

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE, EVOLUÇÃO ESTRUTURAL
E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS
MODIFICADOS POR NANOCOMPONENTES
MINERAIS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA**

Autor: José Augusto César Discacciati
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Fevereiro de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

José Augusto César Discacciati

**SÍNTESE, EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
POLÍMEROS MODIFICADOS POR NANOCOMPONENTES
MINERAIS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2005

Dedico este trabalho a meus inesquecíveis Pais que, mesmo com pouco tempo de convivência, me transmitiram exemplo de honestidade, caráter, humildade e disposição. Dedico-o, ainda, a minha querida esposa Maria Cristina e a meus filhos Ana Clara e Ítalo Bruno, esperando que também esta jornada lhes tenha servido de incentivo para a constante busca de um ideal.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- o Agradeço a Deus e às pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que eu chegasse ao fim de mais uma fase. Agradeço a minha esposa e a meus filhos por estarem sempre ao meu lado me incentivando. Agradeço a meus familiares simplesmente por acreditarem e torcerem por mim.

- o Agradeço ao Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, amigo, incentivador, orientador e exemplo ímpar de dedicação à docência, que, com suas comprovadas inteligência e competência, jamais mediu esforços nesta importante tarefa de orientar. Muito obrigado **Rodrigo**, pela amizade, disponibilidade, confiança e oportunidade. Sou-lhe eternamente grato, e desejo-lhe toda felicidade do mundo.

AGRADECIMENTOS

- o À Escola de Engenharia da UFMG, especialmente ao Colegiado de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - CPGEM -, na pessoa de seu coordenador, Prof. Ronaldo Antônio N. M. Barbosa.
- o Aos Professores da Casa, pela acolhida sincera e convivência tão agradável.
- o Aos coordenadores dos laboratórios da Escola de Engenharia onde foram realizadas as análises, por terem atendido prontamente às nossas solicitações: Prof^a Marivalda, Eng^a Olívia, Prof^a Virgínia, Prof. Dagoberto, Prof. Herman, Prof. Paulo Brandão, Prof. Vicente e Prof. Wander.
- o Aos técnicos, que, de forma profissional e amiga, com sua experiência, tanto contribuíram para o resultado final do estudo: Andréia, Denise, Hilda, Isabel, Madalena, Natália, Patrícia e João.
- o Ao Alisson pela constante ajuda nas diversas etapas do estudo.
- o À Prof^a Maria Irene, do Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Química da UFMG, pela execução das Análises Termogravimétricas.
- o À D^{ra} Vilma Costa, pelo auxílio nas análises por microscopia de força atômica.
- o Ao Dr. Guilherme, então bolsista recém-doutor, hoje Professor da UFSC, pelo auxílio na manipulação de reagentes.
- o Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas - SP - e a toda sua equipe de apoio, por viabilizarem a utilização do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

- o À Cida e ao Nelson - CPGEM - UFMG -, pela cordialidade e presteza.
- o Aos colegas de curso, especialmente Antonieta e Eliane, pela amizade e constante troca de informações.
- o Aos amigos Professores da Faculdade de Odontologia da UFMG, pelo apoio incondicional.
- o À Vigodent - Rio de Janeiro - RJ -, pela doação do vidro de bário microparticulado utilizado no estudo.
- o À FAPEMIG, pelo importante apoio financeiro a este projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xviii
LISTA DE NOTAÇÕES	xx
RESUMO	xxii
ABSTRACT	xxiv
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS DO ESTUDO	05
2.1. Objetivo principal	06
2.2. Objetivos específicos	07
3. REVISÃO DA LITERATURA	08
3.1. Histórico das resinas compostas odontológicas	09
3.2. Contração de polimerização	13
3.3. Efeitos da contração de polimerização	15
3.3.1. Formação de fendas	15
3.3.2. Deflexão cuspídea e microfraturas de esmalte	16
3.4. Determinação da contração de polimerização e da tensão residual gerada	18
3.5. Procedimentos que diminuem a contração de polimerização e a tensão residual gerada	20
3.5.1. Modificações na estrutura monomérica	20
3.5.2. Compósitos com uma menor velocidade da reação	22
3.5.3. Desenvolvimento dos sistemas de adesão	22
3.5.4. Aumento na concentração de carga inorgânica	23
3.5.5. Aplicação da técnica incremental	24
3.5.6. Diminuição da intensidade de luz	26
3.6. Nanocompósitos e nanopartículas	29
3.6.1. O mecanismo da intercalação e da esfoliação	36
3.6.2. Aplicações	40

3.6.3. Aplicações na Odontologia.....	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1. Material	45
4.2. Métodos	46
4.2.1. Caracterização inicial das partículas de carga	46
4.2.1.1. Análise da área superficial	46
4.2.1.2. Análise da densidade específica por picnometria a gás hélio	47
4.2.1.3. Análise química	47
4.2.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)	47
4.2.1.5. Difração de raios-X (XRD).....	48
4.2.1.6. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	49
4.2.1.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	50
4.2.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.2.2. Preparo superficial das partículas de MMT Cloisite® Na ⁺	51
4.2.3. Caracterização das partículas de MMT Cloisite® Na ⁺ após modificação orgânica	53
4.2.4. Formação dos grupos a serem comparados	54
4.2.4.1. Fase orgânica	54
4.2.4.2. Tipos de carga inorgânica utilizados	54
4.2.4.3. Concentração percentual das cargas inorgânicas em massa	55
4.2.5. Difração de raios-X (XRD) das partículas após incorporação aos monômeros	55
4.2.6. Confeção dos corpos de prova (CP).....	55
4.2.6.1. Inserção do material nas matrizes e procedimento para eliminação de bolhas de ar	55
4.2.6.2. Procedimento de fotoativação	56
4.2.7. Determinação das propriedades do material	57
4.2.7.1. Determinação da alteração dimensional	58
4.2.7.2. Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.2.8. Análise da evolução estrutural	59
4.2.8.1. Difração de raios-X (XRD)	59
4.2.8.2. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	60
4.2.8.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	60

4.2.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.2.9. Fotoativação com fonte de luz de baixa intensidade.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Caracterização das cargas inorgânicas.....	65
5.1.1. Análise granulométrica.....	65
5.1.2. Análise da área superficial	66
5.1.3. Análise da densidade específica por picnometria a gás hélio	66
5.1.4. Análise química	67
5.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)	70
5.1.6. Difração de raios-X (XRD)	71
5.1.7. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	73
5.1.8. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	74
5.1.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
5.2. Caracterização dos compósitos experimentais	80
5.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)	80
5.2.1.1. Cálculo da quantidade percentual de material inorgânico projetada...	81
5.2.2. Cálculo da densidade específica teórica esperada dos compósitos	83
5.2.2.1. Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes, em massa	83
5.2.2.2. Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes, em volume.....	83
5.2.2.3. Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em massa.....	84
5.2.2.4. Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em volume	84
5.2.3. Determinação da densidade específica dos compósitos por picnometria a gás hélio e água	85
5.2.4. Contração de polimerização.....	89
5.2.4.1. Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em massa.....	89

5.2.4.2. Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em volume.....	89
5.2.4.3. Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em massa.....	90
5.2.4.4. Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em volume.....	90
5.2.5. Difração de raios-X (XRD)	97
5.2.6. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	105
5.2.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	118
5.2.7.1. Análise do componente inorgânico.....	118
5.2.7.2. Análise do componente orgânico	118
5.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	138
5.3. Avaliação do comportamento de um compósito	
ativado por uma fonte de luz de baixa intensidade	145
5.3.1. Densidade específica e contração de polimerização.....	145
5.3.2. Difração de raios-X (XRD)	146
5.3.3. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	146
5.3.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	149
5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	155
6. CONCLUSÕES	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática de um cristal pertencente à classe das argilas esmectitas (Fonte: www.nanoclay.com)	30
Figura 3.2 - Representação esquemática da estrutura lamelar cristalina dos 2:1 filosilicatos (Fonte: ALEXANDRE e DUBOIS, 2000. P. 3)	31
Figura 3.3 - Intercalação do surfactante catiônico por entre as lamelas da Montmorilonita.	33
Figura 3.4 - Representação esquemática dos diferentes tipos de compósitos a partir da interação entre silicatos lamelados e monômeros: a) microcompósito (tactóides), b) nanocompósito intercalado, c) nanocompósito esfoliado (Fonte: ALEXANDRE e DUBOIS, 2000. P. 5)	34
Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura dos silicatos lamelados (Fonte: VAIA <i>et al.</i> , 1995. P. 8082)	38
Figura 4.1 - Dimetil Di “tallow” hidrogenado amônio quaternário HT= “Tallow” hidrogenado (~65% C ₁₈ , ~30% C ₁₆ , ~ 5% C ₁₄) Ânion: cloreto	51
Figura 4.2 - Metil “tallow” bis-2-hidroxietil amônio quaternário T= “Tallow” (~65% C ₁₈ , ~30% C ₁₆ , ~ 5% C ₁₄) Ânion: cloreto	52
Figura 4.3 - 3-Metacriloxipropilmetoxisilano	52
Figura 4.4 - Cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio (CVBTMA).	53
Figura 5.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) das cargas inorgânicas utilizadas	71

- Figura 5.2** - Difratoograma das cargas inorgânicas a passos de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos (Picos principais estão indicados nas curvas – em Å) 72
- Figura 5.3** - Padrões do espalhamento de raios-X a baixo ângulo das argilas utilizadas 74
- Figura 5.4** - Espectros de infravermelho das argilas utilizadas no estudo 75
- Figura 5.5** - Detalhe dos espectros de infravermelho das argilas utilizadas no estudo 76
- Figura 5.6** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das três MMT's Cloisite[®] como recebidas, com duas (esquerda) e dez mil (direita) vezes de aumento (A1 e A2 – MMT 20A, B1 e B2 – MMT 30B, C1 e C2 – MMT Na⁺) 78
- Figura 5.7** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MMT Cloisite[®] Na⁺ org - modificada por CVBTMA - (D1 e D2) e do vidro de bário (E1 e E2), com duas (esquerda) e dez mil (direita) vezes de aumento 79
- Figura 5.8** - Análise termogravimétrica (TGA) do grupo controle (apenas fase orgânica) 80
- Figura 5.9** - Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos com MMT Cloisite[®] Na⁺ org 81
- Figura 5.10** - Quantidade percentual de material inorgânico projetada versus quantidade percentual observada na TGA em função do grupo, para compósitos contendo MMT Cloisite[®] 20A e 30B 82

- Figura 5.11** - Quantidade percentual de material inorgânico projetada versus quantidade percentual observada na TGA em função do grupo, para compósitos contendo MMT Cloisite® Na⁺ org e vidro de bário 82
- Figura 5.12** - Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® 20A 91
- Figura 5.13** - Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® 30B 92
- Figura 5.14** - Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® Na⁺ org 92
- Figura 5.15** - Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo vidro de bário 93
- Figuras 5.16 (A, B e C)** - Difratogramas dos compósitos com MMT Cloisite® 20A (Grupos A a F) polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å) 99
- Figuras 5.17** - Difratogramas da MMT 20A pura, e dos compósitos (Grupos E e F) polimerizados (valores de “d” em Å) 100

Figuras 5.18 (A, B e C) - Difrátogramas dos compósitos com MMT Cloisite® 30B (Grupos A a F) polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å)	102
Figuras 5.19 (A, B e C) - Difrátogramas dos compósitos com MMT Cloisite® Na ⁺ org (Grupos A a F) polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å)	103
Figura 5.20 - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do grupo controle, polimerizado e não polimerizado	105
Figura 5.21 - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para a MMT 20A pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, E e F)..	107
Figura 5.22 - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT 30B pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A e F)	108
Figura 5.23 - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT Na ⁺ org pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, D e F)	109
Figura 5.24 - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT Cloisite® 20A pura e do respectivo compósito do Grupo F polimerizado e não polimerizado	115
Figura 5.25 - Evolução morfológica da MMT Cloisite® Na ⁺ após surfactação com o composto orgânico, realizada pelo fabricante para produzir a MMT 20A, após incorporação aos monômeros e após polimerização ativada por luz	116
Figura 5.26 - Espectros de infravermelho da MMT Cloisite® 20A pura e do respectivo compósito (Grupo F) polimerizado e não polimerizado ..	119

Figura 5.27 - Espectros de infravermelho do compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo E) não polimerizado e durante a fotoativação 122

Figura 5.28 - Espectros de infravermelho do compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo E) não polimerizado e com 7, 21 e 28 dias após a fotoativação 122

Figura 5.29 - Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “grau de conversão monomérica final e contração de polimerização” para todos os compósitos 125

Figura 5.30 - Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “concentração percentual de carga observada na TGA e grau de conversão monomérica final” para todos os compósitos 126

Figura 5.31 - Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “concentração percentual de carga observada na TGA e contração de polimerização” para todos os compósitos 126

Figura 5.32 - Cinética da polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e de compósitos com MMT 20A (Grupos A a F).
 A- Grau de conversão monomérica em função do tempo.
 B- Velocidade de polimerização em função do tempo.
 C- Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica 129

Figura 5.33 - Cinética da polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e de compósitos dos Grupos F de todos os tipos de carga utilizados.
 A- Grau de conversão monomérica em função do tempo.
 B- Velocidade de polimerização em função do tempo.

C- Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica.....	130
Figura 5.34 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo A	132
Figura 5.35 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo B	133
Figura 5.36 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo C	134
Figura 5.37 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo D	135
Figura 5.38 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo E	136
Figura 5.39 (A, B e C) - Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo F	137
Figura 5.40 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na ⁺ org, todos do Grupo E, com 200 (esquerda) e 1500 (direita) vezes de aumento	140
Figura 5.41 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na ⁺ org (Grupos A - esquerda e Grupos D – direita), com 200 vezes de aumento	141
Figura 5.42 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na ⁺ org (Grupos A - esquerda e Grupos E – direita), com 5000 vezes de aumento	142

- Figura 5.43** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org (Grupos E - esquerda e Grupos F – direita), com 1500 vezes de aumento 143
- Figura 5.44** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos dos Grupos F com MMT 20A, 30B, Na⁺ org e vidro de bário com grande aumento 144
- Figura 5.45** - Difratoograma do compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) não polimerizado (A), fotoativado com alta (B) e com baixa intensidade de luz (C) (valores de “d” em Å) 146
- Figura 5.46** - Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo em função do tempo de fotoativação por fonte de luz de baixa intensidade, para compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) 148
- Figura 5.47** - Mudanças no espaçamento interlamelar “d” observadas por SAXS, da argila MMT Cloisite[®] 20A após dispersão na fase orgânica (t=0) e em função do tempo de fotoativação por fonte de luz de baixa intensidade 149
- Figura 5.48** - Cinética da polimerização sob baixa intensidade de luz, do compósito contendo MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F).
 A-Grau de conversão monomérica em função do tempo,
 B-Velocidade de polimerização em função do tempo,
 C-Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica..... 152
- Figura 5.49** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) ativado com luz de baixa intensidade (A, C e E) e luz convencional (B, D e F) 154

LISTA DE TABELAS

Tabela V.1 - Distribuição granulométrica das cargas inorgânicas utilizadas	66
Tabela V.2 - Medidas de área superficial das cargas inorgânicas utilizadas (em m ² /g)	66
Tabela V.3 - Medidas da densidade específica das cargas inorgânicas utilizadas (em g/cm ³)	67
Tabela V.4 - Análise química, por espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), das cargas inorgânicas utilizadas (valores percentuais)	68
Tabela V.5 - Análise química, por espectrometria por fluorescência de raios-X, das cargas inorgânicas utilizadas	68
Tabela V.6 - Análise química, por absorção atômica e técnicas complementares, das cargas utilizadas (concentração percentual)	69
Tabela V.7 - Valores do espaçamento basal “d” (em Å) fornecidos pelo fabricante e observados por XRD	73
Tabela V.8 - Densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes em massa e volume, baseada nos resultados da TGA em massa e volume, e densidade dos materiais polimerizados e não polimerizados determinada por diferentes técnicas	87
Tabela V.9 - Contração de polimerização (%) esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado em massa (01), em volume (02, 10, 18, 26) e baseada na TGA em massa (03, 11, 19, 27) e em volume (04, 12, 20, 28). Contração de polimerização (%) observada (05, 13, 21, 29). Redução (%) na contração de polimerização em relação às contrações esperadas por massa (06, 14, 22, 30),	

por volume (07, 15, 23, 31) e baseadas na TGA em massa (08, 16, 24, 32) e em volume (09, 17, 25, 33) 95

Tabela V.10 - Evolução do grau de conversão monomérica em função do tempo, durante e após a fotoativação (%). 124

Tabela V.11 - Correlação entre as variáveis grau de conversão monomérica final, contração de polimerização e concentração percentual de carga observada na TGA 127

LISTA DE NOTAÇÕES

Å - Angstrom

π - 3,141592654

λ - Comprimento de onda da radiação

θ - Ângulo de incidência do feixe de raios-X

ρ – Densidade específica

μm - Micrometros

nm - Nanômetros

°C - Graus Celsius

% C=C - Percentual de duplas ligações carbônicas

AFM - Microscopia de força atômica

ATR - Reflexão total atenuada

Bis-GMA - Bisfenol A-glicidilmetacrilato

CP - Corpo de prova

CQ - Canforoquinona

CVBTMA - Cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio

d – Distância ou espaçamento entre planos cristalinos

DMAEMA - 2- Dimetilamino etil metacrilato

EDX - Espectroscopia dispersiva de raios-X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Kgf - Quilograma força 1 Kgf = 9,81 N

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MMT - Montmorilonita (argila mineral)

MMT 20A - Montmorilonita natural Cloisite® 20A

MMT 30B - Montmorilonita natural Cloisite® 30B

MMT Na⁺ - Montmorilonita natural Cloisite® Na⁺ (sódica)

MMT Na⁺ org - Montmorilonita natural Cloisite® Na⁺ (sódica) modificada por CVBTMA

MPa - Mega Pascal

mW/cm² - Miliwatt por centímetro quadrado

n - número de corpos de prova por grupo

N - Newton

q - Vetor de espalhamento de raios-X

r - Coeficiente de correlação

rpm - Rotações por minuto

SAXS - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

“Tallow” - Porção hidrocarboneto do ácido dodecanóico ou esteárico (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~ 5% C₁₄)

TEGDMA - Tetraetilenoglicol dimetacrilato

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

TGA - Análise termogravimétrica

VB - Vidro de bário micro particulado

XRD - Difração de raios-X

RESUMO

A contração de polimerização é a maior limitação no uso das resinas compostas odontológicas. Ela pode levar à formação de fendas marginais e conseqüente infiltração, dor pós-operatória, cárie secundária ou ainda à indução de tensões internas, resultando em deflexão cuspídea ou microfraturas de esmalte. O objetivo principal deste estudo foi testar a hipótese de que a incorporação de um nanocomponente argilomineral, a Montmorilonita (MMT), em um sistema de monômeros metacrilatos à base de Bis-GMA e TEGDMA, possa proporcionar uma redução nos valores da contração de polimerização, visando a uma aplicação futura na área de materiais odontológicos. Objetivou-se ainda avaliar a evolução estrutural dos compósitos, a cinética da polimerização sob alta e baixa intensidade de luz, e a influência tanto da quantidade percentual de carga quanto do tratamento superficial dado às mesmas no comportamento dimensional dos compósitos. Quatro tipos de carga, com diferentes tratamentos superficiais, foram incorporados ao sistema resinoso: MMT Cloisite® 20A, MMT Cloisite® 30B, MMT Cloisite® Na⁺ modificada por cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio e vidro de bário silanizado. Seis diferentes concentrações percentuais, variando entre 0,48% e 16,39%, foram utilizadas. Os compósitos foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TGA), picnometria a gás hélio, difração de raios-X (XRD), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Comparando-se com o grupo controle (polímero puro) e com os compósitos com vidro de bário, os resultados mostraram que a incorporação das nanopartículas, de uma forma geral, reduziu os valores da contração de polimerização quando o sistema é ativado por luz halógena. Essa propriedade está provavelmente associada àquelas formulações cujas argilas sofreram intercalação/esfoliação da fase orgânica, com resultante formação de nanocompósitos, o que foi observado por XRD e SAXS. Por FTIR, observaram-se diferenças na cinética da polimerização em função de diferentes intensidades de luz. Observou-se ainda que a cinética da polimerização tem influência na cinética da intercalação. Por MEV, não foram observadas alterações significativas na morfologia ou nas dimensões das partículas após a polimerização dos compósitos. Observou-se alto grau de

adesão entre argilas e fase orgânica. Concluiu-se que o tipo de surfactante e o valor da capacidade de troca catiônica (CTC) da carga podem influenciar na capacidade da argila se intercalar com os monômeros e se esfoliar, formando assim nanocompósitos, influenciando conseqüentemente no comportamento dimensional do material. Esta é uma tecnologia que tem grande potencial para ser aplicada aos materiais odontológicos compósitos, cuja principal limitação continua sendo a contração de polimerização.

ABSTRACT

The polymerization shrinkage is the major restriction in the use of dental composites. It can form marginal gaps and consequently infiltration, pain, secondary caries and internal stresses that can result in cusp deflection or enamel microcracks. The aim of this study was to test the hypothesis that the incorporation of a nanocomponent derived from an argilomineral - the Montmorillonite (MMT) - in a system of methacrylate monomers based on Bis-GMA and TEGDMA, could reduce the values of polymerization shrinkage, aiming a future application in the dental materials area. Other objectives of this work were to study the structural evolution of the composites, the polymerization kinetics under high and low light intensity, and the influence of the content and surface treatment of the nanoparticles on the dimensional behavior of the composites. Four types of nanoparticles, with different surface treatments, were incorporated into the resin system: MMT Cloisite® 20A, MMT Cloisite® 30B, MMT Cloisite® Na⁺ modified with Ar-vinilbenziltrimetil ammonium chloride and silanized barium glass. Six different concentrations, varying between 0.48% e 16.39%, were used. The composites were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), helium picnometry, X-ray diffraction (XRD), small angle X-ray scattering (SAXS), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electronic microscopy (SEM). Comparing with the control group (pure polymer) and with the composites with barium glass, the results showed that the incorporation of the nanoparticles, in general, reduced the values of the shrinkage polymerization when the system was activated with halogen lamp. This property is probably associated with formulations in which clays intercalate/exfoliate with the organic phase, resulting in nanocomposite formation, observed by XRD and SAXS. Results by FTIR showed differences in the kinetics on polymerization as a function of different light intensities. It was observed that the kinetics of polymerization affects the kinetics of intercalation. By SEM, no significant alterations were observed in the morphology and in the dimensions of particles after the polymerization of the composites. It was observed a high degree of adhesion between the clays and the organic phase. It was concluded that the type of surfactant and the value of the cation exchange capacity (CEC) of the nanoparticles can influence the capacity of

the clay to intercalate with the monomers and to exfoliate and, consequently, to yield different dimensional behaviors. The technology developed in this work has a potential to be applied on the formulation of new dental composite materials, that main limitation is still the shrinkage polymerization.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O principal objetivo do profissional de saúde é manter ou melhorar a qualidade de vida de seus pacientes. No caso da Odontologia, isso pode ser conseguido prevenindo as doenças bucais, aliviando a dor ou o incômodo, ou melhorando a eficiência mastigatória, a aparência ou a fonação. Devido ao fato de muitos desses objetivos requererem a reposição de parte da estrutura dental ou de dentes perdidos devido a doenças, traumas ou má formações, um dos principais desafios da profissão tem sido o desenvolvimento de materiais restauradores capazes de suportar as condições adversas do meio bucal. Historicamente, muitos materiais foram empregados em substituição aos dentes naturais, incluindo dentes e ossos de animais, dentes humanos, conchas marinhas e marfim. Posteriormente, metais, cerâmicas, polímeros e compósitos começaram a ser utilizados. Porém, não obstante recentes aperfeiçoamentos em suas propriedades, nenhum desses materiais pode ser considerado ideal ou permanente. Pesquisadores continuam em busca de um material restaurador que seja biocompatível, que se combine esteticamente e se adira permanentemente às estruturas dentais, e que exiba propriedades similares às do esmalte dental e da dentina (ANUSAVICE, 1998).

As propriedades e o comportamento de cada material, exaustivamente estudados pela Ciência dos Materiais, são determinados tanto pela sua estrutura interna quanto pelo processamento ao qual o mesmo é submetido. Se um conjunto específico de propriedades e comportamento é requerido, o material deve ser escolhido de forma que suas estruturas atômicas, moleculares, seus cristais ou outras disposições internas convenham ao pretendido. A estrutura interna pode ainda ser alterada durante o processamento, o que pode afetar, positiva ou negativamente, tanto as propriedades quanto o comportamento do material (Van VLACK, 1988).

Dentre os materiais mais largamente estudados e utilizados atualmente na Odontologia estão as resinas compostas ativadas por luz. Isso se deve à maior facilidade de manuseio quando comparadas às resinas curadas quimicamente e ao melhor resultado estético quando comparadas aos metais. Durante as últimas

décadas, uma grande evolução na área desses compósitos tem sido observada. Modificações estruturais como a incorporação de maiores quantidades de partículas de carga inorgânica e a inclusão de monômeros metacrilatos multifuncionais resultaram em materiais com maior resistência ao desgaste (HIRATA *et al.*, 2000; MARCHINI *et al.*, 2000). Além disso, a introdução de unidades de luz halógena de alta intensidade, como ativadoras, veio determinar um maior grau de conversão monomérica, o que também resultou em melhores propriedades mecânicas (SILIKAS *et al.*, 2000; DENNISON *et al.*, 2000). Outras fontes de fotoativação como laser de argônio, arco de plasma e luzes de diodo e xenônio também têm sido utilizadas, sempre visando a uma polimerização mais efetiva (PARK *et al.*, 2002).

No entanto, para muitos autores, o principal fator que às vezes leva restaurações em resina composta a falharem ainda está relacionado a uma característica própria desse tipo de material, a contração de polimerização. Ela pode levar à formação de fendas marginais, acarretando infiltração, dor pós-operatória, cárie secundária e deslocamento da restauração, ou ainda à indução de tensões internas, resultando em deflexão cuspídea ou microfraturas de esmalte (BRÄNNSTRÖM e NYBORG, 1972; QVIST, 1975; MJÖR, 1981; BAUSCH *et al.*, 1982; KROESE *et al.*, 1990).

Certo é que, existe ainda a necessidade de serem desenvolvidos materiais que possam resultar em um melhor resultado clínico quando da confecção de restaurações estéticas utilizando resinas compostas. Aplicando-se os princípios básicos da Ciência dos Materiais, já tão bem sedimentados em diversas áreas, espera-se pelo desenvolvimento de novos produtos ou técnicas que apresentem ou proporcionem um melhor comportamento dimensional durante a polimerização, com menores valores de contração de polimerização e tensão residual.

Uma linha de pesquisa que pode ser mais bem explorada é aquela que trabalha com polímeros reforçados por pequenas quantidades de argilominerais, como a Montmorilonita (MMT). Estes materiais atraíram inicialmente o interesse da indústria de plásticos, devido a melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas

e óticas (FOURNARIS *et al.*, 2001), e da indústria de concretos, devido a um comportamento dimensional diferenciado, isto é, as MMT's teriam grande potencial para promover pequena expansão do material composto durante a cura (HAQUE e ARMENIADES, 1986).

Benefícios provenientes da incorporação dessas argilas a compósitos para uso odontológico visando à redução da contração de polimerização e da tensão residual foram também cogitados (LIU *et al.*, 1990; SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001; DISCACCIATI *et al.*, 2003; DISCACCIATI e ORÉFICE, 2004).

Segundo esses autores, a polimerização dos monômeros que estejam confinados entre as lamelas de uma argila mineral esmectita, tal como a MMT, promoveria um aumento do espaçamento interlamelar, com conseqüente desenvolvimento de volume livre adicional, o que poderia reduzir os valores finais da contração de polimerização e da tensão residual do compósito.

Maiores estudos devem ser realizados avaliando não só o efeito final da incorporação desses argilominerais nas propriedades e no comportamento dimensional dos materiais compósitos, mas também toda a evolução estrutural decorrente da polimerização. É interessante que seja feita uma análise de possíveis alterações nas dimensões e morfologia das partículas e como sua introdução no sistema resinoso influencia na cinética da polimerização. Isso traria um maior embasamento científico para uma possível introdução desses nanocomponentes minerais no desenvolvimento de materiais compósitos com melhor comportamento dimensional para uso não só na Odontologia, mas também em outras áreas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS DO ESTUDO

2 OBJETIVOS DO ESTUDO

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal do estudo foi testar a hipótese de que a incorporação de um nanocomponente argilomineral, a Montmorilonita (MMT), em um sistema de monômeros metacrilatos à base de Bis-GMA e TEGDMA, possa proporcionar um comportamento dimensional diferenciado durante a fotoativação, representado pela redução da contração de polimerização, visando a uma aplicação futura na área de materiais odontológicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O estudo teve os seguintes objetivos específicos:

- 1) Comparar o comportamento dimensional dos compósitos experimentais entre si e com o do grupo controle, após ativação por luz halógena.
- 2) Acompanhar a evolução estrutural dos compósitos experimentais.
 - a) Comparar o espaçamento interlamelar “d” das partículas de MMT ao longo da síntese e após polimerização dos materiais.
 - b) Verificar alterações na morfologia e nas dimensões das partículas de MMT após a polimerização dos materiais.
- 3) Avaliar a cinética da fotopolimerização dos compósitos experimentais e do grupo controle.
- 4) Avaliar todos os itens anteriores em um compósito ativado por uma fonte de luz de baixa intensidade, que proporciona uma polimerização mais lenta.
- 5) Determinar o efeito da concentração e tratamento superficial das argilas na evolução estrutural e propriedades dos compósitos

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 HISTÓRICO DAS RESINAS COMPOSTAS ODONTOLÓGICAS

As doenças cárie e periodontal, patologias bucais mediadas pela ação bacteriana, estão entre aquelas que mais atingem os seres humanos, afetando-lhes severamente o bem estar e a qualidade de vida. Parece indiscutível, à luz dos conhecimentos atuais, que o indivíduo deva receber cuidados preventivos desde cedo, de modo que chegue à idade adulta sem a necessidade de ter seus dentes restaurados ou substituídos. No entanto, convivemos ainda em uma sociedade mutilada do ponto de vista da saúde bucal. A necessidade de substituição de dentes ou de restauração de estruturas coronárias perdidas, por meio de materiais artificiais, ainda é uma realidade (MEZZOMO, 1997).

Objetivando uma maior longevidade dos tratamentos instituídos, é necessário que as restaurações confeccionadas tenham contornos anatômicos favoráveis e adaptação marginal ótima. Daí a necessidade da utilização de materiais confiáveis e de técnicas que permitam um bom resultado clínico (MEZZOMO, 1997).

Por conseguinte, a seleção e o manejo meticulosos dos materiais a serem utilizados, bem como a atenção consciente aos mínimos detalhes da técnica operatória, são fatores cruciais para o sucesso do tratamento (PAREL e SULLIVAN, 1997).

Para GOMES *et al.* (1996) e ANUSAVICE (1998), o amálgama de prata, quando bem indicado, é de longe o material de escolha para restaurações diretas em dentes posteriores. Seus atributos são fácil manipulação, baixo custo, boas propriedades mecânicas e bacteriostáticas, excelente resistência ao desgaste e sua característica única de ser um material “auto-selador” da cavidade, isto é, reduz a microinfiltração marginal com o passar do tempo.

No entanto, o mundo de hoje está sofrendo grandes transformações, seja nos aspectos sociais, políticos, econômicos e porque não salientar, nas mudanças de

hábitos dos indivíduos, dentre as quais destacamos a preocupação com a estética pessoal (GOMES *et al.*, 1996).

A exigência estética e a preocupação com a possível toxicidade do mercúrio direcionaram a pesquisa odontológica ao desenvolvimento de um material alternativo ao amálgama de prata. Este substituto deveria ser biologicamente aceitável, esteticamente agradável, e deveria apresentar uma combinação ideal de propriedades mecânicas, físicas e químicas (PHILLIPS, 1984; WILSON, 1988; GOMES *et al.*, 1996; BARATIERI *et al.*, 1998).

O primeiro material odontológico sintético com alguma propriedade estética, utilizado de forma direta, foi o cimento de silicato. Sua introdução se deu antes do final do século dezenove (FLETCHER, 1871). Esse material, constituído por partículas de vidro de silício envolvidas por uma matriz complexa de um gel orgânico, foi usado por cerca de oitenta anos. Suas propriedades físicas e estéticas eram bastante aceitáveis no ato de sua inserção, mas a restauração deteriorava-se em pouco tempo. Sua longevidade clínica variava entre três e cinco anos, devido a uma velocidade relativamente alta de solubilização na cavidade bucal (PHILLIPS, 1984).

Por volta de 1930, o poli (metacrilato de metila), derivado dos ácidos acrílico e metacrílico, foi introduzido como material para bases de dentadura. Poucos anos depois, com o desenvolvimento do sistema peróxido de benzoíla/amina terciária, utilizado como iniciador do PMMA em temperatura ambiente, essa mesma resina acrílica começou a ser utilizada como material restaurador em dentes anteriores, tendo uma imediata aceitação devido à facilidade de manipulação, à lisura superficial conseguida e a excelentes características de reprodução de cor. Aos poucos, o cimento de silicato foi deixando de ser utilizado (PHILLIPS, 1984).

Sem dúvida houve um grande avanço no que diz respeito ao problema de solubilidade no meio bucal que o cimento de silicato apresentava. No entanto, aproximadamente dois anos após a introdução de resinas acrílicas para uso diretamente em boca, evidenciaram-se alguns problemas clínicos, substancialmente maiores que aqueles associados ao cimento de silicato.

Observou-se que o novo material deixava muito a desejar em relação à contração de polimerização, à resistência ao desgaste e ao coeficiente de expansão térmica, além do que, suas propriedades estéticas também deveriam ser melhoradas (PHILLIPS, 1984; LEINFELDER e LEMONS, 1989).

A partir daí, a atenção de pesquisadores e da indústria odontológica esteve voltada para o desenvolvimento de outro material, que possuísse melhores propriedades estéticas e mecânicas (NAGEM FILHO, 1999).

PAFFENBARGER *et al.* (1953), seguindo um raciocínio lógico, sugeriram que as resinas acrílicas poderiam ter seu comportamento melhorado se a elas fossem incorporadas partículas de carga inorgânica. Aplicando esse princípio, partículas de silicato de alumínio foram adicionadas à fase orgânica.

Em 1954, algumas resinas comerciais já apresentavam partículas inorgânicas a título de material de reforço. Os resultados não foram satisfatórios, pois a carga adicionada, além da quantidade insuficiente em relação ao volume da resina, não se unia quimicamente à matriz resinosa (PHILLIPS, 1984).

BOWEN (1956) iniciou então suas pesquisas utilizando uma resina epóxica como agente aglutinador da carga inorgânica. Contudo, sua baixa velocidade de polimerização e a tendência à descoloração estimularam a procura por outros materiais. O ideal seria um material que apresentasse baixa alteração dimensional, como a resina epóxica, e rápida velocidade de polimerização, como a resina acrílica. Em 1957, o pesquisador fez uma combinação entre resina epóxica e acrílica, formando uma resina híbrida, produto final do éster do bisfenol A com o metacrilato de glicidila. Esse monômero foi denominado de Bis-GMA (Bisfenol A-glicidil metacrilato) (BOWEN, 1962; SMITH, 1985).

Tão logo apareceram as resinas compostas, na metade dos anos sessenta, alguns fabricantes recomendaram seu uso em dentes posteriores, região de maior exigência mastigatória. A euforia para tal recomendação se baseava no fato de que o novo material apresentava maior resistência à abrasão quando comparado

às resinas acrílicas, e resistência à compressão próxima à do amálgama de prata cristalizado (LEINFELDER e LEMONS, 1989).

Não obstante, os problemas clínicos persistiam, no que diz respeito ao desgaste superficial, falta de adesividade à cavidade, sensibilidade pós-operatória, percolação e desenvolvimento de cáries secundárias (FUSAYAMA, 1990).

Esses problemas foram gradativamente sendo eliminados com modificações na estrutura dos materiais e com o desenvolvimento de técnicas que tentavam superar tais deficiências. Aplicando-se a técnica do condicionamento ácido, proposta por BUONOCORE (1955), que promove microrretenções no esmalte dentário, juntamente com a aplicação de sistemas resinosos fluidos capazes de penetrar nessas retenções e se aderir mecanicamente à estrutura dentária, resolveu-se em parte o problema da falta de adesividade (PHILLIPS, 1984).

A incorporação de maiores quantidades de partículas de carga inorgânica, então preparadas para se ligarem quimicamente à matriz orgânica, e a inclusão de monômeros metacrilatos multifuncionais resultaram em materiais com menor coeficiente de expansão térmica e maior resistência ao desgaste (HIRATA *et al.*, 2000; MARCHINI *et al.*, 2000).

O desenvolvimento de sistemas ativados por luz significou a simplificação da técnica restauradora, pois permitiu maior controle da inserção do material na cavidade, remoção de excessos nas margens cavitárias antes da polimerização do material e maior controle do tempo de trabalho por parte do profissional. A introdução de unidades de luz de alta intensidade veio determinar um maior grau de conversão dos grupos vinílicos, o que também resultou em melhores propriedades mecânicas (SILIKAS *et al.*, 2000; DENNISON *et al.*, 2000).

No entanto, o desenvolvimento de novos materiais deve levar em consideração as propriedades mecânicas como um todo. O que se observa, ainda nos materiais compósitos mais modernos, é que a contração de polimerização, com subsequente formação de fendas ou indução de tensões, embora menor que a

contração apresentada pelas obsoletas resinas acrílicas, permanece ainda como um grande problema na aplicação das resinas compostas na clínica diária.

3.2 CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A ocorrência de contração durante a polimerização é uma característica da maioria dos sistemas resinosos. É facilmente compreensível que ela ocorra durante uma reação por condensação, uma vez que pequenas moléculas são eliminadas durante o processo. Sabe-se que, quanto maior a molécula eliminada durante a reação por condensação, maior será a contração. No entanto, uma significativa quantidade de contração também ocorre durante reações por adição, nas quais não há liberação de moléculas. Isso ocorre em função de diferentes causas. A principal delas está relacionada à formação de uma rede macromolecular, a partir de monômeros e pré-polímeros, que envolve a conversão de ligações intermoleculares secundárias de van der Waals, cujas distâncias variam entre 3Å e 4Å, em ligações covalentes primárias, com distâncias de aproximadamente 1,5Å (THOMPSON *et al.*, 1979; PEUTZFELDT, 1997).

Com isso, pode concluir-se que a contração de polimerização está relacionada ao grau de conversão monomérica, isto é, ao número de unidades monoméricas que são convertidas para polímero e à densidade de ligações cruzadas, isto é, ao número de ligações cruzadas existentes por unidade de volume. Outro fator que influencia a magnitude da contração durante a polimerização é o volume livre relativo no monômero e no polímero. O volume livre é primeiramente determinado pela eficiência de empacotamento das moléculas. Materiais cristalinos são mais proximamente empacotados que os materiais correspondentes amorfos (THOMPSON *et al.*, 1979).

De acordo com alguns autores, outros fatores também afetam a contração de polimerização, incluindo a composição química da matriz (CONDON e FERRACANE, 1998), o conteúdo de carga inorgânica (MUNKSGAARD *et al.*,

1987; IGA *et al.*, 1991), as características de cura (KREJCI e LUTZ, 1991) e a intensidade de luz, nos casos de fotoativação (UNO e ASMUSSEN, 1991; UNTERBRINK e MUESSNER, 1995; FEILZER *et al.*, 1995). Devido a esses fatores, diferentes materiais poliméricos irão diferir muito entre si no que diz respeito à contração de polimerização final.

Para DAVIDSON e DE GEE (1984), a fase da polimerização que ocorre antes do ponto de rigidez (fase pré-gel) não acarreta deformação, sem dano à estrutura do material ou à interface dente/restauração. As moléculas podem deslizar umas sobre as outras, adaptando-se a uma nova situação criada pela contração, o que os autores chamam de escoamento. Com o processo de cura (fase pós-gel), há um aumento da rigidez do material, resultando em diminuição do escoamento e em um rápido aumento do módulo de elasticidade, o que significa que uma subsequente reação de polimerização poderá deformar o material.

Bastantes estudos avaliaram os valores da contração de polimerização. PUCKETT e SMITH (1992) observaram que um compósito pode sofrer uma redução volumétrica entre 1 e 5%, dependendo de sua estrutura interna.

PRICE *et al.* (2000) observaram valores de contração de polimerização volumétrica em resinas compostas variando entre 3 e 4%, chegando a 7% em resinas compostas mais fluidas e 12% em resinas sem carga.

CHUNG *et al.* (2002) avaliaram a contração de polimerização de resinas sem carga e encontraram valores variando entre 2% para o TTEMA (metacrilato trifuncional) e 14% para o TEGDMA (Trietilenoglicidil-dimetacrilato). Portanto, pode-se concluir que a magnitude da contração de polimerização final é um importante critério na avaliação de novas técnicas e no desenvolvimento de novos materiais restauradores.

3.3 EFEITOS DA CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Segundo DAVIDSON e DE GEE (1984), a contração de polimerização é um dos maiores problemas no uso de compósitos na clínica diária. Quando a resistência adesiva do material à parede cavitária não é suficiente para resistir à força da contração, fendas poderão ocorrer na interface dente/restauração. Por outro lado, caso o material permaneça aderido às paredes, a contração poderá induzir tensões, distribuindo-as para áreas vizinhas, quando poderá ocorrer, no caso de dentes posteriores, deflexão das cúspides dentais, ou seja, uma diminuição da distância entre as pontas das cúspides, tida como deflexão cuspídea, além da possibilidade de ocorrência de microfraturas de esmalte.

3.3.1 FORMAÇÃO DE FENDAS

Quando a força da contração de polimerização supera a resistência adesiva entre resina e parede cavitária, fendas marginais se podem formar resultando em microinfiltração bacteriana, percolação de fluidos, sensibilidade pós-operatória e desenvolvimento de cáries secundárias. De uma forma geral, quando as margens cavitárias estão em esmalte, a adesão é preservada mesmo depois de terminada a polimerização. Isto se dá devido à eficácia do condicionamento ácido realizado no esmalte, que cria microretenções nas quais o adesivo fluido penetra. Entretanto, a adesão à dentina do assoalho do preparo cavitário ou à dentina ou ao cimento das paredes e margens gengivais localizadas além dos limites da junção amelo-cementária pode não suportar a tensão da contração, deixando espaços vazios. Esses espaços serão preenchidos por fluidos que, durante a mastigação, exercem uma pressão hidráulica sobre os túbulos dentinários, podendo provocar sensibilidade dolorosa (LUTZ *et al.*, 1991; CARVALHO *et al.*, 1996).

3.3.2 DEFLEXÃO CUSPÍDEA E MICROFRATURAS DE ESMALTE

O condicionamento ácido tanto do esmalte quanto da dentina e o uso de adesivos fluidos podem melhorar a adesão entre parede cavitária e compósito, melhorando conseqüentemente o selamento marginal. Porém, isso pode implicar indução de tensões, pois a força da contração de polimerização poderá ser transmitida à estrutura dental remanescente, resultando em deflexão cuspídea ou microfraturas de esmalte, podendo também causar sensibilidade pós-operatória (STANINEC *et al.*, 1986; SAKAGUCHI *et al.*, 1991).

Para LUTZ *et al.* (1986), se a redução de volume do material restaurador é evitada pela adesão à superfície do dente, uma tensão de contração de até 300Kg/cm² pode ser gerada.

A magnitude dessa tensão está relacionada à magnitude da própria contração de polimerização, ao volume, ao módulo de elasticidade, à capacidade de escoamento do material compósito, à qualidade da adesão às paredes cavitárias, à técnica de inserção aplicada e à conformação da cavidade ou fator “C”, isto é, à relação entre superfícies do material que estão em contato com paredes cavitárias e superfícies externas livres. Como o vetor da contração de polimerização se direciona para as paredes cavitárias em que há adesão, quanto maior o fator “C”, isto é, quanto maior o número de superfícies aderidas, maiores valores de tensão serão gerados (FEILZER *et al.*, 1987).

McCULLOCK e SMITH (1986) observaram, *in vitro*, que cúspides enfraquecidas de dentes restaurados com resina composta podem mover-se mais de 15µm nos primeiros quinze minutos após inserção do material na cavidade preparada. Observaram ainda que este movimento foi significativamente reduzido pelo uso de bases de cimento e também pela técnica de inserção incremental.

