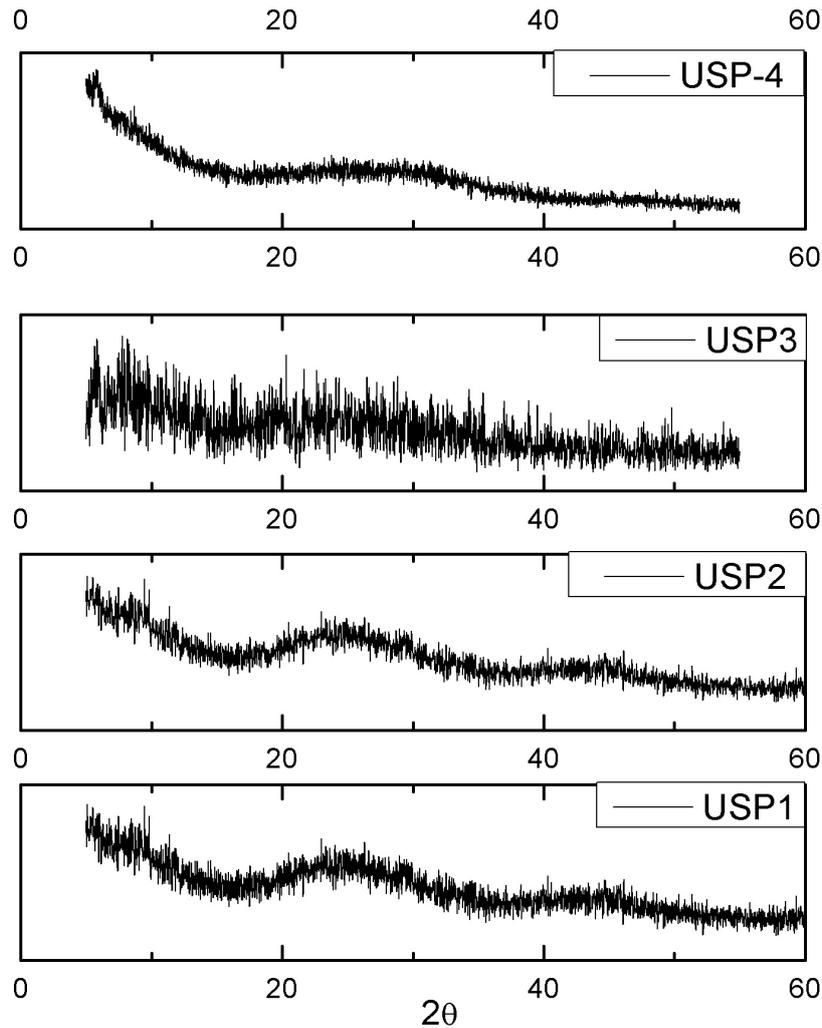


Figura 3: Difratoograma de raios X dos pós de vidro para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dos grupos USP.

3.1.3. Difratomia de Raios X (DRX)

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X dos pós dos grupos USP.

Nota-se que não houve a formação de picos, mas sim halos nas regiões de ângulos baixos ($2\theta \approx 9^\circ\text{--}50^\circ$). Este perfil de difração correspondente é típico de materiais amorfos [32]. A ausência de picos definidos no espectro de DRX confirma que o método de síntese aplicado é eficiente para produção de materiais vítreos. Visto que o processo sol-gel favoreceu a formação vítrea, como esperado, pode-se afirmar que Al^{3+} , Si^{4+} e B^{3+} na solução precursora são bons formadores de rede.

3.1.4. Análise térmica

Para avaliar os eventos térmicos que ocorrem com o gel precursor até a formação de vidro, realizou-se a secagem previa deste material em estufa à 200°C , obtendo-se desta forma um gel precursor. Esta etapa foi necessária considerando que o gel (gel úmido) contém cerca de 90% em água. Desta forma, a análise do gel precursor permite avaliar com maior precisão os eventos térmicos, já que boa parte da água presente na estrutura do precursor foi removida em estufa. A Figura 4 apresenta a análise TGA do gel precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ obtido da secagem do gel úmido em estufa à 200°C .

Pode-se verificar que no intervalo de temperatura ambiente até 183°C a amostra perde 77,9% de massa, decorrente da saída de água ocluída na estrutura porosa do gel de precursor. Entre 183°C e 540°C a amostra perde massa devido à queima de materiais carbonáceos remanescentes. A partir desta temperatura não é observada perda de massa no material. Este dado foi empregado na definição das temperaturas utilizadas na secagem do solvente durante a etapa de pirólise. Portanto, definiu-se que a temperatura mínima da primeira zona de aquecimento deve ser de 600°C para garantir a completa remoção dos solventes (água e etanol).

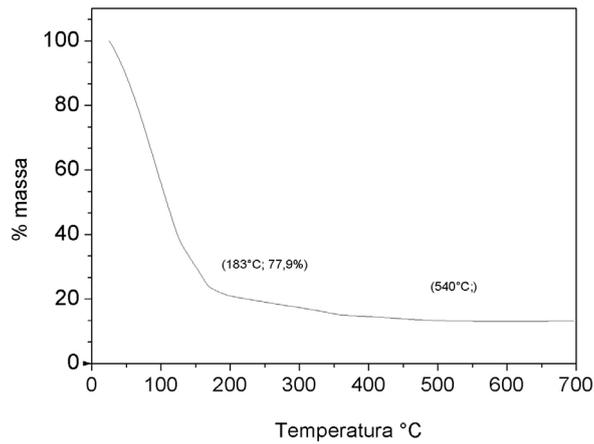


Figura 4: Análise TGA do gel precursor das partículas USP, em atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