Já SEGURA e DONLY (1993) quantificaram, *in vitro*, a deflexão cuspídea resultante da contração de polimerização da resina composta P-30, indicada para restauração de dentes posteriores. As medidas foram realizadas após o

término da fotoativação e depois de seis meses de embebição em água destilada. Observaram uma diminuição da distância entre as pontas de cúspides variando entre 3 e 22 μ m, em função da técnica empregada para inserção do material. Decorridos seis meses, observaram uma recuperação dimensional que variou entre 97,5 e 99,4%, também em função da técnica utilizada para inserção do material restaurador. Afirmam os autores que a técnica de inserção incremental no sentido buco-lingual forneceu os menores valores de deflexão e os maiores valores percentuais de recuperação dimensional.

SULIMAN *et al.* (1993) avaliaram a influência do tamanho da cavidade e das condições de armazenamento na recuperação da deflexão cuspídea sofrida por dentes extraídos restaurados com resina composta. Observaram que a distância intercuspídea diminui nos primeiros minutos após a inserção do material, sendo que em dentes com cavidades pequenas, a recuperação, após manutenção em água, foi quase completa. Já os dentes que receberam maior volume de material, em função de suas cavidades serem também maiores, a deflexão cuspídea foi maior e a recuperação não foi tão boa. Além disso, observaram que somente os dentes mantidos em água tenderam a recuperar sua forma original.

Em estudo recente, ABBAS *et al.* (2003) avaliaram os efeitos de dois sistemas de ativação e duas técnicas de inserção de uma resina composta condensável na deflexão cuspídea e na microinfiltração marginal. As médias de deflexão cuspídea variaram entre 4,98 e 34,03 μ m, sendo que a técnica de inserção em oito incrementos, ativados por luz halógena de alta intensidade, forneceu piores resultados quando comparados à técnica de colocação em bloco único e ativação por luz de arco de plasma.

Para STANINEC *et al.* (1986) e SAKAGUCHI *et al.* (1991), quando a resistência entre resina e esmalte supera a resistência coesiva deste, fraturas podem aparecer como trincas perto da margem e paralelas à mesma. Essas trincas podem ainda propagar-se posteriormente quando o dente receber forças mastigatórias.

TAJIMA *et al.* (1993) observaram, por meio de análise de elementos finitos, que a magnitude da contração de polimerização parece ser um importante fator que influencia a ocorrência de fraturas de esmalte marginal. Observaram que grande porcentagem dos dentes restaurados com compósitos fotoativados sofreu algum tipo de microfratura, sendo que diferenças ocorreram em função do tipo de material utilizado.

3.4 DETERMINAÇÃO DA CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO E DA TENSÃO RESIDUAL GERADA

A contração de polimerização sofrida por um material pode ser determinada de forma volumétrica (DE GEE *et al.*, 1981; WATTS e CASH, 1991; PUCKET e SMITH, 1992) ou linear (FEILZER *et al.*, 1989). Já a tensão residual gerada pela contração de polimerização tem sido avaliada por meio da utilização de aparatos bastante sofisticados (FEILZER *et al.*, 1987; CONDON e FERRACANE, 1998; CHEN *et al.*, 2001).

DE GEE *et al.* (1981) utilizaram um dilatômetro modificado para determinar a contração de polimerização volumétrica de compósitos odontológicos enquanto WATTS e CASH (1991) avaliaram a contração de polimerização de materiais curados por luz visível utilizando uma técnica a qual denominaram de “deflexão de disco”. Uma lamínula de vidro, suportada por um anel espaçador metálico, permanecia em contato com o material que era fotoativado. A lamínula se defletia em função da contração do material, sendo a leitura feita por um transdutor acoplado a um computador.

Já PUCKETT e SMITH (1992) determinaram a contração volumétrica relacionando as densidades específicas, medidas por meio de picnometria a água do material curado e não curado. Usaram uma versão modificada do método ASTM D792. Concluem os autores que o método por eles utilizado provê uma forma precisa e conveniente de medir a contração, sem o uso de instrumentos sofisticados.

FEILZER *et al.* (1987) utilizaram um tensômetro para avaliar a tensão da contração de polimerização de compósitos odontológicos em função da configuração do preparo cavitário (Fator “C”) e em 1989 utilizaram o que chamaram de *linometro* para determinar a contração de polimerização linear de resinas compostas.

CONDON e FERRACANE (1998) utilizaram uma máquina de testes mecânicos para avaliar a tensão de contração de treze marcas comerciais de resinas compostas para uso odontológico. O material era colocado entre dois suportes de vidro, sendo fotoativado pelos dois lados. Observaram valores variando entre 4,5 e 10,5 MPa.

COOK *et al.* (1999) avaliaram a contração de polimerização determinando o volume dos materiais polimerizados e não polimerizados por picnometria a gás hélio. Segundo os autores, uma das vantagens dessa técnica em relação à picnometria a água é a ausência de umidade, uma vez que os materiais absorvem água, o que pode mascarar os resultados.

CHEN *et al.* (2001) utilizaram uma máquina de ensaios para avaliar a tensão da contração de polimerização em resinas compostas fotoativadas. Observaram valores que variaram entre 2,5 a 4,6 MPa.

Outras técnicas também têm sido utilizadas para avaliar a contração de polimerização de compósitos odontológicos. Uma que já foi bastante utilizada é a avaliação *in vitro* da presença de fendas entre o material restaurador e tecido dental, seja humano ou bovino, utilizando-se de microscópios (MUNKSGAARD *et al.*, 1987; UNO e ASMUSSEN, 1991). Uma das limitações da técnica seria a influência da adesão dentinária no valor da contração final do material. Outra forma de se avaliar a tensão gerada pela contração de polimerização seria a medida da deflexão sofrida pelas cúspides (McCULLOCK e SMITH, 1986; SEGURA e DONLY, 1993; SULIMAN *et al.*, 1993) como citado anteriormente.

3.5 PROCEDIMENTOS QUE DIMINUEM A CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO E A TENSÃO RESIDUAL GERADA

Diversos métodos têm sido estudados na tentativa de se reduzir a contração de polimerização e a tensão residual de compósitos odontológicos e conseqüentemente seus efeitos. Entre eles se destacam o desenvolvimento de monômeros que se não contraem (THOMPSON *et al.*, 1979; STANSBURY, 1992; BYERLEY *et al.*, 1992; MILLICH *et al.*, 1993; EICK *et al.*, 1993; GUGGENBERGER e WEINMANN, 2000; CHUNG *et al.*, 2002), de compósitos com uma menor velocidade de reação (BRAGA e FERRACANE, 2002), de agentes de união que absorvem a tensão (KEMP-SCHOLTE e DAVIDSON, 1990), o aumento na concentração de carga inorgânica (MUNKSGAARD *et al.*, 1987; DONLY *et al.*, 1989; BOWEN *et al.*, 1991; TANI *et al.*, 1993; PRICE *et al.*, 2000), a colocação estratégica do compósito nas cavidades (EICK e WELCH, 1986; LUTZ *et al.*, 1986; McCULLOCK e SMITH, 1986; BERTOLOTTI, 1991; LUTZ *et al.*, 1991; SEGURA e DONLY, 1993; VERLUIS *et al.*, 1996), o uso de fontes de luz de baixa intensidade (UNO e ASMUSSEN, 1991; UNTERBRINK e MUESSNER, 1995; FEILZER *et al.*, 1995; GORACCI *et al.*, 1996; CIUCCHI *et al.*, 1997; MEHL *et al.*, 1997; KORAN e KÜRSCHNER, 1998; SAKAGUSHI e BERG, 1998; DENNISON *et al.*, 2000; ERNST *et al.*, 2000; SILIKAS *et al.*, 2000; YOSHIKAWA *et al.*, 2001; NEVES *et al.*, 2005) e a incorporação de nanocomponentes minerais na matriz orgânica (LIU *et al.*, 1990; SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001; DISCACCIATI *et al.*, 2003; DISCACCIATI e ORÉFICE, 2004).

3.5.1 MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA MONOMÉRICA

Diversos estudos testaram o comportamento de monômeros especiais chamados spiroortocarbonatos (SOC) que têm a propriedade de se expandir durante a polimerização. O efeito dos SOC's na polimerização de resinas foi primeiramente relatado por BAILEY (1975), que demonstrou sua utilidade na formação de alguns compósitos industriais de alta resistência. Segundo o autor, um SOC é um éster de ácido ortocarboxílico, que tem quatro átomos de oxigênio ligados a um

simples átomo de carbono. A denominação spiro indica que este simples átomo de carbono é comum a dois sistemas de anéis. A denominação alicíclico indica que há um anel adicional fusionado aos anéis spiro. Então, um SOC alicíclico consiste de um total de quatro anéis, dois em cada lado do carbono spiro. A expansão dos SOC's durante a polimerização é atribuída à abertura de anéis duplos da molécula spiro. Duas ligações covalentes se quebram, formando uma nova ligação.

Já o uso de SOC's como componentes de resinas compostas odontológicas foi primeiramente investigado por THOMPSON *et al.* (1979). Os autores os utilizaram na co-polimerização do Bis-GMA convencional e observaram uma redução na contração de polimerização, sem afetar negativamente outras propriedades.

Em 1992, STANSBURY sintetizou e avaliou um novo tipo de monômero (2,3-Bis-metileno spiroorthocarbonato), afirmando que sua utilização eliminaria as consequências clínicas da contração de polimerização sofrida pelos dimetacrilatos convencionais e permitiria o preenchimento em camada única dos preparos cavitários.

BYERLEY *et al.* (1992) avaliaram o comportamento de três tipos de SOC's alicíclicos, durante fotoiniciação catiônica. Por meio da medida da densidade específica dos materiais polimerizados e não polimerizados, observaram uma leve expansão final após a cura. Os resultados apontavam para sua promissora utilização na indústria dos compósitos odontológicos.

MILLICH *et al.* (1993) também verificaram expansão durante a polimerização com iniciação foto catiônica em monômeros SOC's alifáticos. A expansão foi da ordem de 3,5 a 3,9%, tendo sido determinada por picnometria.

Porém, segundo EICK *et al.* (1993), a cara tecnologia dos SOC's se mostrou incompatível com o estado da arte das resinas odontológicas, tais como o Bis-

GMA e o TEGDMA. A falta de homogeneidade da matriz orgânica sempre resultava em um baixo grau de conversão monomérica. Com isso, a produção em escala industrial desses novos compósitos não foi viabilizada.

GUGGENBERGER e WEINMANN (2000) apresentaram o que chamaram de uma nova classe de monômeros para utilização em compósitos odontológicos, também baseados na abertura de anéis, os siloranos, uma mistura de siloxanos e oxiranos. Os autores observaram redução na contração de polimerização, em experimentos *in vitro*, alcançando valores próximos de 0,5 e 0,8%. Baseados nas boas propriedades alcançadas, os autores recomendavam que testes *in vivo* fossem também realizados.

Em outra linha de pesquisa, CHUNG *et al.* (2002) avaliaram o potencial de um metacrilato trifuncional (TTEMA) na redução da contração de polimerização. Concluíram que o TTEMA é promissor para aplicação em compósitos odontológicos devido à facilidade de síntese, boa reatividade de polimerização e a uma diminuição de 10% na contração de cura.

3.5.2 COMPÓSITOS COM UMA MENOR VELOCIDADE DA REAÇÃO

BRAGA e FERRACANE (2002) confirmam a idéia de que a tensão da contração de polimerização esteja relacionada ao grau de conversão monomérica e à velocidade da reação. Afirmam os autores que o uso de formulações com maiores concentrações de inibidores pode significar uma diminuição na velocidade da reação, prorrogando a fase pré-gel, quando o material terá mais tempo para escoar. Conseqüentemente haverá uma diminuição na contração de polimerização e na tensão gerada, sem comprometer a conversão final.

3.5.3 DESENVOLVIMENTO DOS SISTEMAS DE ADESÃO

Vários sistemas adesivos foram introduzidos no mercado buscando a promoção de uma melhor adesão entre material restaurador e superfície dental. Esses

sistemas, associados ao condicionamento ácido do esmalte proposto por BUONOCORE (1955), permitem bons resultados, acima de 20 MPa de adesão. No entanto, como já foi salientado, da mesma forma que a adesão pode evitar a formação de fendas, melhorando o selamento marginal, pode também resultar na indução de tensões com conseqüente deflexão cuspídea ou microfraturas de esmalte.

KEMP-SCHOLTE e DAVIDSON (1990) defenderam então o conceito da “parede cavitária elástica”. Para os autores, a aplicação de camadas mais espessas de adesivo aumenta a flexibilidade do sistema, podendo absorver parte da tensão gerada pela contração de polimerização.

DAVIDSON *et al.*, já em 1984, afirmavam que não apenas o desenvolvimento de adesivos dentinários com resistência superior à tensão de contração, mas também de compósitos que contraíssem menos ou não contraíssem, merecia atenção para obtenção de melhores resultados quando da utilização de resinas compostas.

3.5.4 AUMENTO NA CONCENTRAÇÃO DE CARGA INORGÂNICA

Praticamente todos os compósitos odontológicos utilizados atualmente contêm grandes concentrações de partículas de carga inorgânica, cujas superfícies são tratadas por algum tipo de agente de união. Essas partículas se encontram dispersas em uma matriz orgânica composta por uma mistura de vários monômeros dimetacrilatos com alto peso molecular. A principal função das partículas de carga é reforçar o polímero, aumentando a resistência ao desgaste superficial. No entanto, tem sido comprovado que sua presença também diminui a magnitude da contração de polimerização. A razão para isso conta com o fato de que a carga inorgânica não contrai, conseqüentemente quanto maior a quantidade de carga em uma resina composta, menor será a contração de polimerização. Estudos demonstraram que o uso de suplemento de vidro ou de bolas pré-polimerizadas de resina composta foi eficaz na diminuição da tensão

gerada pela contração de polimerização (DONLY *et al.*, 1989; BOWEN *et al.*, 1991).

MUNKSGAARD *et al.* (1987) também avaliaram a influência do conteúdo de carga inorgânica na contração de polimerização de materiais compósitos. Observaram que os valores de contração diminuía à medida que se aumentava a concentração de carga.

TANI *et al.* (1993) inseriram três fragmentos cerâmicos em cada espécime confeccionado com cinco resinas compostas foto e uma quimicamente ativada. Quantificaram então tanto a contração de polimerização quanto a tensão residual gerada. A inserção dos fragmentos cerâmicos levou a uma diminuição dos valores da contração de polimerização linear, mas não foi efetivo para diminuir a tensão da contração de polimerização.

PRICE *et al.* (2000) avaliaram a contração de polimerização volumétrica de quatro marcas comerciais de compósitos e de uma resina sem carga e observaram uma relação inversamente proporcional entre conteúdo de carga e valores de contração. Já o módulo de elasticidade se mostrou diretamente proporcional entre os dois fatores.

3.5.5 APLICAÇÃO DA TÉCNICA INCREMENTAL

A inserção do material restaurador em pequenas porções (técnica incremental) tem sido indicada para diminuir os efeitos da contração de polimerização de materiais restauradores adesivos.

EICK e WELCH (1986) avaliaram a influência da técnica de inserção nos efeitos da contração de polimerização e conseqüente formação de fendas marginais. Verificaram que a inserção única proporcionou grande número de fendas marginais. A técnica incremental, no sentido horizontal, proporcionou fraturas de esmalte nas paredes vestibular e lingual da cavidade e também fendas

marginais. A técnica incremental no sentido vertical apresentou os melhores resultados, proporcionando boa adesão às paredes da cavidade.

Segundo LUTZ *et al.* (1986), até que surjam materiais compósitos que não se contraíam durante a polimerização, é responsabilidade do profissional superar as propriedades desfavoráveis dos materiais, aplicando técnicas que dêem melhores resultados clínicos. Afirmam os autores que a melhora na qualidade da adesão ao esmalte não resolve os problemas da contração, uma vez que a tensão residual gerada pode exceder a força coesiva do tecido dental duro, promovendo trincas. Observaram os autores que a técnica de inserção incremental, associada ao uso de uma cunha reflectiva, proporciona uma melhor adaptação marginal proximal em restaurações de resina composta.

McCULLOCK e SMITH (1986) avaliaram o grau de movimentação de cúspides enfraquecidas, utilizando diferentes técnicas de inserção do compósito. Os resultados mostraram uma movimentação de 15µm nos primeiros quinze minutos após a inserção e cura. Concluíram os autores que, uma das formas de reduzir os efeitos da contração de polimerização de materiais restauradores adesivos sobre a estrutura dental remanescente seria a inserção do compósito na cavidade em incrementos.

LUTZ *et al.* (1991) afirmam em seu estudo que, embora muitos fatores como composição da matriz orgânica, capacidade de escoamento, conteúdo de carga inorgânica, velocidade de cura, entre outros tenham influência na adaptação marginal das restaurações em resina composta, a inserção do material em incrementos, reduzindo a relação entre superfícies aderidas e livres (Fator C), é um fator chave para a diminuição da tensão residual proveniente da contração de polimerização. Concluem que a técnica incremental provavelmente fornecerá restaurações mais duráveis.

SEGURA e DONLY (1993), utilizando-se de dentes molares extraídos, quantificaram a deflexão cuspidéa resultante da contração de polimerização, imediatamente após o procedimento restaurador e após seis meses embebidos em água. Observaram que a inserção incremental do compósito em direção

buco-lingual forneceu melhores resultados, tanto iniciais quanto após recuperação higroscópica, quando comparados com a inserção incremental gengivo-oclusal e técnica de preenchimento único. Concluíram que a inserção incremental do compósito possivelmente induza menores valores de tensão em restaurações compostas, contribuindo para diminuir sensibilidade pós-operatória.

Por outro lado, VERLUIS *et al.* (1996) afirmam que há muitos outros fatores envolvidos no processo de cura que podem afetar as forças da contração de polimerização. Observaram os autores que a técnica incremental promoveu maior contração de polimerização e maior concentração de forças na interface dente/restauração quando comparada com a técnica de preenchimento único. Concluem que a técnica incremental poderia ser indicada para se obter um maior grau de conversão monomérica e uma melhor adaptação do compósito na cavidade, sendo, porém, muito difícil provar que a técnica realmente reduza os efeitos da contração de polimerização sobre a estrutura dental remanescente.

Da mesma forma, ABBAS *et al.* (2003), apesar de terem observado que a técnica incremental fornece melhores resultados em relação à microinfiltração marginal quando comparada à colocação do compósito restaurador em bloco único, concluíram que a deflexão sofrida pelas cúspides foi maior quando o material foi inserido em incrementos.

3.5.6 DIMINUIÇÃO DA INTENSIDADE DE LUZ

De uma forma geral, a polimerização das resinas pode dar-se por meio de iniciação química ou física, incluindo nesta a ativação por luz ou por calor. Atualmente, a maioria das resinas compostas odontológicas utiliza o método de ativação por luz visível. Esse sistema foi desenvolvido com a finalidade de suprir a principal desvantagem dos sistemas de polimerização quimicamente induzidos: a falta de controle sobre o tempo de reação. Além disso, as resinas fotopolimerizáveis são mais práticas uma vez que não necessitam ser misturadas. Elas iniciam o processo de polimerização por meio da absorção da luz por um iniciador fotossensível, geralmente uma α -dicetona, que uma vez

ativado reage com um agente redutor, o coiniador, geralmente uma amina alifática, para produzir radicais livres. A partir daí ocorre a polimerização dos monômeros metacrílicos, formando uma matriz polimérica com ligações cruzadas. Os produtos comerciais são apresentados em forma de pasta única. A luz, com intensidade e comprimento de onda adequados, excita o iniciador, que reage com o coiniador, formando um radical livre pronto para reagir com um monômero. Gera-se então outro radical livre que reage com outro monômero, e assim sucessivamente (RODRIGUES e NEUMANN, 2003).

O uso de fontes de luz de alta intensidade tem sido recomendado quase que universalmente. Geralmente essa recomendação está baseada na obtenção de uma maior profundidade de cura (RUEGGERBERG e JORDAN, 1993) e, conseqüentemente, de melhores propriedades físicas dos compósitos. No entanto, segundo UNTERBRINK e MUESSNER (1995), existe uma falha em não considerar a possível influência negativa da utilização dessas fontes de luz no desenvolvimento de tensões.

Muitos autores as contra indicam por entenderem que as mesmas comprometem o resultado clínico, uma vez que, quanto maior a intensidade de luz, maior será a velocidade de polimerização, menor será o tempo para escoamento e mais danosos serão os efeitos da contração de polimerização (BRAGA e FERRACANE, 2002).

Diversos estudos observaram melhores resultados após aplicação de intensidades de luz mais baixas inicialmente, seguidas de intensidades maiores (UNO e ASMUSSEN, 1991; UNTERBRINK e MUESSNER, 1995; FEILZER *et al.*, 1995; GORACCI *et al.*, 1996; CIUCCHI *et al.*, 1997; MEHL *et al.*, 1997; KORAN e KÜRSCHNER, 1998; SAKAGUSHI e BERG, 1998; DENNISON *et al.*, 2000; ERNST *et al.*, 2000; SILIKAS *et al.*, 2000; YOSHIKAWA *et al.*, 2001; HOFMANN *et al.*, 2003; NEVES *et al.*, 2005).

Para a maioria desses autores, a irradiação inicial com baixa intensidade de luz, seguida de alta intensidade, promove uma prorrogação da fase pré-gel, o que permite à resina escoar dentro dela mesma por um período maior, dando mais

tempo para alívio da tensão induzida. A maior parte da contração de polimerização completar-se-ia durante a fase inicial de fluidez.

Em estudo recente, NEVES *et al.* (2005) concluem que a combinação entre uma fotoativação com baixa intensidade no início do processo, seguida de uma fotoativação de alta intensidade, pode resultar em compósitos com baixa tensão residual, requerendo pouco tempo de irradiação para uma adequada polimerização.

Por outro lado, alguns estudos não observaram diferenças significantes nos valores de contração de polimerização quando diferentes formas de fotoativação foram utilizadas.

PRICE *et al.* (2000) testaram um método de pulso contínuo (intensidade de luz de 560mW/cm^2 por 40s) e outro descontínuo (intensidade de luz de 110mW/cm^2 por 10s + 650mW/cm^2 por 30s). Avaliaram quatro resinas compostas e uma sem carga. Os autores não observaram diferença significativa entre os dois tipos de fotoiniciação em relação aos valores de contração de polimerização volumétrica. Afirmam os autores que o resultado pode ser devido ao desenho do molde na obtenção dos corpos de prova.

COSTA *et al.* (2002) também não observaram diferenças significativas na contração de polimerização volumétrica de uma resina composta quando ativada por cinco combinações diferentes, variando a intensidade de luz e o tempo de irradiação. No entanto, o fato de terem utilizado uma matriz metálica pode ter influenciado o resultado, uma vez que a polimerização se deu de forma muito confinada.

Da mesma forma, DISCACCIATI *et al.* (2004) não observaram correlação entre valores de contração de polimerização volumétrica total e tempo de irradiação ou intensidade de luz. No entanto, afirmam os autores que os benefícios do uso de baixa intensidade de luz podem estar associados aos primeiros instantes da fotoativação, quando se dará mais tempo para o material escoar.

3.6 NANOCOMPÓSITOS E NANOPARTÍCULAS

De uma forma geral, os fabricantes incorporam partículas inorgânicas aos polímeros a fim de aumentar o módulo de elasticidade, a resistência mecânica, melhorar as propriedades de barreira a gases, de resistência ao fogo e ignição ou simplesmente com a finalidade de reduzir custos. A incorporação dessas partículas à matriz orgânica forma o que se pode chamar de compósito, definido como uma combinação tridimensional de no mínimo dois materiais quimicamente diferentes, com uma distinta interface separando os mesmos. Já os nanocompósitos poliméricos são uma classe especial de materiais que associam polímeros a nanopartículas, isto é, partículas de carga caracterizadas por apresentar, no mínimo, uma de suas dimensões na faixa de tamanho nanométrica ($<100\text{nm}$). Podem-se distinguir três tipos de nanopartículas, de acordo com suas dimensões. As isodimensionais são aquelas que apresentam suas três medidas na ordem nanométrica, tais como algumas esferas de sílica. Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e uma terceira é maior, formando uma estrutura alongada, são chamadas de nanotubos, como os de carbono. O terceiro tipo de nanopartícula é caracterizado por apresentar apenas uma medida na faixa nanométrica. Neste caso, cada partícula tem a forma de uma placa medindo de um a poucos nanômetros de espessura, a centenas ou milhares de nanômetros de comprimento, dependendo do material (FIG. 3.1). Pertencem a esta classe alguns tipos de argilas esmectitas conhecidas como silicatos lamelados. Há uma grande variedade desses silicatos, sejam sintéticos ou naturais, que podem ser utilizados em associação a polímeros. São materiais com alta disponibilidade na natureza, cujo comportamento vem sendo estudado há algum tempo. Montmorilonita (MMT), Hectorita e Saponita são as mais utilizadas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).



FIGURA 3.1

Representação esquemática de um cristal pertencente à classe das argilas esmectitas (Fonte: www.nanoclay.com).

Pequenas quantidades dessas argilas podem melhorar drasticamente as propriedades dos polímeros. Supõe-se que tal fato seja devido à sua geometria específica, que tem a forma de prato fino, e à ocorrência de uma dispersão em nível molecular. Esses fatores fazem com que se tenha uma grande área superficial, aumentando a interface entre partícula inorgânica e matriz polimérica. Em geral, para reforçar um polímero, são usados entre 20 e 30% em peso de material inorgânico como fibra de vidro ou talco. Para as argilas, com dez por cento dessas quantidades já se consegue alcançar as mesmas propriedades. Ao contrário das argilas minerais mais comumente utilizadas como preenchimento para plásticos, os silicatos lamelados podem servir como centros adicionais de ligações cruzadas, sendo esperado um aumento da resistência do sistema, de uma forma análoga à ação do negro de fumo na borracha. Por essas características, tem sido atribuído a esses materiais um grande valor tecnológico, atraindo muito interesse da pesquisa e da indústria (YANO *et al.*, 1993; FOURNARIS *et al.*, 2001).

Os silicatos lamelados mais utilizados em nanocompósitos pertencem a uma família estrutural conhecida como os 2:1 filosilicatos. A MMT, principalmente a do tipo sódica, é a mais utilizada no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Sua fórmula geral é: $(\text{Na}_{0,7} \text{Al}_{3,3} \text{Mg}_{0,7}) \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura lamelar cristalina consiste de camadas ou lamelas bidimensionais, em que uma lâmina central octaédrica de alumina ou magnésia está fundida a duas

lâminas tetraédricas externas de sílica. Os íons oxigênio da lâmina octaédrica pertencem também às lâminas tetraédricas. Além disso, apresentam quatro camadas de água semi-ordenadas entre as camadas de óxidos metálicos do cristal básico. A água da intercamada está ligada ao mineral via coordenação catiônica ou por meio de pontes de hidrogênio com o oxigênio (FIG. 3.2) (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

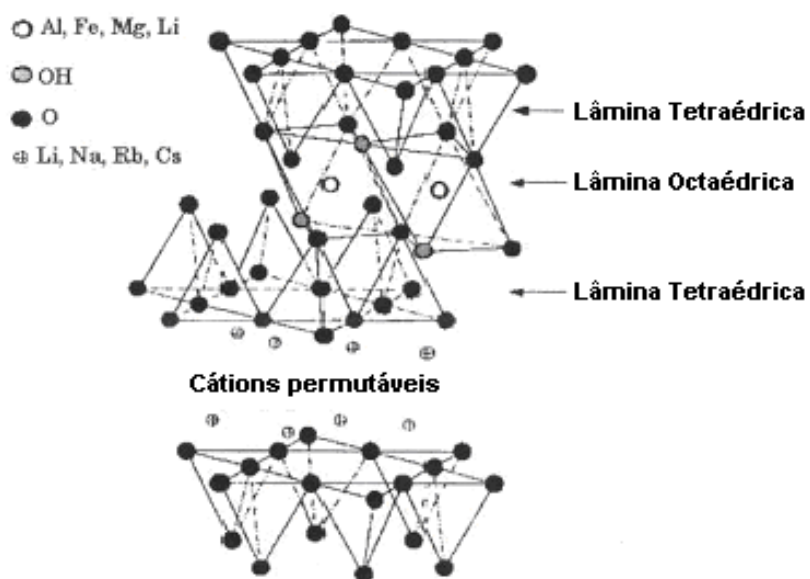


FIGURA 3.2

Representação esquemática da estrutura lamelar cristalina dos 2:1 filosilicatos
 (Fonte: ALEXANDRE e DUBOIS, 2000. P. 3).

As lamelas se organizam formando pilhas mantidas por forças de van der Waals. Entre as lamelas, formam-se espaços regulares chamados de intercamadas, galerias, espaçamento basal “d” ou espaço interlamelar. Substituições isomórficas como, por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou por Fe^{2+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^+ , geram cargas negativas em sua superfície. Essas cargas não apresentam um local constante, e podem variar de camada para camada, devendo-se considerar um valor médio ao longo de todo o cristal. Esses valores são traduzidos como a capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em meq/100g, específica para cada material. As cargas negativas são contrabalançadas por cátions alcalinos ou alcalinoterrosos situados nas galerias (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

As forças que mantêm as pilhas juntas são fracas, sendo que a intercalação de pequenas moléculas orgânicas entre as lamelas é relativamente fácil. No entanto, devido ao fato de a superfície das argilas ser essencialmente hidrofílica (se dispersa em água), as argilas cruas e não tratadas não se dispersam prontamente em matrizes orgânicas. Para tornar as fases mineral e orgânica mutuamente compatíveis, freqüentemente é necessário fazer com que a superfície do silicato se torne organofílica antes de ele ser incorporado a uma matriz polimérica. A fim de facilitar a intercalação entre matriz orgânica e argila, os cátions hidratados das galerias devem ser substituídos por surfactantes catiônicos como alquilamônios, por exemplo. Os surfactantes mais usualmente utilizados têm uma ou duas caudas alquila derivadas de ácidos naturais como ácido dodecanóico ou láurico (C_{12}), ácido octadeconóico ou esteárico (C_{18}), ácido n. docosanóico ou behênico (C_{22}), entre outros. Estas caudas têm algum grau de insaturação (ligações duplas) e podem ser hidrogenadas (H). Outros grupos como metila, hidroxietila, benzil e mesmo o hidrogênio podem estar ligados ao nitrogênio dos surfactantes. A organoargila passa a ter uma baixa energia de superfície, tornando-se mais compatível com polímeros orgânicos (FIG. 3.3). Mesmo que parte das cargas catiônicas esteja localizada na parte externa da superfície cristalina, a maioria dos cátions permutáveis está localizada dentro das galerias. Portanto, quando ocorre a substituição de cátions hidratados por cátions orgânicos, haverá normalmente um aumento do espaçamento interlamelar. A extremidade polar, ou cabeça da molécula, se fixa preferencialmente na superfície da lamela, deixando a cauda orgânica radiante a partir da mesma. Assim, dois parâmetros vão definir o equilíbrio do novo espaçamento interlamelar: a capacidade de troca catiônica (CTC) do silicato, direcionando o empacotamento das cadeias, e o comprimento da cauda da cadeia orgânica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001; FORNES e PAUL, 2003).

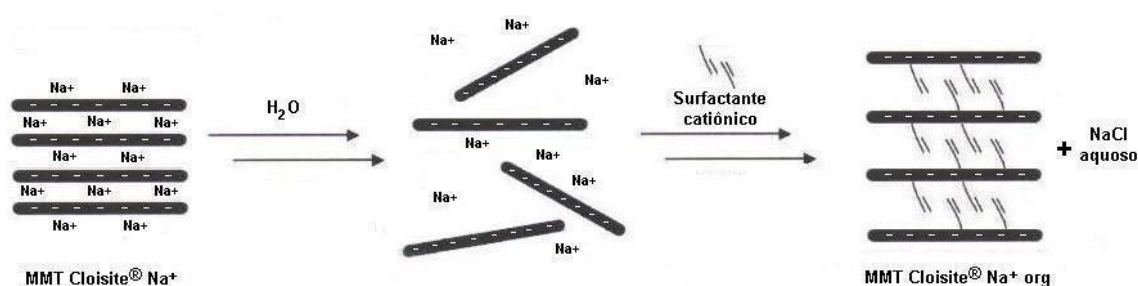


FIGURA 3.3

Intercalação do surfactante catiônico por entre as lamelas da Montmorilonita.

Após o preparo da argila, tornando-a organofílica, ela está apta a intercalar-se com a matriz orgânica. O termo intercalação descreve situações em que uma pequena quantidade de polímero se move para o interior das galerias do organossilicato, causando menos que 20Å ou 30Å de separação entre as lamelas. Esfoliação ou delaminação ocorre quando as moléculas poliméricas separam as estruturas lamelares em mais de 80Å ou 100Å. Para a formação de um nanocompósito é necessário que os aglomerados sejam quebrados até uma escala de partículas individuais, formando estruturas intercaladas ou esfoliadas, distribuídas homogêneas ao longo do material, o que é altamente desejável para que se melhorem as propriedades dos materiais. Aglomerados de lamelas não separadas após a introdução no polímero são frequentemente chamados de tactóides (FORNES e PAUL, 2003).

Diversos estudos avaliaram a evolução estrutural de silicatos lamelados incorporados a polímeros. GIANNELIS (1996) afirma que, nanocompósitos resultantes da incorporação desses componentes minerais se dividem em duas classes distintas. Uma classe envolvendo derivações a partir da intercalação de uma ou mais cadeias poliméricas por entre as camadas minerais hospedeiras, dando estruturas lamelares ordenadas, com uma distância repetida de poucos nanômetros, randomicamente dispersas no polímero. A outra classe, a qual é altamente desejável para o reforço de polímeros, resulta da esfoliação uniforme das camadas na matriz polimérica.

Já para ALEXANDRE e DUBOIS (2000), dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando o silicato lamelado é associado a um polímero. Quando o polímero não está apto a se intercalar entre as lâminas do silicato, um compósito de fases separadas é obtido, cujas propriedades permanecem similares às dos tradicionais microcompósitos. Além disso, outros dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos. Aqueles com estrutura intercalada, nos quais uma simples, e algumas vezes mais que uma, cadeia polimérica estendida está intercalada por entre as lamelas do silicato, resultando em uma morfologia multilamelar bem ordenada, construída por alternância de camadas poliméricas e inorgânicas. Existe ainda um terceiro tipo, em que as camadas do silicato estão completa e uniformemente dispersas na continuidade da matriz polimérica, formando uma estrutura esfoliada ou delaminada (FIG. 3.4).

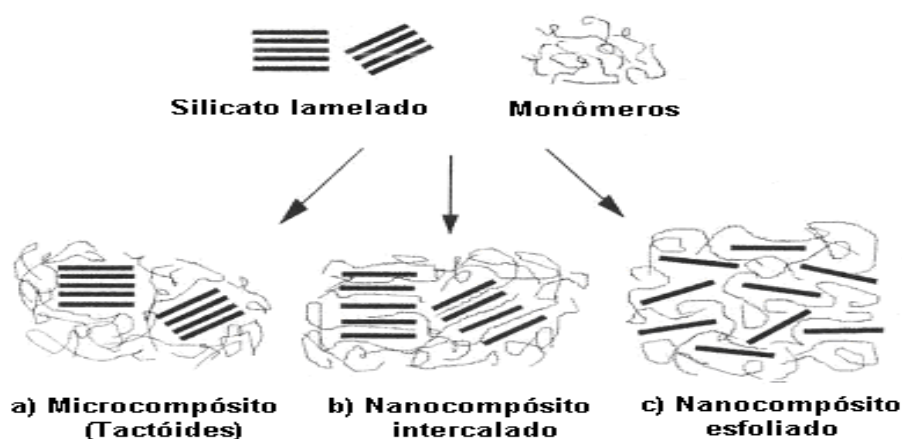


FIGURA 3.4

Representação esquemática dos diferentes tipos de compósitos a partir da interação entre silicatos lamelados e monômeros: a) microcompósito (tactóides), b) nanocompósito intercalado, c) nanocompósito esfoliado
(Fonte: ALEXANDRE e DUBOIS, 2000. P. 5).

Em estudo recente, KOO *et al.* (2002) também avaliaram a morfologia e a formação de fases em nanocompósitos formados por polietileno e MMT, observando que sua microestrutura envolve quatro estágios de acordo com a concentração da carga. No estágio I, com baixa concentração do silicato (9% em volume), o nanocompósito apresentou uma morfologia desordenada e esfoliada. No estágio II, com uma concentração intermediária (12 a 18% em volume), o nanocompósito apresentou uma estrutura ordenada e esfoliada devido ao

ordenamento dos silicatos induzido pela interação esteárica. No estágio III, com concentração entre 21 e 24% em volume, a intercalação e a esfoliação coexistiam e a transição entre elas não foi contínua. No estágio IV, com a concentração acima de 27% em volume de silicato, a morfologia da intercalação foi predominante. Para os autores, a existência de uma morfologia dupla no estágio III demonstra claramente o efeito de uma interação atrativa entre camadas adjacentes na evolução da morfologia.

Além das estruturas bem definidas, outras organizações intermediárias podem coexistir apresentando tactóides, intercalação, intercalação desordenada, esfoliação ordenada e esfoliação sem ordenação (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; FORNES e PAUL, 2003).

Duas técnicas complementares têm sido usadas para caracterizar essas estruturas. A difração de raios-X (XRD) é usada para identificar estruturas intercaladas. Em tais nanocompósitos, a estrutura multilamelar repetitiva está bem preservada, permitindo que o espaçamento interlamelar seja determinado. A intercalação das cadeias poliméricas usualmente aumenta o espaçamento interlamelar, em comparação com o espaçamento da organoargila utilizada, levando a uma mudança no pico da difração para valores de ângulos menores. Em relação à estrutura esfoliada ou delaminada, os picos não são mais visíveis nos difratogramas, porque o espaçamento interlamelar se torna muito grande (acima de $80\text{\AA}$ nos casos de estruturas esfoliadas ordenadas) ou porque o nanocompósito não apresenta mais ordenação lamelar. Neste último caso, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é normalmente utilizada para caracterizar a morfologia do nanocompósito (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). No entanto, para TOLLE e ANDERSON (2002), o espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é a única técnica de caracterização disponível no momento capaz de capturar informações sobre os estados intercalados e esfoliados simultaneamente.

3.6.1 O MECANISMO DA INTERCALAÇÃO E DA ESFOLIAÇÃO

PARK e JANA (2003) investigaram a hipótese de que forças elásticas desenvolvidas durante a polimerização dentro das galerias da argila fossem responsáveis pela intercalação e esfoliação lamelar. Sua hipótese está baseada na teoria do enovelamento do polímero. Segundo os autores, com o aumento do peso molecular, cadeias poliméricas com ligações cruzadas armazenam muita energia para se espiralar. Lamelas adjacentes à polimerização impediriam o enovelamento devido a forças atrativas eletrostáticas entre íons do amônio quaternário e sua carga negativa e também devido a forças de van der Waals entre os fragmentos orgânicos dos íons do amônio quaternário. Conseqüentemente, as cadeias formadas não poderiam relaxar, e sua conformação entrópica gradualmente aumentaria para um ponto crítico com o qual as forças atrativas equilibrariam as forças elásticas entrópicas. Além desse ponto crítico, as forças elásticas superariam as forças atrativas e camadas adjacentes se distanciariam umas das outras. Entretanto, a força da viscosidade oferecida pela matriz, fora das galerias, precisaria ser superada para uma eventual separação das lamelas da argila.

Ainda segundo os autores, o processo de relaxamento de cura das cadeias monoméricas e a possibilidade das camadas da argila serem empurradas para fora dos aglomerados, para produzir estruturas esfoliadas, dependem fortemente de como a viscosidade das moléculas monoméricas que estejam fora das galerias evolui com o tempo, e de como esses monômeros oferecem resistência à separação das lamelas da argila. Portanto, a esfoliação lamelar é dificultada se a viscosidade dos monômeros fora da galeria aumentar muito rapidamente. Têm-se então todos os componentes de força operando no par de lamelas adjacentes. A soma da força da viscosidade com as forças atrativas, que aumentam devido à atração eletrostática, mais as forças de van der Waals trabalham contra a esfoliação, enquanto forças elásticas devidas à conformação entrópica trabalham para a separação das lamelas da argila. Se a força elástica supera as forças atrativas e viscosas, a esfoliação ocorrerá. Caso contrário, estruturas intercaladas, com moléculas com ligações cruzadas entre si, serão mantidas no sistema polimerizado.

Para CHIN *et al.* (2001), durante as reações na presença de MMT tratada por alquilamônios, ocorre polimerização tanto fora quanto dentro das galerias. Se a polimerização intragaleria ocorrer em uma velocidade comparável à polimerização que ocorre fora da galeria, uma estrutura esfoliada será formada. Entretanto, se a polimerização fora da galeria for mais rápida que a difusão e polimerização dentro da galeria ou se a polimerização dentro da galeria for retardada, uma estrutura intercalada se irá formar. Os autores avaliaram a influência da concentração do agente de cura no processo de intercalação e esfoliação. Observaram que quanto mais baixa a concentração do agente de cura, maior a extensão da esfoliação das argilas. Um excesso na quantidade de agente de cura resulta predominantemente em ligações cruzadas fora das galerias com insuficiente difusão dos polímeros para o interior das mesmas. A rápida velocidade na formação de ligações cruzadas fora das galerias, em comparação com a lenta difusão na intergaleria, limita a esfoliação.

A separação das partículas a partir dos aglomerados começa pelas lamelas mais externas. Forças atrativas entre camadas adjacentes originam-se a partir da energia atrativa e repulsiva entre átomos vizinhos. As lamelas mais internas têm uma maior energia de ligação iônica do que as camadas da superfície. Conseqüentemente, as camadas superficiais podem ser separadas mais facilmente que as camadas mais internas e o processo de esfoliação deve começar com a separação de camadas superficiais a partir dos aglomerados. Então, enquanto as galerias mais externas expandem até uma distância de galeria esfoliada, as galerias internas adjacentes permanecem em seu estado intercalado, até a sua vez de se esfoliar. A esfoliação completa resultará se todas as camadas do aglomerado forem separadas. A remoção gradual de lamelas a partir dos aglomerados não pode continuar para sempre, uma vez que redes tridimensionais vão sendo formadas até o ponto gel, quando há um aumento da viscosidade para valores muito altos. Nesse estágio, a relaxação das moléculas é diminuída consideravelmente devido a uma maior viscosidade das cadeias e a altos valores de tensão atuando contra o movimento das camadas de argila. Então, o ponto gel define o tempo disponível para completa esfoliação dos aglomerados. Uma completa esfoliação do sistema resulta se todas as camadas de todos os aglomerados foram esfoliadas antes do ponto gel. O ponto gel, por

outro lado, é dependente da temperatura, do agente de cura, da natureza das moléculas, e mesmo da natureza das partículas de carga, podendo ser atrasado ou acelerado com uma apropriada escolha dos reagentes (PARK e JANA, 2003).

VAIA *et al.* (1995) avaliaram a cinética da intercalação do poliestireno em silicatos lamelados, por meio de XRD e TEM. Afirmam os autores que a morfologia destes materiais é complexa e precisa ser muito bem conhecida para um melhor entendimento do processo de intercalação e esfoliação. Os silicatos lamelados normalmente são compostos por aglomerados de partículas primárias pequenas que, por sua vez, são formadas pelo empacotamento face a face dos cristais individuais (lamelas). O aumento do espaçamento basal associado à intercalação se dá a partir da expansão perpendicular das lamelas, acomodando o polímero em suas galerias. Afirmam os autores que, a ocorrência da intercalação está baseada no transporte de massa para o interior das partículas primárias e que a acessibilidade às intercamadas depende tanto da localização e orientação das partículas primárias dentro dos aglomerados, quanto da localização e orientação dos cristais dentro das partículas primárias. Cristais próximos da borda das partículas primárias estão mais acessíveis às cadeias poliméricas que aqueles perto do centro. Segundo os autores, para que os processos de intercalação ou esfoliação ocorram, o polímero precisa ser transportado, a partir da interface aglomerado/polímero, para o interior das partículas primárias e aí então para as bordas dos cristais, alcançando as galerias (FIG. 3.5).