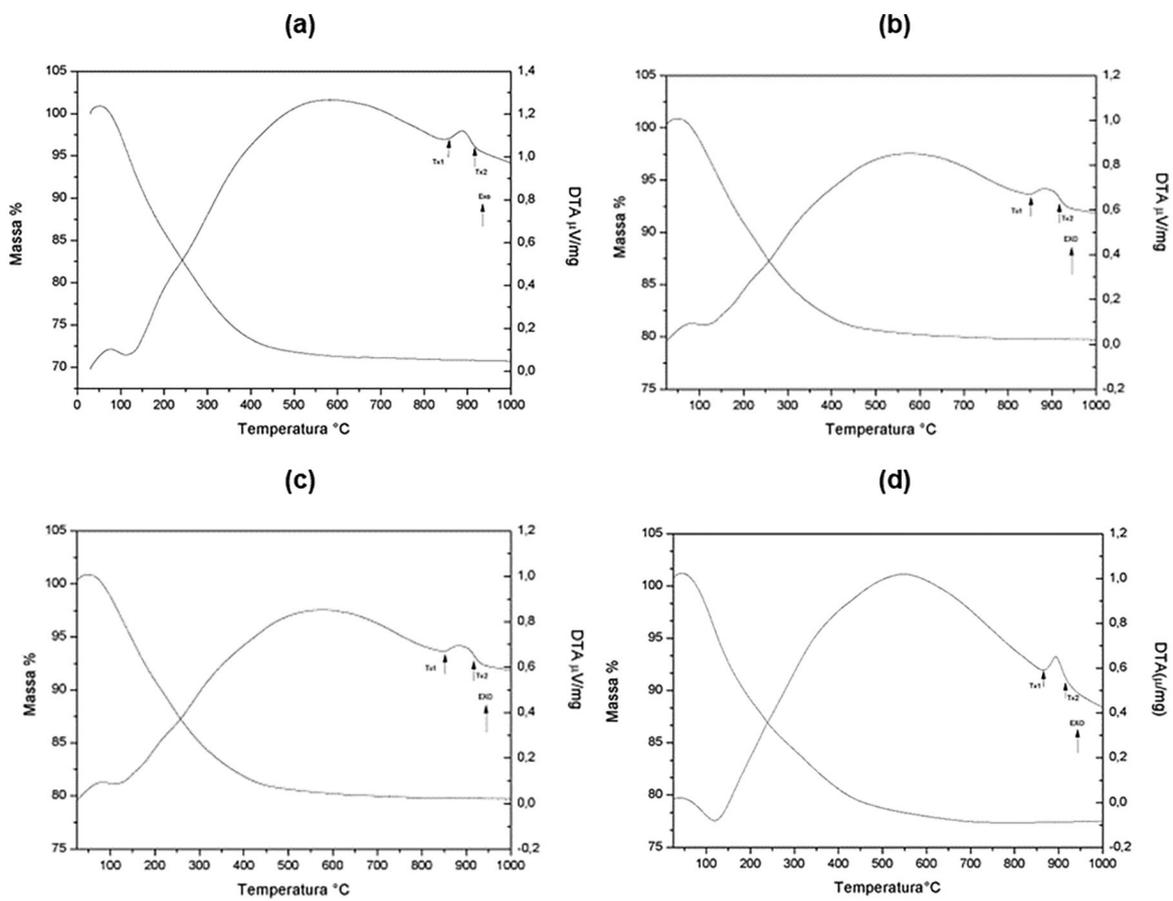


Figura 5: Análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial (DTA) dos pós (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3 e (d) USP-4, obtidas no intervalo de temperatura entre 25 a 1000 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera de ar sintético.

A Figura 5 apresenta os gráficos da análise termogravimétrica (TGA) e a análise diferencial termogravimétrica (DTA) dos grupos USP-1 (a), USP-2 (b), USP-3 (c) e USP-4 (d).

As perdas de massa nos quatro grupos foram próximas, indicando que independente do tempo de residência na zona aquecida do reator, a massa residual manteve-se constante. Observa-se pico endotérmico nas curvas de DTA na faixa de temperatura entre 120 a 125 °C evidenciando que houve perda de massa. Esta faixa de temperatura está relacionada ao processo de evaporação de água adsorvida durante a separação do pó na etapa final do reator, já que as partículas são coletadas borbulhando em água o gás de arraste contendo as partículas de vidro. Nota-se que a perda de massa referente a água adsorvida nas partículas variou entre 2,5 e 4%.

Tabela 6: Perda de massa e temperatura do primeiro e segundo estágios de cristalização dos pós obtidos por pirólise de spray gerado por vibração ultrassônica (USP).

GRUPO	PERDA DE MASSA (%)	TEMPERATURA FINAL DA PERDA DE MASSA (°C)	T _{x1} (°C)	T _{x2} (°C)
USP-1	30	594	857	909
USP-2	20	610	781	849
USP-3	23	700	850	910
USP-4	24	700	865	918

Vale ressaltar que embora tenhamos empregado temperatura de 900°C na zona mais aquecida do reator, as condições do reator são diferentes daquela produzida no forno do equipamento de análise térmica. No forno de análise térmica o termopar está próximo da amostra, enquanto que no reator o termopar está em contato com vidro de quartzo. Como não houve decomposição completa de toda a matéria orgânica presente nas partículas de vidro, já que houve perda de massa nas curvas de TGA dos pós obtidos por USP, pode-se afirmar que a temperatura efetiva que atuou nas partículas de vidro durante a síntese foi inferior a 540 °C, embora fosse empregado 900 °C na zona mais aquecida do reator. Este fato pode ser explicado em função da transferência térmica do tubo de quartzo para o fluido contendo as partículas. Considerando estes achados, pode-se afirmar que seria necessário elevar a temperatura da zona mais aquecida para além de 900°C, porém isto não foi feito considerando que o fabricante do tubo de quartzo não indica a utilização do mesmo para temperaturas superiores a 1000°C.

Analisando a Tabela 6, a temperatura em que a massa estabilizou apresentou dois padrões de comportamento: para USP-1 e USP-2, nos quais a vazão de gás de arraste é de 1,5 L/min, foi de 594 °C e 610 °C, respectivamente; para USP-3 e USP-4, nos quais foi empregado vazão do gás de arraste de 3,0 L/min, a temperatura de estabilização de massa é maior (700 °C).

Conforme as curvas de DTA dos pós do grupo USP, nota-se um comportamento muito semelhante em relação as temperaturas do primeiro e segundo estágio de cristalização (T_{x1} e T_{x2} respectivamente) e do pico exotérmico referente a cristalização do material. Não é observado a mudança de linha base característica transição do estado vítreo para o estado cristalino. Observa-se apenas um comportamento côncavo para os intervalos de temperatura 150 °C até T_{x1} , indicando mudança contínua da capacidade calorífica do material, devido a saída de material carbonáceo, que se decompõe em temperaturas até 594 °C (USP-1), 610 °C (USP-2) e 700 °C (USP-3 e USP-4), conforme Tabela 6. Esta concavidade indica que um evento exotérmico está ocorrendo, compatível com a queima de material carbonáceo. O máximo deste evento ocorre para as temperaturas de 586 °C (USP-1), 533 °C (USP-2), 550 °C (USP-3) e 553 °C (USP-4).

Embora não tenhamos obtido a temperatura de transição vítrea, pode-se afirmar que o obtido pelo método USP se trata de um material vítreo, já que a temperatura efetiva sobre as partículas no reator USP atingiu no máximo 540 °C, conforme discutido anteriormente, não havendo desta forma a cristalização do material.

3.1.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR dos vidros dependem das interações entre átomos e *clusters* que definem a rede vítrea. Existe uma certa correspondência entre os espectros de FTIR dos vidros sintetizados e dos óxidos precursores, como demonstrado na Figura 6.

A Figura 7 apresenta os espectros do infravermelho por transformada de Fourier dos pós USP. Observa-se a presença de bandas na região de 4000 a 3500 cm^{-1} referente ao modo vibracional do grupo hidroxila (OH) presente no grupo silanol -SiOH de estiramento de superfície [33,34].

As bandas observadas 890–920, 1070 e 1650 cm^{-1} são relacionadas às vibrações da rede de silicato. Nota-se a presença de bandas em 1640 cm^{-1} referentes à deformação angular dos grupos hidroxila (-O-H) presentes em quase todas as amostras, sendo exceção para a amostra USP-1. O ombro observado em ~910 cm^{-1} , referente ao estiramento Si-O do grupo silanol (-Si-O-H), é observado na maioria das amostras, revelando a presença de grupos silanol na superfície das partículas sintetizadas; com exceção para a amostra USP-1. Para as regiões de 1300–1500 cm^{-1} observou-se uma de baixa intensidade referente ao modo vibracional de B-O- [34,35]. Nota-se na região referente ao estiramento assimétrico do grupo -B-O-B um desdobramento em duas bandas discretas, em 1336–1354 e 1410 cm^{-1} , que podem estar relacionadas formação de rede vítrea do grupo -B-O-B coordenado a clusters de -SiO₄ e -AlO₃ por ligações B-O-Si e B-O-Al. Esta hipótese é reforçada analisando o espectro do óxido de boro na Figura 6, onde verifica-se apenas uma banda centrada em 1394 cm^{-1} referente

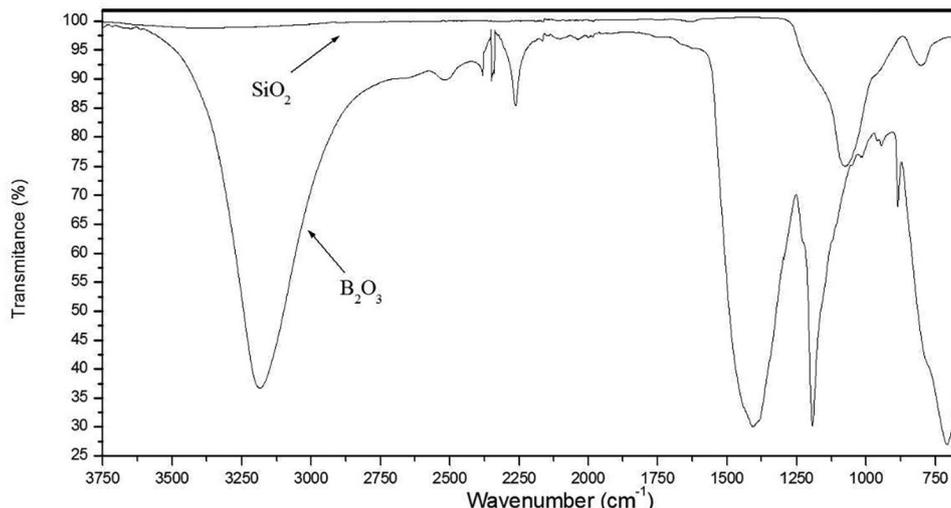


Figura 6: Espectro FTIR de óxido de Boro puro (B_2O_3) e sílica (SiO_2).

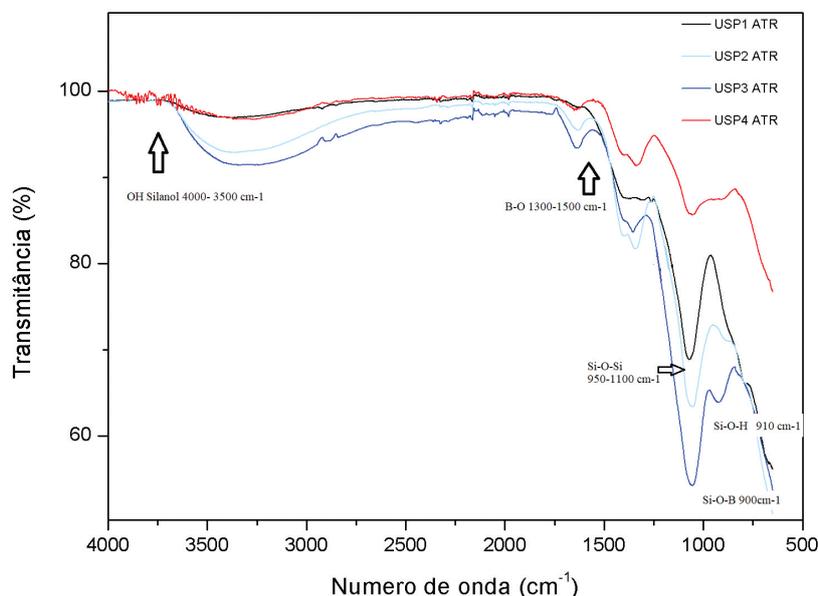


Figura 7: Infravermelho por transformada de Fourier das partículas $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ do grupo USP.

ao estiramento assimétrico B-O-B. As vibrações das ligações Si-O-Si- da rede vítrea podem ser observadas na banda de 950–1100 cm^{-1} . Identificou-se uma banda discreta de ligação Si-O-B em 900 cm^{-1} , confirmando a hipótese da formação de redes vítreas entre óxidos de boro e silício

3.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi empregada para verificar a estrutura dos pós sintetizados. A Figura 8 apresenta o espectro RMN de ^{27}Al das partículas $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ por USP. A elucidação do ambiente químico de Si e Al é de suma importância para inferir na estrutura do vidro formado. Além disso, dado o fato de que não foi possível observar a ligação Si-O-Al por FTIR, a análise de RMN possibilita a investigação da reticulação das redes de silicato com polímeros de $-(Al-O-Al)-$.

Verificou-se que os quatro espectros RMN de Al apresentaram semelhança com picos de deslocamento químico em 0 ppm, 30 ppm e 54 ppm, correspondendo aos ambientes químicos hexacoordenado (Al^{VI}), penta coordenado (Al^V) e tetracoordenado (Al^{IV}). É relatado na literatura que o deslocamento químico no intervalo 25 a 40 ppm seja devido à presença de Al^V , portanto HERNANDEZ e PIERRE [36] afirmam que sinais nesta região podem ser pela presença de Al^V em ambiente distorcido, o que causaria um grande deslocamento pela interação

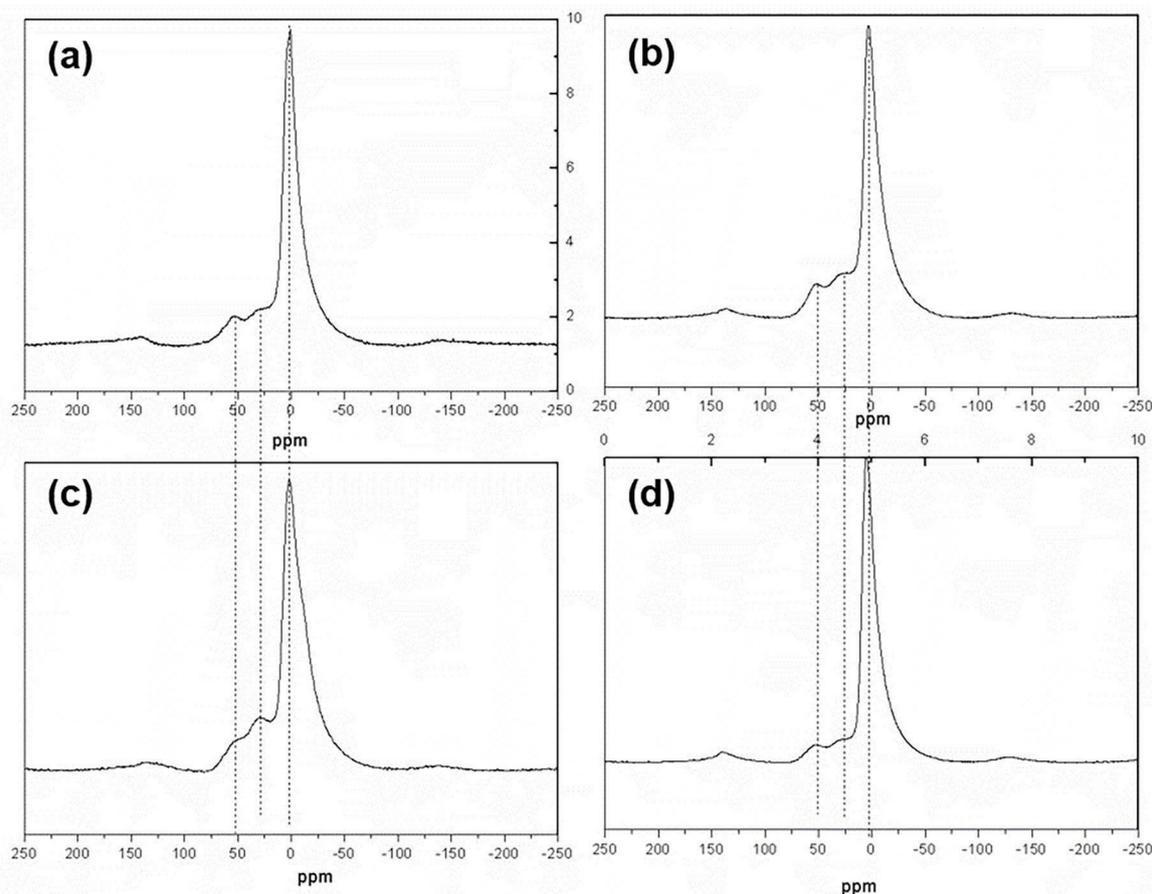


Figura 8: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ do grupo USP: (a) USP-1; (b) USP-2; (c) USP-3; (d) USP-4.