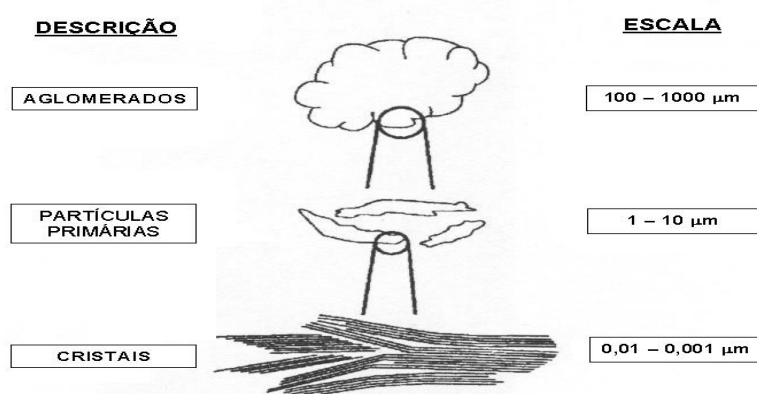


FIGURA 3.5
Representação esquemática da estrutura dos silicatos lamelados
(Fonte: VAIA *et al.*, 1995. P. 8082)

A formação do nanocompósito poderá ocorrer de duas maneiras. Se o transporte de massa para o interior das galerias é muito mais vagaroso que entre as partículas primárias, os cristais individuais serão rodeados pelo polímero, independentemente de sua localização. Então, em um dado tempo, todos os cristais serão intercalados com a mesma extensão. Neste caso, a cinética da formação do híbrido será independente do tamanho das partículas primárias. Por outro lado, se o transporte de massa dentro das galerias é comparável àquele fora delas, o polímero deixará para trás cristais completamente intercalados. Os cristais mais internos não entrarão em contato com o polímero e não serão intercalados. Neste caso, a cinética da formação do híbrido dependerá do tamanho das partículas primárias. Os autores afirmam ainda que a velocidade da intercalação é dependente do tamanho das partículas primárias, sendo que as maiores sofrem menos intercalação que as menores, dentro de um mesmo período de tempo (VAIA *et al.*, 1995).

Para VAIA e GIANNELIS (1997), a ocorrência de intercalação de um polímero no interior das galerias de um silicato lamelado modificado é determinada por uma interação de fatores entrópicos e entálpicos. Embora o confinamento das cadeias poliméricas dentro das galerias do silicato resulte em um decréscimo em sua entropia geral, essa desvantagem entrópica pode ser compensada pelo aumento na liberdade da conformação das cadeias do surfactante quando as lamelas inorgânicas se separam, o que proporciona um ambiente menos confinado.

Para BALAZS *et al.* (1999), existe uma grande barreira entrópica que dificulta a penetração do polímero nas galerias do silicato. Isto se dá em função do empacotamento das lâminas de MMT, cujos espaços interlamelares têm aproximadamente 10Å. Os autores investigaram as interações e os fatores que promovem a penetração dos polímeros para o interior das galerias dos silicatos lamelados. Primeiramente, variaram propriedades relacionadas à natureza das cadeias alquila do surfactante, observando que um aumento no comprimento das cadeias melhora a separação das lamelas devido à formação de uma interfase que permite que o polímero se adapte com mais liberdade à nova conformação. Interações entálpicas favoráveis entre surfactante e cadeias poliméricas podem compensar as dificuldades entrópicas, levando a uma efetiva intercalação ou

esfoliação da argila. Por meio de cálculos matemáticos, é possível se modificar as características dos reagentes e isolar fatores que facilitam a permeação dos polímeros por entre as galerias das argilas.

Em estudo recente, BEQUER *et al.* (2003) avaliaram a evolução morfológica de compósitos formados por três tipos de resina epóxica e silicatos lamelados organo modificados (MMT), por meio de XRD, variando-se a temperatura de cura. Observaram que, para todos os materiais estudados, altas temperaturas de cura levam a uma melhoria do processo de intercalação e esfoliação, conquanto tactóides tenham sido observados em todos os sistemas avaliados.

3.6.2 APLICAÇÕES

Nanopartículas minerais são usadas como preenchimento e reforço em diferentes sistemas poliméricos como elastômeros, polietileno, PVC e outros termoplásticos e também como agente de revestimento para vários tipos de papel. Sabe-se que, estando todos os fatores controlados, a eficiência da carga inorgânica em melhorar as propriedades físicas de um sistema polimérico é primariamente determinada pelo seu grau de dispersão na matriz orgânica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001).

Além da conhecida capacidade das argilas em melhorar determinadas propriedades mecânicas dos materiais, outras aplicações começaram a ser testadas, baseadas na possível propriedade expansiva dos silicatos lamelados. Há alguns anos, a indústria de concretos desenvolvia um sistema composto (poliéster e areia de sílica) ajustado para não ter alteração dimensional durante a cura, por meio da dispersão de quantidades controladas de MMT. HAQUE e ARMENIADES (1986) defendiam uma teoria para explicar a propriedade expansiva daquele tipo de silicato. Segundo os mesmos, assim que o polímero-concreto modificado alcança o pico exotérmico entre 120-140°C, parte da água de hidratação contida dentro das regiões inter cristalinas da MMT é liberada, sendo substituída por moléculas orgânicas do poliéster, promovendo um aumento do espaço interlamelar “d”. A expansão das partículas de MMT compensaria a

contração de polimerização da resina sem gerar áreas de baixa resistência, as quais poderiam aparecer se o vapor de água escapasse das partículas de MMT e formasse bolhas de gás dentro do sistema. Segundo os autores, o vapor de água permanece aprisionado dentro das próprias partículas de MMT, na forma semicondensada. Ajustando a quantidade de MMT adicionada, é possível formular sistemas resinosos que se não contraem ou que apresentam alguma expansão depois da cura. Este sistema altamente carregado de carga inorgânica é também caracterizado por um aumento na resistência devido ao fato de que tensões internas durante a polimerização são evitadas (HAQUE e ARMENIADES, 1986).

Em estudo subsequente, LIU *et al.* (1990) afirmam que esse método de controle da contração de polimerização tem sua aplicação limitada porque requer uma temperatura interna acima de 100°C durante a cura. Isto faz com que o processo seja inadequado para muitas aplicações, incluindo a odontológica. Para remover essa limitação, os autores sugerem que a MMT seja quimicamente modificada, por meio da substituição de parte da água de hidratação por amônia. Da mesma forma como a MMT natural libera água durante o pico exotérmico, a NH_3 /MMT vai liberar produtos gasosos de amônia no pico exotérmico entre 45 e 80°C. Seria uma reação endotérmica que ocorre progressivamente ao longo desta faixa de temperatura. O calor para a reação seria suprido pela polimerização da resina, com picos exotérmicos entre 75 e 80°C. Segundo os autores, o gás de amônia seria retido dentro das partículas de NH_3 /MMT, sendo responsável pela expansão do material, a qual compensaria a contração de polimerização.

CHIN *et al.* (2001), avaliando o processo de intercalação e esfoliação em compósitos com resina epóxica e MMT orgânico modificada, observaram, além da grande melhoria nas propriedades mecânicas, um considerável aumento de volume após a cura em todas as amostras.

LAN *et al.* (1996) também observaram um aumento de volume nos estágios finais da formação de nanocompósitos de MMT e resina epóxica. Afirmam os autores que essa propriedade está provavelmente relacionada à formação de espaços vazios entre os agregados polímero-argila.

Segundo KELLY *et al.* (1994) e SALAHUDDIN e SHEHATA (2001), a habilidade de determinadas argilas, entre elas a MMT, em adsorver moléculas orgânicas faz com que suas lamelas se distanciem umas das outras ou se dispersem ao longo da matriz, desenvolvendo um volume livre adicional dentro do material. A hipótese dos autores é a de que essa natureza expansiva poderia reduzir a magnitude da contração de polimerização e da tensão residual nos compósitos.

Em estudo recente, BEQUER *et al.* (2003) afirmaram que ainda muito pouco é conhecido sobre propriedades de aumento de volume em nanocompósitos com silicatos lamelados. Os autores avaliaram a influência da temperatura de cura na morfologia, propriedades mecânicas e comportamento dimensional de nanocompósitos baseados em várias resinas epóxicas de alta funcionalidade e silicatos lamelados (MMT). O aumento de volume não variou significativamente entre diferentes resinas ou temperaturas de cura e, de uma forma geral, seguiu as regras de misturas, embora os resultados tenham sugerido que a presença da argila leve a um aumento de volume. O comportamento dimensional dos materiais mostrou-se bastante complexo, com alguma indicação de um maior aumento de volume nos sistemas em que a argila estava mais bem dispersa. No entanto, os resultados são conflitantes, mesmo dentro do mesmo sistema e para diferentes materiais.

3.6.3 APLICAÇÕES NA ODONTOLOGIA

Apesar de bastante estudada, de uma forma geral, poucos estudos avaliaram a aplicação dessa tecnologia no sentido de melhorar a performance dos compósitos odontológicos, em relação à contração de polimerização sofrida pelos mesmos.

LIU *et al.* (1990) observaram que adicionando entre 4 e 5% de MMT mineral hidratada modificada por amônia a um sistema resinoso de Bis-GMA quimicamente ativado, foi possível formular compósitos experimentais com nenhuma contração ou com pequena expansão. Afirmam os autores que durante a cura, entre 45 e 80°C, haverá a liberação de vapores de amônia, que vão expandir as lamelas do cristal, compensando a contração de polimerização.

Já SALAHUDDIN e SHEHATA (2001), adicionaram entre 0,1 e 1% de MMT organofílica ao pó de um produto comercial para confecção de dentaduras, à base de Poli (metacrilato de metila), ativado termicamente. Os resultados indicaram uma menor alteração dimensional e conseqüentemente melhor adaptação dos espécimes construídos com a resina modificada. Os autores, que chamam a atenção para a natureza expansiva da MMT, relacionaram esta propriedade ao aumento no espaçamento interlamelar “d” da argila após a cura.

DISCACCIATI *et al.* (2003) avaliaram a habilidade de duas argilas (Bentonita e MMT) em controlar a contração de polimerização de um sistema resinoso à base de Bis-GMA (75%) e TEGDMA (25%) fotoativado. Observaram uma diminuição na contração de polimerização volumétrica em relação aos grupos controle, o que pode estar também associado ao visível aumento no espaçamento interlamelar “d” das argilas após a cura, avaliado por XRD.

DISCACCIATI e ORÉFICE (2004) afirmam que a contração de polimerização de um sistema à base de Bis-GMA/TEGDMA foi reduzida quando silicatos lamelados foram introduzidos. O desenvolvimento de volume adicional livre dentro das argilas pode ter contribuído para o resultado. Um aumento do espaçamento basal das argilas foi observado por XRD e SAXS após a polimerização dos compósitos.

Segundo LIU *et al.* (1990), SALAHUDDIN e SHEHATA (2001), DISCACCIATI *et al.* (2004) e DISCACCIATI e ORÉFICE (2005), a tecnologia dos nanocomponentes aplicada aos compósitos odontológicos deve ser mais bem explorada para que se desenvolvam materiais com nenhuma contração de polimerização.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para a síntese dos compósitos experimentais, foram utilizados os seguintes materiais:

Monômero principal:

- Bisfenol A Glicidilmetacrilato (Bis-GMA), adquirido de Polysciences, Inc. Warrington, PA 18976. Lote 524590, Cat. 03344. $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$

Monômero diluente:

- Tetraetileno Glicol Dimetacrilato (TEGDMA), adquirido de Polysciences, Inc. Warrington, PA 18976. Lote 532512, Cat. 02654. $\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$

Cargas inorgânicas:

- Montmorilonita natural Cloisite® 20A, adquirida de Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629, EUA. Lote: 20030328AK-022.
- Montmorilonita natural Cloisite® 30B, adquirida de Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629, EUA. Lote: 20021105XA-001.
- Montmorilonita natural Cloisite® Na⁺ (sódica), adquirida de Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629, EUA. Lote: 20030709GA-007.
- Vidro de bário (VB), microparticulado, fornecido por Vigodente S/A Indústria e Comércio, Rio de Janeiro, Brasil.

Agente surfactante:

- Cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio, 99% (CVBTMA), adquirido de Aldrich Chemical Company, Inc., P.O. Box 355, Milwaukee, WI 53201 EUA. Lote: 03023EA, cat.: 45,869-4.

Iniciador:

- Canforoquinona, 97% (CQ), adquirida de Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI 53233 EUA. Lote: 00703MN, cat.: 12,489-3.
 $\rho = 1,1486 \text{ g/cm}^3$

Co-iniciador:

- 2- Dimetilamino etil metacrilato, 98%, (DMAEMA), adquirido de Sigma-Aldrich Co Ltd – Gillingham-Dorset – SP8 4XT – UK. Lote: JO05923KU, cat.: 23,490-7. $\rho = 0,933 \text{ g/cm}^3$

4.2 MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS DE CARGA

Primeiramente, foi realizada uma caracterização de todas as partículas de carga inorgânica, na forma com que foram adquiridas dos fornecedores, apenas as passando por peneiras de 200 mesh (75 μm). As análises foram realizadas a fim de se registrar a condição inicial dos materiais que seriam utilizados no estudo.

4.2.1.1 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial das cargas inorgânicas foi determinada pela técnica BET de adsorção de gás Nitrogênio. A análise foi realizada com o equipamento Quantachrome, modelo Nova 1200, versão 5.25. Foram realizadas análises em três temperaturas diferentes (70, 120 e 200°C) para cada tipo de amostra, sempre na condição de degaseificação de 120 minutos no vácuo.

4.2.1.2 ANÁLISE DA DENSIDADE ESPECÍFICA POR PICNOMETRIA A GÁS HÉLIO

A densidade específica dos particulados foi determinada por picnometria a gás hélio utilizando-se o equipamento Multipycnometer, da Quantachrome. Os valores representam a média de três medidas, sendo cada uma delas determinada a partir de dez leituras consecutivas, desprezando-se as três primeiras (purga). As medidas foram realizadas também para a canforoquinona, uma vez que o fabricante não soube informar sobre o valor de sua densidade específica.

4.2.1.3 ANÁLISE QUÍMICA

A análise química foi realizada em duas etapas. Primeiramente, para se ter uma idéia geral dos componentes, foram realizadas análises pelas técnicas de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), com o equipamento marca Thermo Noran, modelo Quest, e de espectrometria por fluorescência de raios-X, utilizando-se o espectrômetro marca Philips, modelo PW 2400X. Em seguida foi realizada uma análise mais detalhada, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica, modo chama, com o equipamento AAnalyst 300, da Perkin-Elmer, bem como as técnicas complementares de gravimetria, digestão ácida, desidratação com HCl, volatilização com HF, combustão, espectroscopia de infravermelho, calcinação a 900°C (a peso constante) e análise de carbono e enxofre (CS 244, LECO).

4.2.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada com o objetivo de se determinar a proporção de conteúdo orgânico/inorgânico das cargas utilizadas. As análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de Nitrogênio (100ml/min^{-1}), em uma faixa de temperatura que variou entre ambiente e 950°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto. A análise foi realizada no equipamento

Thermogravimetric Analyzer, marca Shimadzu, modelo TGA-50H, do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFMG.

4.2.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Raios-X são radiações eletromagnéticas de curto comprimento de onda produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição de elétrons em orbitais atômicos mais internos. Quando um feixe de raios-X passa através de uma fina camada de matéria, sua energia é geralmente diminuída como consequência da absorção e do retroespalhamento, que pode causar interferências construtivas ou destrutivas. Quando esse feixe de raios-X atinge a superfície de uma amostra cristalina sob uma determinada angulação, uma porção é retroespalhada pela camada de átomos superficiais e outra porção penetra em direção à segunda camada de átomos onde, novamente, uma fração é retroespalhada e a restante passa a atingir a terceira camada. O efeito cumulativo deste retroespalhamento a partir de centros regularmente espaçados constitui a difração do feixe de raios-X. Para uma distância 'd' entre planos cristalinos do material, e um determinado comprimento de onda (λ) do feixe de raios-X, haverá um ângulo de incidência (θ) no qual os raios serão fortemente difratados. Isto significa que o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser igual ao comprimento de onda da radiação para que haja a difração dos raios-X, o que é conseguido variando-se a angulação de incidência do feixe (θ) (SKOOG e LEARY, 1992).

Os raios-X só serão difratados se o ângulo de incidência satisfizer a condição de Bragg:

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

onde:

n = um número inteiro

λ = comprimento de onda da radiação

d = distância ou espaçamento entre planos cristalinos

θ = ângulo entre a radiação e a superfície do material

Para qualquer outro ângulo, haverá interferência destrutiva. Conhecendo-se o valor de λ e o de θ , o valor “d” é facilmente calculado.

A análise inicial por difração de raios-X teve o objetivo de determinar o espaçamento basal “d” das MMT’s. Inicialmente, foi realizada uma pesquisa nos arquivos do Laboratório de Análises por Raios-X para avaliar as características de materiais similares, uma vez que não havia registros específicos dos materiais que seriam utilizados neste estudo. Os dados do seguinte material foram encontrados:

Montmorilonita 15A – Hidróxido de Cálcio Magnésio Alumínio Silicato Hidratado
Referência: *Brindley, G., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977).*

Radiação: CuK α

λ : 1,5418

d(Å)	Intensidade
13,60	100
5,16	12
4,46	65
2,56	18
1,69	8
1,49	12

Os dados das MMT’s foram então coletados por um difratômetro marca Phillips, modelo PW1710, usando uma radiação CuK α (40KV, 20mA). Após estudos preliminares para definir as condições da análise, os difratogramas foram coletados entre 3° e 10°, em passos de 0,01° e contagem de tempo de 2 segundos.

4.2.1.6 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

A caracterização das argilas utilizadas no estudo por espalhamento de raios-X a baixo ângulo foi realizada utilizando o feixe da linha de elétrons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). A linha é equipada com um monocromador de silício assimetricamente cortado (111) que produz um feixe monocromado e focado horizontalmente, com comprimento de onda na faixa de 1,608Å. Um detector vertical de raios-X, distante 755mm da amostra, e um analisador multicanal foram usados para registrar a intensidade do SAXS, I(q), em

função do módulo do vetor de espalhamento $q = 2\pi/d = (4\pi/\lambda) \sin (\theta/2)$, onde:

d = distância ou espaçamento entre planos cristalinos

λ = comprimento de onda da radiação incidente

θ = ângulo do espalhamento

A focalização vertical e horizontal do feixe foi ajustada com o auxílio de um papel sensível à radiação. Devido ao pequeno tamanho da seção cruzada do feixe incidente no plano de detecção, nenhum desmembramento matemático da intensidade da função do experimento foi necessário. As amostras foram suportadas por duas lamínulas de mica de 100 μ m de espessura, distantes 1mm uma da outra, sendo o conjunto aparafusado no porta amostra. Dois anéis de Teflon[®] foram utilizados para garantir o vácuo, que foi sempre verificado antes do início de cada leitura. Cada espectro colhido no SAXS correspondeu a um tempo de leitura de 900 segundos. O espalhamento de raios-X parasitas, a partir da ranhura e do ar, foi subtraído da intensidade total espalhada, fazendo-se a leitura do porta amostra vazio. Os dados foram corrigidos pela atenuação da amostra e normalizados pela intensidade do feixe e espessura da amostra.

4.2.1.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Foi realizada uma análise por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando o método da reflexão total atenuada (ATR) e também da refletância difusa com dispersão em KBr. Para isso foi utilizado o espectrômetro Paragon 1000, da Perkin Elmer, fazendo-se dezesseis varreduras, cobrindo-se a faixa de 650 a 4.000 cm^{-1} , com intervalos de 1 e de 4 cm^{-1} . A análise teve o objetivo de avaliar bandas de absorção referentes tanto a ligações inorgânicas quanto a orgânicas, água estrutural e água livre.

4.2.1.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo a determinação da morfologia e das dimensões das partículas de MMT. Para isso, foi utilizado o equipamento marca Jeol, modelo JSM-6360 LV. As imagens foram tomadas com duas e dez mil vezes de aumento.

4.2.2 PREPARO SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS DE MMT CLOISITE® Na⁺

Todas as partículas de carga vieram preparadas pelo fornecedor, exceto a MMT Cloisite® Na⁺. De acordo com informações do fabricante dos argilominerais, a MMT Cloisite® 20A tem sua superfície modificada pelo Dimetil Di “tallow” hidrogenado amônio quaternário, na concentração de 95 meq/100g de argila (FIG. 4.1), e a MMT Cloisite® 30B pelo Metil “tallow” bis-2-hidroxietil amônio quaternário, na concentração de 90 meq/100g de argila (FIG. 4.2). O termo “tallow” é utilizado para representar a cauda alquila ou porção hidrocarboneto do ácido dodecanóico ou esteárico. Já o vidro de bário foi preparado, segundo o fabricante, com 3-Metacriloxipropilmetoxissilano (FIG. 4.3).

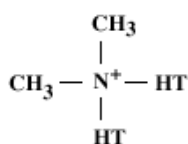


FIGURA 4.1

Dimetil Di “tallow” hidrogenado amônio quaternário
HT= “Tallow” hidrogenado (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~ 5% C₁₄)
Ânion: cloreto

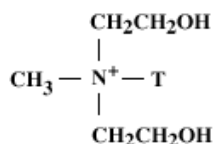


FIGURA 4.2
 Metil “tallow” bis-2-hidroxiethyl amônio quaternário
 T= “Tallow” (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~ 5% C₁₄)
 Ânion: cloreto

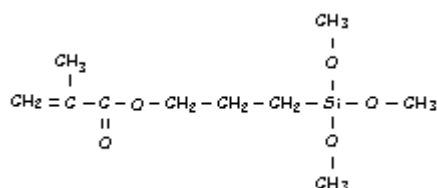


FIGURA 4.3
 3-Metacriloxipropilmetoxisilano

Visando à obtenção de uma melhor interação entre monômeros e partículas de MMT Cloisite[®] Na⁺, que não vieram preparadas, isto é, torná-las organofílicas, uma modificação superficial foi realizada como se segue. Segundo o fabricante, esse material tem uma capacidade de troca catiônica de 92,6 meq/100g de argila. A modificação orgânica superficial com o composto à base de amônia foi realizada de acordo com o método descrito por AKELAH e MOET (1996). Em um béquer de 2 litros, foram diluídos 25g de Cloisite[®] Na⁺ em 1 litro de água deionizada. A suspensão resultante foi agitada por manipulador magnético por 24 horas em temperatura ambiente. Em 100ml de água, foram diluídos 30mmol de cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio (CVBTMA) (FIG. 4.4), correspondendo a 6,35g.

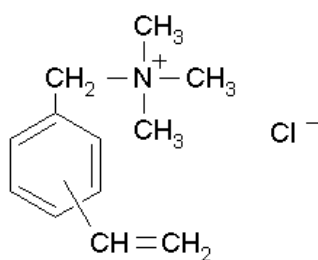


FIGURA 4.4
Cloreto de Ar-vinilbenziltrimetil amônio (CVBTMA).

Esta solução foi então adicionada gota a gota àquela suspensão, perfazendo um tempo de uma hora, sob constante agitação e temperatura de 5°C(±2). Ao término da adição, a nova suspensão continuou sendo vigorosamente agitada por um manipulador mecânico por três horas, ainda sob temperatura de 5°C(±2). A solução resultante, bastante espessa, foi filtrada, quando uma massa foi obtida. A mesma foi lavada com água deionizada, filtrada, lavada com metanol, filtrada, lavada com éter de petróleo, sendo novamente filtrada. Após a última filtragem, o material foi distribuído em cinco recipientes e mantido em uma dessecadora sob vácuo e em presença de sílica, em temperatura ambiente por 45 dias. As boas condições de vácuo e da sílica foram mantidas periodicamente. O material foi então passado por uma peneira de 200 mesh.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE MMT CLOISITE® Na⁺ APÓS MODIFICAÇÃO ORGÂNICA

Após a modificação orgânica com o CVBTMA, nova caracterização foi realizada a fim de se constatar a ocorrência de incorporação do material orgânico pelas lamelas da argila. Assim, foram realizadas todas as análises citadas anteriormente: determinação da área superficial, determinação da densidade específica, análise química, TGA, XRD, SAXS, FTIR e MEV.

4.2.4 FORMAÇÃO DOS GRUPOS A SEREM COMPARADOS

Os monômeros foram proporcionados por massa, sempre obedecendo à proporção de 75% de Bis-GMA para 25% de TEGDMA (ANUSAVICE, 1998). As quantidades de iniciador, no caso a canforoquinona (CQ), e do co-iniciador, no caso o dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), foram calculadas e fixadas em 1,0% da massa total dos monômeros. Os quatro tipos de cargas inorgânicas peneiradas foram então incorporados à matriz orgânica, também obedecendo a concentrações pré-estabelecidas (0,5 - 1,0 - 3,0 - 5,0 - 10,0 e 20,0% da massa total dos monômeros). Assim, os grupos foram formados com a seguinte composição:

4.2.4.1 FASE ORGÂNICA

Todos os grupos tiveram a mesma composição da fase orgânica, feita inclusive de forma randomizada. Assim, a composição foi a seguinte:

9,00 g de Bis-GMA

3,00 g de TEGDMA

0,12g de CQ

0,12g de DMAEMA

Total: 12,24g

4.2.4.2 TIPOS DE CARGA INORGÂNICA UTILIZADOS

As seguintes cargas inorgânicas foram incorporadas à fase orgânica proporcionada previamente:

Material	Sigla utilizada
<i>MMT Cloisite® 20A</i>	<i>(MMT 20A)</i>
<i>MMT Cloisite® 30B</i>	<i>(MMT 30B)</i>
<i>MMT Cloisite® Na⁺ modificada por CVBTMA</i>	<i>(MMT Na⁺ org)</i>
<i>Vidro de bário</i>	<i>(VB)</i>

4.2.4.3 CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL DAS CARGAS INORGÂNICAS EM MASSA

Os grupos experimentais (A a F) foram definidos em função da concentração percentual dos quatro diferentes tipos de carga inorgânica incorporados aos monômeros. Assim, as seguintes concentrações percentuais foram obtidas:

Grupos A- 0,06g representando 0,4878% do total do compósito.

Grupos B- 0,12g representando 0,9708% do total do compósito.

Grupos C- 0,36g representando 2,8571% do total do compósito.

Grupos D- 0,60g representando 4,6728% do total do compósito.

Grupos E- 1,20g representando 8,9285% do total do compósito.

Grupos F- 2,40g representando 16,3934% do total do compósito.

4.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD) DAS PARTÍCULAS APÓS INCORPORAÇÃO AOS MONÔMEROS

Após o correto proporcionamento de todos os reagentes, foi realizada a mistura manual dos materiais, utilizando-se uma espátula metálica por cinco minutos. Ainda antes da confecção dos corpos de prova, uma nova análise por difração de raios-X foi realizada. Este procedimento visou uma reavaliação do espaçamento basal “d” das MMT’s após sua incorporação aos monômeros, valores estes que seriam comparados aos iniciais e finais de cada grupo. Um porta-amostras foi especialmente confeccionado para a realização dessa análise intermediária.

4.2.6 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)

4.2.6.1 INSERÇÃO DO MATERIAL NAS MATRIZES E PROCEDIMENTO PARA ELIMINAÇÃO DE BOLHAS DE AR

Para a confecção dos corpos de prova (CP's), potes de silicone de uso odontológico (Silicon-Dappen, Angelus® – Odonto-Lógica, Ind. Produtos

Odontológicos Ltda, Londrina-PR) foram utilizados como matrizes. Após inúmeros estudos piloto, optou-se por este material (silicone com grau hospitalar) em função do mesmo ser maleável, não se aderir ao material compósito e não se danificar após o uso. Isto permitiu uma maior facilidade para desmoldagem dos espécimes, além de permitir uma certa liberdade para o material se contrair ou expandir livremente, durante o processo de polimerização, o que não é possível em matrizes de Teflon® ou metálicas.

Cento e cinquenta CP's foram confeccionados, representando 24 grupos experimentais e um grupo controle (sem carga inorgânica), com seis réplicas cada, em função de quatro tipos de carga inorgânica, em seis concentrações percentuais diferentes. Os CP's tinham 8mm de diâmetro e 6mm de espessura na área central, uma vez que a face inferior era abaulada.

Para cada CP confeccionado, uma quantidade padronizada de material foi utilizada, tomada com o auxílio de uma medida volumétrica. Utilizando-se uma espátula, o material foi inserido pela abertura da matriz de silicone, sob pequena vibração, permitindo a acomodação do material e o preenchimento uniforme da cavidade. Tomou-se o máximo de cuidado para não serem incorporadas bolhas de ar. A matriz, carregada com o material, foi levada a uma polimerizadora pressurizada (EDG M-1000, EDG Equipamentos e Controles LTDA, São Carlos, SP) por 20 minutos, sob 30Kg (60 libras), em temperatura ambiente. O uso desse equipamento não teve o objetivo de promover a polimerização do material e sim a eliminação de eventuais bolhas de ar incorporadas ao material durante o processo de manipulação, homogeneização e inserção nas matrizes.

4.2.6.2 PROCEDIMENTO DE FOTOATIVAÇÃO

Para se proceder à fotoativação, foi utilizada a unidade manual Degulux Soft Start®, fabricada por Degussa / EUA, indicada para uso em tensão de 110volts, equipada com uma lâmpada halógena, com comprimento de onda variando entre 320 e 520nm, cuja potência máxima chega a 800mW/cm².

Um tempo de 240 segundos foi utilizado da seguinte forma. Oitenta segundos iniciais, em dois pulsos iguais e subsequentes de 40s cada. Aplicou-se em seguida um terceiro pulso de 40s, sendo que a superfície do compósito foi recoberta por uma fita de poliéster (3M do Brasil Ltda). A utilização da fita teve como objetivo prevenir a formação da camada de dispersão, isto é, camada que não se polimeriza em função da presença de oxigênio. Após a desmoldagem, a superfície inferior de cada amostra foi irradiada por mais cento e vinte segundos, em três pulsos iguais de 40s. Este tempo de irradiação demonstrou em estudos preliminares ser suficiente para promover uma adequada polimerização, considerando a intensidade de luz do aparelho utilizado, a espessura do CP e a distância entre ponta do fotoativador e material a ser fotoativado, que foi sempre a mínima possível. O aparelho fotoativador esteve sempre conectado a um transformador/estabilizador de tensão, ligado à rede de 220volts, a fim de minimizar possíveis efeitos de variação de tensão na rede elétrica sobre a intensidade de luz. A intensidade de luz foi sempre aferida antes do início da fotoiniciação, por meio de um radiômetro (Demetron 100, Demetron, Danbury, CT, USA). Seis CP's foram construídos para cada grupo a ser avaliado. Os mesmos foram então acondicionados em frascos individuais opacos devidamente etiquetados, mantidos em temperatura ambiente.

4.2.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL

As amostras foram caracterizadas a fim de se observar se as variáveis do estudo (tipo e concentração de carga inorgânica) teriam influência no comportamento dimensional durante a cura do material. As análises foram realizadas com um mínimo de 28 dias após a confecção das amostras, devido à ocorrência da conversão monomérica pós cura (DISCACCIATI *et al.*, 2004). Assim foram realizados os seguintes ensaios:

4.2.7.1 DETERMINAÇÃO DA ALTERAÇÃO DIMENSIONAL

Para se calcular a alteração dimensional sofrida pelos materiais durante a polimerização, foi determinada a densidade dos mesmos antes e após a cura. Inicialmente, utilizou-se a balança de Arquimedes (PUCKETT e SMITH, 1992) e também um picnômetro de água de 25ml. No entanto, a baixa viscosidade, principalmente dos sistemas com menor concentração de carga inorgânica, dificultou muito a determinação da densidade dos materiais não polimerizados. Então, optou-se por determinar a densidade de todos os compósitos, antes e após sua polimerização, por meio da picnometria a gás hélio (Multipycnometer, da Quantachrome), que mede o deslocamento do gás com grande precisão, permitindo medidas rápidas e fiéis de volume e conseqüentemente da densidade, sem interferência de temperatura e de umidade. Os valores iniciais de massa do material colocado no porta-amostras foi determinado em balança de precisão de quatro casas decimais, medindo-se por, no mínimo, seis vezes consecutivas. Para a remoção das bolhas presentes no material não polimerizado, devidas ao procedimento de homogeneização e inserção no porta-amostras, procedeu-se a uma centrifugação (Centrífuga Excelsa Baby II, modelo 206-R, Fanem®, São Paulo, Brasil), sob 3.300rpm, por cinco minutos. A eficiência dessa centrifugação foi facilmente aferida por meio visual.

Para se realizar as medidas de volume/densidade do material polimerizado, os seis CP's de cada grupo a ser avaliado foram colocados de uma só vez no porta-amostras, para que se tivesse o volume mínimo requerido pelo equipamento. Para cada grupo, três valores de densidade específica foram determinados. As leituras foram realizadas em três ensaios distintos, sendo que, em cada ensaio, dez leituras seqüenciais foram tomadas, sendo as três primeiras sempre desprezadas (purga).

A alteração dimensional ou contração de polimerização foi então determinada por meio da relação entre os valores médios da densidade específica (DE) dos materiais polimerizados e não polimerizados (COOK *et al.*, 1999). Assim, a alteração sofrida pelo material durante a cura foi determinada aplicando-se a seguinte equação:

$$\% \text{ de alteração dimensional} = 1 - \frac{(\text{DE do material não polimerizado})}{\text{DE do material polimerizado}} \times 100 \quad (4.1)$$

Nove valores de alteração dimensional foram obtidos, combinando-se três médias de densidade específica dos materiais não polimerizados e três médias dos materiais polimerizados, obtendo-se assim uma média para cada grupo a ser avaliado.

4.2.7.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Novamente foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) com o objetivo de se determinar a proporção de conteúdo orgânico/inorgânico, agora dos compósitos. Amostras de todos os grupos foram submetidas à análise. As condições foram as mesmas utilizadas para a caracterização das argilas puras, sendo realizadas no mesmo equipamento.

4.2.8 ANÁLISE DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL

Novas caracterizações foram realizadas, visando a avaliar a evolução estrutural decorrente do processo de polimerização.

4.2.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Estudos por difração de raios-X foram novamente realizados, a fim de se avaliar uma possível ocorrência de intercalação e/ou esfoliação das MMT's após a polimerização e associá-las ao comportamento dimensional demonstrado pelo compósito em questão. Os valores do espaçamento basal "d" apresentados pelas MMT's, ou a ausência dos picos relativos após a polimerização das formulações, foram então comparados com aqueles apresentados após sua incorporação aos monômeros, e também com aqueles apresentados inicialmente pelas argilas

puras. As condições foram as mesmas utilizadas para a caracterização das argilas puras e do material não polimerizado.

4.2.8.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Corpos de prova especiais foram confeccionados para essa análise. Por sobre uma fita de poliéster (3M do Brasil), um filme de aproximadamente 0,3 mm de compósito foi espalhado, sendo fotoativado em seguida por 120 segundos. Após esse período, outra fita de poliéster foi colocada por sobre o material, sendo o conjunto fotoativado por mais 120 segundos. As condições do ensaio foram as mesmas utilizadas para a caracterização das argilas puras.

4.2.8.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos compósitos teve dois objetivos principais. Primeiramente fazer uma análise quantitativa acerca de eventuais interferências do tipo e quantidade de carga inorgânica na cinética de polimerização, isto é, no grau de conversão monomérica e na velocidade de polimerização. Segundo, avaliar possíveis interferências nas bandas de absorção típicas dos materiais inorgânicos, decorrentes da incorporação das MMT's aos monômeros.

A análise dos espectros do material polimerizado e não polimerizado permite avaliar modificações químicas decorrentes do processo de cura. Bandas de absorção típicas de duplas ligações carbônicas alifáticas e aromáticas podem ser facilmente identificadas no espectro infravermelho. A reação de polimerização ocorre em função da presença de grupos insaturados (duplas ligações carbônicas alifáticas) nas moléculas monoméricas, que são convertidas a ligações simples durante a inserção dos monômeros nas cadeias em crescimento. Nesse caso, a absorbância das bandas relativas a duplas ligações carbônicas alifáticas é

progressivamente diminuída, à medida que a reação de polimerização se processa (ORÉFICE *et al.*, 2002).

Para a determinação do grau de conversão monomérica, foi realizada a espectroscopia em tempo real. Uma porção com 3mm de espessura do material não polimerizado foi dispensada por sobre o cristal de seleneto de zinco, sendo contida por uma matriz metálica. O espectro do material não polimerizado foi inicialmente obtido. Em seguida, o material começou a ser fotoativado ao mesmo tempo em que era dado o primeiro comando para a coleta dos espectros de infravermelho. A fotoiniciação foi feita de forma ininterrupta e os espectros foram colhidos a cada trinta segundos, até o término da fotoativação, que se deu em 240 segundos. O intervalo de tempo de trinta segundos foi escolhido por ser o tempo mínimo necessário para se fazer duas varreduras e preparar o equipamento para o início de uma nova leitura. O material polimerizado foi reservado e novas análises com infravermelho foram realizadas com sete, quatorze e vinte e oito dias.

Os dados foram trabalhados por meio da técnica da correção da linha base, conjugada à determinação da altura máxima dos picos (STANSBURY e DICKENS, 2001). O percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas (% C=C) foi então determinado a partir da razão entre taxa de intensidade de absorbância entre ligações C=C alifáticas (1638cm^{-1}) e ligações C=C aromáticas (1607cm^{-1}), antes, durante e após a fotoativação, sabendo-se que as ligações C=C aromáticas não se alteram em função da cura. O grau de conversão monomérica correspondente a cada momento avaliado foi calculado pela subtração desta razão de 100%.

$$\begin{aligned}
 (\% \text{ C=C não convertidas}) = & \\
 100 \times \frac{[\text{Abs } (1638\text{cm}^{-1}) / \text{Abs } (1607\text{cm}^{-1})]_{\text{polímero}}}{[\text{Abs } (1638\text{cm}^{-1}) / \text{Abs } (1607\text{cm}^{-1})]_{\text{monômero}}} & \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

$$\text{Grau de Conversão Monomérica} = 100\% - (\% \text{ C=C não convertidas}) \quad (4.4)$$

Com os dados de grau de conversão monomérica e tempo de irradiação, foi possível calcular-se a velocidade de polimerização de cada tipo de compósito, de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Velocidade de polimerização} = \frac{\text{Grau de conversão final} - \text{inicial}}{\text{Tempo de irradiação final} - \text{inicial}} \quad (4.5)$$

4.2.8.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma nova análise por MEV de superfícies de fratura dos compósitos, recobertas por ouro, teve o objetivo de determinar a morfologia e as dimensões das partículas de carga inorgânica após a polimerização dos materiais e compará-las às aquelas apresentadas nas argilas puras, além de atestar sobre a presença ou não de bolhas de ar, sobre a homogeneidade da dispersão da fase inorgânica e sobre a qualidade da adesão carga/polímero.

4.2.9 FOTOATIVAÇÃO COM FONTE DE LUZ DE BAIXA INTENSIDADE

Com a finalidade de se avaliar o comportamento dos monômeros frente a uma condição de fotoativação diferente, realizou-se um experimento no qual o compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo F) foi irradiado por uma fonte de luz de baixa intensidade, que proporciona uma polimerização mais lenta. Uma lâmpada halógena de bancada, de 12 volts e 20 Watts, foi utilizada a uma distância de 3cm do compósito, durante três mil minutos. Caracterizações por XRD, SAXS, FTIR e MEV, e também medida da densidade específica para se calcular a alteração dimensional foram então realizadas para esta nova condição.

Para se proceder às análises por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura, e para a determinação da densidade específica por picnometria a gás hélio, amostras foram confeccionadas da mesma forma anteriormente relatada, mudando-se apenas a fonte de luz e aumentando-se o tempo de irradiação para três mil minutos e não duzentos e quarenta segundos.

Para se avaliar a evolução morfológica *in situ* do compósito fotoativado pela fonte de luz de baixa intensidade no SAXS, leituras foram realizadas no material não polimerizado com 60, 140, 220, 410 e 690 minutos de fotoativação.

Para se avaliar a cinética e a velocidade de polimerização por espectroscopia de infravermelho, os espectros foram também tomados em tempo real, em intervalos de tempo bem mais espaçados do que no experimento original, sendo a escala de tempo, neste caso, dada em minutos e não em segundos. O compósito foi colocado da mesma forma por sobre o cristal, recebendo irradiação por três mil minutos, sendo colhidos vinte e dois espectros em tempos diferentes daqueles utilizados anteriormente. Não foi objetivo de esse experimento avaliar o grau de conversão monomérica final e sim a cinética da polimerização nessa nova condição.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização inicial das partículas de carga inorgânica utilizadas no estudo, bem como dos compósitos sintetizados, podem ser vistos nas seguintes tabelas e figuras.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS INORGÂNICAS

5.1.1 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A TAB. V.1 descreve o tamanho das partículas inorgânicas utilizadas no estudo, valores estes informados pelos fabricantes. É interessante observar que, os valores relacionados às argilas são relativos ao tamanho dos aglomerados formados e não das lâminas individuais. Pilhas de lâminas chegam a medir dezenas de micrometros, enquanto as lâminas individuais podem ter 1nm de espessura e vários micrometros de largura. Não foi possível se determinar o tamanho das partículas (**) da MMT Cloisite® Na⁺, após modificação com o CVBTMA, uma vez que para a utilização do equipamento disponível (SediGraph 500ET, da Micromeritics) é requerida a dispersão em água, o que não foi conseguido. Em relação ao vidro de bário, não há formação de aglomerados, sendo que suas partículas, utilizadas na produção de microcompósitos odontológicos, têm tamanho micrométrico.

TABELA V.1
Distribuição granulométrica* das cargas inorgânicas utilizadas.

Materiais ⇒	MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na ⁺	MMT Cloisite® Na ⁺ org	Vidro bário	d
10% menor que	2µm	2µm	2µm		0,45µm	
50% menor que	6µm	6µm	6µm	**	0,96µm	
90% menor que	13µm	13µm	13µm		14µm	

* Informações fornecidas pelos fabricantes.

5.1.2 – ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL

Os argilominerais têm uma característica própria de ter uma grande área superficial, o que confere aos mesmos a potencial capacidade de proporcionar melhores propriedades mecânicas às matrizes poliméricas em que são dispersos. Segundo o fabricante, as medidas de área superficial passam de 750m²/g. No entanto, esses valores referem-se ao material esfoliado. Os valores da medida de área superficial mostrados na TAB. V.2 são relativos aos aglomerados como um todo, avaliados em diferentes temperaturas.

TABELA V.2
Medidas de área superficial das cargas inorgânicas utilizadas (em m²/g).

Temperatura que foi realizada a medida	en MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na ⁺	MMT Cloisite® Na ⁺ org	Vidro de bário
70°C	10,04	10,00	25,94	30,90	7,63
120°C	10,32	9,83	25,92	28,83	7,20
200°C	8,42	10,57	27,44	27,36	8,09

5.1.3 – ANÁLISE DA DENSIDADE ESPECÍFICA POR PICNOMETRIA A GÁS HÉLIO

Os valores de densidade específica, determinados por picnometria a gás hélio, ficaram um pouco abaixo daqueles valores informados pelo fabricante (TAB. V.3). No entanto, aqueles valores foram utilizados no decorrer do estudo como uma forma de padronização, visto que os CP's e as misturas monoméricas tiveram suas densidades específicas determinadas por meio da mesma metodologia. Observam-se diferenças entre os valores de densidade específica entre as argilas. Como o mineral básico é o mesmo para todas, muito provavelmente a diferença nos valores de densidade se dá em função das diferentes composições dos compostos orgânicos utilizados como surfactantes. A própria MMT Na⁺ teve sua densidade diminuída após o preparo de superfície realizado em nosso laboratório, por meio da aplicação do CVBTMA.

TABELA V.3
Medidas da densidade específica das cargas inorgânicas utilizadas (em g/cm³).

	MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na⁺	MMT Cloisite® Na⁺ org	Vidro de bário
Valores fornecidos					
pelos fabricantes	1,77	1,98	2,86	-	-
Valores determinados					
por picnometria a gás He	1,53	1,77	2,39	2,02	2,56

5.1.4 – ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da análise química das cargas inorgânicas podem ser vistos nas TAB. V.4, 5 e 6, em função da técnica utilizada. Em todas elas pode-se observar grande concentração de Si e média concentração de Al, como era esperado, visto que são alumino-silicatos. A diferença na concentração de Na entre a MMT Na⁺ e a MMT Na⁺ org foi decorrente da modificação superficial a que a primeira foi submetida, quando houve a produção de NaCl. Já o vidro de bário apresentou alta concentração de bário e baixa de alumínio. Comparando-se a concentração de elementos químicos, sem considerar a parte orgânica, avaliada pelas técnicas de EDX e absorção atômica, valores muito próximos foram observados, com o Si na casa de 60% e o Al na casa de 20%. Como esperado, houve diminuição na concentração de Na após o procedimento de intercalação do CVBTMA (3,28 para 0,13% por EDX, e 5,94 para 0,86% por absorção atômica), quando o Na presente é liberado na reação juntamente com o Cl do composto. Observa-se também que a composição do vidro de bário é completamente diferente das demais cargas inorgânicas.

TABELA V.4
Análise química, por espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), das cargas inorgânicas utilizadas (valores percentuais).

Materiais ⇨	MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na⁺	MMT Cloisite® Na⁺ org	Vidro de bário
Elementos ↓					
Si	68,26	69,34	65,62	68,07	47,02
Al	22,34	21,76	21,56	21,86	9,57
Fe	7,32	7,11	7,49	8,36	X
Mg	2,07	1,79	2,05	1,58	X
Na	X	X	3,28	0,13	X
Ba	X	X	X	X	43,41

TABELA V.5
Análise química, por espectrometria por fluorescência de raios-X, das cargas inorgânicas utilizadas.

Materiais ⇨	MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na⁺	MMT Cloisite® Na⁺ org	Vidro de bário
Concentração ↓					
Alta	Si, O	Si, O	Si, O	Si, O	Si, O, Ba
Média	Al	Al	Al	Al	-
Baixa	Fe, Mg	Fe, Mg	Fe, Mg, Na	Fe, Mg	Al
Traços	Ti, Ca, K, S Na, Cl P	Ti, Ca, K, S Na, Cl	Ti, Ca, K, S Cl P	Ti, Ca, K, S Na, Cl P, Zn, Ni, Mn	Fe, Ca, S Na

TABELA V.6
Análise química, por absorção atômica e técnicas complementares, das cargas inorgânicas utilizadas (concentração percentual).

Materialis ⇨	MMT Cloisite® 20A	MMT Cloisite® 30B	MMT Cloisite® Na ⁺	MMT Cloisite® Na ⁺ org	Vidro de bário
Elementos ⇩					
Si	18,55 (62,65)*	21,45 (63,86)	26,48 (61, 69)	31,43 (69,97)	29,19 (53,66)
Al	8,22 (27,76)	8,90 (26,49)	9,99 (23,27)	10,26 (22,84)	4,46 (8,19)
Fe	1,92 (6,48)	2,03 (6,04)	2,69 (6,26)	1,87 (4,16)	0,072 (0,13)
Mg	0,839 (2,83)	0,948 (2,82)	1,11 (2,58)	0,841 (1,87)	-
Na	0,015 (0,05)	0,207 (0,61)	2,55 (5,94)	0,388 (0,86)	0,015 (0,02)
Ba	-	-	-	-	20,66 (37,98)
K	0,024 (0,08)	0,021 (0,06)	0,043 (0,1)	0,047 (0,1)	-
Ca	0,040 (0,13)	0,033 (0,09)	0,058 (0,13)	0,082 (0,18)	-

* Entre parênteses, valores percentuais considerando-se apenas os metais.

Óxidos ⇩

SiO ₂	39,68	45,89	56,65	67,24	62,45
Al ₂ O ₃	15,53	16,82	18,88	19,39	8,43
Fe ₂ O ₂	2,75	2,90	3,85	2,67	0,103
MgO	1,39	1,57	1,84	1,39	-
K ₂ O	0,029	0,025	0,052	0,057	-
Na ₂ O	0,020	0,279	3,44	0,523	0,020
CaO	0,056	0,046	0,081	0,110	-
BaO	-	-	-	-	23,07
C (Total)	-	-	-	8,62	-
PPC	40,04	32,28	15,16	*	5,81

*Não foi possível se determinar o PPC, uma vez que a amostra oxidou.

5.1.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A FIG. 5.1 mostra a perda de massa em função do aumento gradual da temperatura (TGA). Avaliando-se as faixas de temperatura em que se deram as perdas, pode-se concluir pela presença variável de material orgânico e de umidade nos diferentes tipos de carga. Observa-se uma maior perda de massa relacionada à MMT 20A quando comparada à MMT 30B. Esse comportamento está provavelmente relacionado à presença de diferentes tipos de compostos orgânicos intercalados por entre as lamelas. Como informado anteriormente, o amônio quaternário presente na MMT 20A tem duas cadeias alquila “tallow”, enquanto na MMT 30B tem apenas uma. Assim, a quantidade de átomos de carbono deve ser bem maior na MMT 20A, o que promove uma maior perda de sua massa com o aumento da temperatura.

No estágio inicial da análise, há basicamente a perda de água. WANG e PINNAVAIA (1994) afirmam que, no caso dos silicatos lamelados, há uma perda de água presente entre as partículas por volta de 93°C e uma perda da água estrutural, presente entre as lamelas, em torno de 273°C. Avaliando-se o comportamento da MMT Na⁺, observa-se que houve uma substancial perda de massa antes dos 100°C. Isso pode ser explicado pela característica hidrofílica do material, que retém, conseqüentemente, mais umidade (água interparticular). Como a MMT Na⁺ não possui composto orgânico intercalado, a pequena perda de massa observada em temperaturas mais altas pode ser creditada, segundo os autores citados, à presença da água de hidratação estrutural, presente por entre suas lamelas. No entanto, após o procedimento de modificação orgânica, a MMT Na⁺ não exibiu mais uma perda tão grande na faixa dos 100°C, já que o material se tornou organofílico. Porém apresentou uma maior perda de massa a partir de 400°C, indicando a presença de material orgânico, decorrente do processo de intercalação do CVBTMA. Esse resultado está de acordo com aqueles apresentados na análise química dos materiais, mostrados nas tabelas anteriores, com evidente redução da concentração de Na. O vidro de bário também sofreu uma pequena perda de massa na mesma faixa de temperatura, provavelmente em função da presença do agente silano, incorporado pelo fabricante.

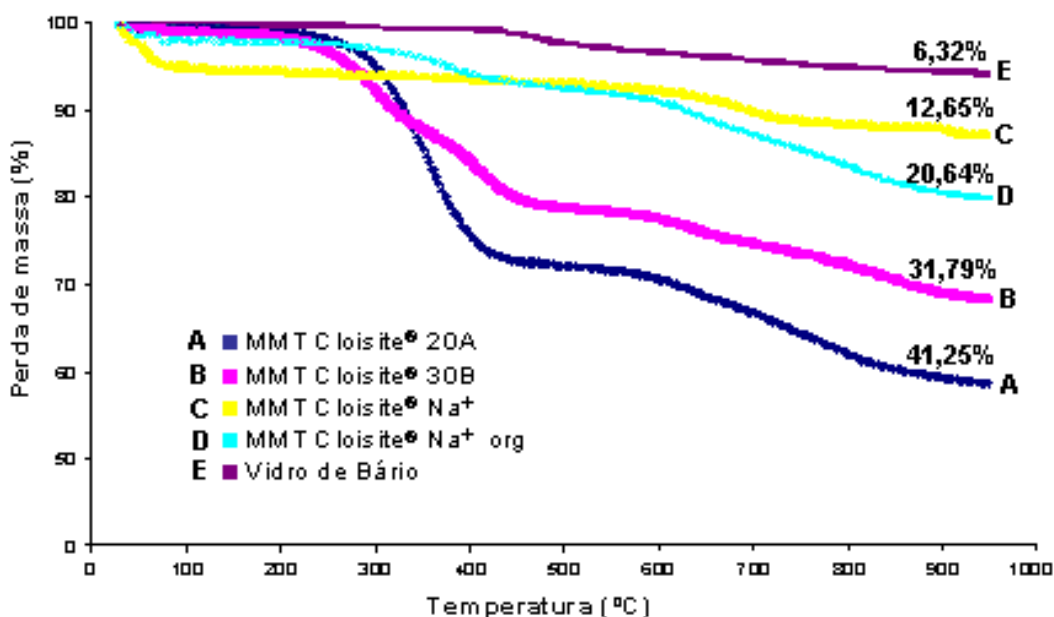


FIGURA 5.1
Análise Termogravimétrica (TGA) das cargas inorgânicas utilizadas.

5.1.6 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A FIG. 5.2 mostra os resultados obtidos após a caracterização das cargas inorgânicas por XRD. Dentro da faixa de ângulo 2θ selecionada, observou-se que a MMT Na⁺ exibiu picos de 12,92 e 12,2Å, o que está próximo aos dados da literatura e do fabricante (11,7Å). Salienta-se que pequenas variações são possíveis em função das condições da análise como tipo de radiação e tempo de contagem. Um aumento nesse espaçamento foi observado após os procedimentos de intercalação de compostos orgânicos realizados pelo fabricante (MMT 20A - 24,83 e 22,30Å e MMT 30B - 18,20, 17,02 e 16,40Å) e por nós realizado (MMT Na⁺ org - 21,18, 15,04 e 14,70Å). Isso aponta para a ocorrência da intercalação dos compostos orgânicos utilizados por entre as lamelas das argilas. A variação nos valores do espaçamento interlamelar final se deu em função dos diferentes tipos de compostos orgânicos, com variação na presença e no tamanho das cadeias alquila. Observa-se ainda que na MMT 20A, boa parte do material permanece com espaçamento basal com valores próximos aos originais (12,58Å), o que pode significar que parte do arranjo lamelar permaneceu intacta, sem alteração nos valores do espaçamento basal durante o processo de modificação orgânica realizado pelo fornecedor. Como pode ser visto no item 4.2.1.5, as MMT's também apresentam lamelas com

espaçamentos basais com valores menores, na faixa de 2Å, 4Å e 5Å. Esses valores não foram exibidos, na análise apresentada, em função da faixa de ângulo 2θ em que a mesma foi realizada (3° a 10°). Como esperado, o vidro de bário não apresentou picos de difração, devido ao fato de não apresentar estrutura cristalina, e sim, amorfa. A TAB. V.7 mostra todos os picos detectados na difração de raios-X, com as respectivas intensidades, além dos valores informados pelo fabricante.

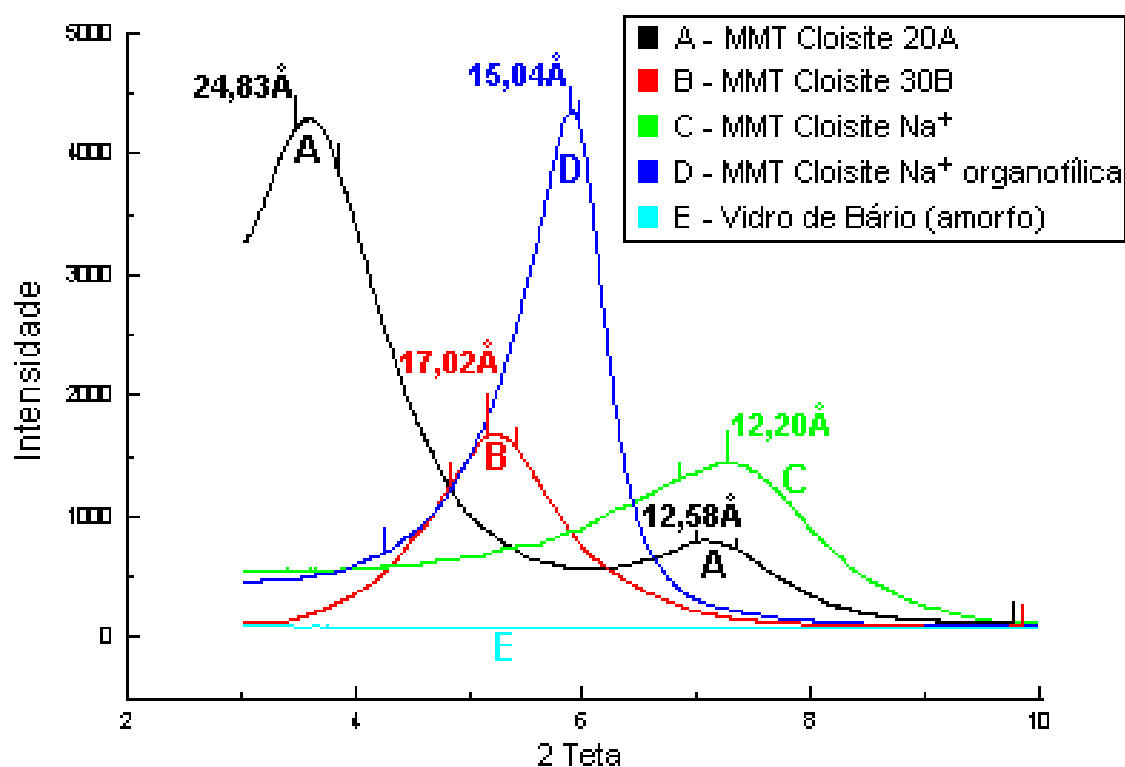


FIGURA 5.2

Difratograma das cargas inorgânicas a passos de 0,01° e tempo de contagem de 2 segundos (Picos principais estão indicados nas curvas – em Å).

TABELA V.7
Valores do espaçamento basal “d” (em Å) fornecidos pelo fabricante e observados por XRD.

Materiais	Informações do fabricante	Picos observados nas argilas como recebidas	Picos observados na MMT Na ⁺ organofílica (após incorporação do CVBTMA)
MMT Cloisite® 20A	24,2	24,83 (100,00) 22,30 (77,8) 12,58(10,7) 12,00 (9,7) 9,28 (0,53)	X
MMT Cloisite® 30B	18,5	18,20 (75,0) 17,02 (100,0) 16,40 (92,5) 9,01 (3,7)	X
MMT Cloisite® Na⁺	11,7	12,92 (80,5) 12,20 (100,0)	21,18 (11,22) 15,04 (100,0) 14,70 (89,51)

* Intensidade relativa entre parênteses.

5.1.7 – ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

As argilas utilizadas no estudo foram caracterizadas também por SAXS. As distâncias “d”, entre regiões do material com densidades eletrônicas diferentes, foram determinadas em função do valor $q = 2\pi/d$. Os picos de espalhamento podem ser observados na FIG. 5.3. Todas as argilas apresentaram picos de espalhamento por volta de $q \sim 0,054 \text{ \AA}^{-1}$, que correspondem a uma distância “d” de $\sim 115 \text{ \AA}$. Outros picos ficaram muito próximos aos valores observados na caracterização por XRD e daqueles informados pelo fabricante. A MMT 20A apresentou um pico característico referente a uma distância de aproximadamente $25 \text{ \AA}$ e a MMT 30B, de $18 \text{ \AA}$. Observou-se ainda uma mudança no padrão de espalhamento da MMT Na⁺ após a modificação orgânica com o CVBTMA. O material, que não apresentou picos muito bem definidos inicialmente, passou a exibir um característico na faixa de $15 \text{ \AA}$, após a modificação orgânica. Isso pode indicar a ocorrência de intercalação do composto orgânico por entre as lamelas da argila. Como os picos na faixa de $115 \text{ \AA}$ foram observados em todos os materiais, mesmo na MMT Na⁺ que não tem qualquer tipo de agente orgânico intercalado por entre suas lamelas, os mesmos podem estar relacionados ao tamanho das partículas ou aglomerados presentes, ou mesmo à distância entre os mesmos.

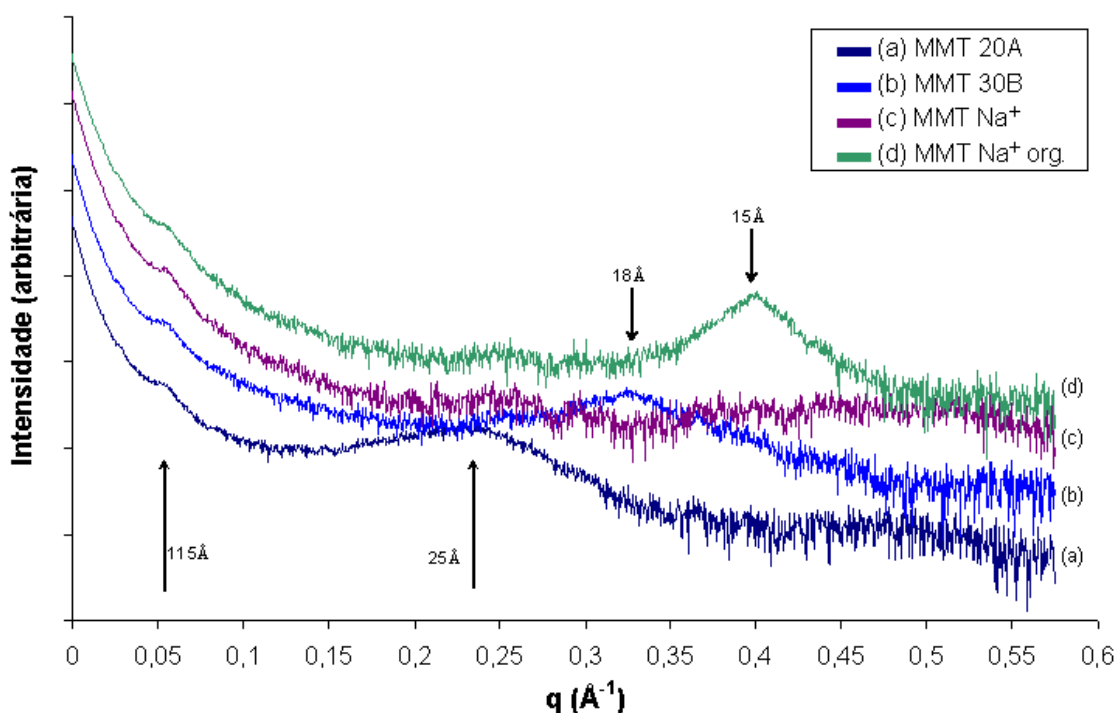


FIGURA 5.3
Padrões do espalhamento de raios-X a baixo ângulo das argilas utilizadas.

5.1.8 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em todas as argilas utilizadas no estudo. Para tal, foi utilizada a técnica de transmissão, misturando-se 1% de argila, em massa, ao KBr, que sabidamente não absorve na região do infravermelho. Bandas de absorção características da porção mineral de cada material podem ser visualizadas por volta de 1020cm^{-1} , representando a vibração das ligações Si-O das argilas. Por deconvolução, observou-se que essas bandas têm mais de um componente. Outras bandas de absorção foram também visualizadas. Por volta de 3620cm^{-1} , podem ser vistas bandas referentes à presença de água estrutural ou hidroxilas adsorvidas quimicamente e, por volta de 3430 e 1640cm^{-1} , bandas referentes à presença de água livre. Observa-se que a MMT Na^+ apresenta essas bandas com uma maior absorbância, por ser hidrofílica. Por outro lado, a MMT 20A foi a que se mostrou mais organofílica, apresentando essas bandas com menor absorbância. A diferença

entre as MMT's 20A e 30B pode estar relacionada à presença de hidroxilas no surfactante aplicado pelo fabricante nesta última (FIG. 4.2). As bandas em torno de 2900, 2800 e 1470 cm^{-1} estão relacionadas à presença de material orgânico (ligações CH_2 , CH e CH , respectivamente). Observa-se uma grande absorbância nestas regiões para as MMT's 20A e 30B sendo que, para a MMT Na^+ org, observa-se apenas a banda em torno de 1470 cm^{-1} (ligações CH). Isto confirma a natureza organofílica desses materiais. Já a MMT Na^+ não apresentou absorbância significativa em nenhuma dessas bandas, confirmando a ausência de qualquer material orgânico. Reforça-se assim a tese de que o procedimento de surfactação realizado em nosso laboratório promoveu uma intercalação do CVBTMA por entre as lamelas da MMT Na^+ (FIG. 5.4).

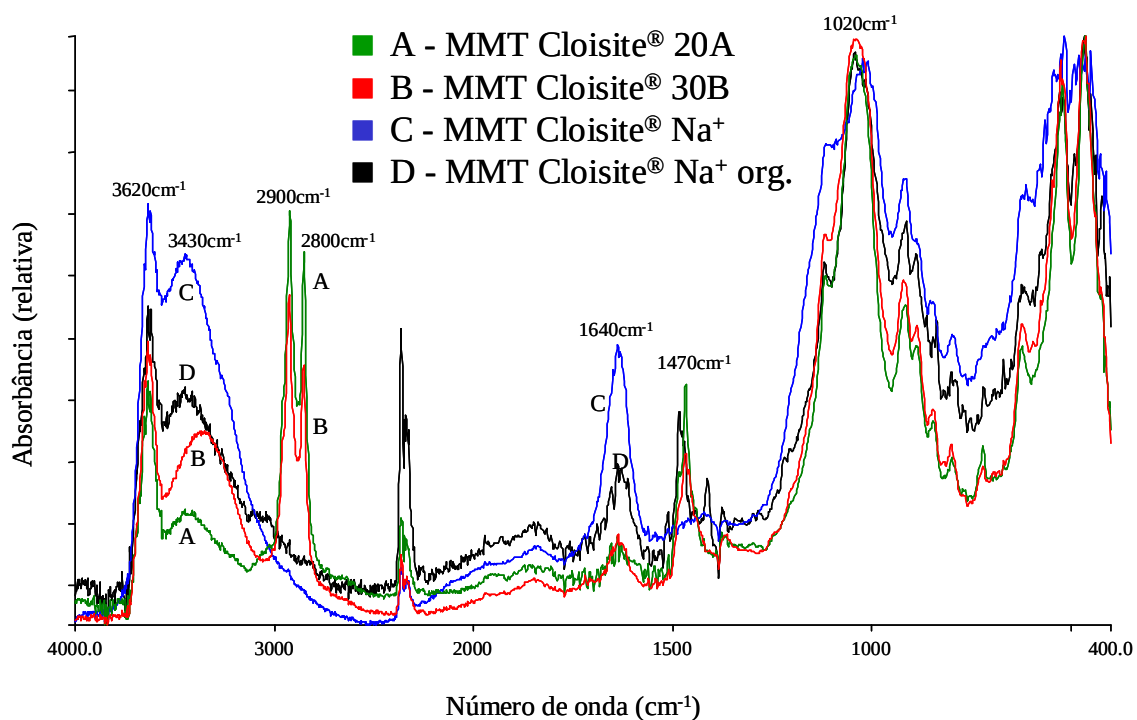


FIGURA 5.4
Espectros de infravermelho das argilas utilizadas no estudo.

Na FIG. 5.5, observa-se em detalhe, a região dos espectros onde se concentram as bandas de absorção mais características dos materiais utilizados. Observa-se, nas argilas organofílicas, um deslocamento para a esquerda das principais bandas relativas a ligações Si-O , visualizadas em torno de 1020 cm^{-1} na argila original (MMT Na^+). Essas bandas assumem uma posição em torno de 1040 cm^{-1} nos materiais

organofílicos. Evidencia-se mais uma vez que a intercalação dos surfactantes afeta de alguma forma a estrutura do material, o que também foi observado nos resultados de XRD e SAXS. Bandas de absorção em torno de 1120cm^{-1} estão relacionadas também a ligações Si-O e, em torno de 930cm^{-1} , a ligações Al-OH. Esses achados estão de acordo com as informações do fabricante, que afirma que as MMT's 20A e 30B são produtos da intercalação de compostos orgânicos por entre as lamelas da MMT Na^+ , tornando-as organofílicas. Essas observações foram também relatadas por YAN *et al.* (1996) e LOO e GLEASON (2003).

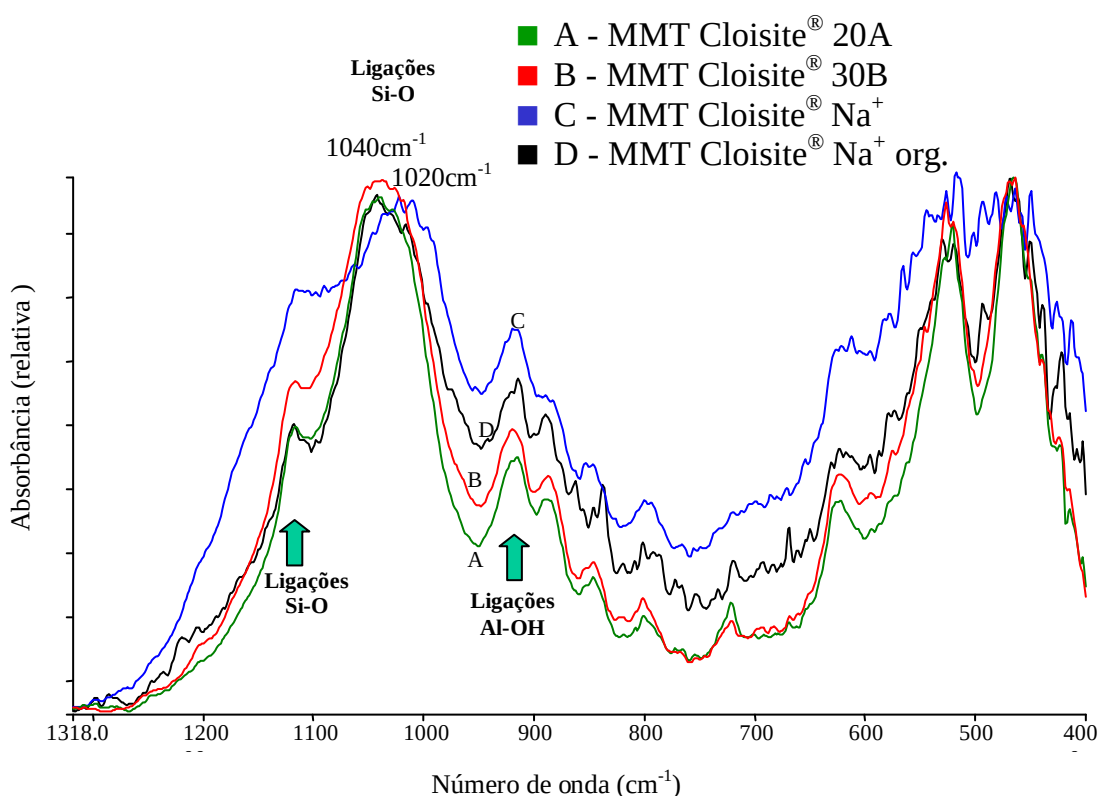


FIGURA 5.5
Detalhe dos espectros de infravermelho das argilas utilizadas no estudo.

5.1.9 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As FIG. 5.6 e 5.7 mostram as fotomicrografias das cargas inorgânicas utilizadas no estudo. O objetivo da análise foi fazer uma avaliação sobre dimensão e morfologia das partículas. É possível observar a característica desse tipo de mineral em se aglomerar. Em maior aumento, observam-se estruturas como se fossem folhas

sobrepostas, formando pilhas, que por sua vez se aglomeram. Já o vidro de bário, nitidamente não apresenta tal morfologia. As observações por MEV estão de acordo com as informações prestadas pelos fabricantes quanto à distribuição granulométrica (TAB. V.1), com muitas partículas apresentando dimensões abaixo de 10 μ m. Observa-se ainda que as partículas do vidro de bário são realmente menores, talvez por não se aglomerarem. Após o procedimento de surfactação realizado em nossos laboratórios, a MMT Na⁺, agora organofílica, passou a apresentar aglomerados bem maiores que na argila original.

A caracterização inicial das cargas inorgânicas teve o objetivo de trazer um maior conhecimento sobre os materiais que seriam utilizados no estudo, sendo que muitos dados iniciais foram importantes para posterior comparação. A eficiência do procedimento de intercalação do CVBTMA na MMT Cloisite[®] Na⁺, tornando-a organofílica, pode ser atestada em função dos resultados observados após as diversas análises realizadas, antes e após o procedimento. De acordo com resultados apresentados a partir da caracterização por medida de área superficial, medida de densidade específica, análise química, TGA, XRD, SAXS, FTIR e MEV, pode-se dizer que houve uma intercalação do composto orgânico nas galerias da MMT Na⁺, e, portanto, o procedimento parece ter sido bem sucedido. Da mesma forma, a surfactação realizada pelo fabricante na produção das MMT's 20A e 30B foi comprovada pelos resultados das análises realizadas.

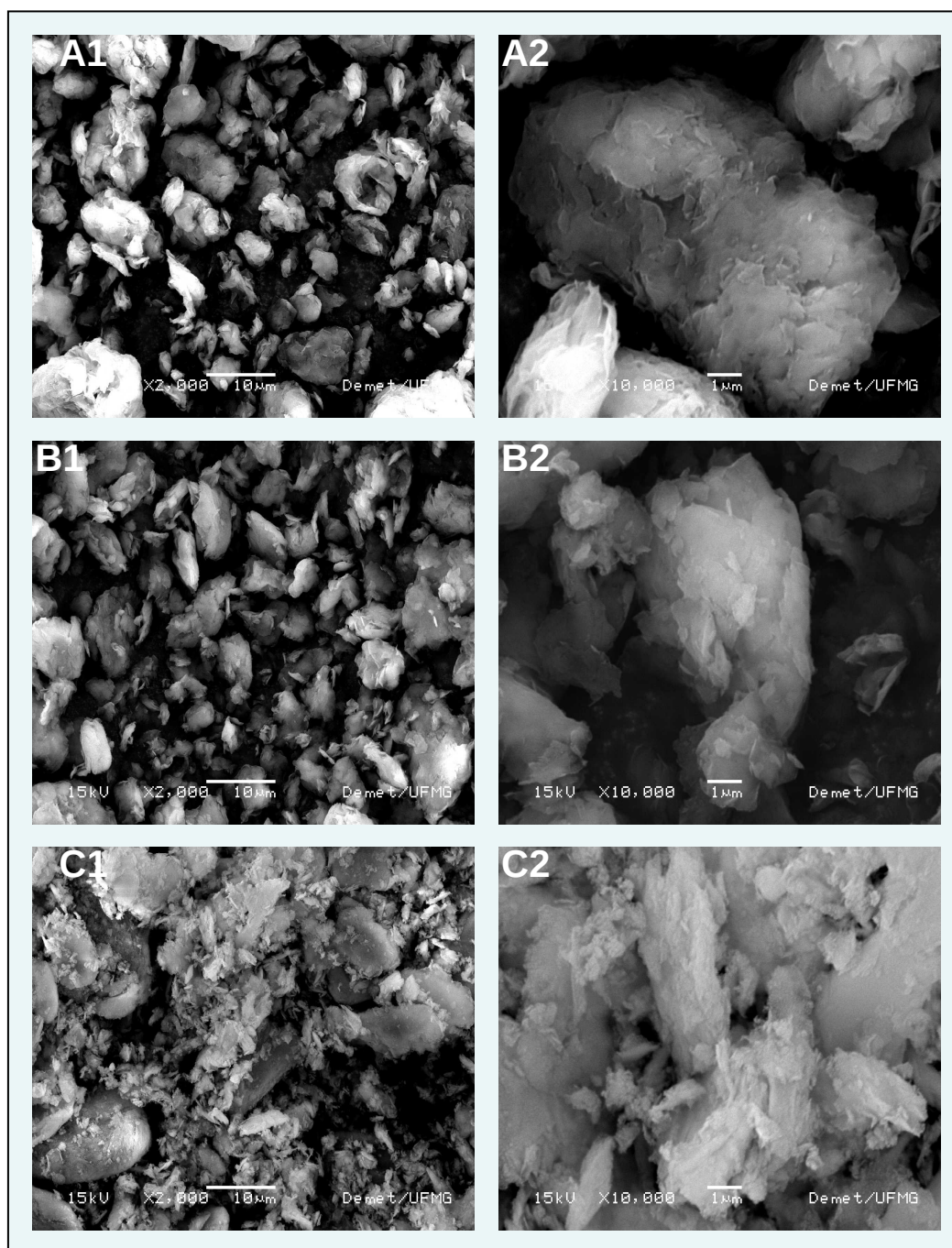


FIGURA 5.6

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das três MMT's Cloisite® como recebidas, com duas (esquerda) e dez mil (direita) vezes de aumento (A1 e A2 – MMT 20A, B1 e B2 – MMT 30B, C1 e C2 – MMT Na⁺)

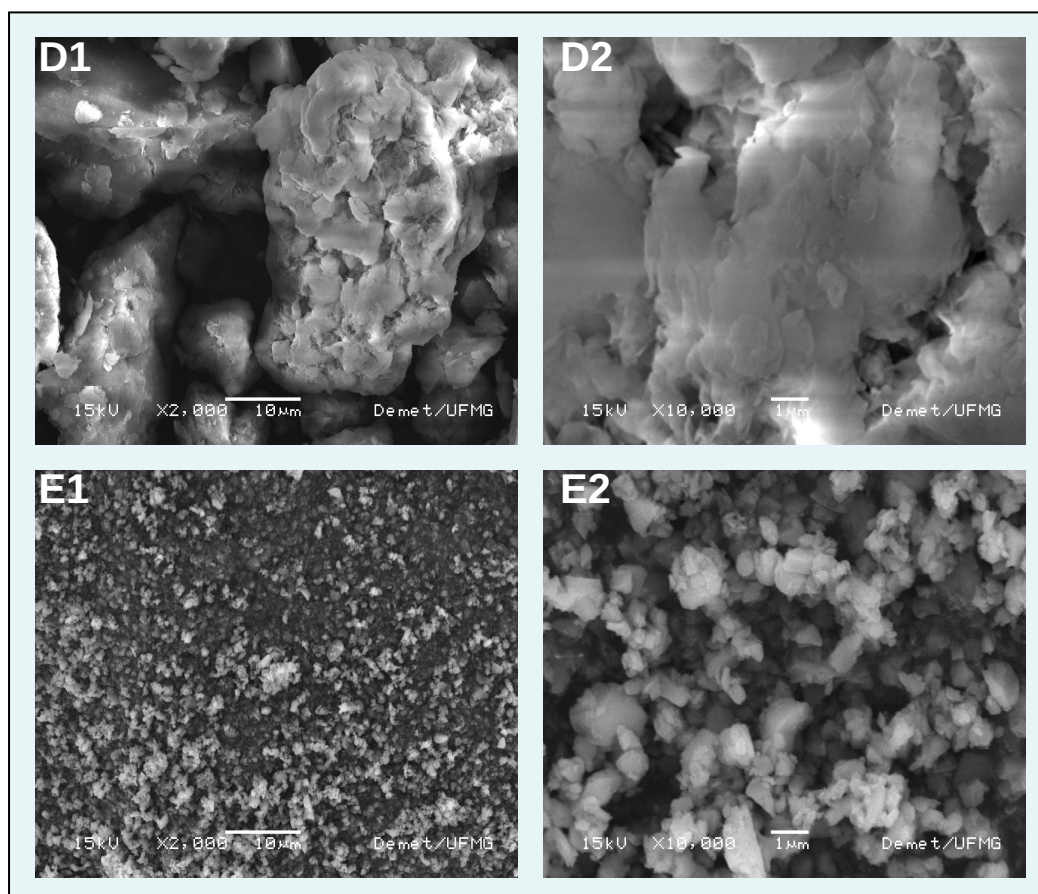


FIGURA 5.7

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MMT Cloisite[®] Na⁺ org - modificada por CVBTMA - (D1 e D2) e do vidro de bário como recebido (E1 e E2), com duas (esquerda) e dez mil (direita) vezes de aumento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A perda de massa, em função do aumento gradual da temperatura, foi avaliada para todos os grupos experimentais. Assim, a análise termogravimétrica (TGA) do grupo controle, em atmosfera de ar, demonstrou uma perda de massa de 100%, o que significa a ausência de qualquer material inorgânico, como pode ser observado na FIG. 5.8. A análise foi repetida por três vezes, dando sempre o mesmo resultado. A maior perda de massa se deu na faixa de temperatura entre 200 e 500°C, indicando um comportamento de queima típico dos polímeros. A matriz orgânica era composta basicamente por 75% de Bis-GMA e 25% de TEGDMA. O TEGDMA é um monômero mais fluido devido a um maior número de moléculas CH₂ alifáticas em suas cadeias. Já o Bis-GMA é um monômero mais viscoso, em função da presença de grupos aromáticos. Os átomos de carbono presentes nas cadeias alifáticas entram em combustão, de uma forma geral, em uma faixa de temperatura mais baixa quando comparados com aqueles pertencentes aos anéis aromáticos. Os dois estágios de degradação, observados na curva TGA, sugerem que primeiro ocorre a combustão dos carbonos alifáticos, seguida dos aromáticos, que estão mais protegidos da degradação.

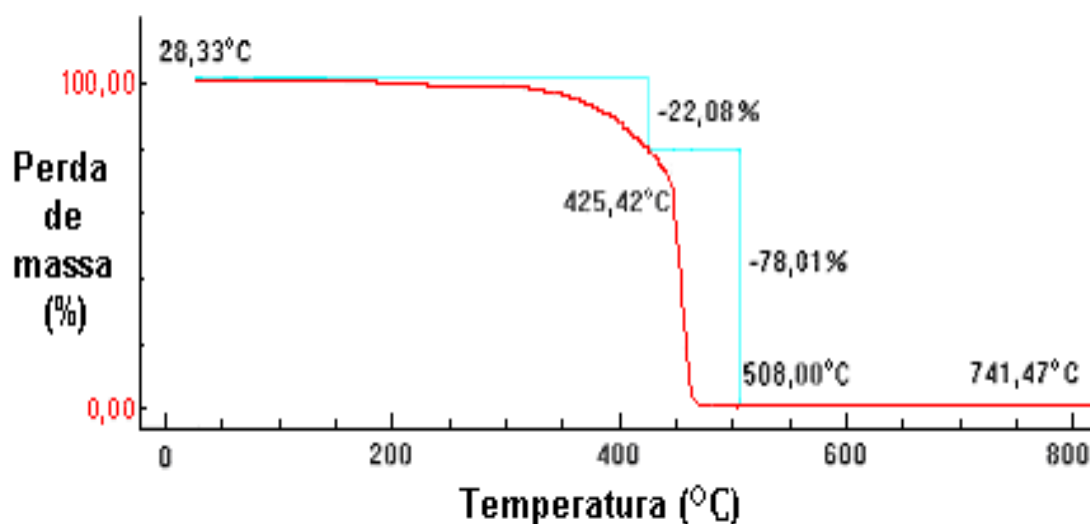


FIGURA 5.8
Análise termogravimétrica (TGA) do grupo controle (apenas fase orgânica).

A FIG. 5.9 mostra as curvas da TGA para os grupos com MMT Cloisite® Na⁺ org. Importante salientar que, para todos os compósitos, além da perda da matriz orgânica, deve-se computar também a perda da porção orgânica das cargas (FIG. 5.1), relacionada à presença dos modificadores orgânicos intercalados por entre as lamelas, que no caso da MMT Cloisite® Na⁺ org é de 20,64% da massa total da argila. O comportamento dos compósitos foi basicamente o mesmo apresentado pela matriz orgânica pura, exceto pela variável permanência da porção inorgânica da carga.

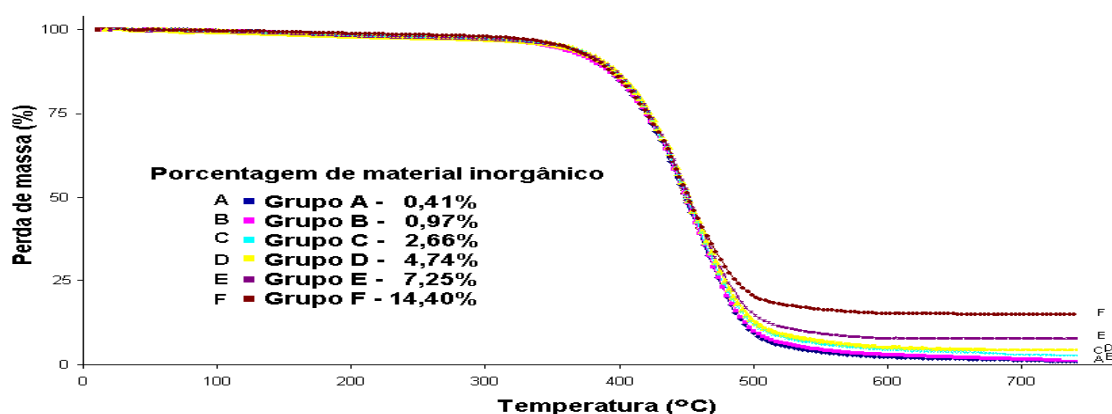


FIGURA 5.9
Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos com MMT Cloisite® Na⁺ org.

Baseando-se nos resultados das perdas de massa das cargas obtidas na curva TGA inicial (FIG. 5.1) e na perda de massa da fase orgânica pura que foi de 100% (FIG. 5.8) e considerando ainda as concentrações percentuais de carga colocadas em cada grupo, medidas por massa, foi possível se calcular a quantidade percentual de material inorgânico projetada para cada grupo experimental.

5.2.1.1 - Cálculo da quantidade percentual de material inorgânico projetada

- A- Percentual de carga projetado em massa (Item 4.2.4.3)
B- Percentual de material inorgânico presente na carga (FIG. 5.1)

$$\text{Quantidade percentual de material inorgânico projetada} = (A \times B) / 100 \quad (5.1)$$

Assim, foi possível se comparar a quantidade percentual de material inorgânico projetada com a quantidade percentual observada nas curvas TGA dos compósitos, para cada grupo separadamente (FIG. 5.10 e 5.11).

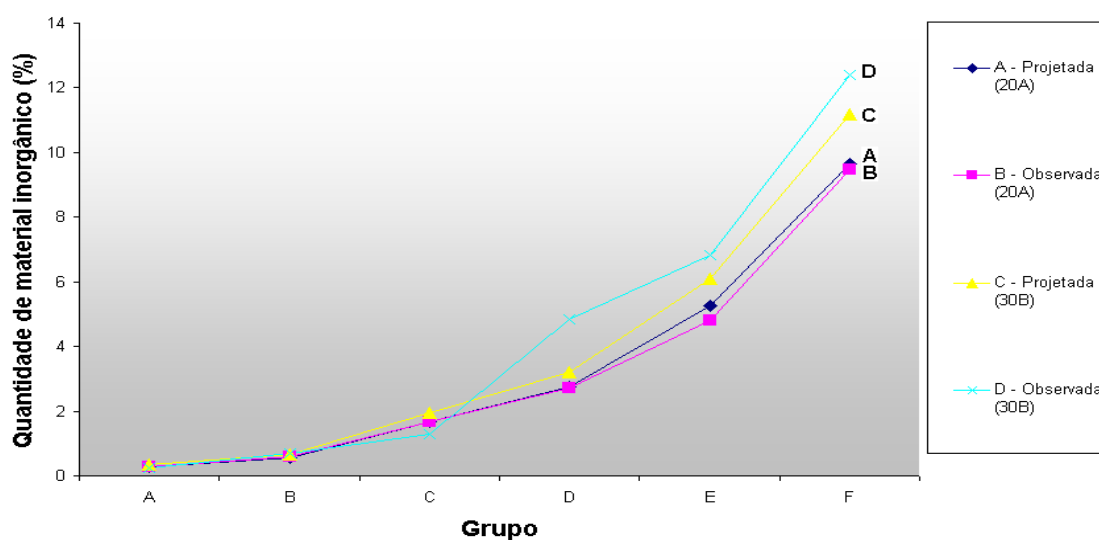


FIGURA 5.10

Quantidade percentual de material inorgânico projetada versus quantidade percentual observada na TGA em função do grupo, para compósitos contendo MMT Cloisite® 20A e 30B.

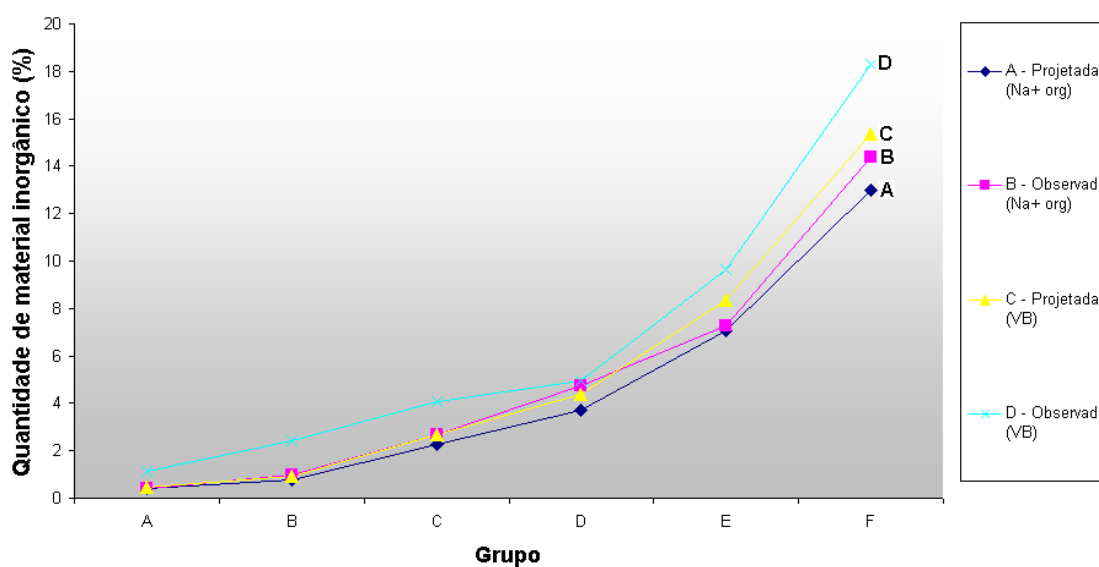


FIGURA 5.11

Quantidade percentual de material inorgânico projetada versus quantidade percentual observada na TGA em função do grupo, para compósitos contendo MMT Cloisite® Na⁺ org e vidro de bário.