quadrupolar. A distorção na estrutura está relacionada com a definição dos picos de RMN. Em ambientes altamente distorcidos os picos de Al^{IV} e Al^{VI} são muito assimétricos com a presença de vários máximos. Como este efeito não é observado na Figura 8, pode-se afirmar que o pico a 30 ppm é referente ao sítio Al^{V} .

A composição do vidro influencia fortemente na distorção do ambiente químico. Vidros aluminosilicatos com alto teor de Al favorecem a distorção do ambiente devido ao stress causado pela nucleação dos clusters $(\text{Al-O})_y$, podendo conduzir a formação de fases cristalinas, tais como alumina e bohemita [36].

Para aluminosilicatos com alto teor de alumínio, tal como o vidro sintetizado neste trabalho ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), ocorre uma transformação progressiva conduzindo à formação de uma quantidade relativamente menor de polímeros lineares $(\text{Si-O})_x$, o que explica a baixa intensidade do sinal referente ao sítio Q^2 do silício com a nucleação dos pequenos clusters $(\text{Al-O})_y$ formando clusters maiores e, portanto, justifica o forte sinal obtido para Al^{VI} devido à formação da rede Al-O-Al [37–39].

Assim, a rede vítrea obtida pode ser entendida como redes tridimensionais de silício, com polímeros lineares deste unindo estas redes a clusters de $(\text{Al-O})_y$ e redes tridimensionais de Al-O-Al e possivelmente clusters $(\text{B-O})_z$, embora não possamos afirmar como está estruturado o boro na estrutura, já que não foi possível obter espectros de RMN de ^{11}B devido a problemas instrumentais, comprovou-se por FTIR as ligações Si-O-Al.

A Figura 9 apresenta o espectro RMN de ^{29}Si das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ do grupo USP. Observa-se a presença de pico assimétrico entre -89 a -117 ppm. Este pico é resultante da superposição dos picos centrados em -108 ppm, -102 e $-92,5$ ppm referentes aos sítios Q^4 , Q^3 e Q^2 respectivamente.

A secagem do aerossol nas zonas aquecidas do reator permitiram a nucleação de uma rede tridimensional de sílica gel, o que explica a presença do forte sinal em -107 ppm referente a sítios Q^4 e o halo difuso observado nos difratogramas, bem como a presença de pontes aluminosiloxano ou borosiloxano, intercalando clusters de $(\text{Al-O})_y$ a rede tridimensional de sílica, fato explicado pela presença de forte sinal a -102 ppm, referente ao sítio Q^3 . A presença do sítio Q^3 confirma a vibração Si-O-B observada por FTIR. O sinal fraco de RMN em $-92,5$ ppm, referente ao sítio Q^2 está relacionada a formação de rede linear de sílica $(\text{Si-O})_x$ intercalando clusters de

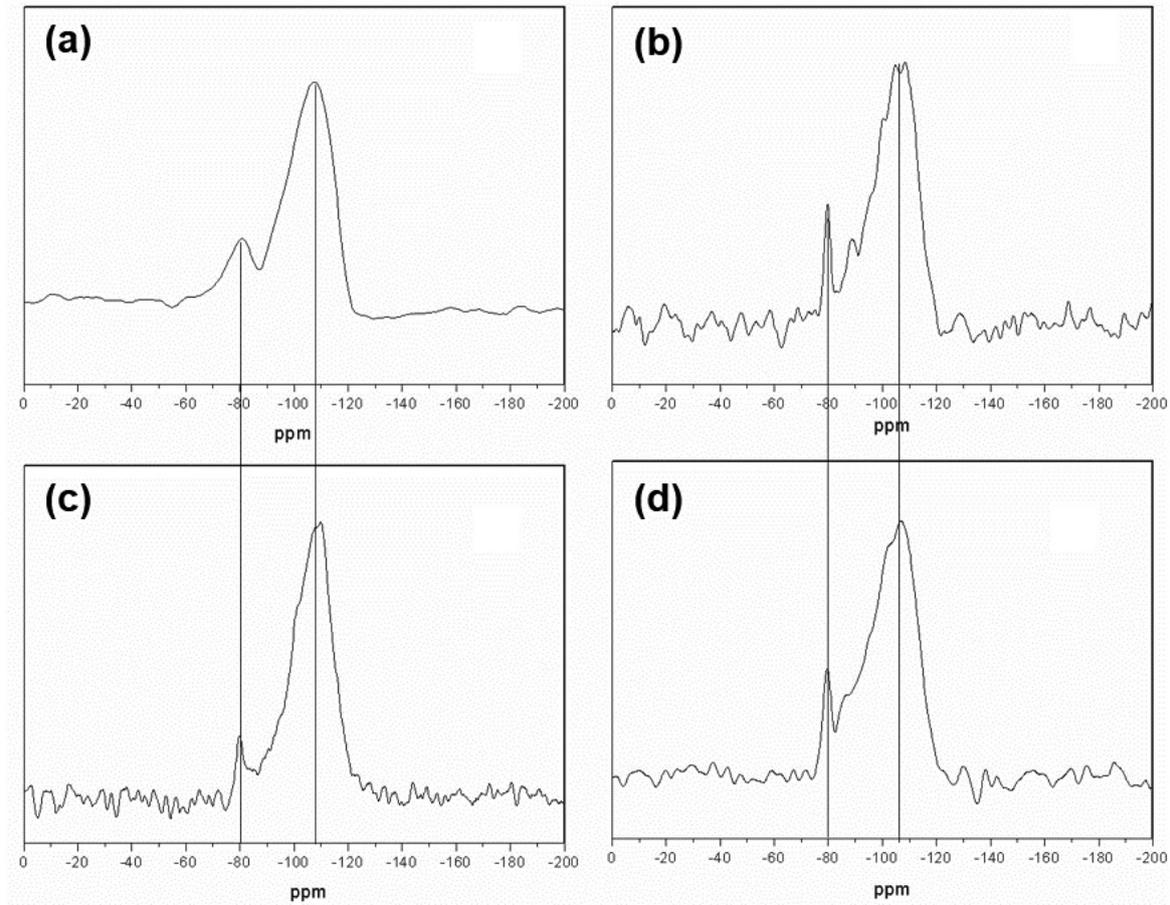


Figura 9: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ do grupo USP: (a) USP-1; (b) USP-2; (c) USP-3; (d) USP-4.

$(\text{Al-O})_y$ ou $(\text{B-O})_z$, conforme relatado por HERNANDEZ e PIERRE [36], porém este arranjo ocorre com menor intensidade, quando comparado aos sítios Q^3 e Q^4 .