As maiores variações entre o que foi projetado inicialmente e o que foi observado nas curvas TGA se deram para os grupo D e F dos compósitos com MMT 30B e

para os grupos B, C e F dos compósitos com vidro de bário. Essas pequenas variações provavelmente estão relacionadas aos procedimentos de amostragem, visto que são utilizadas mínimas porções do material nas análises termogravimétricas (TGA's).

5.2.2 – CÁLCULO DA DENSIDADE ESPECÍFICA TEÓRICA ESPERADA DOS COMPÓSITOS

Todos os compósitos, polimerizados e não polimerizados, bem como o grupo controle, tiveram suas densidades específicas determinadas por picnometria a gás hélio. No entanto, antes mesmo desse procedimento, foi possível se fazer uma estimativa dos valores de densidade de todos os grupos. A partir dos valores da densidade específica e da concentração de todos os reagentes utilizados na síntese dos compósitos, foi possível se calcular a densidade teórica esperada baseada na concentração percentual projetada dos reagentes em massa e em volume, e na concentração percentual dos reagentes observada nas curvas TGA, também em massa e em volume, para todos os materiais. Frações em volume são preferidas na avaliação de materiais compostos por representarem melhor a combinação entre as diferentes fases. A porção em volume pode ser mais bem identificável na variação das propriedades do que quando medida por massa. Para realização dos cálculos, foram utilizados os seguintes parâmetros e equações:

5.2.2.1 - Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes, em massa

A- Percentual de carga projetado em massa	(Item 4.2.4.3)
C- Densidade da carga	(TAB. V.3)
D- Percentual de matriz orgânica projetado em massa	(100 - A)
E- Densidade da matriz orgânica	(1,1307g/cm ³)

$$\text{Densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes em massa} = [(A \times C) + (D \times E)] / 100 \quad (5.2)$$

5.2.2.2 - Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes, em volume

$$\text{Volume esperado de carga (VEC}_1\text{)} = A / C \quad (5.3)$$

$$\text{Volume esperado de matriz orgânica (VEMO}_1\text{)} = D / E \quad (5.4)$$

$$\text{Volume total esperado (VTE}_1\text{)} = \text{VEC}_1 + \text{VEMO}_1 \quad (5.5)$$

$$\text{Percentual de carga em volume} = \text{VEC}_1 \times 100 / \text{VTE}_1 \quad (5.6)$$

$$\text{Percentual de matriz orgânica em volume} = \text{VEMO}_1 \times 100 / \text{VTE}_1 \quad (5.7)$$

Densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes, em volume = $[(\text{VEC}_1 \times 100 / \text{VTE}_1) \times C + (\text{VEMO}_1 \times 100 / \text{VTE}_1) \times E] / 100$ (5.8)

5.2.2.3 - Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em massa

C- Densidade da carga	(TAB. V.3)
E- Densidade da matriz orgânica	(1,1307g/cm ³)
F- Percentual de material inorgânico no compósito, observado na curva TGA	(FIG. 5.10 e 11)
G- Percentual de material inorgânico presente na carga	(FIG. 5.1)
H- Percentual de carga no compósito observado na TGA	(F x 100 / G)
I- Percentual de matriz orgânica no compósito, observado na curva TGA	(100 – H)

Densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em massa = $[(H \times C) + (I \times E)] / 100$ (5.9)

5.2.2.4 - Cálculo da densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em volume

$$\text{Volume esperado de carga (VEC}_2\text{)} = H / C \quad (5.10)$$

$$\text{Volume esperado de matriz orgânica (VEMO}_2\text{)} = I / E \quad (5.11)$$

$$\text{Volume total esperado (VTE}_2\text{)} = \text{VEC}_2 + \text{VEMO}_2 \quad (5.12)$$

$$\text{Percentual de carga em volume} = \text{VEC}_2 \times 100 / \text{VTE}_2 \quad (5.13)$$

$$\text{Percentual de matriz orgânica em volume} = \text{VEMO}_2 \times 100 / \text{VTE}_2 \quad (5.14)$$

Densidade teórica esperada baseada no percentual dos reagentes observado na TGA dos compósitos, em volume = $[(\text{VEC}_2 \times 100 / \text{VTE}_2) \times C + (\text{VEMO}_2 \times 100 / \text{VTE}_2) \times E] / 100$ (5.15)

5.2.3 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS POR PICNOMETRIA A GÁS HÉLIO E ÁGUA

A densidade dos materiais polimerizados foi determinada experimentalmente por picnometria a gás hélio e a água. A densidade dos materiais não polimerizados foi determinada apenas por picnometria a gás hélio devido às dificuldades de se trabalhar, em água, com materiais de viscosidade muito baixa. Os resultados observados a partir das diferentes técnicas utilizadas podem ser vistos na TAB. V.8, juntamente com os valores das densidades teóricas esperadas, calculados de acordo com as fórmulas apresentadas anteriormente (5.2 a 5.15). Observa-se que os valores da densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes em massa e em volume vão aumentando na medida em que se aumenta o percentual de carga. Da mesma forma, os valores também aumentam progressivamente em função dos tipos de carga, já que têm densidades diferentes.

Observa-se que os valores esperados baseados no volume ocupado pelos reagentes dentro do mesmo material são sempre menores que os valores esperados baseados na massa dos reagentes. Isto ocorre devido ao fato das cargas apresentarem maiores densidades que a matriz orgânica, ocupando assim menor volume.

Os valores de densidade teórica baseada no percentual dos reagentes observados nas curvas TGA variaram seguindo o mesmo raciocínio descrito anteriormente, porém a partir dos resultados da análise termogravimétrica. As densidades dos materiais polimerizados e não polimerizados determinados por picnometria a gás hélio mostraram uma evolução bastante consistente na medida em que se alterou a concentração percentual e o tipo de carga. Salienta-se que a densidade sempre aumenta após a polimerização, em função da contração sofrida pelo material. Interessante notar que os valores de densidade dos materiais não polimerizados foram maiores que os valores de densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes em volume. Aqueles valores podem estar associados a um processo de intercalação dos monômeros por entre as lamelas das argilas, tornando o material mais denso.

Os valores de densidade específica dos materiais polimerizados, determinados por picnometria a água, seguindo dois métodos diferentes, ficaram muito próximos dos valores verificados na picnometria a gás hélio. Como explicitado anteriormente, apenas estes últimos foram utilizados nos cálculos da alteração dimensional sofrida pelos materiais durante a polimerização (Equação 4.1). No entanto, os valores determinados por picnometria a água serviram para dar uma maior consistência aos resultados obtidos.

Em relação aos valores da densidade teórica esperada, baseada nos diferentes parâmetros, aquela baseada no percentual dos reagentes determinado nas curvas TGA se mostrou mais próxima dos valores de densidade específica determinados por picnometria a gás hélio. Isso se deu, muito provavelmente, em função de pequenas variações percentuais nas formulações e em função da influência do processo de intercalação e esfoliação das cargas, o que pode alterar os valores da densidade mesmo antes da fotoativação. Já os valores da densidade dos materiais polimerizados, determinados por picnometria a gás hélio, mostraram-se maiores que todos os valores teóricos, em função da contração sofrida pela fase orgânica. Da mesma forma, os valores observados na picnometria a água, com os diferentes métodos de análise, mostraram-se semelhantes entre si e muito próximos aos valores observados na picnometria a gás hélio, o que valida sobremaneira os resultados.

TAB. V.8

Densidade teórica esperada baseada no percentual projetado dos reagentes em massa e volume, baseada nos resultados da TGA em massa e volume, e densidade dos materiais polimerizados e não polimerizados determinada por diferentes técnicas.

Tipo de carga	Grupos	ρ teórica esperada baseada				ρ dos materiais não polimerizados determinada por picnometria a gás hélio	ρ dos materiais polimerizados determinada por:			
		no percentual projetado dos reagentes		no percentual dos reagentes observado na TGA			Picnometria a gás hélio (6 CP's juntos)		balança de Arquimedes (CP por CP)	balança de Arquimedes (6 CP's juntos)
		em massa	em volume	em massa	em volume		a água (6 CP's juntos)			
	Controle	1,1307	1,1307	1,1307	1,1307	1,1307	1,2321	1,2308	1,2339	1,2300
MMT 20A ρ = 1,53	A	1,1326	1,1321	1,1326	1,1321	1,1368	1,2224	1,2275	1,2254	1,2322
	B	1,1345	1,1335	1,1348	1,1337	1,1355	1,2296	1,2250	1,2339	1,2307
	C	1,1421	1,1392	1,1421	1,1391	1,1376	1,2344	1,2385	1,2421	1,2403
	D	1,1494	1,1447	1,1491	1,1444	1,1474	1,2379	1,2352	1,2495	1,2407
	E	1,1665	1,1577	1,1636	1,1555	1,1635	1,2425	1,2433	1,2418	1,2471
	F	1,1964	1,1814	1,1952	1,1804	1,1818	1,2662	1,2640	1,2565	1,2598
MMT 30B ρ = 1,77	A	1,1338	1,1319	1,1329	1,1321	1,1342	1,2268	1,2401	1,2272	1,2321
	B	1,1369	1,1332	1,1371	1,1348	1,1355	1,2343	1,2299	1,2354	1,2321
	C	1,1489	1,1381	1,1428	1,1384	1,1388	1,2383	1,2445	1,2497	1,2406
	D	1,1605	1,1428	1,1761	1,1605	1,1522	1,2447	1,2518	1,2499	1,2478
	E	1,1878	1,1543	1,1947	1,1731	1,1706	1,2612	1,2595	1,2637	1,2645
	F	1,2355	1,1753	1,2468	1,2100	1,2074	1,2883	1,2942	1,2847	1,2856
MMT Na ⁺ org ρ = 2,02	A	1,1350	1,1317	1,1353	1,1332	1,1361	1,2258	1,2260	1,2305	1,2312
	B	1,1393	1,1328	1,1417	1,1368	1,1380	1,2274	1,2342	1,2387	1,2334
	C	1,1562	1,1371	1,1607	1,1477	1,1441	1,2375	1,2447	1,2485	1,2450
	D	1,1725	1,1413	1,1842	1,1613	1,1579	1,2531	1,2487	1,2630	1,2568
	E	1,2105	1,1515	1,2124	1,1782	1,1793	1,2739	1,2727	1,2745	1,2781
	F	1,2773	1,1702	1,2930	1,2292	1,2240	1,3199	1,3161	1,3212	1,3171
Vidro de bário ρ = 2,56	A	1,1376	1,1315	1,1478	1,1383	1,1324	1,2308	1,2327	1,2317	1,2313
	B	1,1445	1,1324	1,1674	1,1471	1,1403	1,2380	1,2342	1,2370	1,2353
	C	1,1715	1,1358	1,1927	1,1587	1,1510	1,2489	1,2490	1,2522	1,2467
	D	1,1975	1,1392	1,2059	1,1649	1,1714	1,2659	1,2536	1,2593	1,2611

E	1,2584	1,1473	1,2779	1,1996	1,1916	1,2880	1,2855	1,2795	1,2863
F	1,3651	1,1626	1,4097	1,2689	1,2471	1,3469	1,3465	1,3454	1,3491

5.2.4 – CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Considerando-se que, teoricamente, cargas inorgânicas não sofrem alteração dimensional durante o processo de polimerização da fase orgânica, e baseando-se na contração sofrida pelo grupo controle (apenas matriz orgânica), que foi de 8,23%, foi possível calcular-se a contração de polimerização esperada baseada nas concentrações percentuais iniciais de matriz orgânica, em massa e em volume. A partir dos resultados observados na análise termogravimétrica, foi possível também se calcular a contração de polimerização esperada em função do percentual de matriz orgânica observado em cada grupo experimental, em massa e em volume. Os valores foram comparados com as medidas de contração de polimerização observadas nos diversos grupos experimentais, determinadas a partir das medidas de densidade específica dos materiais polimerizados e não polimerizados, por picnometria a gás hélio (FIG. 5.12, 5.13 e TAB. V.9).

5.2.4.1 - Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em massa

A- Percentual de carga projetado em massa	(Item 4.2.4.3)
D- Percentual de matriz orgânica projetado em massa	(100 - A)
J - Contração de polimerização da fase orgânica pura	(8,23%)

$$\text{Contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em massa} = (D \times J) / 100 \quad (5.16)$$

5.2.4.2 - Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em volume

A- Percentual de carga projetado em massa	(Item 4.2.4.3)
C - Densidade da carga	(TAB. V.3)
D- Percentual de matriz orgânica projetado em massa	(100 - A)
E - Densidade da matriz orgânica	(1,1307g/cm ³)
J - Contração de polimerização da fase orgânica pura	(8,23%)

$$\text{Volume esperado de carga (VEC}_1\text{)} = A / C \quad (5.17)$$

$$\text{Volume esperado de matriz orgânica (VEMO}_1\text{)} = D / E \quad (5.18)$$

$$\text{Volume total esperado (VTE}_1\text{)} = \text{VEC}_1 + \text{VEMO}_1 \quad (5.19)$$

$$\text{Percentual de carga em volume} = \text{VEC}_1 \times 100 / \text{VTE}_1 \quad (5.20)$$

$$\text{Percentual de matriz orgânica em volume} = \text{VEMO}_1 \times 100 / \text{VTE}_1 \quad (5.21)$$

Contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado, em volume =

$$[(VEMO_1 \times 100 / VTE_1) \times J] / 100 \quad (5.22)$$

5.2.4.3 - Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em massa

F - Percentual de material inorgânico no compósito observado na curva TGA	(FIG. 5.10 e 11)
G - Percentual de material inorgânico presente na carga	(FIG. 5.1)
H - Percentual de carga no compósito observado na curva TGA	$(F \times 100 / G)$
I - Percentual de matriz orgânica no compósito observado na curva TGA	$(100 - H)$
J - Contração de polimerização da fase orgânica pura	(8,23%)

Contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em massa = $(I \times J) / 100$ (5.23)

5.2.4.4 - Cálculo da contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em volume

Volume esperado de carga (VEC₂) = H / C (5.24)

Volume esperado de matriz orgânica (VEMO₂) = I / E (5.25)

Volume total esperado (VTE₂) = $VEC_2 + VEMO_2$ (5.26)

Percentual de carga em volume = $VEC_2 \times 100 / VTE_2$ (5.27)

Percentual de matriz orgânica em volume = $VEMO_2 \times 100 / VTE_2$ (5.28)

Contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica observado na TGA, em volume = $[(VEMO_2 \times 100 / VTE_2) \times J] / 100$
(5.29)

As figuras seguintes mostram as curvas referentes aos valores de contração de polimerização esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado em massa e volume, baseada nos resultados das curvas TGA, em massa e volume, e também os valores de contração de polimerização observados a partir da medida da densidade específica dos materiais, polimerizados e não polimerizados, por picnometria a gás hélio. A Fig. 5.12 mostra os resultados para os compósitos com MMT Cloisite[®] 20A. Observa-se que, para os grupos A e E, a contração observada (6,99% e 6,35%, respectivamente) ficou bem abaixo dos valores esperados. Já em relação aos compósitos com MMT Cloisite[®] 30B (FIG. 5.13), os valores de

contração mais baixos em relação àqueles esperados foram observados para o grupo F (6,28%).

A Fig. 5.14 mostra as curvas da contração de polimerização para os compósitos com MMT Cloisite® Na⁺ org. Os resultados mais interessantes foram observados para os compósitos com menor concentração de carga (Grupo A - 7,31% e Grupo B - 7,28%). Já em relação aos compósitos com vidro de bário (FIG. 5.15), não foi observada uma redução significativa nos valores de contração de polimerização em nenhum grupo.

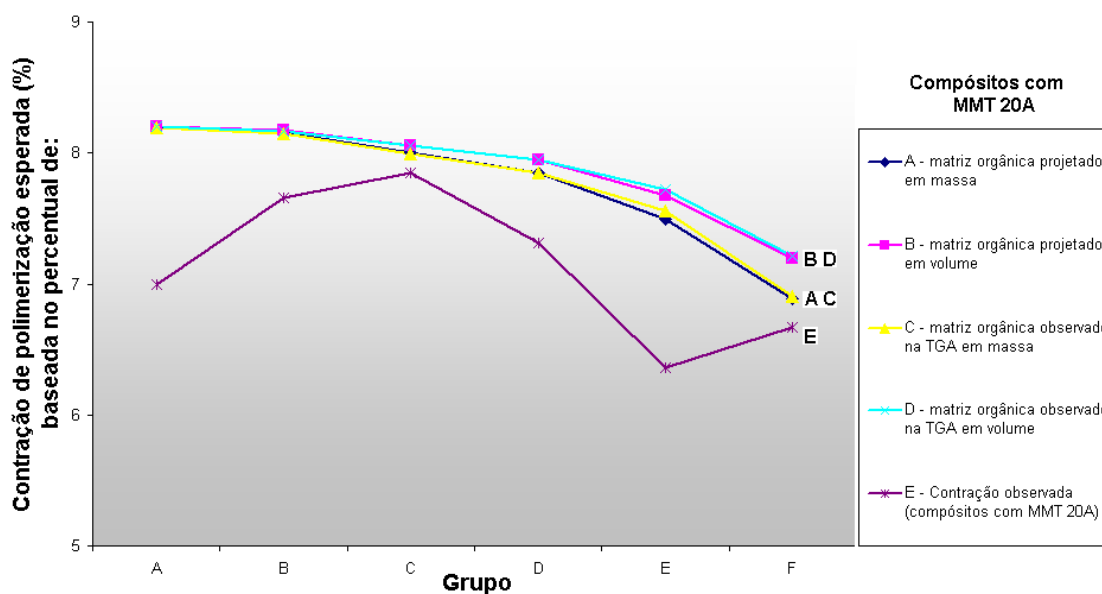


FIGURA 5.12

Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® 20A.

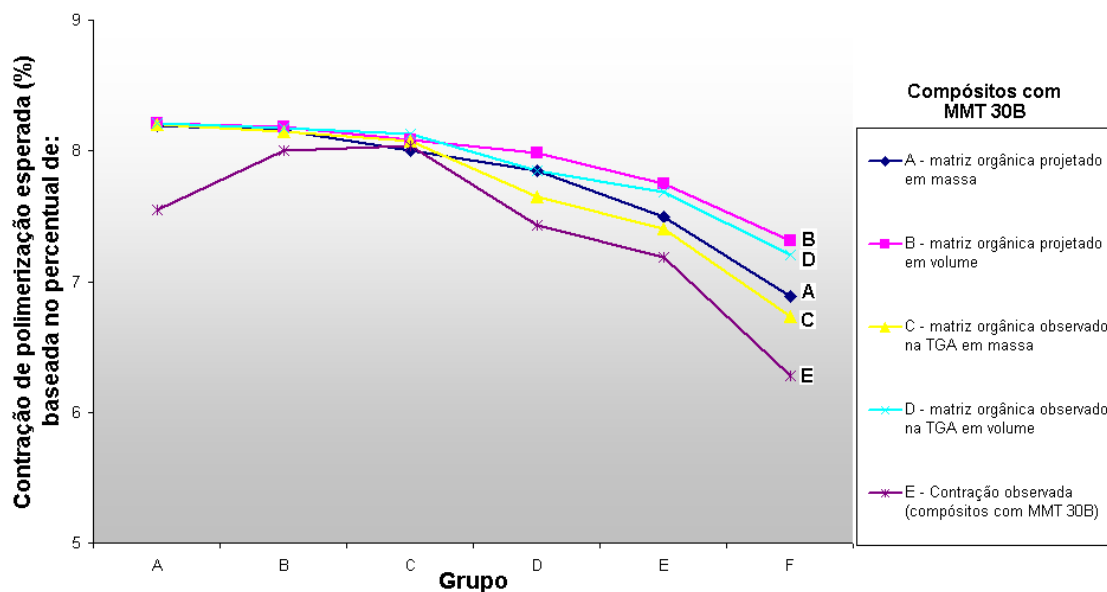


FIGURA 5.13

Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® 30B.

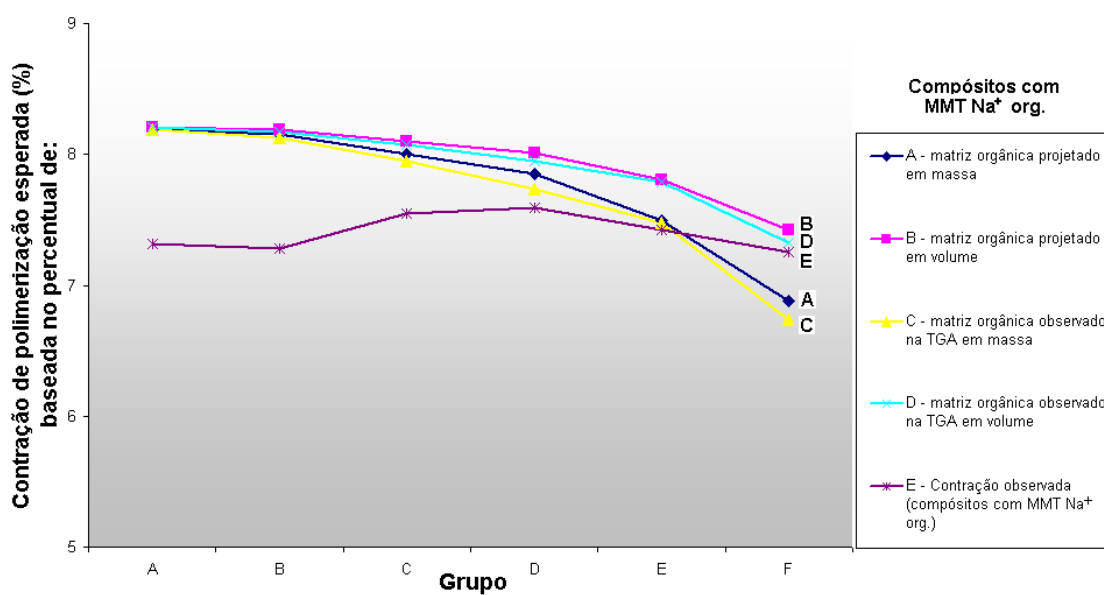


FIGURA 5.14

Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo MMT Cloisite® Na⁺ org.

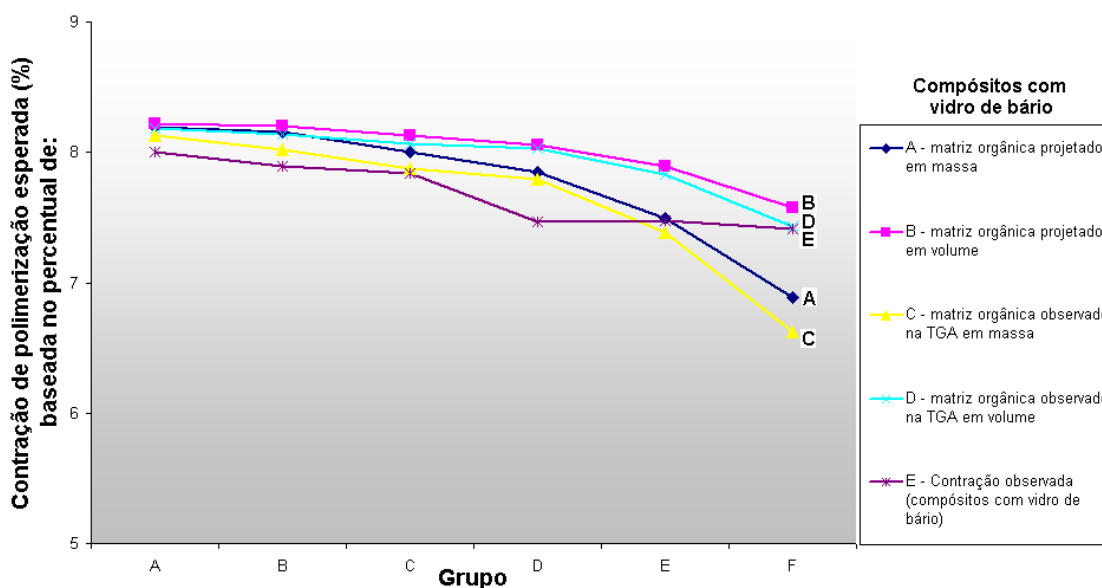


FIGURA 5.15

Contração de polimerização esperada, baseada no percentual projetado de matriz orgânica em massa e volume, no percentual observado nas curvas TGA, em massa e volume, e contração de polimerização observada para compósitos contendo vidro de bário.

A TAB. V.9 mostra, além dos valores da contração de polimerização observados nas figuras anteriores, as reduções percentuais calculadas em função dos valores de contração esperados. Observou-se que as médias de contração sofrida pelos compósitos após polimerização (linhas 05, 13, 21 e 29) foram menores que a média do grupo controle, que foi de 8,23%. Esse era um resultado esperado, uma vez que a simples incorporação de carga inorgânica nos sistemas poliméricos, por si só, já deveria ser capaz de reduzir a contração de polimerização. O menor valor de contração de polimerização observado foi o do Grupo F, da MMT 30B, com 6,28%. Esse valor representa uma redução na contração de polimerização de aproximadamente 23,7% em relação ao grupo controle. No entanto, se avaliarmos em relação à contração esperada por massa dentro do próprio grupo, que seria de 6,88%, ou por volume, que seria de 7,31%, ou ainda baseada nas curvas TGA em massa que seria de 6,73%, ou em volume, que seria de 7,20%, as reduções percentuais ficam bem abaixo daquele valor (8,75%, 14,15%, 6,74% e 12,86%, respectivamente). Avaliando dessa forma, os grupos que demonstraram a maior redução percentual em relação à contração de polimerização esperada foram os Grupos E da MMT 20A (15,19% em massa, 17,17% em volume, 15,83% em função da TGA em massa e 17,63% em volume) e o Grupo A com a mesma argila (14,58%

em massa, 14,69% em volume, 14,55% em função da TGA em massa e 14,66% em volume). Em relação aos compósitos com MMT Cloisite[®] Na⁺ org, observou-se reduções percentuais próximas a 10% para os Grupos A e B. No entanto, os demais grupos não demonstraram resultados significativos, sendo que, no Grupo F, a contração de polimerização foi maior que aquelas esperadas em massa. Situação semelhante ocorreu com os compósitos com vidro de bário, quando nenhum dos seis grupos apresentou redução expressiva na contração de polimerização. No entanto, esta situação era esperada, uma vez que esse tipo de carga não tem as propriedades expansivas creditadas aos silicatos lamelados.

Observa-se que entre os compósitos dos Grupos A, D e E, aqueles contendo MMT 20A, apresentaram melhores resultados. Já para os compósitos do Grupo F, aquele com MMT 30B apresentou uma maior redução percentual na contração de polimerização, comparando-se com os valores esperados. Já entre os compósitos dos Grupos B e C, aqueles com MMT Na⁺ org apresentaram os melhores resultados.

De uma forma geral, observou-se que compósitos com pequenas concentrações de MMT destoaram do resultado previsível que aponta para menores valores de contração para materiais com concentrações progressivamente mais elevadas de carga. Grupos A e B apresentaram uma eficiência na redução da contração de polimerização proporcionalmente muito maior que grupos muito carregados. Isso pode ser devido a uma maior disponibilidade de monômeros para se intercalarem por entre as lamelas dos silicatos. Esses resultados vão ao encontro de outros relatados na literatura que chamam a atenção para a eficiência desse tipo de material para melhorar as propriedades dos compósitos, mesmo em baixas concentrações percentuais. Essa tendência não foi observada para compósitos com vidro de bário.

TABELA V.9

Contração de polimerização (%) esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado em massa (01), em volume (02, 10, 18, 26) e baseada na TGA em massa (03, 11, 19, 27) e em volume (04, 12, 20, 28) Contração de polimerização (%) observada (05, 13, 21, 29).
 Redução (%) na contração de polimerização em relação às contrações esperadas por massa (06, 14, 22, 30), por volume (07, 15, 23, 31) e baseadas na TGA em massa (08, 16, 24, 32) e em volume (09, 17, 25, 33).

Contração de polimerização	Grupos					
	A	B	C	D	E	F
01- Esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado em massa (independe do tipo de carga)	8,19	8,15	7,99	7,84	7,49	6,88
Compósitos com MMT Cloisite® 20A						
02- Esperada baseada no percentual em volume	8,20	8,17	8,05	7,94	7,67	7,19
03- Esperada baseada na TGA, em massa	8,19	8,14	7,99	7,85	7,55	6,90
04- Esperada baseada na TGA, em volume	8,20	8,16	8,05	7,94	7,72	7,20
05- Observada	6,99	7,65	7,84	7,31	6,35	6,66
06- Redução percentual em relação a “01”	14,58	6,13	1,88	6,84	15,19	3,18
07- Redução percentual em relação a “02”	14,69	6,36	2,61	7,98	17,17	7,34
08- Redução percentual em relação a “03”	14,55	6,03	1,85	6,87	15,83	3,48
09- Redução percentual em relação a “04”	14,66	6,29	2,58	7,99	17,63	7,55
Compósitos com MMT Cloisite® 30B						
10- Esperada baseada no percentual em volume	8,20	8,18	8,08	7,98	7,74	7,31
11- Esperada baseada na TGA, em massa	8,20	8,14	8,07	7,64	7,40	6,73
12- Esperada baseada na TGA, em volume	8,21	8,17	8,12	7,84	7,68	7,20
13- Observada	7,54	8,00	8,03	7,42	7,18	6,28
14- Redução percentual em relação a “01”	7,90	1,82	0,47	5,33	4,15	8,75
15- Redução percentual em relação a “10”	8,06	2,17	0,56	6,93	7,24	14,15
16- Redução percentual em relação a “11”	7,98	1,74	0,47	2,81	2,96	6,74
17- Redução percentual em relação a “12”	8,10	2,10	1,15	5,30	6,47	12,86

Continua

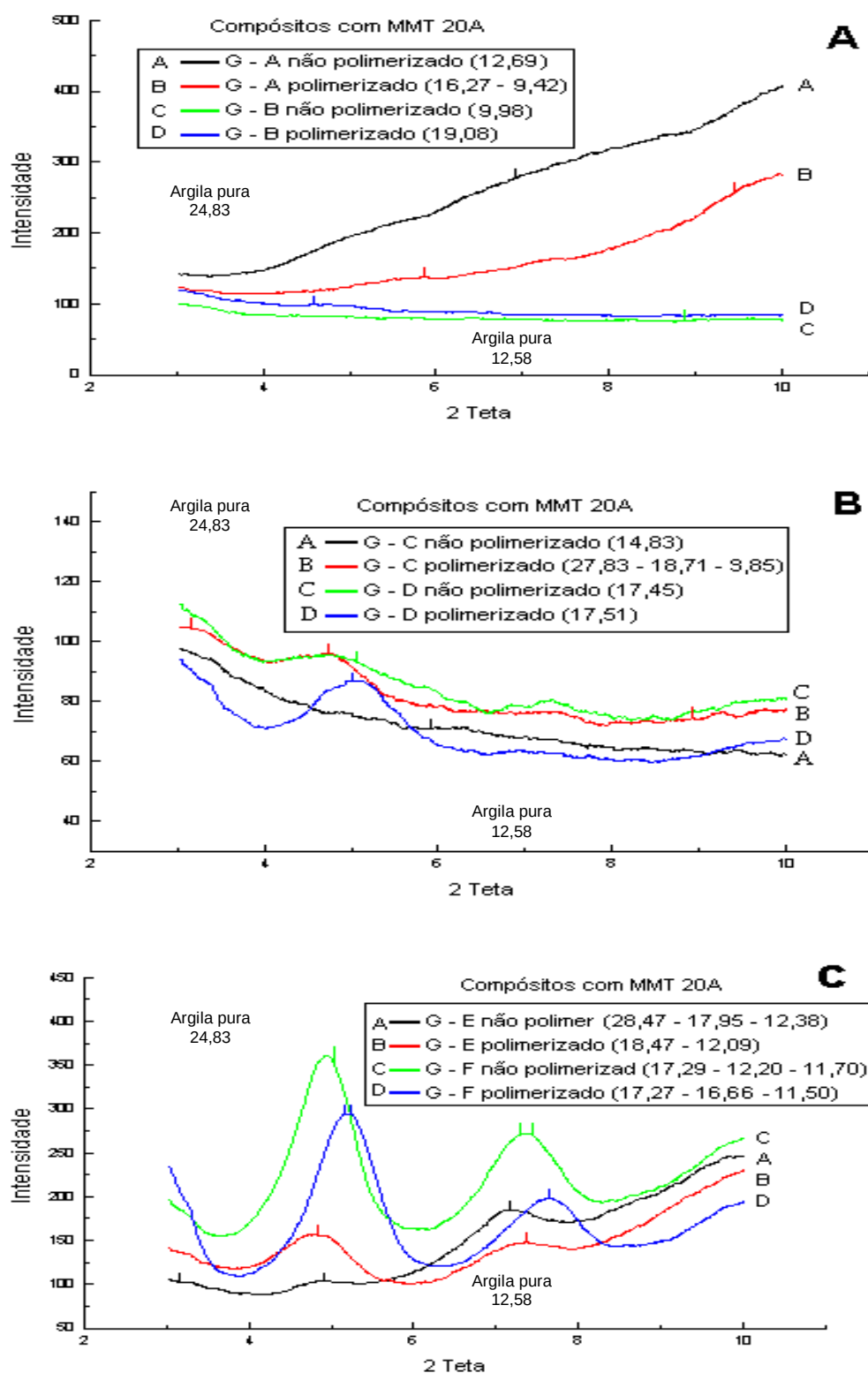
Contração de polimerização	Grupos					
	A	B	C	D	E	F
01- Esperada baseada no percentual de matriz orgânica projetado em massa (independe do tipo de carga)	8,19	8,15	7,99	7,84	7,49	6,88
Compósitos com MMT Cloisite® Na⁺ org						
18- Esperada baseada no percentual em volume	8,21	8,18	8,10	8,01	7,80	7,42
19- Esperada baseada na TGA, em massa	8,18	8,12	7,95	7,73	7,47	6,73
20- Esperada baseada na TGA, em volume	8,20	8,17	8,07	7,94	7,79	7,32
21 Observada	7,31	7,28	7,54	7,59	7,42	7,25
22- Redução percentual em relação a “01”	10,68	10,69	5,61	3,27	0,99	-5,44*
23- Redução percentual em relação a “18”	10,87	11,07	6,80	5,26	4,89	2,19
24- Redução percentual em relação a “19”	10,61	10,42	5,08	1,88	0,72	-7,74*
25- Redução percentual em relação a “20”	10,82	10,90	6,49	4,47	4,73	0,89
Compósitos com vidro de bário						
26- Esperada baseada no percentual em volume	8,21	8,19	8,12	8,05	7,89	7,57
27- Esperada baseada na TGA, em massa	8,13	8,01	7,87	7,79	7,38	6,62
28- Esperada baseada na TGA, em volume	8,18	8,13	8,06	8,03	7,83	7,43
29- Observada	7,99	7,89	7,84	7,46	7,47	7,41
30- Redução percentual em relação a “01”	2,38	3,16	1,96	4,89	0,27	-7,72*
31- Redução percentual em relação a “26”	2,64	3,68	3,52	7,38	5,24	2,13
32- Redução percentual em relação a “27”	1,63	1,53	0,40	4,27	-1,28*	-11,94*
33- Redução percentual em relação a “28”	2,29	2,94	2,82	7,08	4,53	0,25

*Valores negativos significam que a contração observada no grupo foi maior que a esperada.

5.2.5– DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

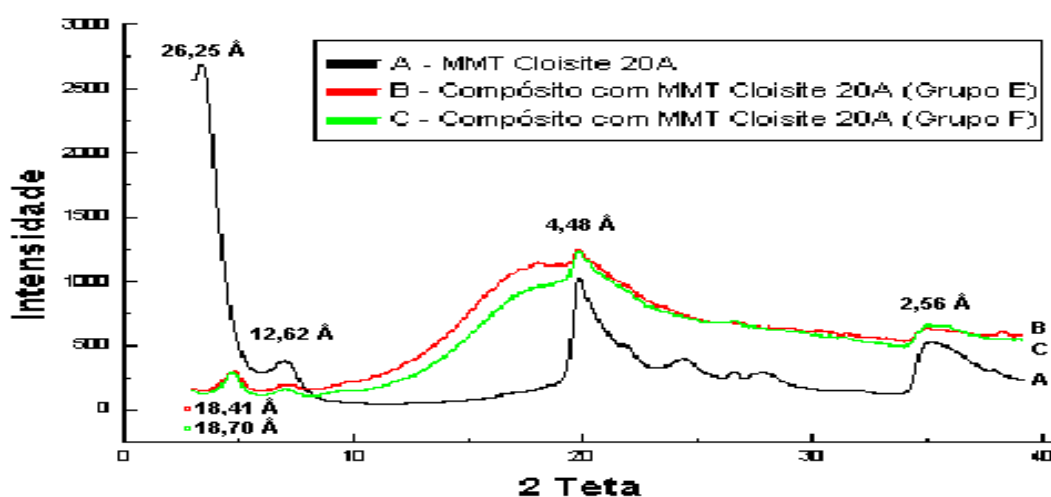
A caracterização por difração de raios-X (XRD) foi aqui utilizada a fim de se determinar as distâncias interlamelares ou espaçamentos basais “d” das MMT’s dispersas na fase orgânica. As figuras seguintes mostram os difratogramas dos compósitos experimentais polimerizados e não polimerizados, cobrindo a faixa de ângulo 2θ entre 3° e 10° , onde são encontrados os principais picos de difração associados aos espaços interlamelares das MMT’s puras. Essa faixa de angulação permite avaliar distâncias interlamelares entre $9\text{\AA}$ e $29\text{\AA}$. Portanto, devido a esta limitação do equipamento utilizado, não foi possível se avaliar a ocorrência de esfoliação, definida como estrutura morfológica com espaçamentos interlamelares acima de $80\text{\AA}$ ou sem qualquer ordenação espacial. Observou-se que, para todos os tipos de compósitos, a intensidade e a agudeza dos picos de difração são progressivamente reduzidas em função da diminuição da concentração percentual de carga inorgânica dispersa nos monômeros ou polímero, o que foi observado também por SALAHUDDIN e SHEHATA (2001). Assim, quanto menor a concentração percentual de carga, mais difíceis ficam a visualização e a interpretação dos resultados. Os valores de “d” observados foram comparados com aqueles exibidos pelas argilas puras, mostrados na FIG. 5.2. Em vários grupos experimentais, foram observados picos referentes a valores de espaçamento “d” maiores que os exibidos pelas argilas puras, indicando uma possível ocorrência de intercalação da matriz orgânica por entre as lamelas das MMT’s. Picos de difração associados a valores “d” semelhantes àqueles das argilas puras também apareceram com frequência, podendo significar que partes do material não sofreram intercalação do polímero, permanecendo intactas. Em outros casos, valores intermediários de “d” foram observados. A ausência de picos, observada em dois casos, pode indicar ou que a argila sofreu intercalação total do polímero, levando a distâncias interlamelares para valores acima de $29\text{\AA}$, ou que o material sofreu esfoliação, ou seja, assumiu distâncias acima de $80\text{\AA}$, com ou sem perda da regularidade espacial, ou ainda que a quantidade de MMT presente não foi suficiente para difratar os raios-X. É importante salientar que, enquanto parte das nanopartículas pode sofrer intercalação, outras regiões se podem esfoliar, ou ainda, não se alterar pela presença do polímero. As figuras seguintes mostram os difratogramas colhidos de todos os compósitos, antes e após a polimerização,

sendo que os valores do espaçamento “d” observados são dados nas legendas, em angstroms, e os picos de difração indicados nas curvas. As FIG. 5.16-A, B e C mostram os difratogramas dos compósitos contendo MMT 20A, polimerizados e não polimerizados. Na FIG. 5.16-A, as curvas não reproduzem o pico principal da argila pura, por volta de $2\theta=3,6$ (ou seja, $d=24,83\text{\AA}$), indicando uma possível intercalação acima de $29\text{\AA}$ ou mesmo esfoliação. Observa-se a presença de picos relativos a distâncias interlamelares variando entre $9,42\text{\AA}$ e $19,08\text{\AA}$. O Grupo A não polimerizado apresentou um pico relativo a um espaçamento na ordem de $12,69\text{\AA}$, valor este próximo ao pico secundário da MMT 20A pura (FIG. 5.2) que, provavelmente, se refere a regiões da argila que se mantiveram intactas. Um novo pico na faixa de $16,27\text{\AA}$ foi observado quando o material foi polimerizado. Processos de intercalação e esfoliação podem ter ocorrido também no Grupo B, que apresentou um pico na faixa de $9,98\text{\AA}$, no material ainda não polimerizado, contra um de $19,08\text{\AA}$, no material polimerizado. Na FIG. 5.16-B, observa-se, no Grupo C não polimerizado, uma distância interlamelar de $14,83\text{\AA}$ e picos de $9,85\text{\AA}$, $18,71\text{\AA}$ e $27,83\text{\AA}$ no material polimerizado. Já o Grupo D não demonstrou diferenças no espaçamento antes e após a polimerização. Não obstante, todos os grupos podem ter sofrido intercalação para valores acima de $29\text{\AA}$ ou mesmo se esfoliado, situação em que os picos de difração não são visualizados por esta técnica. A FIG. 5.16-C apresenta resultados da difração dos compósitos com maior concentração de MMT 20A, Grupos E e F. Em todos os grupos, observa-se valores de espaçamento basal diferentes daqueles observados na argila pura. Esses resultados podem significar a ocorrência de intercalação e talvez de esfoliação. Partes do material que exibiam espaçamentos próximos a $24\text{\AA}$ podem ter sofrido intercalação, assumindo valores próximos a $28\text{\AA}$ (Grupo A) ou mais, ou ainda se esfoliado. Chama a atenção que todos os compósitos dos Grupos D, E e F, polimerizados ou não, exibem picos bem definidos na faixa de $18\text{\AA}$, não observados na argila pura.



FIGURAS 5.16 (A, B e C)
Difratogramas dos compósitos com MMT Cloisite® 20A (Grupos A a F)
polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å).

Em função dos resultados observados na FIG. 5.16-C, a argila MMT 20A, bem como os compósitos polimerizados dos Grupos E e F, foram novamente analisados por XRD, variando-se as condições do ensaio, por meio do aumento da faixa de leitura para até 40° . A Fig. 5.17 mostra resultados muito próximos daqueles observados inicialmente. A argila pura exibiu os principais picos na faixa de $26\text{\AA}$ e $12\text{\AA}$. Já os compósitos polimerizados novamente não apresentaram o pico na faixa de $26\text{\AA}$, apontando para uma possível intercalação ou mesmo esfoliação. O pico na faixa de $12\text{\AA}$ diminuiu a intensidade relativa, talvez em função da presença da fase orgânica. Novamente, picos na faixa de $18\text{\AA}$ foram exibidos nos compósitos polimerizados. É interessante notar ainda a presença de outros picos não vistos nas análises anteriores. Parece que aqueles na faixa de $4,48\text{\AA}$ e $2,56\text{\AA}$ não se alteram em função da incorporação da argila aos monômeros por estarem provavelmente associados a planos não intercaláveis. A região compreendida entre 10 e 20° exibe, para ambos compósitos, uma alteração na curva, sem, no entanto, formar picos característicos. Esta mudança na curva está, provavelmente, associada à presença do polímero. Pequenos picos próximos a 25° também desapareceram, provavelmente, em função da própria diluição da argila na fase orgânica. No entanto, parece que os mesmos não são influenciados pelo processo de intercalação e esfoliação.



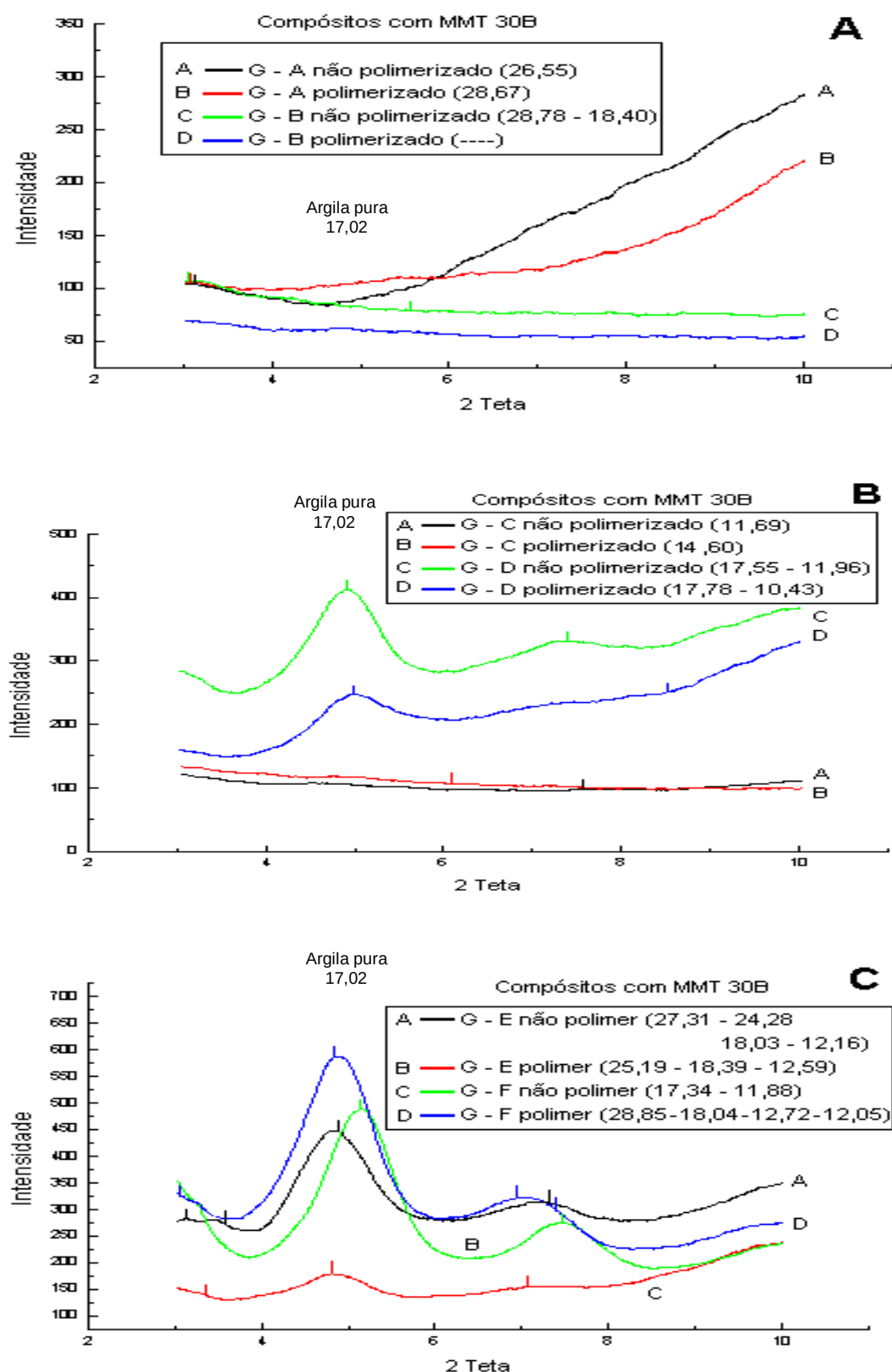
FIGURAS 5.17

Difratogramas da MMT 20A pura, e dos compósitos (Grupos E e F) polimerizados (valores de "d" em $\text{\AA}$).

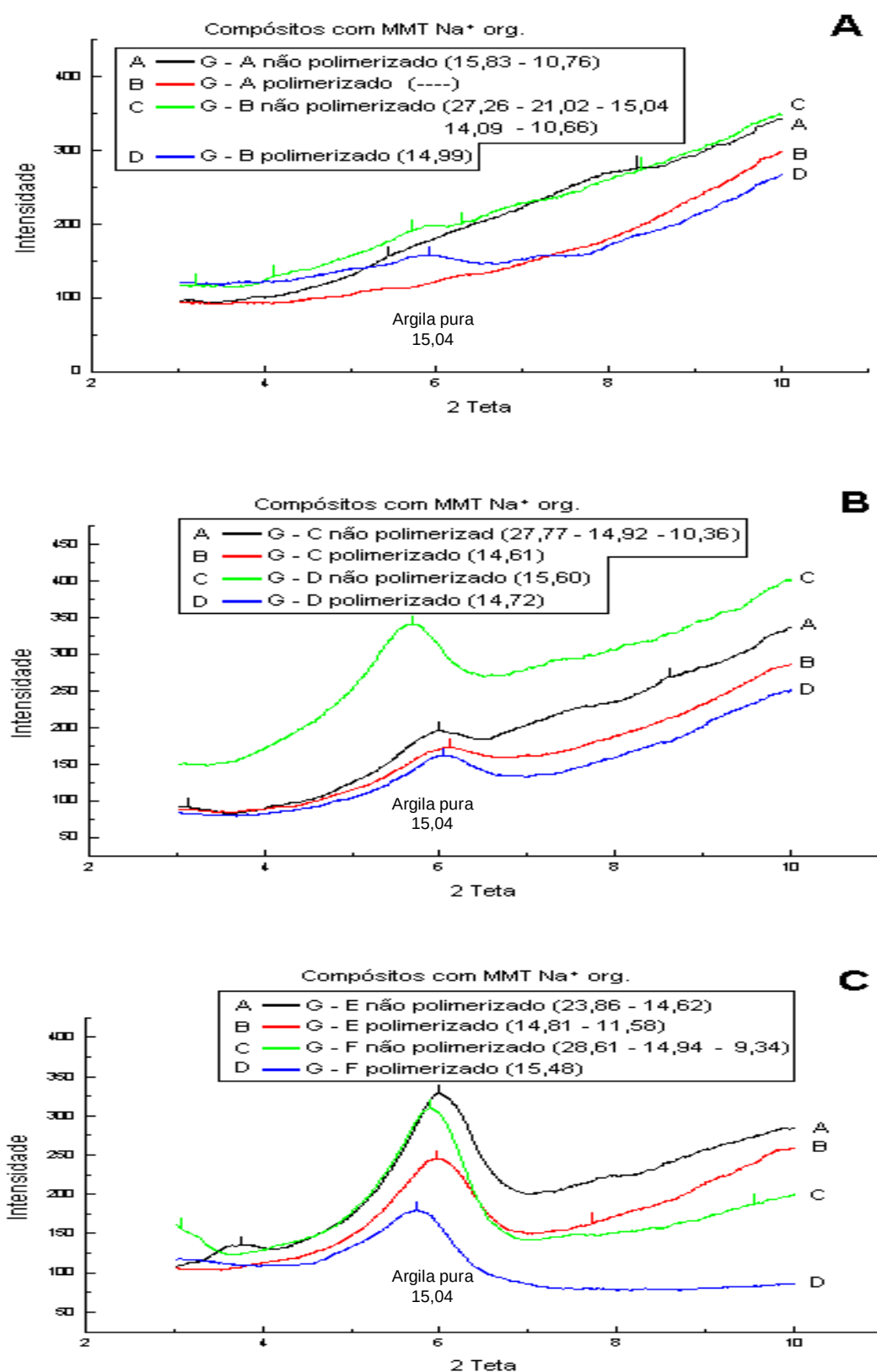
Resultados interessantes podem ser vistos na FIG. 5.18-A, quando comparados com a FIG. 5.2, que apresenta um pico principal na faixa de $17\text{\AA}$ para a argila MMT 30B pura. Apesar da, já citada, dificuldade em se avaliar compósitos com baixa concentração percentual de carga, observa-se que as curvas de difração para os compósitos dos Grupos A (não polimerizado e polimerizado) apresentaram pequenos picos na faixa de $26\text{\AA}$ e $28\text{\AA}$, significando um aumento do espaçamento basal, provavelmente devido à intercalação do polímero. Já o Grupo B (não polimerizado) apresentou dois picos ($28,78\text{\AA}$ e $18,40\text{\AA}$). Depois de polimerizado, não apresentou mais esses picos, o que pode significar a ocorrência de intercalação acima de $29\text{\AA}$ ou mesmo de esfoliação.

Os compósitos do Grupo C, tanto não polimerizado quanto polimerizado, apresentaram picos de difração relacionados a distâncias interlamelares de $11,69\text{\AA}$ e $14,60\text{\AA}$, respectivamente. No entanto, tanto a intensidade quanto a agudeza ficaram muito baixas. Isso pode estar associado à baixa concentração de argila. É possível também que a maior parte do material inorgânico tenha sofrido intercalação do polímero, levando os espaços interlamelares para valores acima de $29\text{\AA}$ ou mesmo se esfoliado. Já as duas curvas para o Grupo D apresentam picos característicos na faixa de $17\text{\AA}$, valor muito próximo ao da argila pura, o que significa que partes do material se mantiveram intactas, sendo também possível que parte das MMT's se tenha intercalado para valores acima de $29\text{\AA}$ ou mesmo se esfoliado (FIG. 5.18-B).

Observa-se na FIG. 5.18-C que, para o compósito do Grupo E, as duas curvas de difração exibem picos na faixa de $12\text{\AA}$, $18\text{\AA}$ e acima de $24\text{\AA}$. Isso pode significar que partes do material permaneceram intactas, e que partes sofreram intercalação ainda antes da polimerização. Já o Grupo F não polimerizado apresentou um pico característico na faixa de $17,34\text{\AA}$, valor muito próximo ao da argila pura, o que pode significar que partes do material se mantiveram intactas. Após a polimerização, apareceu um pico novo na faixa de $28\text{\AA}$, indicando a ocorrência de intercalação durante a polimerização. Em ambos os grupos pode ter havido ainda intercalação para valores maiores que $29\text{\AA}$ ou ainda esfoliação.



FIGURAS 5.18 (A, B e C)
Difratogramas dos compósitos com MMT Cloisite® 30B (Grupos A a F) polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å).



FIGURAS 5.19 (A, B e C)
Difratogramas dos compósitos com MMT Cloisite® Na⁺ org (Grupos A a F) polimerizados e não polimerizados (valores de “d” em Å).

A FIG. 5.19-A mostra as curvas de difração dos compósitos dos Grupos A e B com MMT Na⁺ org. Essa argila apresenta seu pico principal por volta de 15Å (FIG. 5.2). Observam-se, para o Grupo A não polimerizado, picos de difração na faixa de 15Å e 10Å. Tais picos desapareceram após a polimerização do compósito, sugerindo a ocorrência de intercalação (valores acima de 29Å) ou de esfoliação. Já em relação ao grupo B, o material não polimerizado exibiu vários picos, permanecendo apenas um na faixa de 14,99Å após polimerização. O fato dos picos de 27Å e 21Å terem desaparecido pode indicar a ocorrência de intercalação, ainda antes da polimerização, e de intercalação para valores acima de 29Å ou esfoliação, após a polimerização. Na FIG. 5.19-B, observa-se, para os Grupos C e D, a presença de um pico de difração na faixa de 15Å, valor próximo daquele exibido pela argila pura. Chama a atenção a presença de um pequeno pico na faixa de 27Å na curva do Grupo C, não polimerizado, indicando possivelmente a ocorrência de intercalação. A FIG. 5.19-C mostra as curvas de difração de raios-X para os Grupos E e F dos compósitos com MMT Na⁺ org. Observa-se, para ambos os grupos não polimerizados, a presença de dois picos de difração, relativos a valores de espaçamento menores (14Å) e maiores (23Å e 28Å). Já o material polimerizado não apresenta mais os picos de valores maiores. É possível que lamelas antes distantes 23Å e 28Å se distanciaram para valores acima de 29Å ou se esfoliaram.

Visando à aplicação de alumino-silicatos em compósitos odontológicos, o ideal seria que o material se intercalasse assim que entrasse em contato com os monômeros e se esfoliasse durante a polimerização, quando o material já estivesse na cavidade preparada no dente. Isso poderia trazer uma expansão do material, compensando a contração de cura e aliviando a tensão residual. Não adianta o material se esfoliar antes da polimerização, pois não teria o efeito desejado no comportamento dimensional. Alguns estudos associam a capacidade da MMT de se intercalar e de se esfoliar à propriedade de expandir o material ao qual é adicionada. No entanto, com a técnica de XRD, é impossível determinar-se se houve esfoliação, em função do não aparecimento de picos relacionados a ângulos 2θ menores que 3°, ou seja, valores de “d” acima de 29Å.

5.2.6– ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Informações sobre a evolução morfológica dos argilominerais incorporados aos monômeros foram também obtidas a partir da análise por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Segundo TOLLE e ANDERSON (2002), a posição dos picos de espalhamento de raios-X provê informações sobre o tamanho médio ou distâncias “d” entre as estruturas em desenvolvimento, por meio da relação entre estas distâncias e o vetor de espalhamento “q” observado ($q = 2\pi/d$). A intensidade relativa provê informações sobre o número de estruturas que espalham os raios-X, independentemente de serem aglomerados orientados ou lâminas individuais. Inicialmente, para efeito de comparação, analisou-se o grupo controle, que não recebeu qualquer tipo de carga inorgânica. A análise foi realizada no material não polimerizado e polimerizado. A FIG. 5.20 mostra os resultados, na qual não são vistos picos de espalhamento bem definidos, indicando a presença de um material bastante uniforme, em termos de densidade eletrônica. Após a fotoativação, houve pequena alteração na curva provavelmente em função da maior densidade do material polimerizado, porém sem o aparecimento de picos característicos de espalhamento.

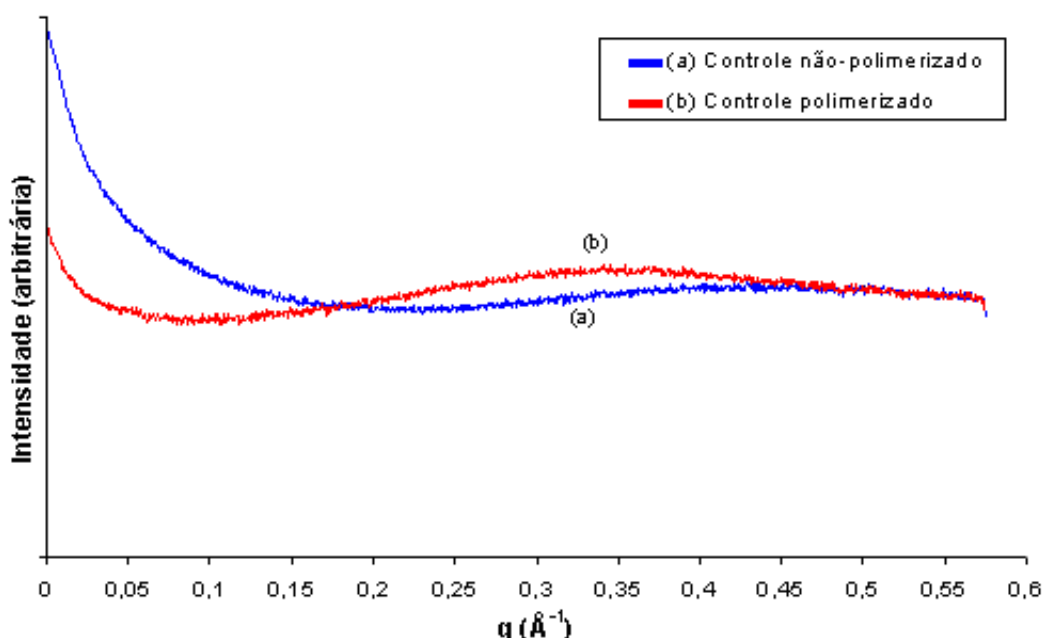


FIGURA 5.20
Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do grupo controle, polimerizado e não polimerizado.

A FIG. 5.21 mostra os padrões de espalhamento para a MMT 20A pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, E e F). Os picos de espalhamento com os correspondentes valores aproximados de distância “d” estão indicados por setas. Observa-se que a argila pura apresenta um pico correspondente a valores “d” de aproximadamente 25Å, muito próximo ao espaçamento interlamelar observado na análise por XRD (24,83Å) e também fornecido pelo fabricante (24,02Å). Além desse, outro pico na faixa de 115Å foi observado, podendo corresponder ao tamanho dos aglomerados ou à distância entre eles. Em relação aos compósitos dos Grupos E e F, os mesmos picos observados na análise por XRD podem ser vistos nas faixas de aproximadamente 12/13Å e 18/20Å. O pico na faixa de 12/13Å está provavelmente relacionado ao pico secundário da argila pura (12,58Å, por XRD) e ao pico principal da MMT Na⁺ original (12,20Å, por XRD), que dá origem à MMT 20A. Esses picos, na MMT 20A, podem representar partes do material que não sofreram intercalação, nem do agente surfactante aplicado pelo fabricante, nem dos monômeros aos quais a argila foi incorporada. Já em relação ao pico na faixa de 18/20Å, é importante observar que a argila pura não o apresenta, tanto na análise por XRD quanto por SAXS. É um dado importante que será discutido mais à frente. Além desses, observa-se o aparecimento de um novo pico na faixa de 43Å, não visualizado anteriormente na análise por XRD, devido à limitação da técnica. O mesmo pode indicar uma provável ocorrência de intercalação. O desaparecimento do pico na faixa de 115Å pode significar também uma mudança na morfologia estrutural, com um aumento no tamanho dos aglomerados, em função da presença do polímero intercalado, ou uma diminuição do espaçamento entre eles. O Grupo A apresentou apenas um pequeno pico na faixa de 250Å, indicando talvez a ocorrência de esfoliação de uma pequena fração de suas partículas.

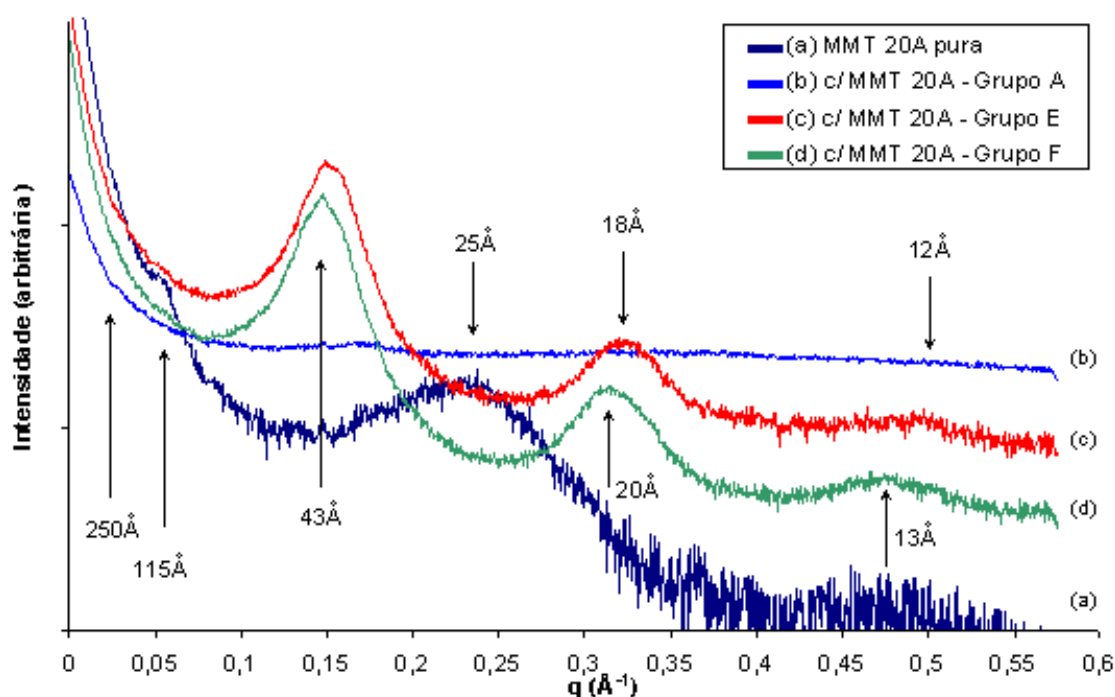


FIGURA 5.21

Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para a MMT 20A pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, E e F).

A FIG. 5.22 mostra o espalhamento da MMT 30B pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A e F). A argila pura exibe um pico característico na faixa de 18Å, também observado por XRD (FIG. 5.2). Observa-se que esse pico permanece no compósito do Grupo F, porém há uma diminuição de sua amplitude, aparecendo um novo pico na faixa de 40Å e outro na faixa de 13Å, como ocorreu com os compósitos com MMT 20A. Tudo indica que tenha havido um processo de intercalação de apenas parte das estruturas que apresentavam distâncias de aproximadamente 18Å.

Ainda na FIG. 5.22, observa-se novamente a eliminação do pico próximo a 115Å e o aparecimento de um pequeno pico na faixa de ~250Å. Já o compósito do Grupo A não apresentou picos característicos de espalhamento, talvez em função da baixa concentração de carga.

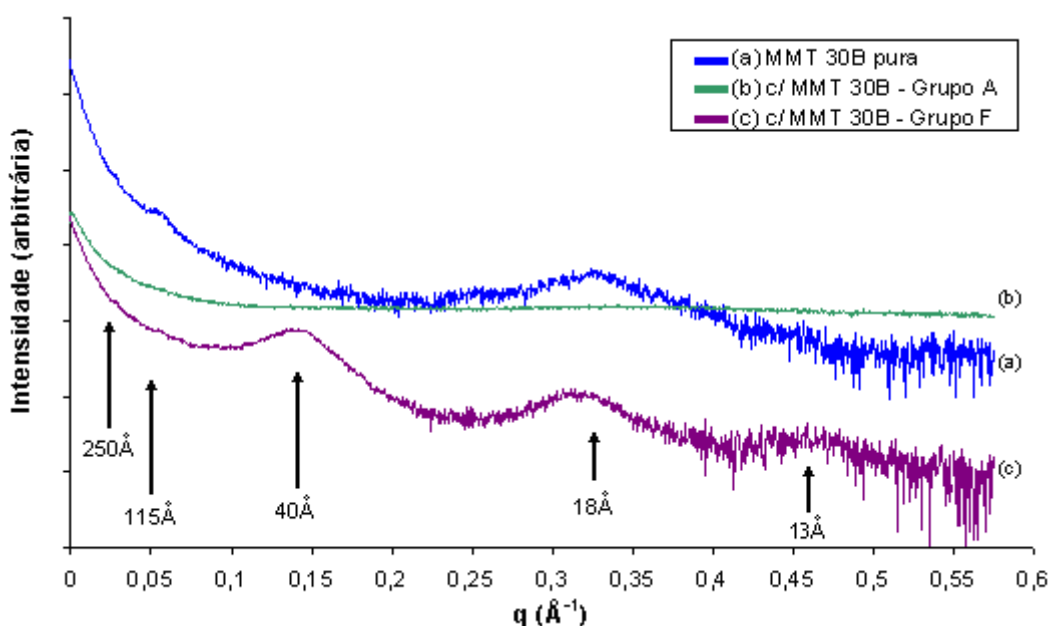


FIGURA 5.22

Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT 30B pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A e F).

A FIG. 5.23 apresenta os resultados para a MMT Na^+ org pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, D e F). Apesar de ter havido uma mudança na estrutura da MMT Na^+ org quando a mesma recebeu a aplicação do modificador orgânico, aparecendo um novo pico na faixa de $\sim 15 \text{\AA}$ (FIG. 5.3), parece não ter havido grande evolução na morfologia das partículas de MMT Na^+ org após sua incorporação aos monômeros, pelo menos nos grupos avaliados por SAXS. Ressalta-se que os mesmos picos na faixa de $\sim 15 \text{\AA}$ já haviam sido observados em praticamente todos os compósitos com MMT Na^+ org quando avaliados por XRD. Portanto, para os compósitos com MMT Na^+ org observados por SAXS, parece não ter ocorrido os processos de intercalação e esfoliação. Novamente, o compósito representando o Grupo A não apresentou picos característicos de espalhamento, talvez em função da baixa concentração de carga.

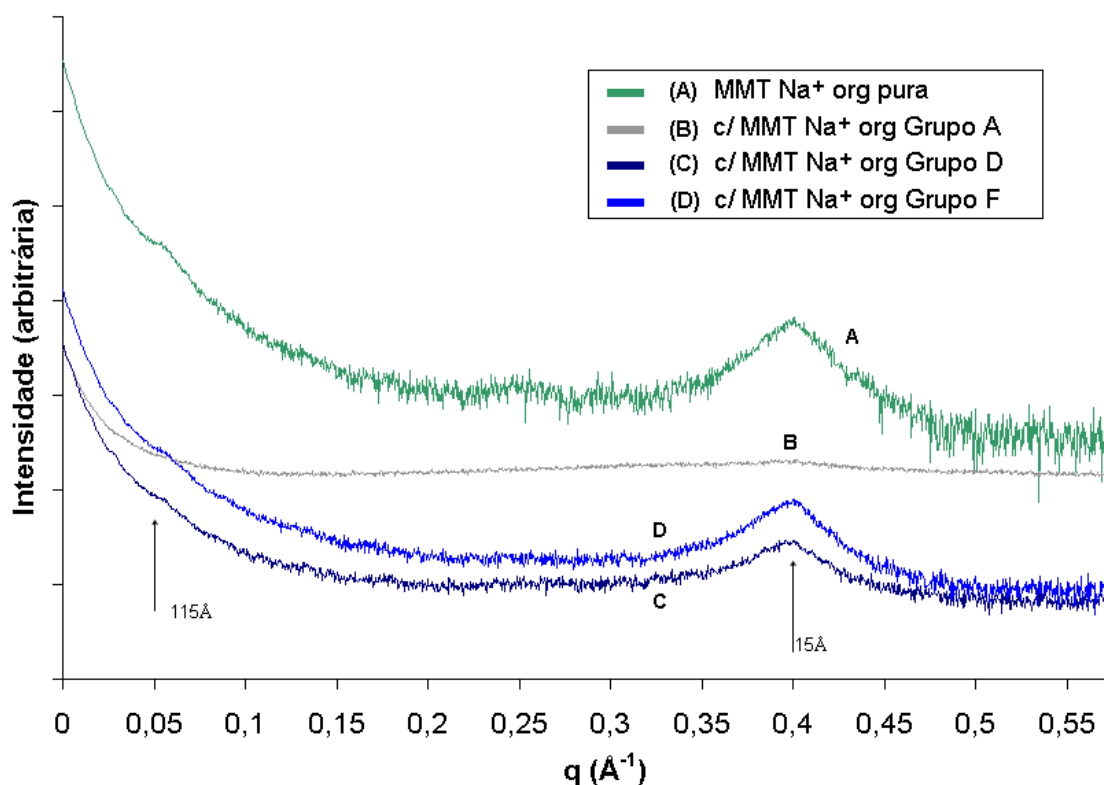


FIGURA 5.23

Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT Na⁺ org pura e respectivos compósitos polimerizados (Grupos A, D e F).

Baseando-se nos resultados de XRD, complementados pelas curvas de SAXS, observa-se que compósitos com baixa concentração percentual de carga não apresentaram picos característicos em nenhuma das duas técnicas. As curvas de SAXS ficaram praticamente iguais àquelas observadas para o Grupo controle e as curvas de XRD não exibiram picos bem definidos como nos compósitos com mais carga. Teoricamente, isso poderia indicar a ocorrência de esfoliação total, com perda da regularidade espacial da estrutura cristalina das argilas, em função da grande disponibilidade de fase orgânica ou, ainda, indicar que a concentração de carga não foi suficiente para difratar ou espalhar os raios-X, ou ainda indicar a ocorrência dessas duas situações concomitantemente.

Em relação aos compósitos com MMT 20A (Grupos E e F), observa-se, por XRD, o desaparecimento do pico principal da argila pura, em torno de 24Å, e o aparecimento de novos picos de aproximadamente 18Å (FIG. 5.16 C).

Por SAXS, observa-se o desaparecimento do pico principal de 25Å e o aparecimento de novos picos em torno de 18/20Å e 43Å. Esses resultados apontam para uma evolução estrutural e conseqüente formação de um verdadeiro nanocompósito.

O compósito do grupo F, com MMT 30B, também apresentou resultados interessantes. Por meio do SAXS, observa-se, após a polimerização do material, uma diminuição na amplitude do pico referente à distância “d” da argila pura, em torno de 18Å, o desaparecimento do pico em torno de 115Å e o aparecimento de picos em torno de 13Å, 40Å e 250Å. Esses resultados apontam também para uma evolução morfológica, com a ocorrência de intercalação e conseqüente formação de um nanocompósito.

Em relação aos compósitos dos grupos D e F com MMT Na⁺ org, observa-se que, por XRD, as distâncias “d” ficaram muito próximas daquelas exibidas pela argila pura, modificada pelo CVBTMA, em torno de 15Å. Por SAXS, observa-se também a manutenção dos picos vistos na argila pura, em torno de 15Å e de 115Å. Tais resultados levam a crer que não houve intercalação ou esfoliação, provavelmente não havendo a formação de nanocompósitos, e sim de microcompósitos. Associando-se esses resultados àqueles observados no comportamento dimensional dos mesmos materiais após a polimerização, observa-se realmente que para essas concentrações de MMT Na⁺ org, não foram obtidos resultados expressivos na redução da contração de polimerização, sendo que, no grupo F, a contração observada foi até maior que as contrações esperadas baseadas no percentual de matriz orgânica projetado em massa (TAB. V.9, linha 22) e baseada nos resultados das curvas TGA, em massa (TAB. V.9, linha 24). Essas observações podem responder em parte ao que se avaliou no comportamento dimensional desses materiais, durante a cura. As reduções percentuais da contração de polimerização exibidas pelos grupos que teoricamente formaram nanocompósitos estão entre as maiores observadas.

Baseando-se nesses resultados, pode concluir-se que a ocorrência de intercalação e de esfoliação, formando nanocompósitos, pode realmente contribuir para um melhor comportamento dimensional do material, representado

pela redução na contração de polimerização, corroborando os achados de LAN *et al.* (1996), KELLY *et al.* (1994), CHIN *et al.* (2001), SALAHUDDIN e SHEHATA (2001), BEQUER *et al.* (2003), DISCACCIATI *et al.* (2003) e DISCACCIATI e ORÉFICE (2004).

Havia, desde o início do estudo, uma grande preocupação em relação à concentração percentual ótima de carga a ser incorporada à matriz orgânica. Esse percentual deveria ser aquele que proporcionasse uma certa disponibilidade de monômeros para se intercalar por entre as lamelas das argilas. KOO *et al.* (2002) afirmam que a formação de fases em nanocompósitos envolve quatro estágios, de acordo com a concentração percentual da carga. No estágio I, com baixa concentração de silicato (9% em volume), o nanocompósito apresenta uma morfologia esfoliada sem ordenação. No estágio II, com uma concentração intermediária (12 a 18% em volume), o nanocompósito apresenta uma estrutura esfoliada com uma certa ordenação. No estágio III, com concentração entre 21 e 24% em volume, a intercalação e a esfoliação coexistem. No estágio IV, com a concentração acima de 27% em volume, a morfologia da intercalação predomina. Conclui-se então que só haverá esfoliação se houver quantidade suficiente de monômeros para se intercalar por entre as lamelas da argila. Porém, de acordo com os resultados observados neste estudo, parece que outros fatores podem também influenciar nos resultados, uma vez que, para concentrações percentuais exatamente iguais (Grupos F), houve, por exemplo, completo desaparecimento do pico principal de espalhamento, em torno de 25Å, e aparecimento de um novo pico em torno de 43Å no compósito com MMT 20A, indicando a ocorrência de completa intercalação. Já em compósitos com MMT 30B, observou-se uma diminuição na amplitude do pico principal, em torno de 18Å, e aparecimento de um novo pico em torno de 40Å, indicando a ocorrência de intercalação parcial. Para compósitos com MMT Na⁺ org, observou-se a permanência intacta do pico referente à argila pura (em torno de 15Å), indicando que não ocorreu intercalação. Portanto, parece não existir uma concentração ótima que atenda a todo tipo de carga. Na verdade, a habilidade da argila em se intercalar e se esfoliar pode ser influenciada por outros fatores. Para ALEXANDRE e DUBOIS (2000), SALAHUDDIN e SHEHATA (2001) e FORNES e PAUL (2003), dois parâmetros vão definir o equilíbrio do novo espaçamento interlamelar: a capacidade de troca

catiônica (CTC) do silicato, direcionando o empacotamento das cadeias poliméricas, e o comprimento da cauda da cadeia orgânica do surfactante. Os valores de CTC para as argilas utilizadas foram 95 meq/100g para a MMT 20A e 90 meq/100g para a MMT 30B. A argila MMT 20A tem duas caudas “tallow” em seu surfactante (FIG. 4.1), ao passo que a MMT 30B tem apenas uma (FIG. 4.2) e a MMT Na⁺ org não tem nenhuma (FIG. 4.4). Essas podem ser as razões para a ocorrência de uma maior intercalação dos compósitos com MMT 20A em relação aos demais.

BALAZS *et al.* (1999) também chamam atenção para a importância do tamanho das cadeias alifáticas dos surfactantes nos processos de intercalação e esfoliação. Os autores observaram que a aplicação de surfactantes com caudas maiores resulta em um maior espaçamento interlamelar, formando uma interfase que permite que os monômeros se adaptem com mais liberdade à nova conformação. Isso facilitaria os processos de intercalação e esfoliação. Tal particularidade, associada a um maior valor de CTC, pode ter sido fundamental para uma melhor evolução morfológica dos compósitos com MMT 20A em relação aos demais.

Outro parâmetro a ser observado é o fato de as resinas poliméricas utilizadas apresentarem um grande caráter hidrofóbico, menos compatível com os grupos OH presentes no surfactante da argila MMT 30B. Isso faz com que haja uma menor interação entre MMT 30B e monômeros, quando comparado com a MMT 20A.

Já o surfactante aplicado à MMT Na⁺, produzindo a MMT Na⁺ org, em nossos laboratórios, não exibe caudas de cadeias alifáticas em sua estrutura e sim um anel benzeno e um grupo vinílico. A idéia inicial era que talvez a dupla ligação do grupo vinílico pudesse também participar da polimerização dos monômeros. A associação entre a ausência de cauda alifática e um possível menor valor de CTC pode ter sido crucial para a pobre evolução morfológica deste mineral quando incorporado aos monômeros.

Como as três argilas aqui utilizadas são oriundas da mesma argila original (MMT Na⁺), parece que o surfactante utilizado na MMT 20A proporciona uma maior possibilidade para a ocorrência dos processos de intercalação e potencial esfoliação após incorporação aos monômeros. Isso pode estar associado ao fato de seu surfactante proporcionar um maior espaçamento interlamelar após a sua aplicação à argila, ao seu maior CTC e à natureza de seu surfactante.

Em função dos resultados observados por XRD e SAXS, foi idealizada a seguinte hipótese, para o comportamento dos filosilicatos incorporados aos monômeros, usando como base os resultados da caracterização do compósito com MMT Cloisite® 20A, Grupo F, antes e após a polimerização (FIG. 5.24 e 5.25). Como já informado, a MMT 20A é obtida pelo fabricante a partir da intercalação de um composto orgânico (FIG. 4.1) por entre as lamelas da MMT Na⁺, tornando-a organofílica. Na análise por XRD da argila original (MMT Na⁺), foram observadas distâncias interlamelares “d” de ~12Å, provavelmente relacionadas a seu espaçamento interlamelar, valor muito próximo ao informado pelo fabricante (FIG. 5.2). Na análise por SAXS, um pico de espalhamento na faixa de $q \sim 0,05 \text{ \AA}^{-1}$, ou seja, $d \sim 115 \text{ \AA}$, foi observado (FIG. 5.3).

Já a MMT Cloisite® 20A, modificada pelo fabricante, exibiu um novo pico por volta de 25Å, observado tanto por XRD quanto por SAXS, provavelmente em função da ocorrência de intercalação do surfactante por entre as lamelas. No entanto, os picos originais por volta de 12Å e de 115Å continuaram sendo observados, por XRD e por SAXS, respectivamente. Aqueles picos estão provavelmente relacionados a partes do material original que não sofreram intercalação do composto orgânico. O fato de todas as argilas terem exibido picos na faixa de 115Å pode significar que os mesmos se refiram ao tamanho dos aglomerados presentes ou ainda à distância existente entre eles.

Após a incorporação da MMT 20A aos monômeros, algumas mudanças foram observadas. Picos em torno de 12Å e 18Å podem ser vistos, tanto por XRD (FIG. 5.16 C) quanto por SAXS, e picos em torno de 40Å e 250Å foram observados apenas por SAXS (FIG. 5.24). Os picos em torno de 12Å provavelmente estão

ainda relacionados a lamelas que se não modificaram em função da incorporação do surfactante, portanto não se tornaram compatíveis com a fase orgânica, não se intercalando com os monômeros e provavelmente permanecendo como na argila original. Já as distâncias em torno de 40Å podem estar associadas à intercalação daquelas regiões cujas lamelas apresentavam espaços lamelares em torno de 25Å e que, sendo compatíveis com a fase orgânica, devido à presença do surfactante, intercalaram-se com os monômeros. Da mesma forma, essas lamelas podem ter-se esfoliado para valores mais altos, em torno de 250Å.

É interessante observar que picos em torno de 18Å, que não aparecem na argila original ou após se tornar organofílica, são exibidos nos dois tipos de análise, após incorporação aos monômeros e também após a polimerização. Uma hipótese para explicar tal fato é que ao ocorrer a intercalação das fases orgânica e inorgânica, ou mesmo a esfoliação, algumas lamelas acabam comprimindo suas adjacentes em direção às lâminas vizinhas, sendo o espaçamento interlamelar diminuído em relação à distância “d” inicial que era de ~25Å. Isso provavelmente ocorre em função de uma limitação de espaço e volume. Então, espaços interlamelares antes distantes em torno de 25Å passam a assumir distâncias “d” próximas a 40Å, indicando intercalação, e a 18Å, indicando compressão. De acordo com os resultados, toda essa evolução acontece ainda na fase em que o material não está polimerizado. Após a polimerização, algumas mudanças foram ainda observadas, com picos de ~18Å passando para ~20Å, de ~40Å passando para ~43Å e aquele referente a ~250Å desaparecendo, talvez em função de uma maior esfoliação, culminando na perda de regularidade entre as lamelas envolvidas (FIG. 5.24 e 5.25). Picos da argila original que não sofreram intercalação do surfactante, conseqüentemente não se intercalando com os monômeros, permanecem com distâncias em torno de 12Å ou 13Å, formando os chamados tactóides. O desaparecimento dos picos em torno de 115Å pode ser devido também a uma evolução da morfologia ou mudança no tamanho dos aglomerados. Todo esse comportamento foi, de certa forma, observado também para o Grupo F, com MMT 30B (FIG. 5.22), e não para os grupos com MMT Na⁺ org avaliados.

Essas possibilidades estão de acordo com as observações de ALEXANDRE e DUBOIS (2000) e de FORNES e PAUL (2003) que afirmam que nesse tipo de material podem ser vistas, além de estruturas bem definidas, outras organizações intermediárias como tactóides, intercalação, intercalação desordenada, esfoliação ordenada e esfoliação sem ordenação.

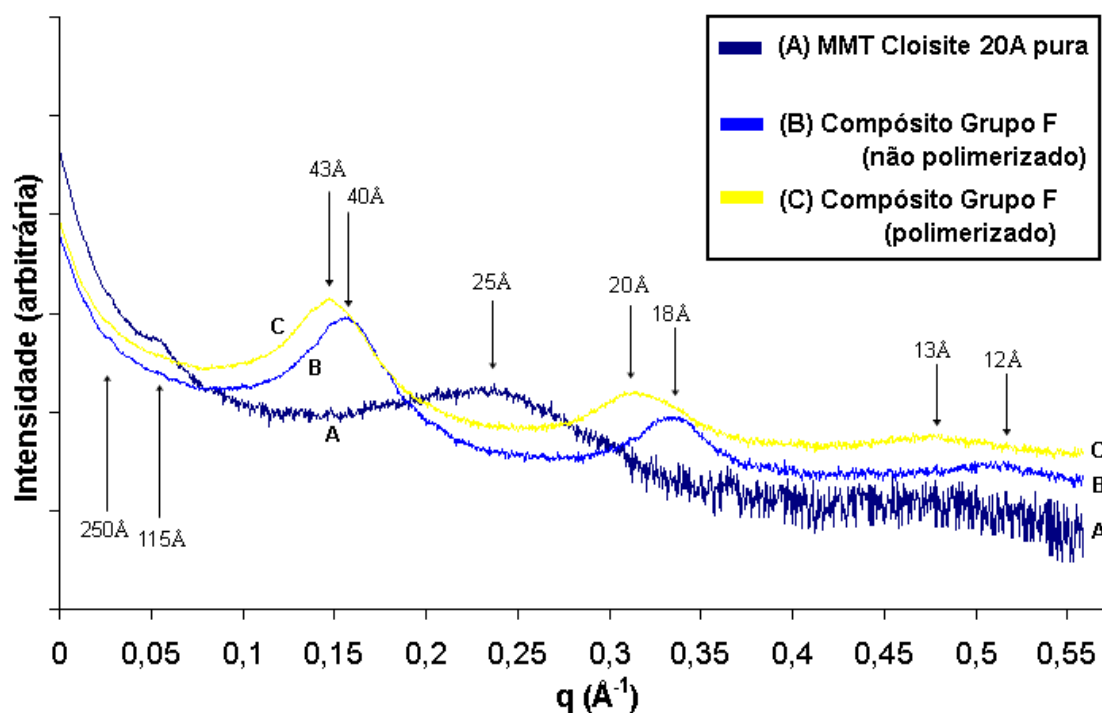


FIGURA 5.24

Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da MMT Cloisite[®] 20A pura e do respectivo compósito do Grupo F polimerizado e não polimerizado.

Muitos fatores podem ter contribuído para a não ocorrência de uma esfoliação completa. Entre eles, podem-se citar a grande quantidade de carga especificamente para os Grupos F, em torno de 16% em massa, e a velocidade da reação de polimerização, que, sob ativação por luz de alta intensidade, alcança o ponto de gelação muito rapidamente.

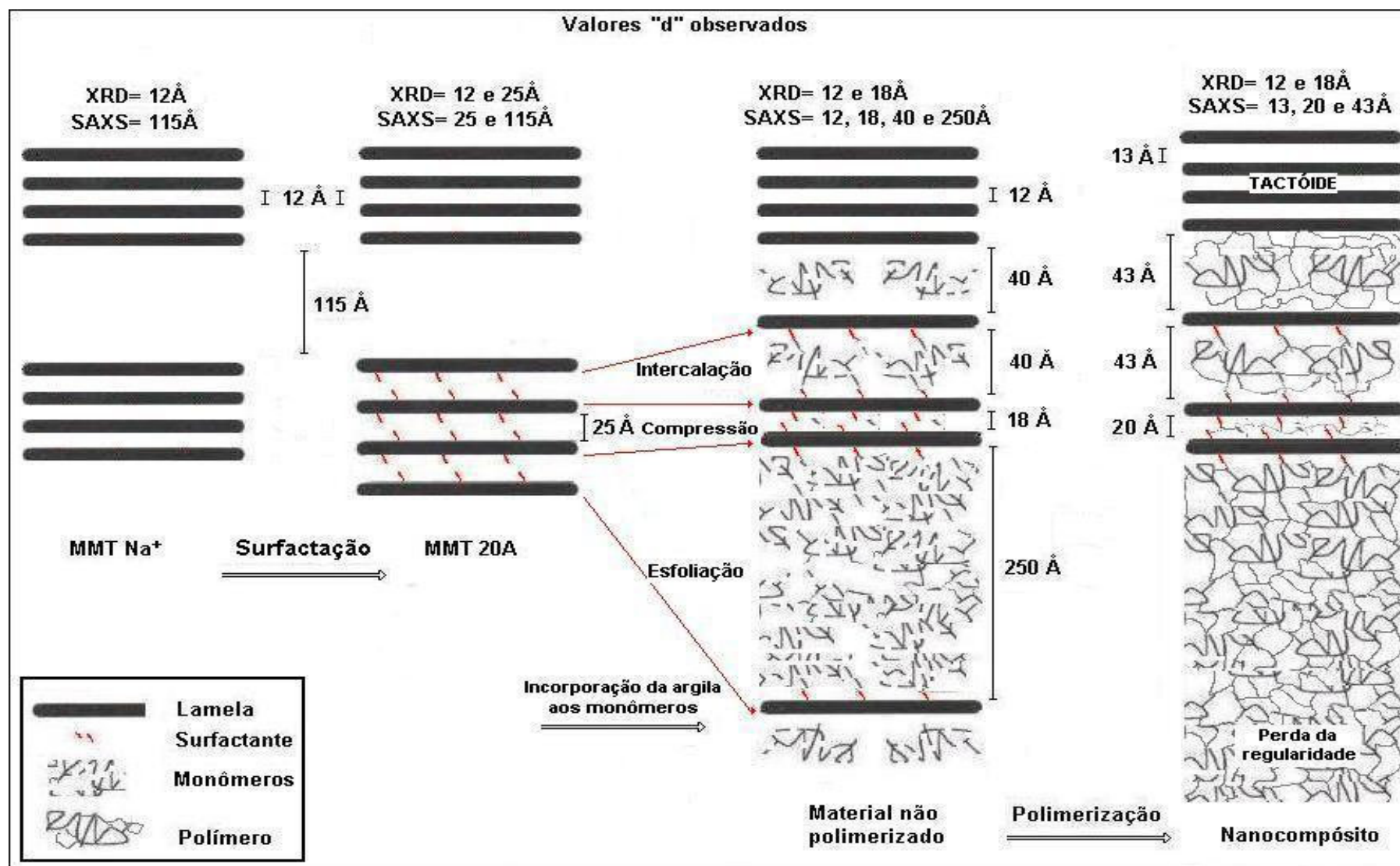


FIGURA 5.25

Evolução morfológica da MMT Cloisite® Na⁺ após surfactação com o composto orgânico, realizada pelo fabricante para produzir a MMT 20A, após incorporação aos monômeros e após polimerização ativada por luz.