Comparando os espectros de RMN de ^{29}Si apresentados com os obtidos por REN *et al.* [40] pode-se concluir que os espectros obtidos neste trabalho assemelham aqueles obtidos pelo tratamento do gel precursor a temperaturas até 300 °C. Neste trabalho os autores concluíram que o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresenta rede vítrea altamente condensada com uma pequena porção de alumina integrada a rede vítrea por ligações Si-O-Al. Considerando estes achados, pode-se afirmar que a temperatura efetiva sobre as partículas durante a secagem não atingiu 400 °C, já que era esperado prevalência dos sítios Q^3 e Q^2 indicando uma maior coordenação entre átomos de silício e alumínio. O gel precursor do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tratado em temperaturas superiores a 400 °C exibiu apenas um pico simétrico referente ao sítio Q^3 [12].

3.2. Caracterização das resinas compostas produzidas

3.2.1. Silanização das cargas inorgânicas

Para a avaliação da silanização das cargas inorgânicas USP, foram estudados os espectros FTIR (Figura 10). Observa-se que a intensidade da banda em 1636 cm^{-1} em todos os espectros aumentou, indicando a presença das ligações C=C do grupo silanol. Nota-se que a intensidade da banda das ligações Si-O-Si também aumentou, comprovando que a quantidade de grupo siloxanos intensificou devido à adesão do silano a partícula de vidro.

3.2.2. Estudo do grau de conversão de polimerização

A polimerização é feita para que a resina composta passe de seu estado líquido para o estado sólido. A realização de fotopolimerização ocasiona excitação das moléculas fotoiniciadoras (CQ), passando estas moléculas para um estado excitado tripleto, que reage com as aminas terciárias surgindo os radicais livres. Estes quebram as duplas ligações alifáticas presentes nos monômeros dando início ao processo de polimerização [41]. A Tabela 7 apresenta as composições das resinas formuladas.

Após a elaboração e armazenamento das resinas compostas em bisnagas protegidas da luz, uma pequena amostra de cada grupo foi analisada utilizando o aparelho de FTIR. Os testes foram realizados nas resinas fotopolimerizadas logo após a fotopolimerização (0 s) e em intervalos de tempos de 10 s. A Figura 11 dispõe as curvas FTIR para as amostras de grupos USP e para a resina comercial Filtek.

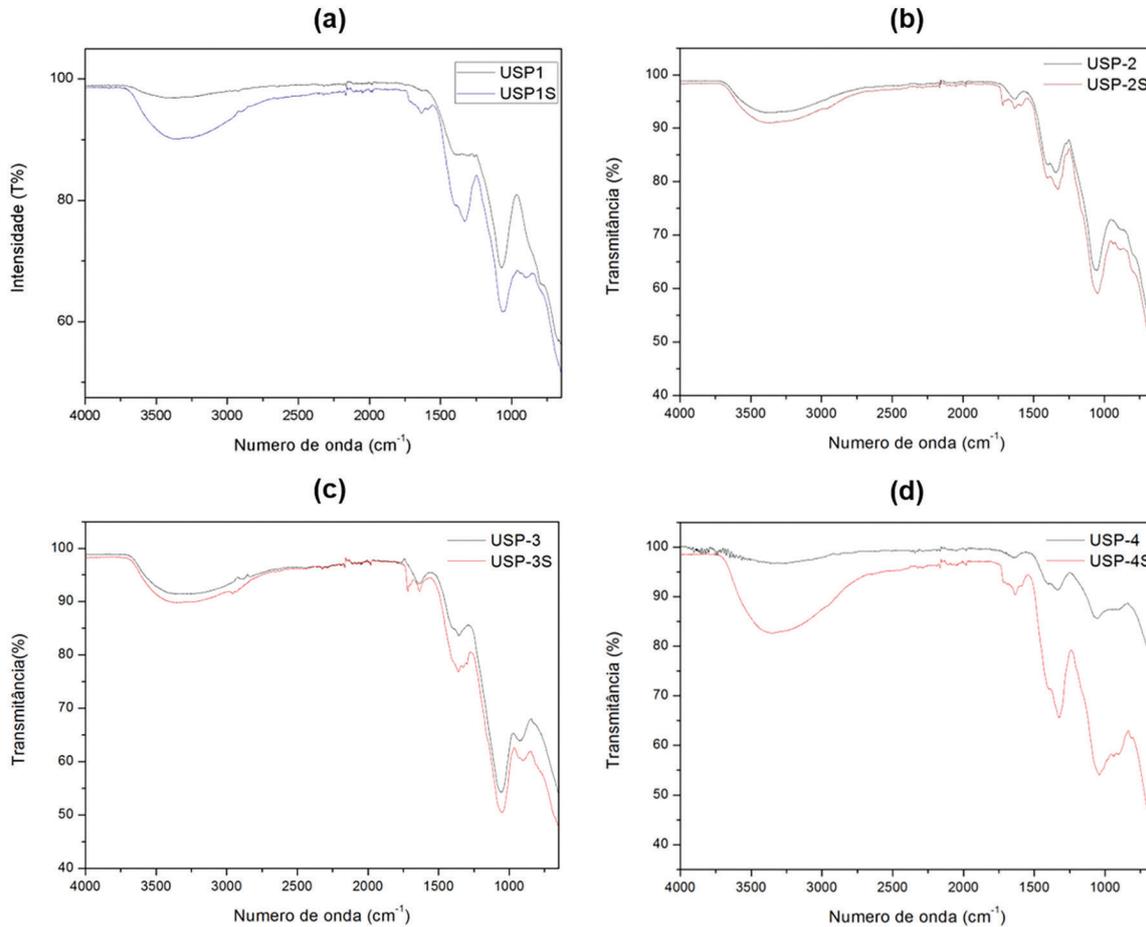


Figura 10: Espectro FTIR das partículas: (a) USP-1 não silanizada e USP-1S silanizada; (b) USP-2 não silanizada e USP-2S silanizada; (c) USP-3 não silanizada e USP-3S silanizada; (d) USP-4 não silanizada e USP-4S silanizada.

Tabela 7: Composição e tratamento químico das resinas dentárias.

RESINA COMPOSTA	MATRIZ ORGÂNICA	CARGA INORGÂNICA	ZONA DE AQUECIMENTO (°C)	VAZÃO DE AR (L/min)
USP 1	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 67,54% em massa (0,4 a 1,0 µm)	600;900	1,5
USP 2	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 64,42% em massa (0,4 a 1,0 µm)	900;600	1,5
USP 3	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 63,97% em massa (0,4 a 1,0 µm)	600;900	3,0
USP 4	Bis-GMA, UDMA, Teg-DMA	Alumínio-Boro-Silicato 63,47% em massa (0,4 a 1,0 µm)	900;600	3,0
Filtek Z250XT (3M-ESPE)	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA	Zircônia/Sílica 60% em massa (0.01 a 3.5 µm).	N/A	N/A

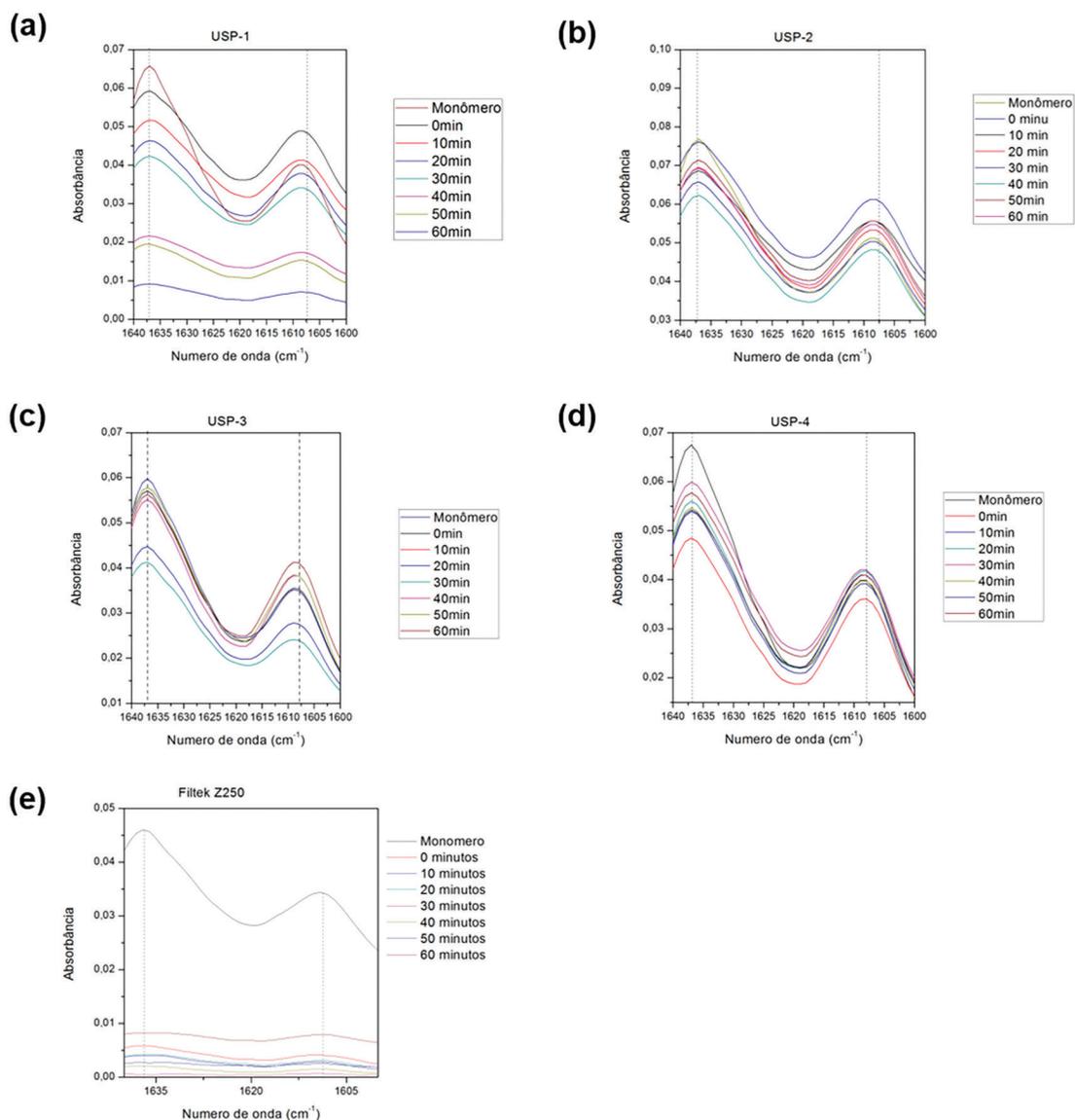


Figura 11: Infravermelho por Transformada de Fourier das resinas compostas (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3, (d) USP-4 e (e) resina comercial Filtek Z250 (3M).

Determinou-se o grau de conversão de polimerização através de cálculos, com o objetivo de analisar a conversão dos monômeros em polímero durante o processo de fotopolimerização radicalar. Para tal, foi utilizado iniciador CQ e amina terciária (DMAEMA) propagadora da reação. A Tabela 8 apresenta as porcentagens calculadas utilizando a equação de conversão de polimerização em intervalos de 10 s.

$$\% (C =) = \left(1 - \frac{\left[\frac{\text{alifática}}{\text{aromática}} \right] \text{polimerizada}}{\left[\frac{\text{alifática}}{\text{aromática}} \right] \text{não polimerizada}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo: absorvância da ligação alifática em 1637 cm^{-1} e a absorvância da ligação aromática em 1608 cm^{-1} [41–43].

Analisando os dados, a porcentagem de conversão das ligações C=C aromáticas convertidas em alifáticas dos grupos experimentais USP após 60 s de polimerização foi de 22,48% para a resina comercial Filtek,

Tabela 8: Conversão de polimerização das resinas compostas.

TEMPO (min)	FILTEK	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4
0	38,72%	21%	18,41%	5,43%	16,53%
10	13,99%	18%	15,26%	5,46%	16,87%
20	13,99%	21%	14,94%	5,46%	16,76%
30	6,83%	20%	14,34%	5,51%	14,04%
40	8,26%	20%	16,03%	15,42%	17,09%
50	35,92%	18%	15,84%	11,50%	19,90%
60	39,64%	12%	17,94%	17,87%	14,94%
Média	22,48%	18,45%	16,11%	9,52%	16,59%

considerada aceitável segundo BALKENHOL *et al.* [44]. Pode-se observar na Figura 11 (a) e (e) que os valores de absorvância diminuem com o passar do tempo. Por outro lado, para as resinas experimentais do grupo USP obteve-se valores entre 9% e 18%, sugerindo que ainda existe uma quantidade razoável de ligações aromáticas a serem quebradas.

3.2.3. Ensaio mecânico

Na avaliação mecânica das amostras, foram obtidos os dados de força máxima para ruptura do material e calculou-se a resistência a compressão. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Constatou-se que a resistência a compressão para a resina dentária Filtek foi em média maior em relação as resinas compostas experimentais USP.

O teste estatístico de comparação de variância (ANOVA) é realizado com a finalidade de verificar se há uma diferença significativa entre as médias dos grupos em análise [45]. Com isso, observou-se o valor de $p < 0,05$, provando que há uma diferença entre as médias dos grupos. O teste TUKEY possibilitou verificar qual grupo se diferenciou do restante, utilizando o programa PAST. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

O grupo experimental apresentou uma baixa resistência a compressão, conforme os dados apresentados. Sendo a resistência a compressão do esmalte dentário de 384 MPa e da dentina de 297 MPa, as resinas compostas experimentais do grupo USP não apresentaram valores satisfatórios [42,46,47]. No entanto, a resina comercial também não apresentou dados compatíveis com os valores da dentina esmalte dentário, apresentando valores de resistência a compressão inferiores. Outros trabalhos empregando esta mesma resina obtiveram resistência a compressão de 302,7 MPa [47].

Tabela 9: Resistência à compressão das resinas compostas.

GRUPO	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (MPa)
Filtek	75,27 ± 15,55
USP-1	9,55 ± 3,80
USP-2	10,67 ± 3,08
USP-3	7,43 ± 2,89
USP-4	13,27 ± 3,39

Tabela 10: Teste Tukey de comparação de pares para os grupos USP e Filtek.