5.2.7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

5.2.7.1 – Análise do componente inorgânico

Inicialmente, a análise dos compósitos por espectroscopia de infravermelho teve o objetivo de avaliar alterações na fase inorgânica do material, em função da sua incorporação aos monômeros e posterior polimerização. Os espectros das argilas puras foram utilizados como padrão, a fim de compará-los com os espectros da fase inorgânica dos compósitos, antes e após a polimerização. Para isso, os espectros da fase orgânica (Grupo controle) foram subtraídos dos espectros dos compósitos, obtendo-se assim apenas os espectros da fase inorgânica dos compósitos polimerizados e não polimerizados. Dessa forma, pôde-se fazer uma comparação entre a argila pura, a argila contida no material não polimerizado e aquela contida no material polimerizado. A FIG. 5.26 mostra os resultados para a MMT 20A pura e o compósito do Grupo F polimerizado e não polimerizado. Observa-se uma mudança na posição das bandas de absorção das ligações Si-O da argila pura para o compósito, não havendo diferenças antes e após a polimerização. Esse padrão de comportamento foi observado para a maioria dos materiais. O deslocamento das bandas para menores números de onda pode estar associado à tensão interna ocorrida durante o processo de intercalação e esfoliação na produção do nanocompósito.

5.2.7.2 – Análise do componente orgânico

Os materiais poliméricos são formados pela reunião de unidades fundamentais, os meros, que dão origem a longas cadeias macromoleculares. O tamanho das cadeias, ou massa molar, é o principal aspecto na determinação das características do material. Em polimerizações realizadas por meio de reações por adição, não é eliminado qualquer tipo de molécula como subproduto e o processo é caracterizado principalmente pela abertura ou quebra de ligações duplas entre átomos de carbono ($-C=C-$). Assim, quando uma ligação dupla é desfeita, os elétrons livres são usados em novas ligações, levando assim à formação das cadeias poliméricas. As duplas ligações são bifuncionais, já que, quando abertas, permitem ligação com outros dois átomos. Isso permite a formação de polímeros com ligações cruzadas ou em rede,

quando há mais de uma ligação dupla em cada monômero. Nesse caso, as cadeias em crescimento se ligam formando unidades tridimensionais. O número de ligações cruzadas por volume, conhecido como densidade de ligações cruzadas, é uma característica importante que define a rigidez e o comportamento do material frente a algumas variáveis como temperatura e tensão (ORÉFICE, 2000).

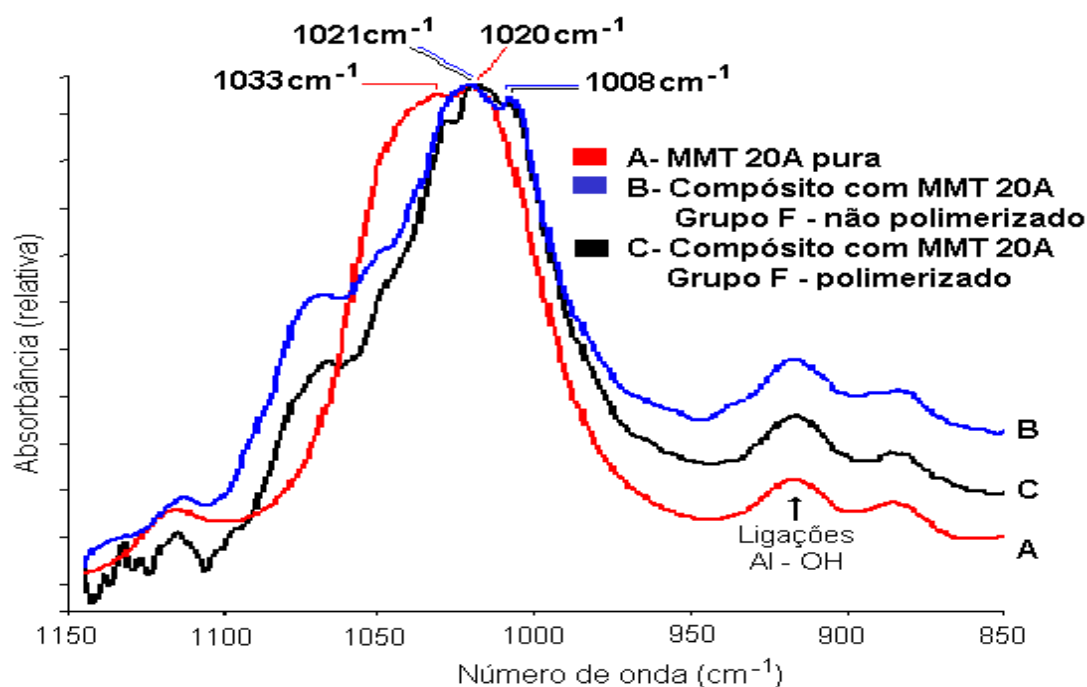


FIGURA 5.26
Espectros de infravermelho da MMT Cloisite® 20A pura e do respectivo compósito (Grupo F) polimerizado e não polimerizado.

A fotopolimerização em sistemas com ligações cruzadas, como a utilizada neste estudo, caracteriza-se por ser um processo rápido no qual se obtêm materiais com alta massa molar, em alta velocidade de polimerização. No decorrer da reação haverá sempre uma mistura de monômeros e polímero. Há, geralmente, quatro distintos processos cinéticos envolvidos na reação de cura: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. A etapa de iniciação é uma reação fotoquímica que conduz à formação de uma espécie reativa. Para que ocorra a iniciação, o sistema deve ser ativado. O mais simples sistema fotoiniciador é aquele no qual algum composto sofre excitação eletrônica, por absorção de luz, e em seguida se decompõe em espécies ativas. Esse é o caso dos chamados

fotoiniciadores por fragmentação. No sistema aqui utilizado, o iniciador (canforoquinona) é excitado eletronicamente, interagindo com um composto co-iniciador (amina) para formar as espécies ativas ou radicais livres, prontos para reagirem com os monômeros livres, iniciando o processo de polimerização (RODRIGUES e NEUMANN, 2003).

Na propagação da rede polimérica, os monômeros são primeiramente incorporados às cadeias em formação como unidades contendo duplas ligações pendentes. As reações subseqüentes se dão pela adição de um novo monômero, pelo ataque do radical às duplas ligações pendentes da própria molécula em crescimento (reação intramolecular) ou pelo ataque às duplas ligações pendentes de outras moléculas (reação intermolecular). A reatividade entre duplas ligações pendentes dentro da mesma cadeia é maior quando comparada à reatividade entre radical livre propagante e duplas ligações pendentes de outras cadeias, ou entre radical e monômeros livres. Isso se deve à grande concentração de duplas ligações pendentes onde está ocorrendo a reação. Esse ataque intramolecular leva à ciclização, enquanto o intermolecular leva à formação da rede de ligações cruzadas. A ciclização determina a formação de estruturas compactas chamadas microgéis, formadas no início da polimerização. Muitas ligações duplas pendentes não reagidas ficam aprisionadas no interior dessas estruturas. A formação dos microgéis causa um atraso no ponto gel, que ocorrerá quando eles reagem entre si para formar uma molécula grande, numa reação chamada macrogelação (ANDRZEJEWSKA, 2001).

Para sistemas baseados nos monômeros Bis-GMA e TEGDMA, o ponto gel ocorre em graus de conversão muito baixos. A restrição da mobilidade dos radicais pela formação da rede de ligações cruzadas nos estágios iniciais da polimerização é a principal causa de um fenômeno chamado autoaceleração, o qual está relacionado a um rápido aumento na velocidade de polimerização, que atinge seu valor máximo quando o sistema alcança basicamente entre 20 e 30% de conversão monomérica. A autoaceleração é extinta quando a rede se torna rígida, isto é, quando a temperatura de transição vítrea da massa monômero/polímero se torna maior que a temperatura da reação. A partir do momento em que a velocidade de polimerização alcança seu ponto máximo, ela começa a diminuir em função do decréscimo na

concentração de monômeros disponíveis, da dificuldade na mobilidade dos monômeros através do meio que se está gelificando, da reduzida mobilidade das duplas ligações não reagidas e do decréscimo na eficiência da dissociação do fotoiniciador em meio muito viscoso (ANDRZEJEWSKA, 2001; NEVES *et al.*, 2005).

A utilização de métodos para avaliar a cinética da polimerização, principalmente para determinar a velocidade da polimerização, de forma geral, é um assunto que vem sendo bastante estudado na literatura. O principal ponto de interesse seria o aprimoramento de métodos para estudar a cinética da polimerização em tempo real, que ocorre em intervalos de milissegundos, ou, pelo menos, para fazer avaliações relativas que permitam determinar a velocidade de polimerização em um determinado tempo. Uma dessas técnicas é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (RODRIGUES e NEUMANN, 2003).

A FIG. 5.27 mostra alguns espectros de infravermelho colhidos, de trinta em trinta segundos, durante a fotoativação de um dos compósitos experimentais utilizados no estudo. Pode-se observar uma redução progressiva na intensidade da banda de absorção relativa às duplas ligações carbônicas alifáticas (1638cm^{-1}), enquanto a banda relacionada às duplas ligações carbônicas aromáticas (1607cm^{-1}) não muda. Já a FIG. 5.28 mostra os espectros colhidos com sete, quatorze e vinte e oito dias após o término da fotoativação. Os espectros foram utilizados para se fazer os cálculos do grau de conversão monomérica de todos os compósitos. Esse cálculo foi realizado por meio da técnica da linha base (STANSBURY e DICKENS, 2001), correlacionando a altura das bandas de absorção de duplas ligações carbônicas alifáticas e aromáticas em cada momento avaliado (Eq. 4.3 e 4.4 – pág. 64).

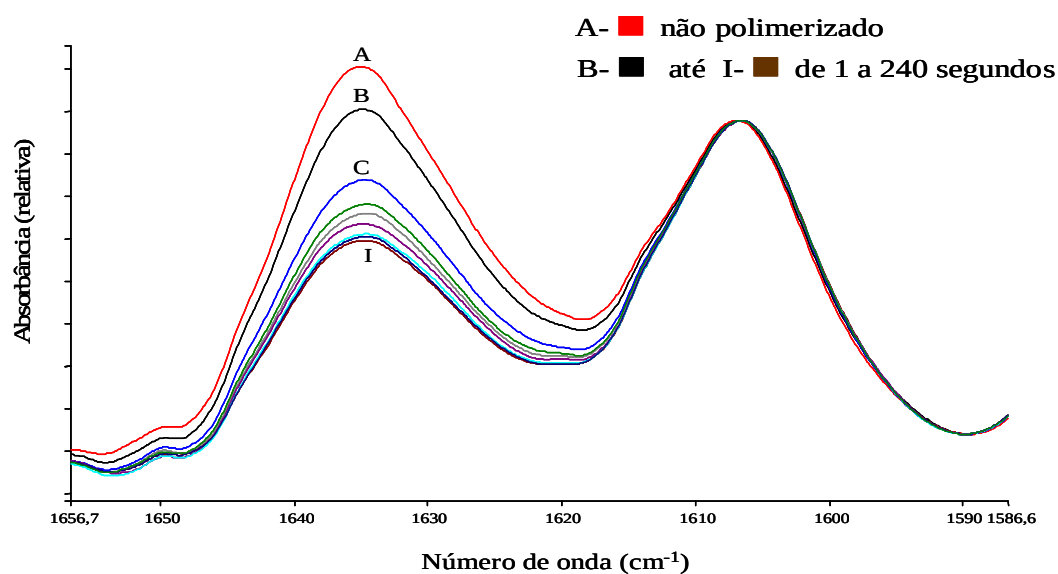


FIGURA 5.27
Espectros de infravermelho do compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo E) não polimerizado e durante a fotoativação.

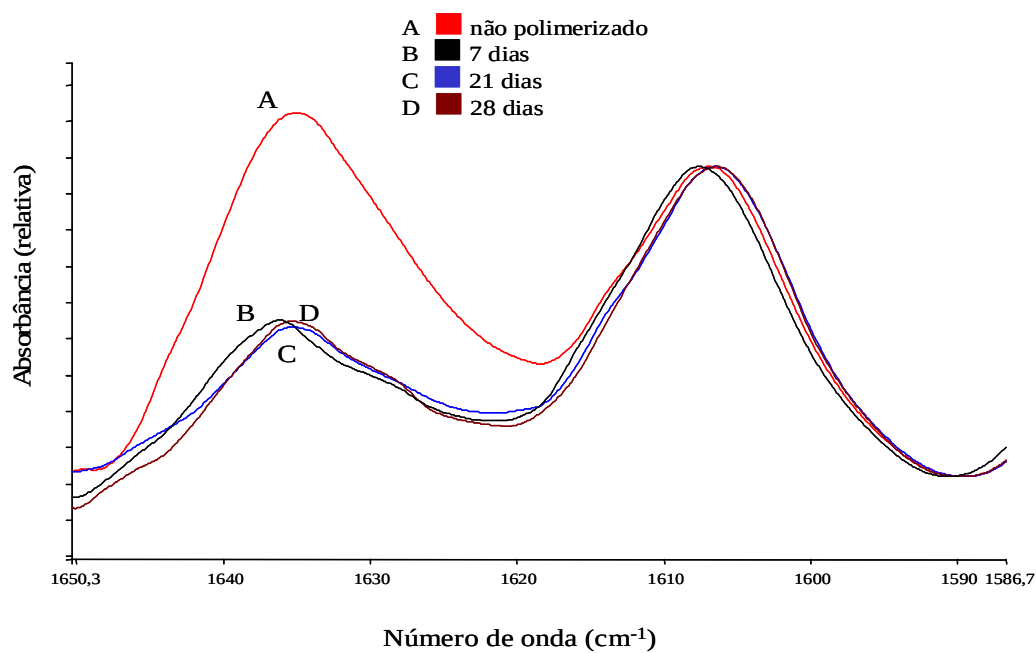


FIGURA 5.28
Espectros de infravermelho do compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo E) não polimerizado e com 7, 21 e 28 dias após a fotoativação.

Para todos os compósitos, bem como para o polímero puro, boa porcentagem das duplas ligações carbônicas alifáticas permaneceu sem reagir mesmo após as últimas medidas, realizadas 28 dias após a fotoativação. A TAB. V.10 mostra como o grau de conversão monomérica evoluiu na medida em que o sistema era fotoativado e após o término da fotoativação, alcançando valores finais que variaram entre 47,96 e 63,71%, com média de 58,06%.

O comportamento conjunto das variáveis grau de conversão monomérica final, contração de polimerização e concentração percentual de carga foi observado por meio de diagramas de dispersão, com as respectivas retas de regressão, e medido pelo coeficiente de correlação (r), dado por um valor adimensional, ao nível de significância de 5%. Quando as variáveis crescem no mesmo sentido, dizemos que existe uma correlação positiva, e o coeficiente de correlação tem sinal positivo. Quando crescem em sentidos contrários, dizemos que a correlação é negativa, tendo o coeficiente sinal negativo. Adotou-se o seguinte critério para avaliar a existência de correlação: $0 \leq r \leq |0,4| \Rightarrow$ correlação fraca; $|0,4| \leq r \leq |0,7| \Rightarrow$ correlação moderada; $|0,7| \leq r \leq |1| \Rightarrow$ correlação forte. Os resultados são mostrados nas FIG. 5.29, 5.30 e 5.31, e na TAB. V.11.

A partir dos resultados, observou-se que o grau de conversão monomérica final tem uma correlação de fraca a moderada com a contração de polimerização sofrida pelos compósitos. Já a concentração percentual de carga, observada na curva TGA, parece ter tido forte correlação com o grau de conversão final dos compósitos com MMT Na⁺ org ($r = -0,917$) e moderada para compósitos com vidro de bário ($r = -0,557$). A concentração percentual de carga parece ter tido forte correlação também com a contração de polimerização para compósitos com MMT 30B ($r = -0,939$) e vidro de bário ($r = -0,782$) e moderada para compósitos com MMT 20A ($r = -0,638$). A influência da concentração percentual de carga no grau de conversão monomérica final e, conseqüentemente, na contração de polimerização pode estar associada à dificuldade de passagem da luz pelas partículas inorgânicas.

TABELA V.10

Evolução do grau de conversão monomérica em função do tempo, durante e após a fotoativação (%).

PERÍODO DA FOTOATIVAÇÃO												
Tempo	1 a 30s	31 a 60s	61 a 90s	91 a 120s	121 a 150s	151 a 180s	181 a 210s	211 a 240s	7 dias	21 dias	28 dias	
Grupos												
Controle	16,23	31,70	35,49	37,23	38,13	39,91	40,61	48,76	56,37	57,48	58,22	
Compósitos com MMT Cloisite® 20ª												
A	12,67	30,64	35,82	39,10	41,39	43,04	43,99	45,50	TÉRMICO	57,16	58,94	59,01
B	14,40	25,77	27,86	28,32	29,51	31,36	33,73	34,12		58,14	58,86	59,12
C	15,03	30,25	32,98	34,67	34,94	37,04	38,51	39,15		57,41	59,13	59,21
D	12,95	28,47	34,30	37,72	40,70	42,65	43,90	45,51		52,67	55,93	56,37
E	10,91	29,06	35,23	37,55	40,30	42,87	43,40	44,47		52,97	55,58	55,70
F	16,71	33,81	39,68	42,79	44,02	45,55	47,06	47,56		57,34	59,00	59,22
Compósitos com MMT Cloisite® 30B												
A	15,07	29,47	34,78	38,18	40,02	40,10	40,47	41,35	DÁFOTÓ	46,67	51,86	51,92
B	14,28	28,44	31,97	35,18	37,75	40,27	41,28	41,96		55,03	63,68	63,71
C	12,58	25,55	29,59	32,25	36,02	36,03	37,51	39,09		57,12	61,70	61,81
D	18,93	34,91	40,25	42,88	43,49	46,38	46,73	47,61		53,12	63,36	63,41
E	14,02	32,22	36,71	39,61	41,39	44,11	46,17	46,83		51,36	62,78	62,79
F	10,92	31,75	37,95	41,34	42,88	44,88	46,24	46,37		46,89	56,38	56,41
Compósitos com MMT Cloisite® Na+ organofílica												
A	17,31	34,26	39,92	39,71	41,73	41,99	42,64	45,38	ÓPTICO	55,12	62,13	62,19
B	13,25	27,26	31,64	33,62	35,80	36,82	38,93	38,97		58,41	60,17	60,28
C	13,48	20,56	22,04	22,21	22,67	22,93	23,95	25,29		57,04	61,22	61,32
D	13,54	28,29	32,21	35,87	38,31	39,35	41,08	41,58		54,93	62,22	62,29
E	7,99	22,95	25,19	27,17	27,71	29,96	30,77	31,10		51,22	54,93	58,40
F	5,07	23,54	27,67	30,19	31,08	32,62	33,04	34,20		35,69	44,88	47,96
Compósitos com vidro de bário												
A	14,61	30,20	36,00	38,98	41,77	43,76	44,44	46,02	Ó	57,04	58,21	58,48
B	16,50	32,49	36,56	41,25	42,81	44,91	46,18	47,08		51,57	56,89	56,92
C	18,64	33,95	38,12	40,41	40,86	42,76	44,28	45,10		47,27	55,66	55,96
D	14,31	24,17	28,25	30,92	33,14	34,82	36,36	36,98		44,93	51,33	51,42
E	16,81	31,61	37,76	40,40	42,17	43,01	43,48	44,48		45,18	57,86	57,93
F	11,42	26,67	30,68	33,25	35,53	36,31	37,45	38,65		44,17	51,43	51,51

É possível que partículas nanométricas permitam mais a passagem da luz, atingindo uma maior penetração e profundidade de ativação. Da mesma forma, o grau de dispersão da carga ao longo da fase polimérica também poderia influenciar a passagem da luz e o grau de conversão monomérica final.

Já a influência da concentração percentual de carga na contração de polimerização se pode dar em função da capacidade que cada carga tem de se intercalar e se esfoliar, sofrendo expansão e influenciando os valores finais de contração.

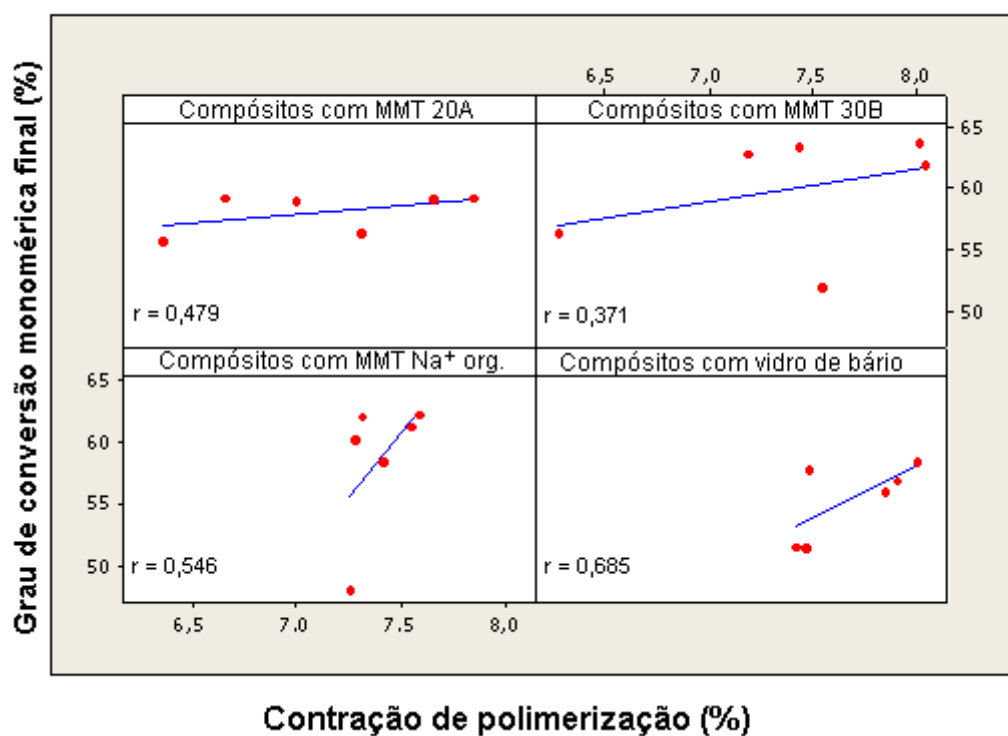


FIGURA 5.29

Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “grau de conversão monomérica final e contração de polimerização” para todos os compósitos.

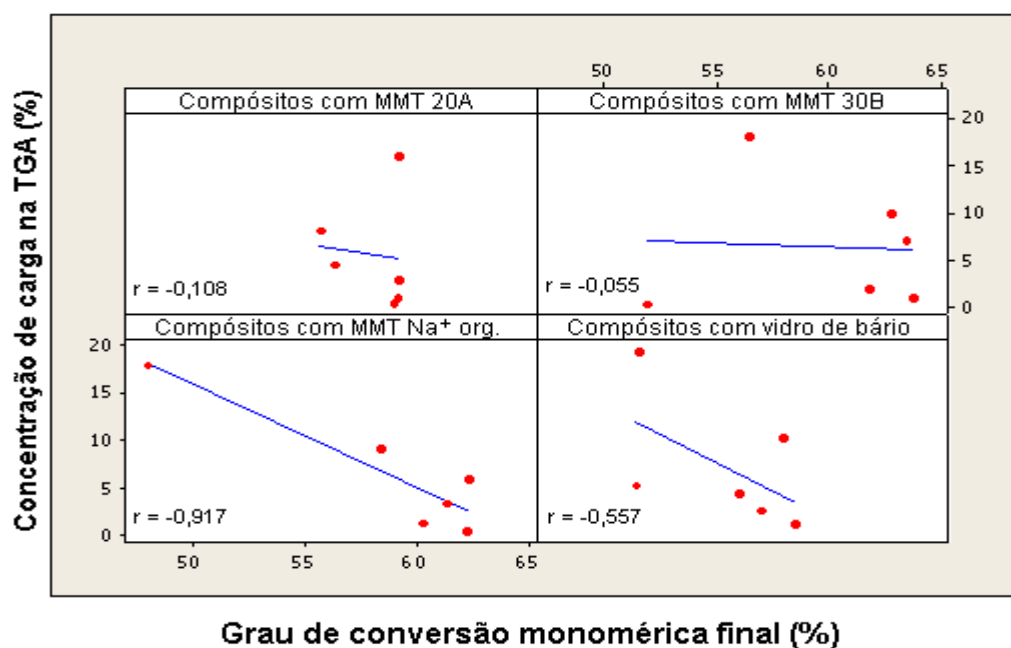


FIGURA 5.30

Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “concentração percentual de carga observada na TGA e grau de conversão monomérica final” para todos os compósitos.

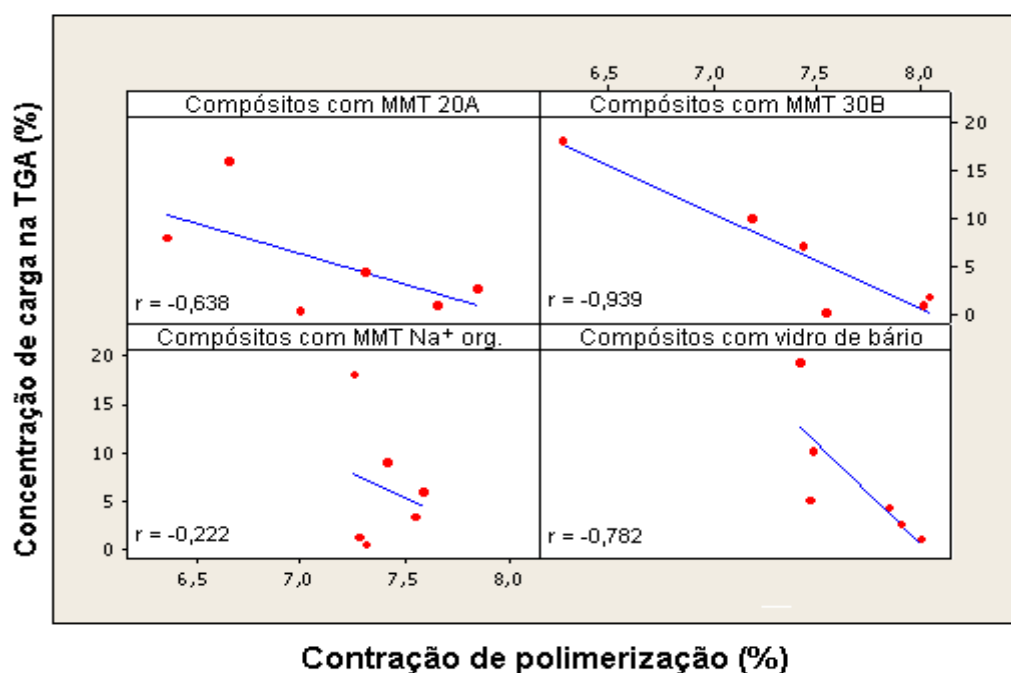


FIGURA 5.31

Diagramas de dispersão e retas de regressão para a correlação entre as variáveis “concentração percentual de carga observada na TGA e contração de polimerização” para todos os compósitos.

TABELA V.11

Correlação entre as variáveis grau de conversão monomérica final, contração de polimerização e concentração percentual de carga observada na TGA.

		Correlação (r)	r ²
Grau de conversão monomérica final par compósitos contendo MMT 20A		0,479	0,229
Grau de conversão monomérica final par compósitos contendo MMT 30B	Contração de polimerização	0,371	0,138
Grau de conversão monomérica final par compósitos contendo MMT Na ⁺ org		0,546	0,298
Grau de conversão monomérica final par compósitos contendo vidro de bário		0,685	0,469
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT 20A		-0,108	0,012
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT 30B	Grau de conversão monomérica final	-0,055	0,003
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT Na ⁺ org		-0,917	0,842
Concentração percentual de carga par compósitos contendo vidro de bário		-0,557	0,310
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT 20A		-0,638	0,407
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT 30B	Contração de polimerização	-0,939	0,881
Concentração percentual de carga par compósitos contendo MMT Na ⁺ org		-0,222	0,049
Concentração percentual de carga par compósitos contendo vidro de bário		-0,782	0,612

As FIG. 5.32-A, B e C mostram os dados da cinética de polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e dos seis compósitos com MMT Cloisite[®] 20A (Grupos A a F). As curvas foram construídas a partir dos valores de grau de conversão monomérica, avaliados durante e após a fotoativação. A FIG. 5.32-A mostra a evolução do grau de conversão monomérica em função do tempo. Pode-se observar uma evolução progressiva ao longo da fotoativação e também posteriormente. É possível observar que as curvas exibem o chamado fenômeno da autoaceleração a partir de baixos graus de conversão. Esse comportamento é devido à diferença entre os passos de propagação e terminação na polimerização das cadeias e também devido à extrema viscosidade dos sistemas poliméricos concentrados. No início, a taxa de propagação é maior que a de terminação, entrando em equilíbrio mais tarde.

A FIG. 5.32-B mostra as curvas da velocidade de polimerização em função do tempo. Observa-se que a velocidade máxima de polimerização se deu entre 30 e 60 segundos após o início da fotoativação. A FIG. 5.32-C avalia a velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica. Corroborando os achados de ANDRZEJEWSKA (2001) e NEVES *et al.* (2005), as velocidades de polimerização alcançaram seus valores máximos quando cada sistema atingiu em torno de 20 a 30% de conversão.

A FIG. 5.33 mostra a cinética da polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e dos quatro compósitos dos Grupos F de todos os tipos de carga utilizados. Os Grupos F são aqueles com maior conteúdo de carga (16,39% em massa). A FIG. 5.33-A mostra o grau de conversão monomérica em função do tempo, quando se pode observar um maior grau de conversão monomérica para os Grupos controle e aqueles contendo MMT 20A e 30B, quando comparados com compósitos com MMT Na⁺ org e vidro de bário. A FIG. 5.33-B mostra a velocidade de polimerização em função do tempo e a FIG. 5.33-C, a velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica. Mais uma vez observa-se que a velocidade máxima de polimerização se dá quando a conversão monomérica atinge cerca de 20 a 30%. Observa-se um maior grau de conversão monomérica na velocidade máxima de polimerização para os compósitos que apresentaram maior grau de conversão final, ou seja, compósitos com MMT 20A, 30B e Grupo controle converteram mais antes de chegar ao ponto gel ou ponto de solidificação.

O fato de os Grupos F com MMT 20A e 30B terem demonstrado maior grau de conversão final e maior grau de conversão monomérica na velocidade máxima de polimerização, quando comparados com os compósitos com MMT Na⁺ org e vidro de bário, pode ter alguma relação com o que foi observado nas técnicas de caracterização anteriores, que apontam para a formação de nanocompósitos para os primeiros e microcompósitos para os últimos.

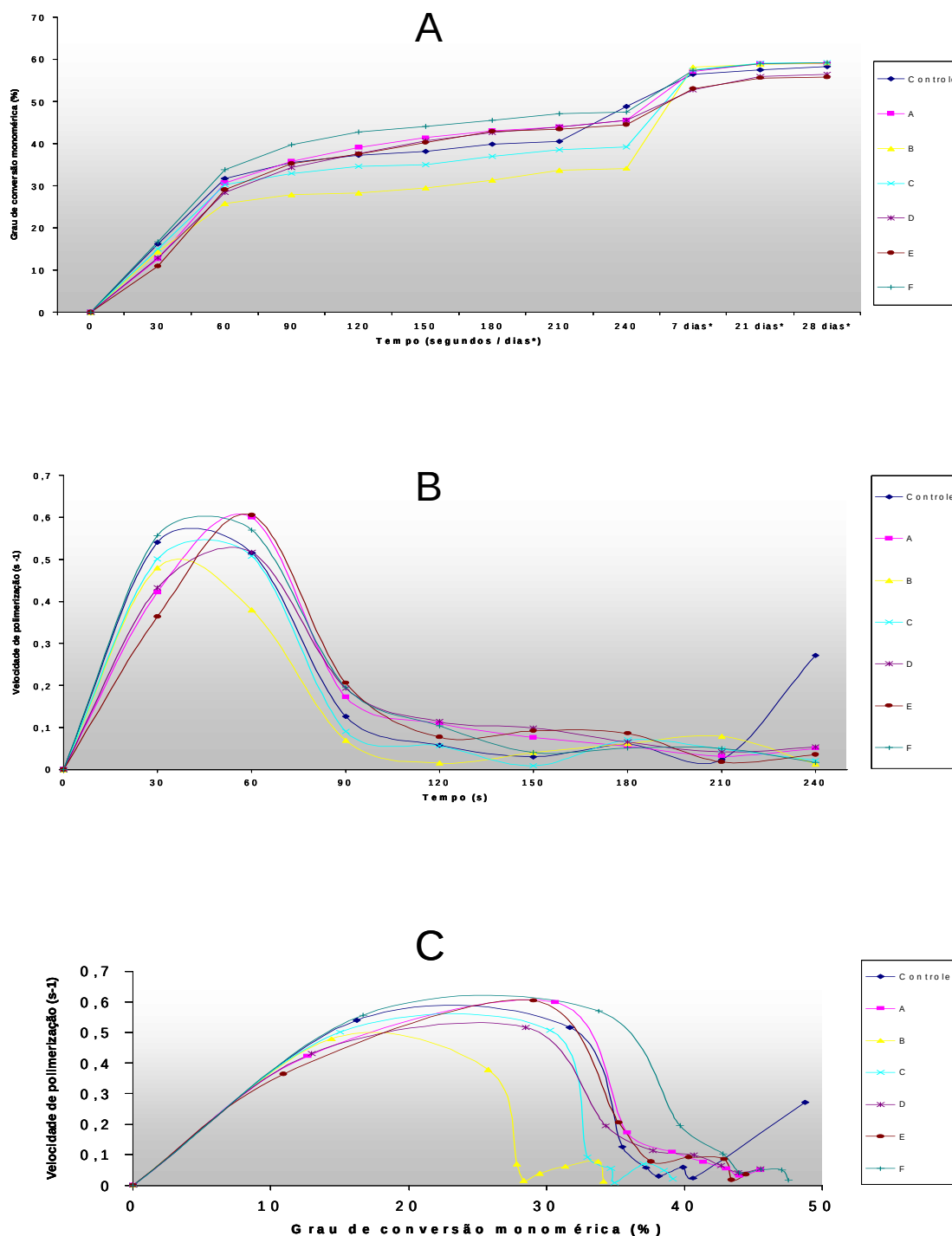


FIGURA 5.32

Cinética da polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e de compósitos com MMT 20A (Grupos A a F).

A- Grau de conversão monomérica em função do tempo.

B- Velocidade de polimerização em função do tempo.

C- Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica.

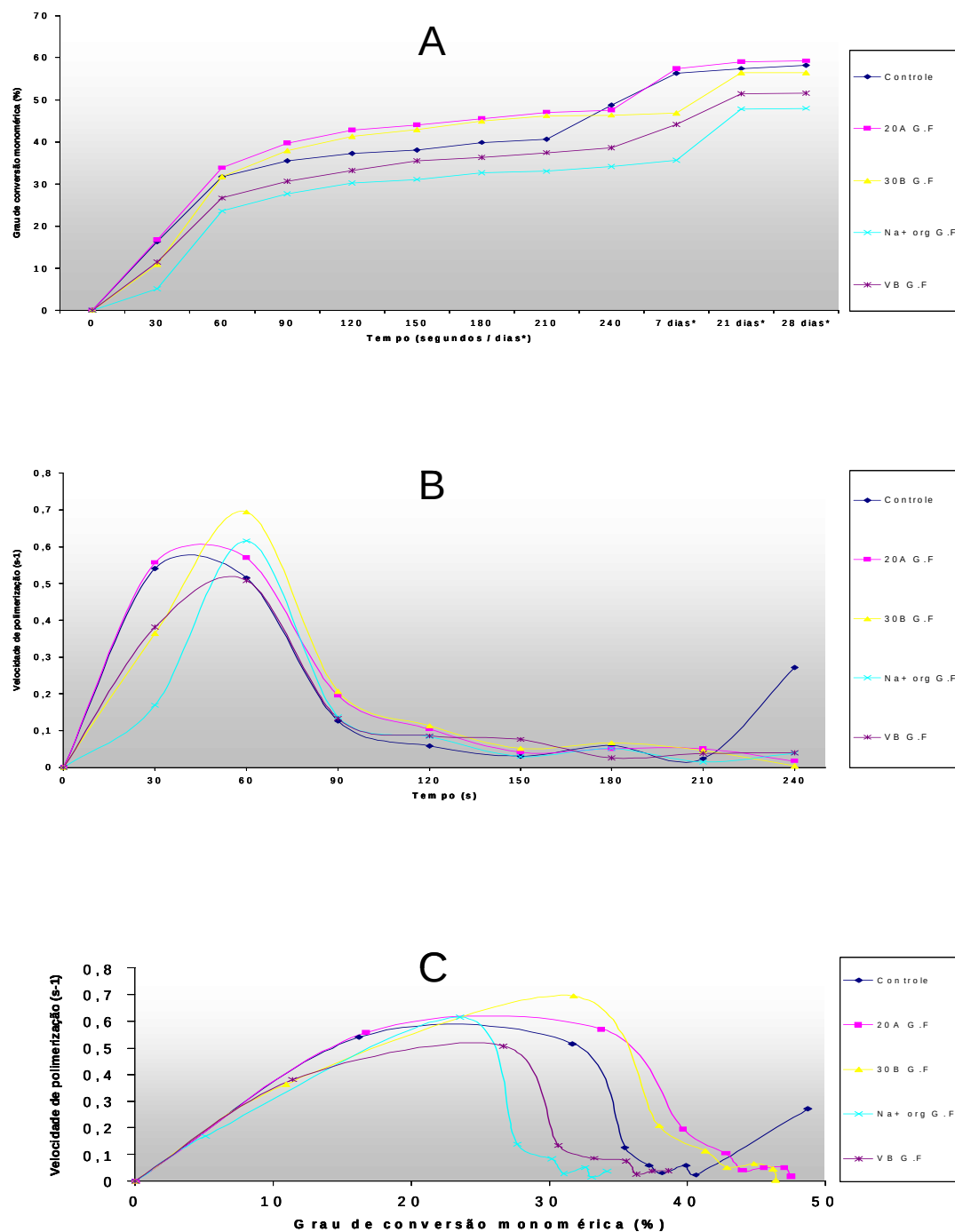


FIGURA 5.33

Cinética da polimerização do Grupo controle (apenas matriz orgânica) e de compósitos dos Grupos F de todos os tipos de carga utilizados.

A- Grau de conversão monomérica em função do tempo.

B- Velocidade de polimerização em função do tempo.

C- Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica.

As FIG. 5.34 a 5.39 mostram a cinética da polimerização de todos os compósitos. Como visto anteriormente, os resultados da contração de polimerização, XRD e SAXS sugerem que quando a MMT Na⁺ org é utilizada, haverá a formação de nanocompósitos apenas para baixas concentrações percentuais de carga. Para concentrações maiores, haverá a formação de microcompósitos. A partir dessas suposições, torna-se interessante avaliar as curvas de velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica (FIG. 5.34-C a 5.39-C). Observa-se que, para os grupos com menor quantidade de MMT Na⁺ org (A e B), que tiveram um melhor comportamento dimensional, ou seja, uma menor contração de polimerização, a velocidade máxima de polimerização se dá em graus de conversão monomérica maiores, indicando um atraso no ponto gel. Da mesma forma, os compósitos dos Grupos A e E com MMT 20A e F com MMT 30B, que tiveram o melhor comportamento dimensional, em termos de redução da contração de polimerização, apresentaram um maior grau de conversão monomérica na velocidade máxima de polimerização, isto é, converteram mais antes de atingir o ponto gel (FIG. 5.34-C, 5.38-C e 5.39-C).

Uma hipótese para explicar esses resultados pode ser o fato de que o atraso na solidificação ou ponto gel, mesmo com um maior grau de conversão monomérica, dará mais chance para a ocorrência de intercalação e esfoliação. Depois que se forma a rede rígida, haverá uma imobilização das cadeias que interfere no processo. Se estendermos o tempo para a formação da rede, teoricamente iremos facilitar a intercalação e quem sabe promover a esfoliação. Esses resultados, associados a outros observados, levam a crer que ocorreu a formação de nanocompósitos para os Grupos E e F com MMT 20A e 30B e microcompósitos para MMT Na⁺ org e vidro de bário. Mais uma vez se evidencia que a MMT Na⁺ org forma nanocompósitos apenas em baixas concentrações percentuais (FIG. 5.34 e 5.35). Esse comportamento é evidenciado quando se avalia conjuntamente os resultados de contração de polimerização, XRD, SAXS e a cinética de polimerização.

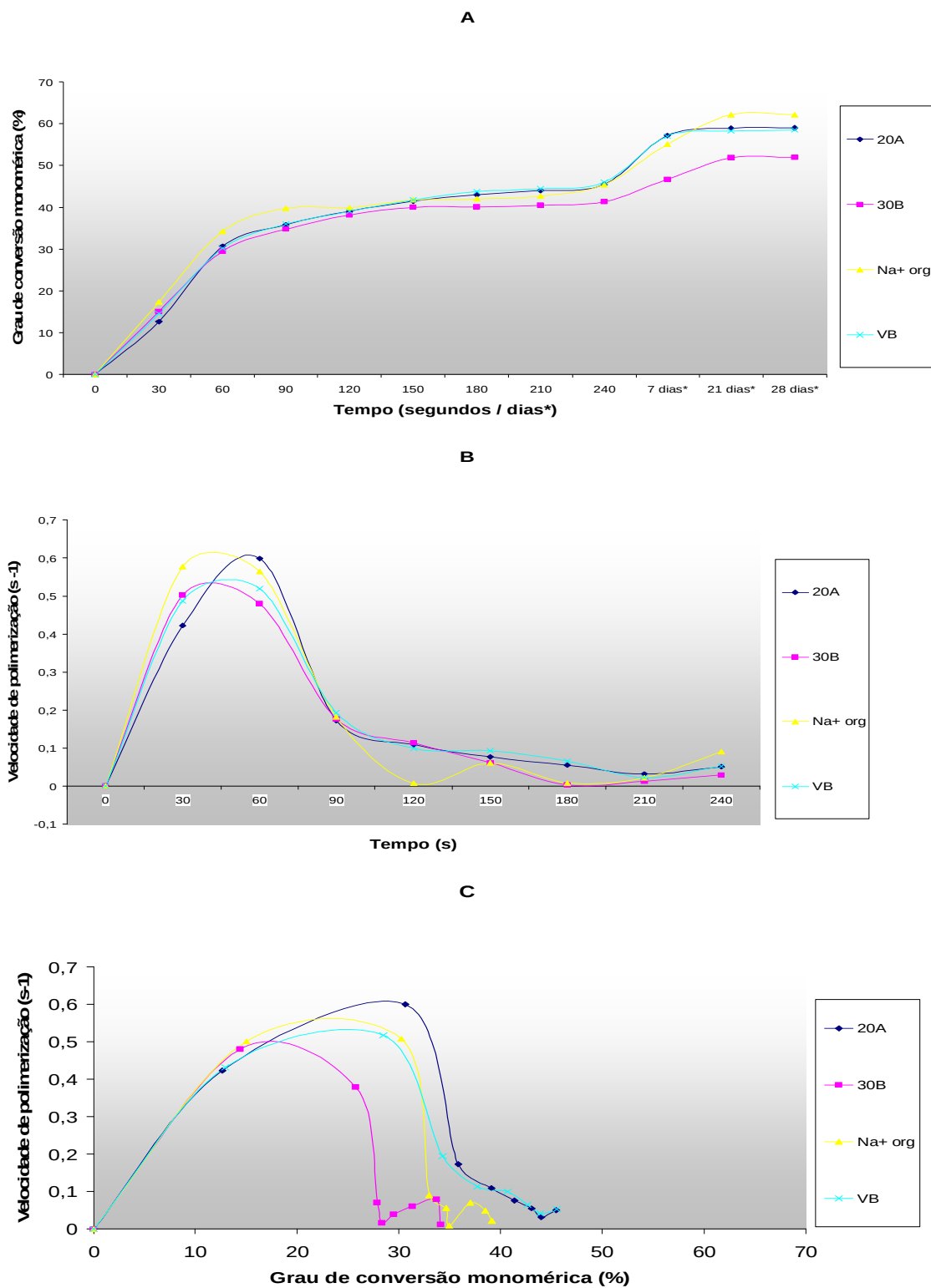


FIGURA 5.34 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo A.