	USP-1	USP-2	USP-3	USP-4	FILTEK
USP-1		0,999	0,991	0,934	0,0001319
USP-2	0,333		0,960	0,982	0,0001319
USP-3	0,627	0,960		0,740	0,0001319
USP-4	1,100	0,767	1,727		0,0001319
Filtek	19,440	19,110	20,070	18,340	

A baixa resistência a compressão apresentada pelas resinas USP pode ter sido ocasionada devido a esfericidade das partículas que facilitaram o escoamento do material durante o ensaio de compressão, somado a quantidade de carga orgânica e alta fluidez das resinas experimentais. O processo de mistura das cargas inorgânicas e orgânicas utilizando misturador planetário requer que a o material tenha uma certa fluidez para que a mistura seja efetiva. Com isso, a resina composta experimental (grupos USP) teve seu aspecto final mais fluido em comparação a resina composta comercial testada. Para que as resinas experimentais finais sejam menos fluidas, há a necessidade de realizar estudos variando as proporções de diluente (TEGDMA) e o propagador da reação radicalar (DMAEMA). Outro fator que pode ter ocasionado a baixa resistência é o processo de fotopolimerização, este foi realizado em moldes de aço inox. Como os moldes eram opacos a passagem da luz por toda a extensão do corpo de prova foi prejudicada, resultando em camadas na resina que não foram totalmente polimerizadas.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se a produção de partículas inorgânicas do sistema $Al_2O_3-0,5B_2O_3-SiO_2$ utilizando a técnica de pirólise do aerossol gerado por ultrassom (USP). Os padrões secagem das partículas foram estabelecidos em duas zonas de aquecimento de 900 °C e 600 °C com fluxo de 1,5 L/min e 3,0 L/min. Estes parâmetros foram utilizados como diferenciação de tratamento entre os grupos experimentais. Realizou-se testes morfológicos e físico-químicos das partículas inorgânicas, verificando que as partículas utilizadas para as resinas do grupo USP apresentaram em sua maioria morfologia esférica com granulometria média e que corresponde ao grupo de partículas microhíbridas (entre 1,07 μm e 1,46 μm). Além disso, verificou-se através de difratometria que a síntese aplicada possibilita a produção de material vítreo devido aos aspectos dos difratogramas. A análise dos espectros de RMN sugerem que as ligações formando redes tridimensionais de silício e de Al-O-Al e possivelmente clusters de $(B-O)_z$. Outra análise que comprova que o material sintetizado se trata de uma rede vítrea são os espectros FTIR, em que forma observadas bandas entre 890–920, 1070 e 1650 cm^{-1} relacionadas às vibrações da rede de silicato. Outra observação importante são as vibrações das ligações Si-O-Si- da rede vítrea que forma observadas nas bandas entre de 950–1100 cm^{-1} e uma banda discreta de ligação Si-O-B em 900 cm^{-1} que comprovam a formação da rede vítrea.

Na segunda etapa, relacionada à montagem da resina composta, foram elaborados corpos de prova e estes foram fotopolimerizados para ensaio mecânico. Os ensaios de contração de polimerização das resinas USP foram satisfatórios (média de 14,07%) quando comparados a resina comercial que foi de 22,48%. Mesmo com valores satisfatórios de contração de polimerização os ensaios mecânicos apresentaram uma resistência a compressão mecânica entre 7,43 MPa e 13,27 MPa, valores que ao serem comparados com a resina comercial que foi de 75,27 MPa são inferiores.

Diante dos dados apresentados pode-se concluir que a resina experimental USP elaborada necessita de certas adequações em suas proporções de diluente e propagador de polimerização radicalar já que a proporção de carga inorgânica está próxima a comercial (60%*m.*). O molde para a confecção dos corpos de prova em material transparente, facilitando a polimerização de toda a resina. A realização de um estudo mais detalhado das propriedades mecânicas utilizando a teoria de falhas e calculando as tensões admissíveis.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TAUBÖCK, T.T., JÄGER, F., ATTIN, T., “Polymerization shrinkage and shrinkage force kinetics of high- and low-viscosity dimethacrylate- and ormocer-based bulk-fill resin composites”, *Odontology*, v. 107, n. 1, pp. 103–110, Jun. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10266-018-0369-y>. PubMed PMID: 29948491.
- [2] KRULY, P.C., GIANNINI, M., PASCOTTO, R.C., *et al.*, “Meta-analysis of the clinical behavior of posterior direct resin restorations: low polymerization shrinkage resin in comparison to methacrylate composite resin”, *PLoS One*, v. 13, n. 2, pp. e019194, Fev. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0191942>. PubMed PMID: 29466366.
- [3] ABBASI, M., MORADI, Z., MIRZAEI, M., *et al.*, “Polymerization shrinkage of five bulk-fill composite resins in comparison with a conventional composite resin”, *Journal of Dentistry*, v. 15, n. 6, pp. 365–374, Nov. 2018. PubMed PMID: 30842797.
- [4] GUIMARÃES, G.F., MARCELINO, E., CESARINO, I., *et al.*, “Minimization of polymerization shrinkage effects on composite resins by the control of irradiance during the photoactivation process”, *Journal of Applied Oral Science*, v. 26, pp. e20170528, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1678-7757-2017-0528>.

- [5] HE, J., GAROUSHI, S., SÄILYNOJA, E., *et al.*, “The effect of adding a new monomer “Phene” on the polymerization shrinkage reduction of a dental resin composite”, *Dental Materials*, v. 35, n. 4, pp. 627–635, Abr. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.006>. PubMed PMID: 30797550.
- [6] BERTOLOTTI, R.L., “Posterior composite technique utilizing directed polymerization shrinkage and a novel matrix”, *Practical Periodontics and Aesthetic Dentistry: PPAD*, v. 3, n. 4, pp. 53–58, Jun. 1991. PubMed PMID: 1958847.
- [7] BISPO, L.B., “Resina composta nanoparticulada: há superioridade no seu emprego?”, *Revista Dentística On Line*, v. 9, n. 19, pp. 1–4, 2010.
- [8] YAP, A.U.J., WEE, K.E.C., “Effects of cyclic temperature changes on water sorption and solubility of composite restoratives”, *Operative Dentistry*, v. 27, n. 2, pp. 147–153, Mar. 2002. PubMed PMID: 11933905.
- [9] YAP, A.U.J., SHAH, K.C., CHEW, C.L., “Marginal gap formation of composites in dentine: effect of water storage”, *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 30, n. 3, pp. 236–242, Fev. 2003. doi: <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2842.2003.00982.x>. PubMed PMID: 12588494.
- [10] YAP, A.U., YAP, S.H., TEO, C.K., *et al.*, “Comparison of surface finish of new aesthetic restorative materials”, *Operative Dentistry*, v. 29, n. 1, pp. 100–104, Jan. 2004. PubMed PMID: 14753340.
- [11] DIDENKO, Y.T., NI, Y., *Controlled synthesis of nanoparticles using continuous liquid-flow aerosol method*, U.S. Patent n. 7,811,543, Oct. 2010.
- [12] AGUIAR, A.E., DASILVA, L.G., DE PAULA BARBOSA, H.F., *et al.*, “Synthesis of $Al_2O_3-0.5B_2O_3-SiO_2$ fillers by sol-gel method for dental resin composites”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 458, pp. 86–96, Fev. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.007>.
- [13] HUYANG, G., DEBERTIN, A.E., SUN, J., “Design and development of self-healing dental composites”, *Materials & Design*, v. 94, pp. 295–302, Mar. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.046>. PubMed PMID: 26955205.
- [14] CHOI, J.Y., LEE, H.H., KIM, H.W., “Bioactive sol–gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure”, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, v. 19, n. 10, pp. 3287–3294, Maio. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-008-3464-8>. PubMed PMID: 18483787.
- [15] IMAGEJ WIKI, *Particle analysis*, <http://imagej.net/imaging/particle-analysis>, acessado em agosto de 2022.
- [16] American National Standard/American Dental Association, “*Polymer-based Restorative Materials – Standard No. 27*”, Standards Committee on Dental Products, 2016.
- [17] ABDULMAJEED, A.A., DONOVAN, T.E., COOK, R., *et al.*, “Effect of preheating and fatiguing on mechanical properties of bulk-fill and conventional composite resin”, *Operative Dentistry*, v. 45, n. 4, pp. 387–395, Jul. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.2341/19-092-L>. PubMed PMID: 31794345.
- [18] PATHAK, A.K., MALLIKARJUNA, K., “An in vitro comparative evaluation of compressive strength, diametral tensile strength, and shear bond strength of type II glass ionomer cement, type IX glass ionomer cement, and Cention N on primary molars”, *Journal of Interdisciplinary Dentistry*, v. 11, n. 2, pp. 57, Ago. 2021. doi: http://dx.doi.org/10.4103/jid.jid_3_21.
- [19] BALARAM NAIK, A., CHENNAKESHA REDDY, A., “Optimization of tensile strength in TIG welding using the Taguchi method and analysis of variance (ANOVA)”, *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 8, pp. 327–339, Dez. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsep.2018.08.005>.
- [20] KAUFMANN, J., SCHERING, A. G., “Analysis of variance ANOVA”, *Wiley Encyclopedia of Clinical Trials*, Dez. 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9780471462422.eoct017>.
- [21] LEE, S., LEE, D.K., “What is the proper way to apply the multiple comparison test?”, *Korean Journal of Anesthesiology*, v. 71, n. 5, pp. 353–360, Ago. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.4097/kja.d.18.00242>. PMid:30157585.
- [22] ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., *et al.*, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, 2nd ed., Cambridge, Academic Press, 2013.
- [23] BOGOVIC, J., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. “Nanosized metallic oxide produced by ultrasonic spray pyrolysis”. In: *Proceedings of the European Metallurgical Conference*, Düsseldorf, Germany, 26–29 June 2011.
- [24] BUIEL, E.R., GEORGE, A.E., DAHN, J.R., “Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose”, *Carbon*, v. 37, n. 9, pp. 1399–1407, 1999. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00335-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00335-2).

- [25] SCHERDEL, C., REICHENAUER, G., WIENER, M., “Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET-and t-plot”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, n. 3, pp. 572–575, Ago. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.034>.
- [26] SUZUKI, S., LEINFELDER, K.F., KAWAI, K., *et al.*, “Effect of particle variation on wear rates of posterior composites”, *American Journal of Dentistry*, v. 8, n. 4, pp. 173–178, Ago. 1995. PubMed PMID: 7576382.
- [27] VENHOVEN, B.A., DE GEE, A.J., WERNER, A., *et al.*, “Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites”, *Biomaterials*, v. 17, n. 7, pp. 735–740, 1996. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)86744-5](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(96)86744-5). PubMed PMID: 8672636.
- [28] KIM, S.H., KWON, W.J., LEE, H.H., *et al.*, *Manufacturing methods of mesoporous carbon structure with spray drying or spray pyrolysis and composition thereof*, U.S. Patent n. 8,057,774, Nov. 2011.
- [29] TURSSI, C.P., FERRACANE, J.L., VOGEL, K., “Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites”, *Biomaterials*, v. 26, n. 24, pp. 4932–4937, Ago. 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.026> PubMed PMID: 15769527.
- [30] LU, H., LEE, Y.K., OGURI, M., *et al.*, “Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler”, *Operative Dentistry*, v. 31, n. 6, pp. 734–740, Nov. 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.2341/05-154>. PubMed PMID: 17153985.
- [31] ANUSAVICE, K.J., SHEN, C., RAWLS, H.R., *Phillips – materiais dentários*, 12. ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2013.
- [32] HOLLER, F.J., SKOOG, D.A., CROUCH, S.R., *Princípios de análise instrumental*, 6. ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- [33] BERTOLINI, M.J., ZAGHETE, M.A., GIMENES, R., “Uso das técnicas de infravermelho e de ressonância magnética nuclear na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental”, *Química Nova*, v. 32, n. 5, pp. 1231-1234, Jul. 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000500028>.
- [34] TOUATI, F., SEDIRI, F., GHARBI, N., “Preparation and characterization of mesoporous lithium borosilicate material via the sol–gel process”, *Materials Science and Engineering C*, v. 29, n. 4, pp. 1239–1244, Maio. 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.036>.
- [35] SOOKSAEN, P., “Structure and crystallization of borate-based glasses for machinable material applications”, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, v. 2, n. 2, pp. 89–92, Mar. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.7763/IJAPM.2012.V2.60>.
- [36] HERNANDEZ, C., PIERRE, A.C., “Influence of the sol–gel acidic synthesis conditions on the porous texture and acidity of SiO₂–Al₂O₃ catalysts with a low Al proportion”, *Langmuir*, v. 16, n. 2, pp. 530–536, 2000. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/la990839w>.
- [37] BABONNEAU, F., COURRY, L., LIVAGE, J., “Aluminum sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: an attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 121, n. 1–3, pp. 153–157, Maio. 1990. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90122-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(90)90122-3).
- [38] FUKUOKA, M., ONODA, Y., INOUE, S., *et al.*, “The role of precursors in the structure of SiO₂-Al₂O₃ sols and gels by the sol-gel process”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 1, n. 1, pp. 47–56, Jan. 1993. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00486428>.
- [39] BERTOLINI, M.J., PALMA-DIBB, R.G., ZAGHETE, M.A., *et al.*, “Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 6–7, pp. 466–471, Mar. 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.040>.
- [40] REN, J., ZHANG, L., ECKERT, H., “Sol–gel preparation of mesoporous Al₂O₃–SiO₂ glasses: structural evolution monitored by solid state NMR”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 70, n. 3, pp. 482–490, Mar. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-014-3309-5>.
- [41] MENEGAZZO, L.M., “*Estudo do grau de conversão e dureza em compósitos odontológicos fotopolimerizáveis*”, Tese de M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo, 2007.
- [42] PARK, J.K., LEE, G.H., KIM, J.H., *et al.*, “Polymerization shrinkage, flexural and compression properties of low-shrinkage dental resin composites”, *Dental Materials Journal*, v. 33, n. 1, pp. 104–110, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.4012/dmj.2013-126>. PubMed PMID: 24492120.

- [43] VILJANEN, E.K., LASSILA, L.V., SKRIFVAR, M., *et al.*, “Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: Design of experiments and statistical screening”, *Dental Materials*, v. 21, n. 2, pp. 172–177, 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2003.12.005>. PubMed PMID: 15681016.
- [44] BALKENHOL, M., FERGER, P., MAUTNER, M.C., *et al.*, “Provisional crown and fixed partial denture materials: mechanical properties and degree of conversion”, *Dental Materials*, v. 23, n. 12, pp. 1574–1583, Dez. 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2007.06.024>. PubMed PMID: 17707901.
- [45] TRIOLA, M.F., *Introdução à estatística*, 2. ed., Rio de Janeiro, LTC, 2008.
- [46] MACIEL, D., DIAS, A.L., MOYSÉS, M.R., *et al.*, “Influência do prazo de validade de resinas compostas na resistência à compressão”, *Arquivos em Odontologia*, v. 41, n. 3, pp. 235–241, Jul. 2005.
- [47] SOUZA, A.L.T., CABRAL DE OLIVEIRA, F.M.M.P., MOYSÉS, M.R., *et al.*, “Avaliação da resistência à compressão de resinas compostas fotopolimerizáveis”, *Arquivos em Odontologia*, v. 43, n. 1, pp. 31–35, 2007.