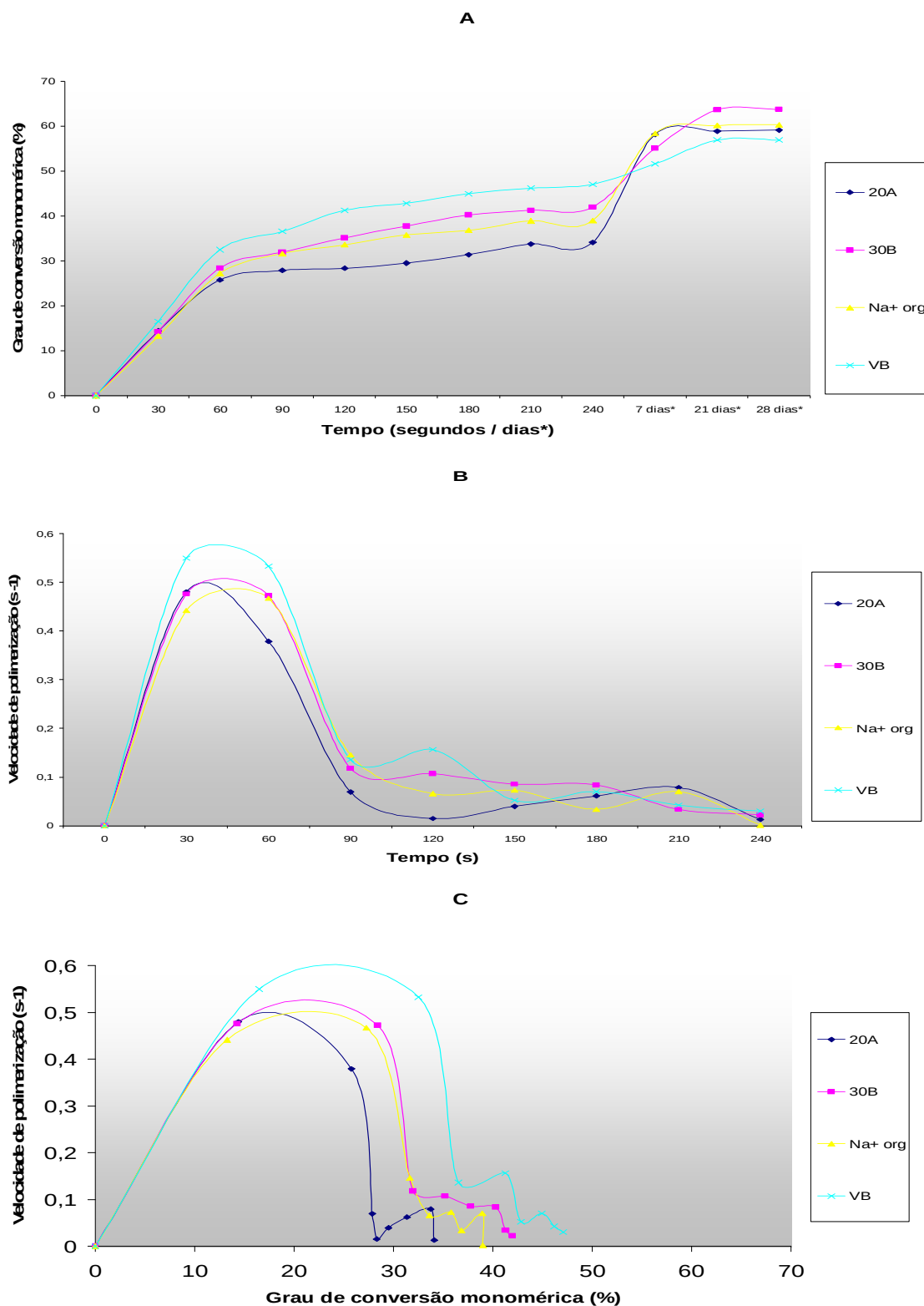


FIGURA 5.35 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo B.

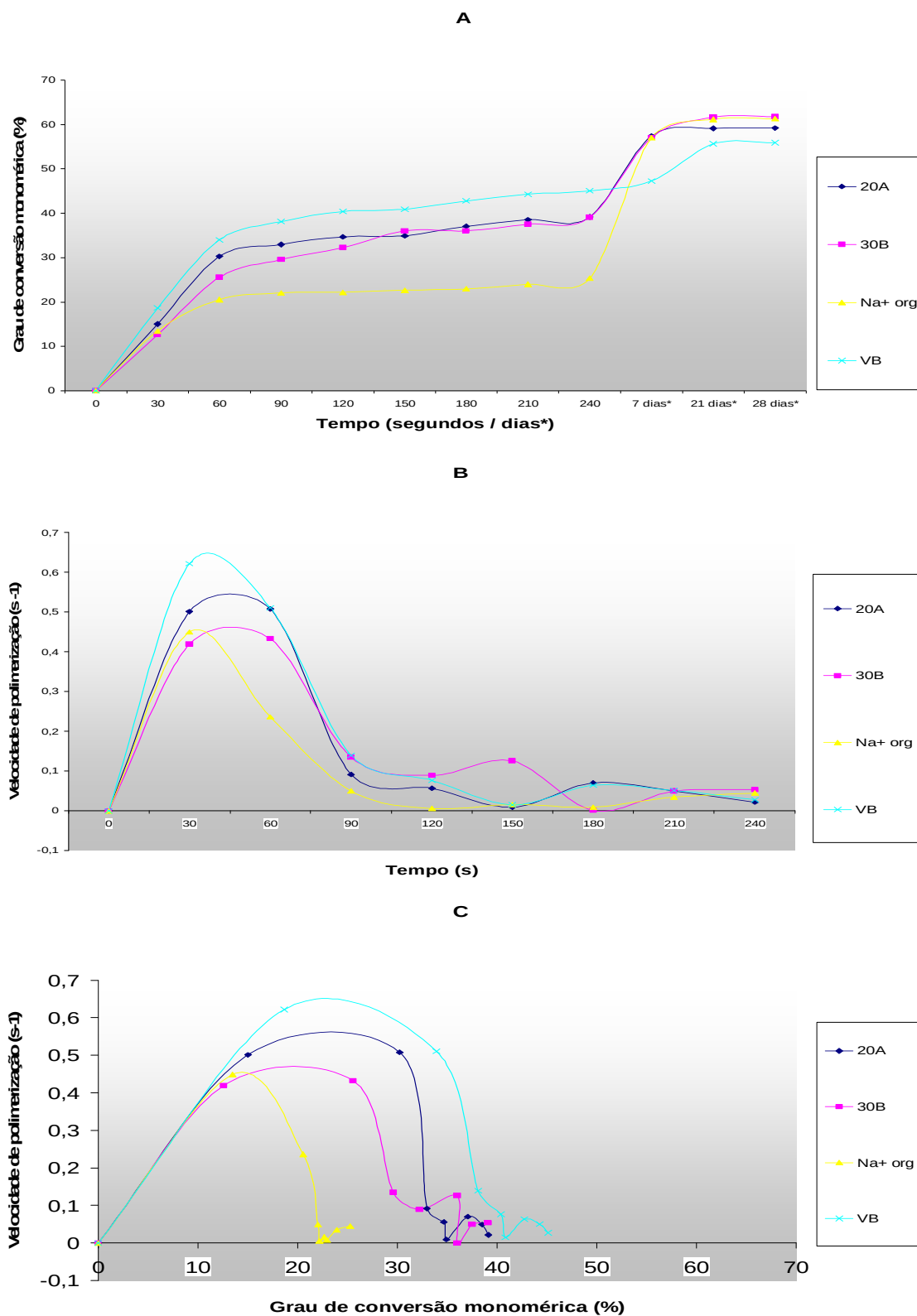


FIGURA 5.36 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo C.

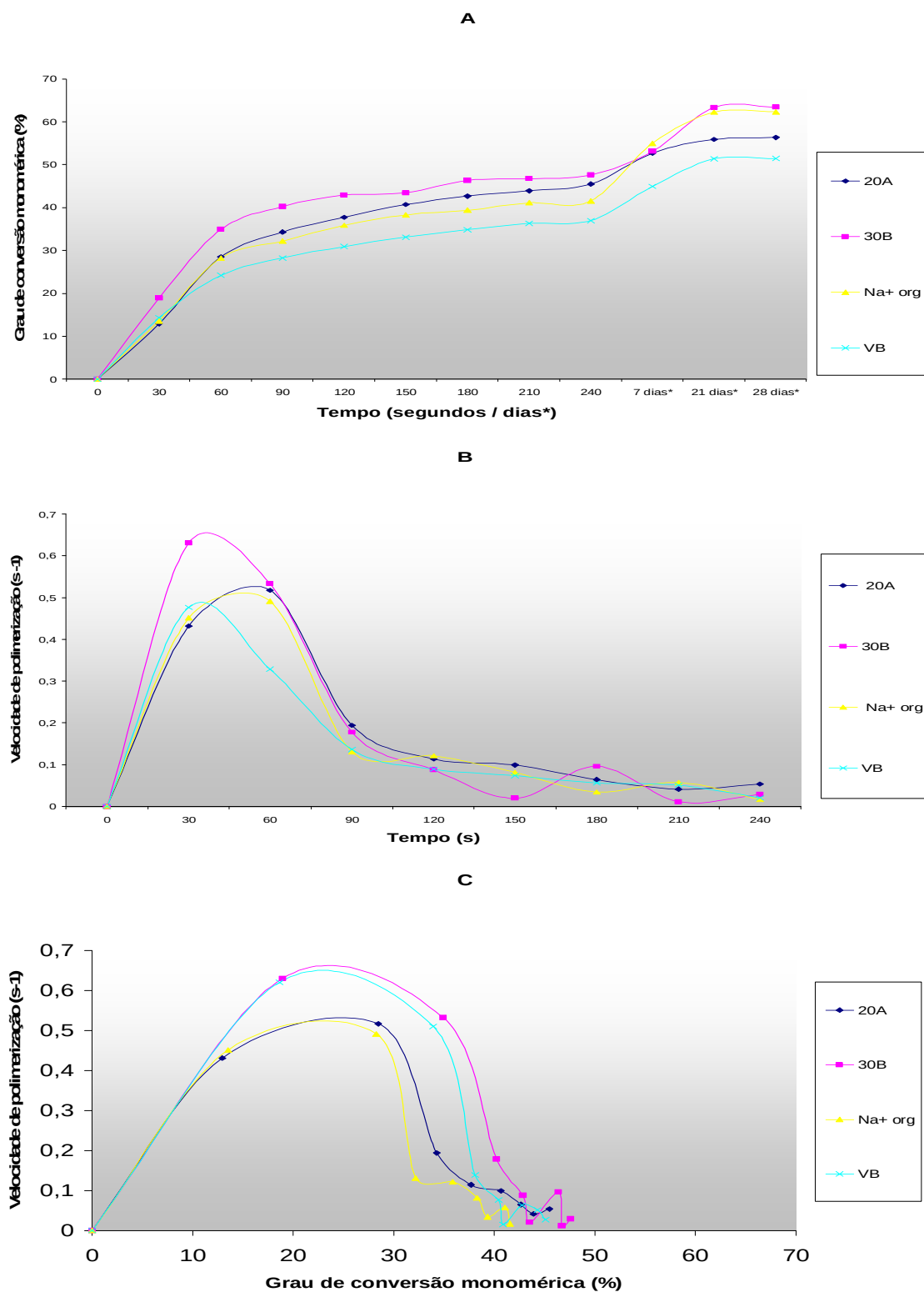


FIGURA 5.37 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo D.

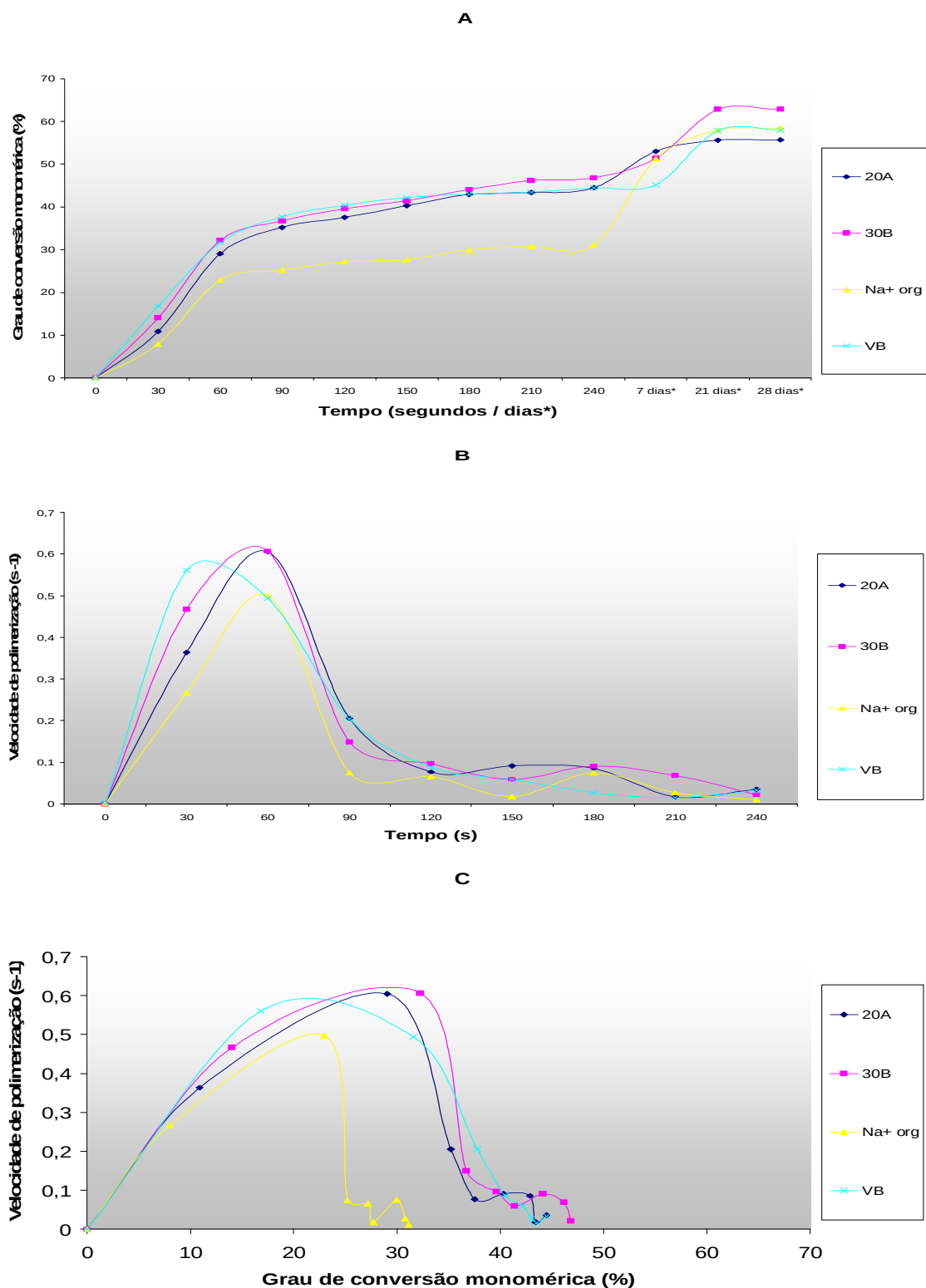


FIGURA 5.38 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo E.

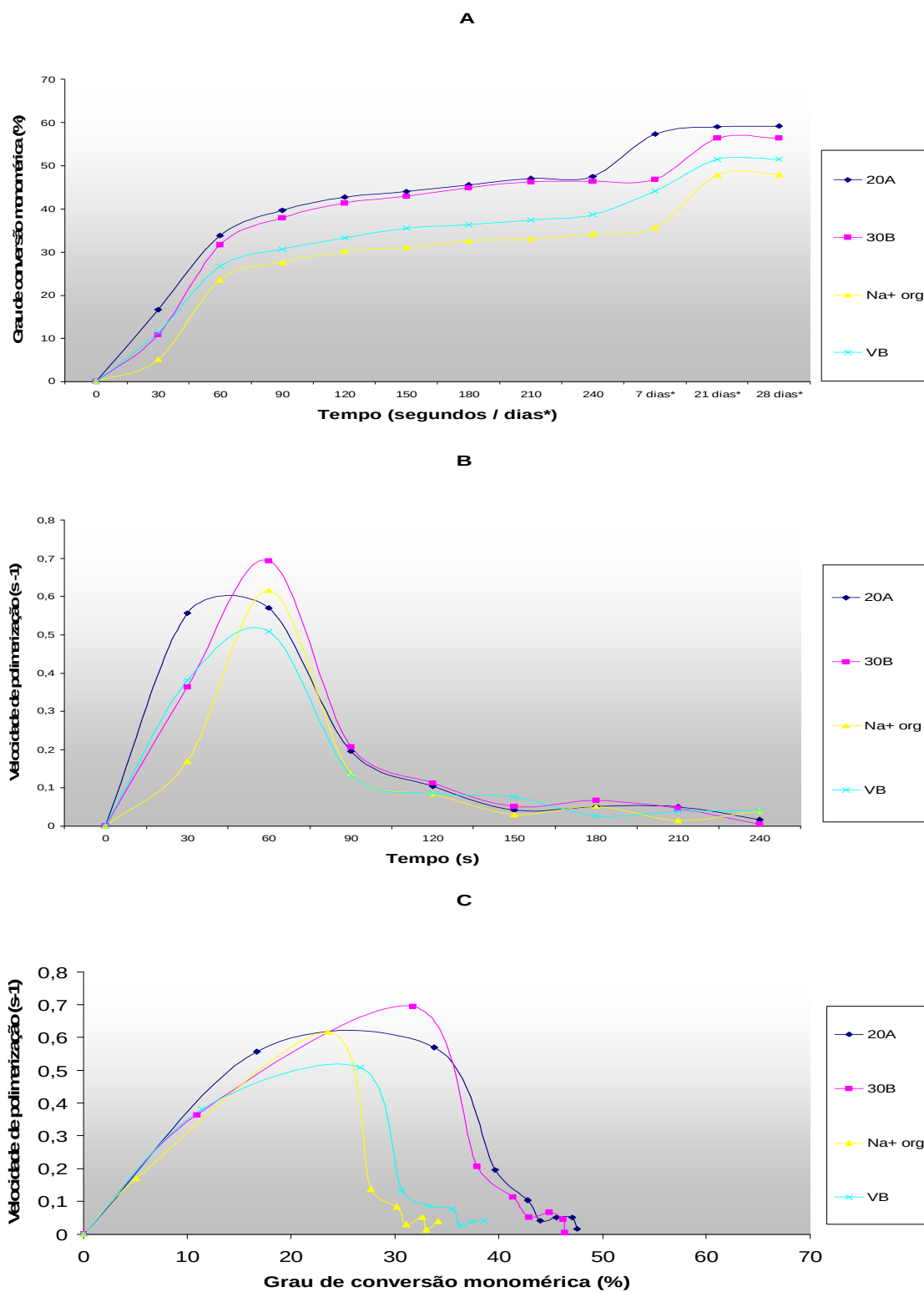


FIGURA 5.39 (A, B e C)
Cinética da polimerização dos compósitos do Grupo F.

5.2.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi realizada a caracterização da superfície de fratura de compósitos por microscopia eletrônica de varredura. A ocorrência de porosidades não foi detectada em nenhuma amostra estudada, até o limite de resolução, em torno de 10000 vezes de aumento.

A FIG. 5.40 faz uma comparação entre os Grupos E dos compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org, com 200 e 1500 vezes de aumento. É possível se observar uma distribuição mais uniforme do tamanho dos aglomerados nos compósitos com MMT 20A e 30B, indicando talvez uma melhor dispersão pela matriz orgânica. Em relação ao tamanho das partículas, parece que o mesmo padrão observado nas cargas puras foi mantido, isto é, partículas menores para MMT 20A e 30B e maiores para MMT Na⁺ org. Esta observação em relação ao tamanho de partículas pode responder em parte ao comportamento das argilas frente os processos de intercalação e esfoliação. De acordo com os achados de VAIA *et al.* (1995), a cinética da intercalação depende do tamanho das partículas primárias. Cristais mais internos de partículas primárias grandes não entrarão em contato com o polímero e não serão intercalados. A velocidade da intercalação também depende do tamanho das partículas primárias, sendo que as maiores sofrem menos intercalação que as menores, dentro de um mesmo período de tempo. Como o ponto gel nos materiais ativados com luz de alta intensidade é alcançado muito rapidamente, é possível que essas tenham sido as razões para que não tenham sido observadas mudanças nos picos de SAXS para os compósitos com MMT Na⁺ org avaliados.

A FIG. 5.41 faz uma comparação entre compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org dos Grupos A e D, com 200 vezes de aumento. Mais uma vez, ficam evidenciados o menor tamanho dos aglomerados e sua melhor distribuição para os compósitos com MMT 20A e 30B, quando comparados com os compósitos com MMT Na⁺ org. Praticamente, não se vêem diferenças entre compósitos com MMT 20A e 30B. De uma forma geral, observou-se uma boa distribuição dos aglomerados em ambos compósitos.

A FIG. 5.42 faz uma comparação entre compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org dos Grupos A e E, com 5000 vezes de aumento. As mesmas observações das figuras anteriores são novamente vistas aqui.

A FIG. 5.43 faz uma comparação entre compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org dos Grupos E e F, com 1500 vezes de aumento. Utilizando-se o recurso de EDX, observou-se em diversas situações a presença de polímero recobrindo os aglomerados. Isto pode significar um alto grau de adesão entre carga e polímero.

A FIG. 5.44 faz uma comparação entre compósitos com MMT 20A, 30B, Na⁺ org e vidro de bário, todos do Grupo F, com grande aumento (5 e 10 mil vezes). Primeiramente, observa-se uma grande diferença no tamanho das partículas, sendo as da MMT Na⁺ org maiores, das MMT's 20A e 30B intermediárias e as de vidro de bário bem menores. O recobrimento dos aglomerados por polímeros significa um alto grau de adesão, visto nos compósitos com argilas. Observam-se vazios na superfície do compósito com vidro de bário, parecendo que partículas foram arrancadas, o que não foi observado nos compósitos com as argilas. Isso significa um baixo grau de adesão, provavelmente relacionado ao tipo de preparo superficial dado ao vidro de bário. A morfologia das partículas parece ter sido mantida em relação aos materiais puros.

Compósitos com

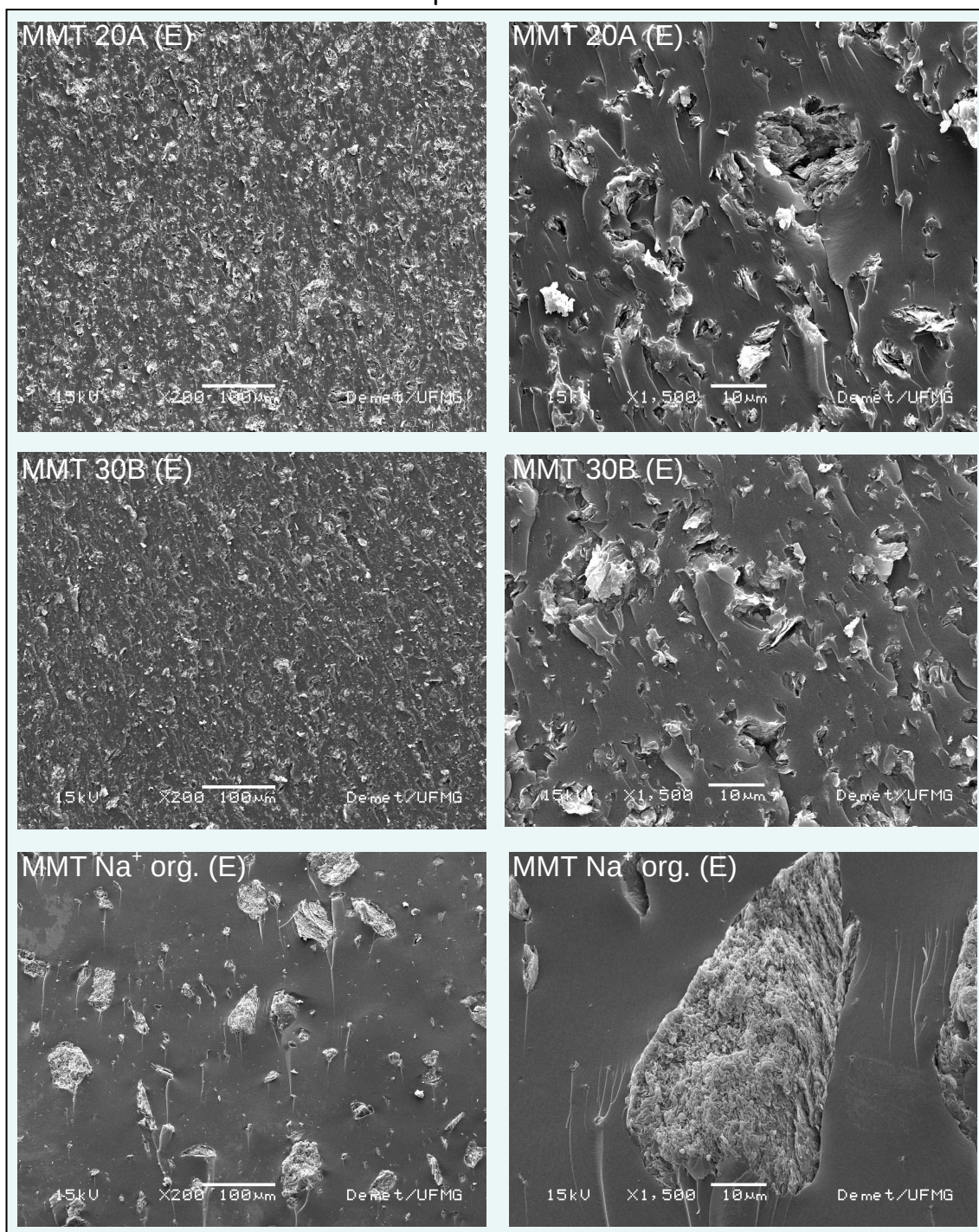


FIGURA 5.40

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org, todos do Grupo E, com 200 (esquerda) e 1500 (direita) vezes de aumento.

Compósitos com

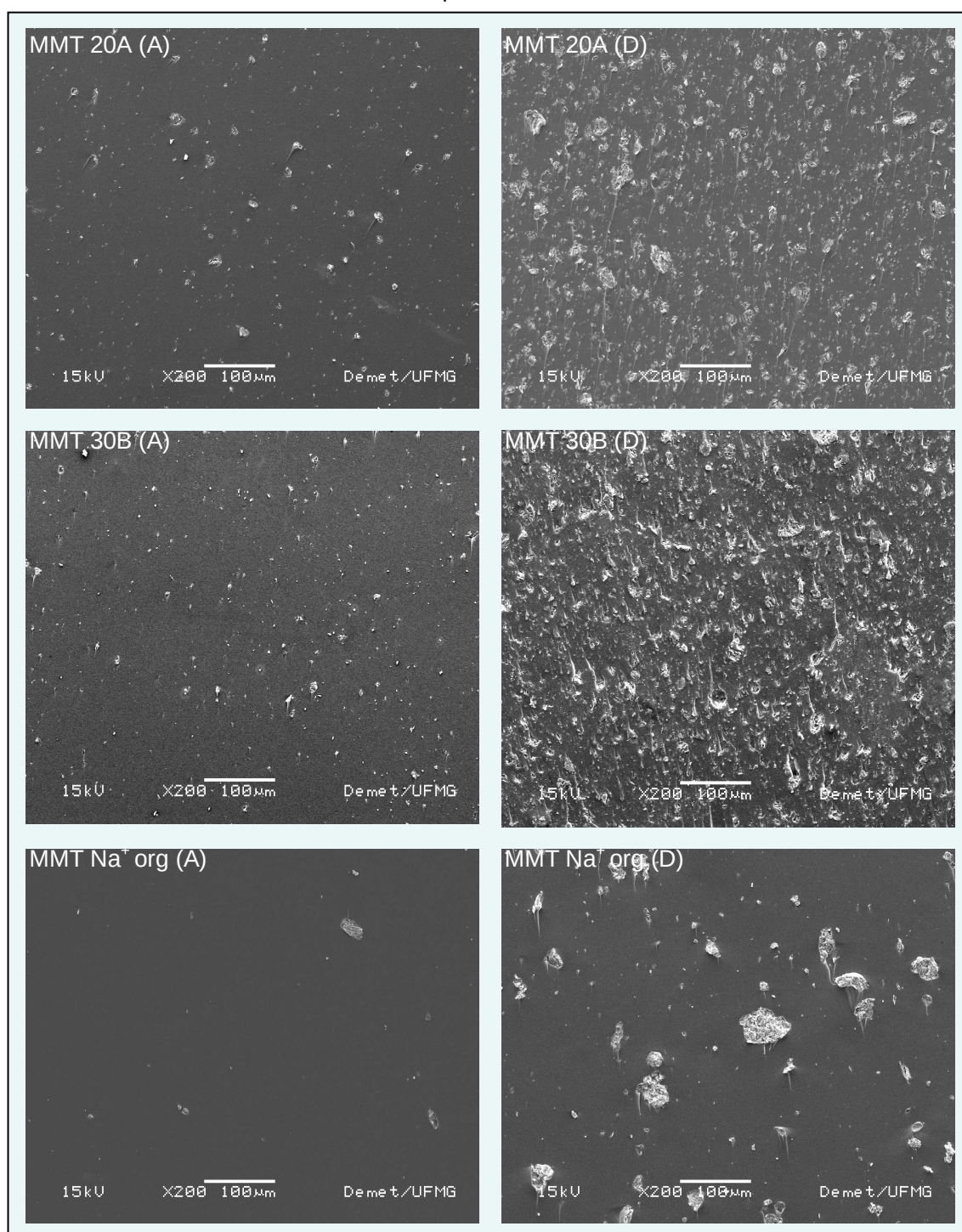


FIGURA 5.41

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org (Grupos A - esquerda e Grupos D - direita), com 200 vezes de aumento.

Compósitos com

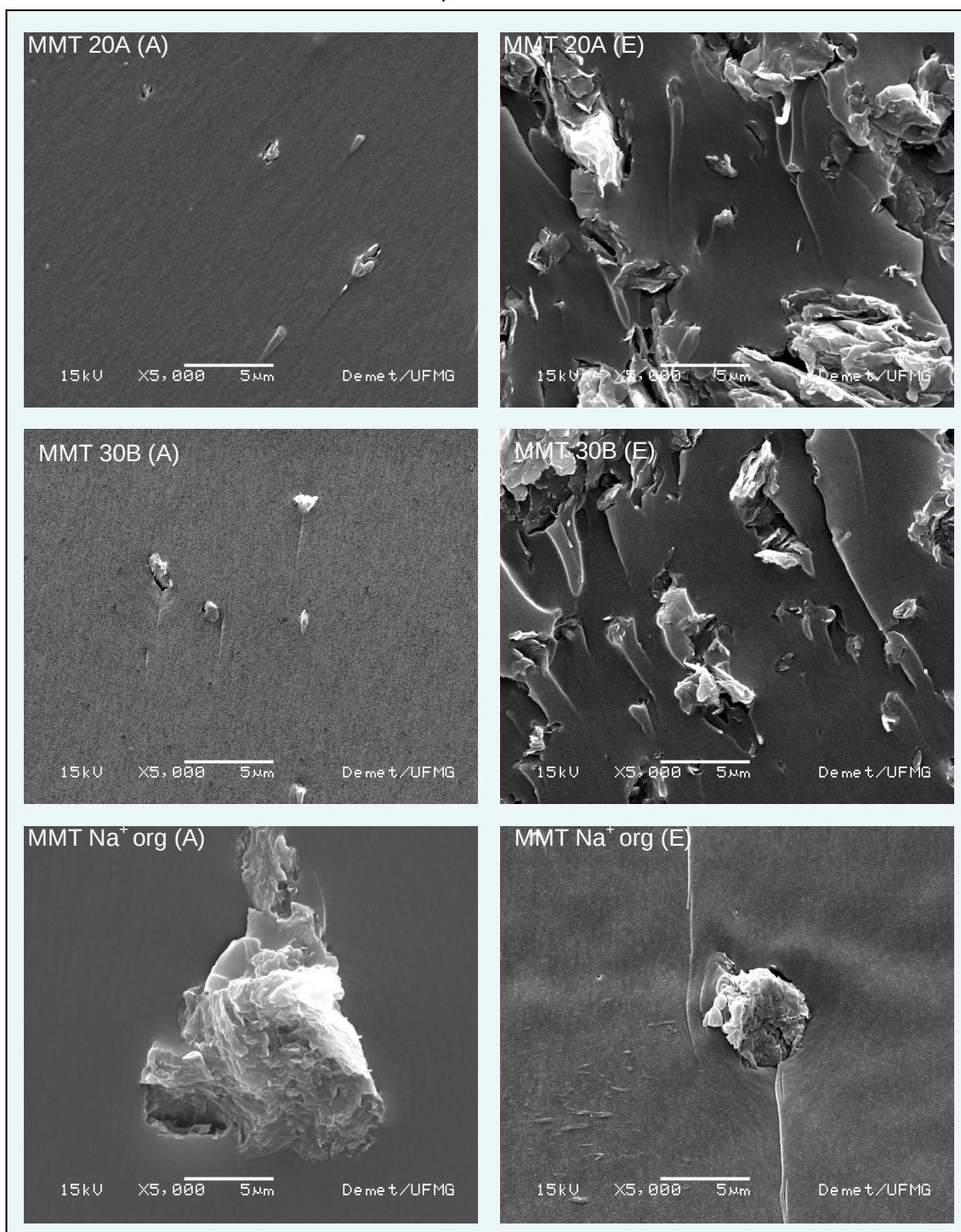


FIGURA 5.42

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org (Grupos A - esquerda e Grupos E - direita), com 5000 vezes de aumento.

Compósitos com

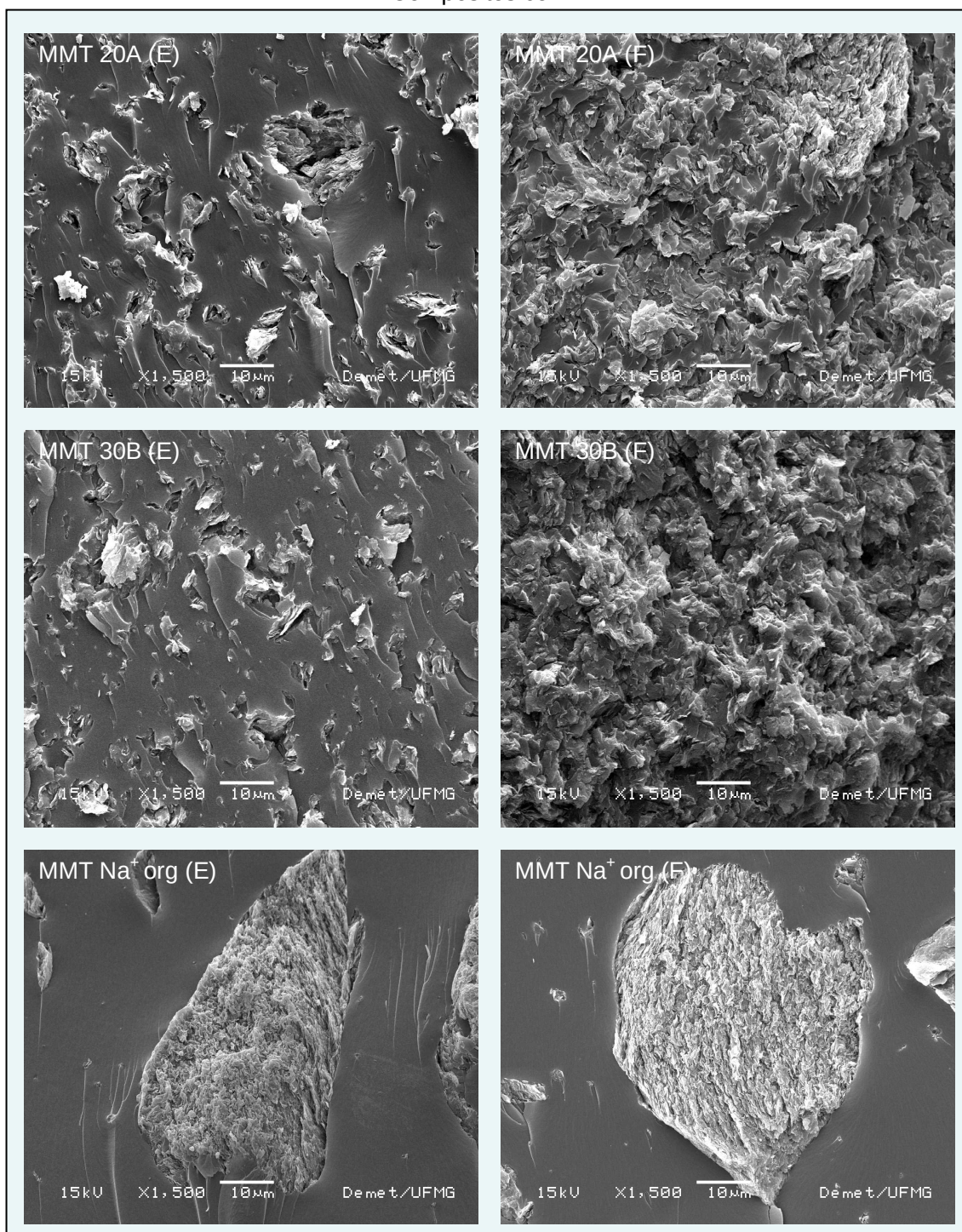


FIGURA 5.43

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos com MMT 20A, 30B e Na⁺ org (Grupos E - esquerda e Grupos F - direita), com 1500 vezes de aumento.

Compósitos com

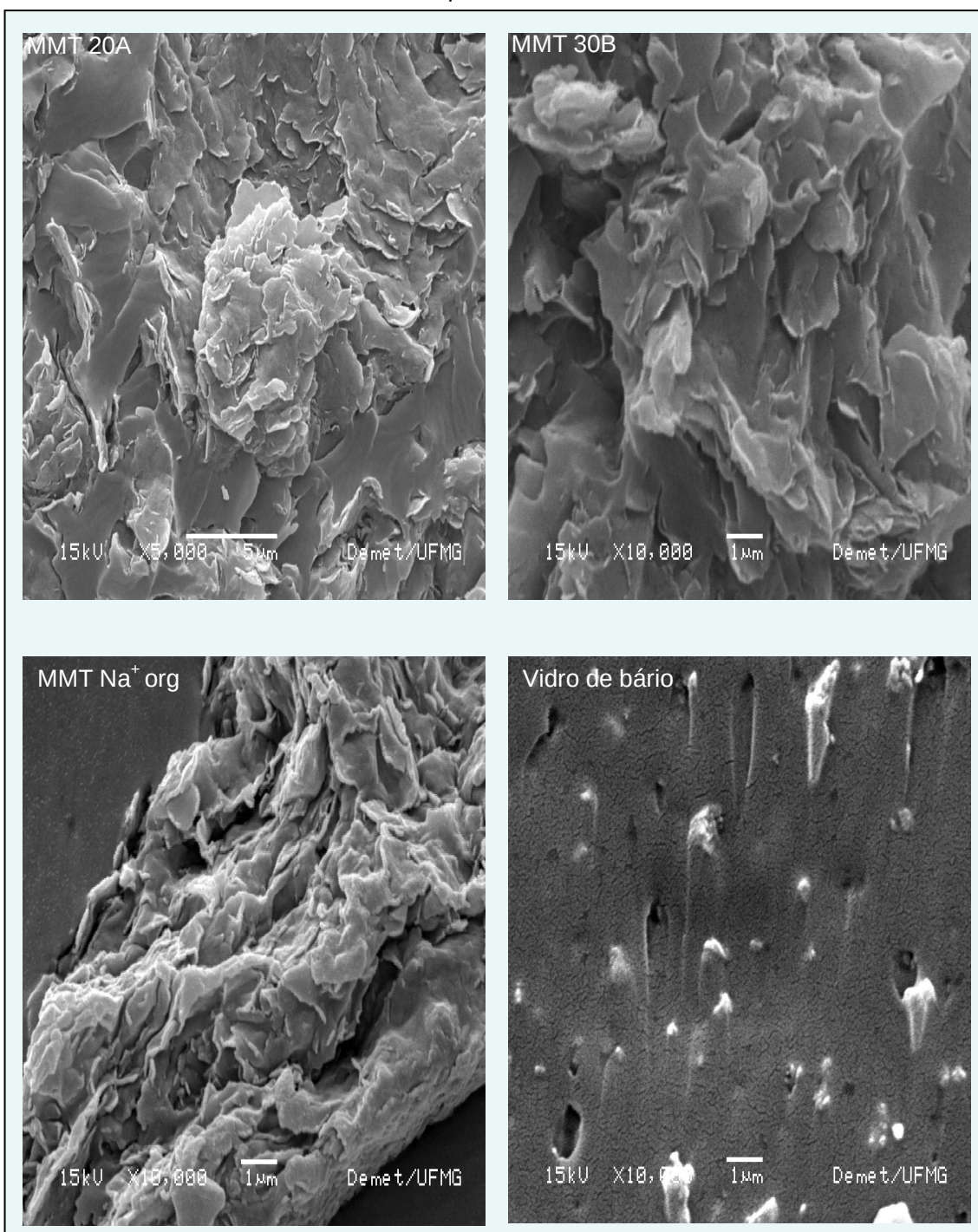


FIGURA 5.44

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) comparando compósitos dos Grupos F com MMT 20A, 30B, Na⁺ org e vidro de bário com grande aumento.

5.3 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM COMPÓSITO ATIVADO POR UMA FONTE DE LUZ DE BAIXA INTENSIDADE

Como descrito anteriormente, foram confeccionados CP's com o compósito com MMT Cloisite® 20A (Grupo F) fotoativado com uma fonte de luz de baixa intensidade, visando avaliar o comportamento do material frente uma condição diferente de ativação que resultaria numa cinética de polimerização mais lenta. Assim, todos os testes foram realizados para os novos CP's.

5.3.1 – Densidade específica e contração de polimerização

A densidade específica do material foi determinada por picnometria a gás hélio, da mesma forma descrita anteriormente. Foi verificado um valor médio de 1,2624 g/cm³ contra 1,2662 g/cm³ observado para o mesmo material ativado por luz convencional. Isto determinou uma alteração dimensional média ou contração de polimerização de 6,38% contra os 6,66% observados anteriormente. Isso significa uma maior redução na contração de polimerização em relação à ativação por luz convencional (7,28% em massa, 11,26% em volume, 7,56% em massa baseada na TGA, 11,46% em volume baseada na TGA contra 3,18%, 7,34%, 3,48% e 7,55%, respectivamente). Considerando que o grau de conversão monomérica final alcançado pelos dois tipos de fotoiniciação foi praticamente o mesmo, após avaliação com 28 dias (59,22% x 58,37%), os resultados sugerem que a diminuição na velocidade da polimerização, promovida pela aplicação de uma fonte de luz de baixa intensidade, pode dar mais tempo para a ocorrência de intercalação e esfoliação das argilas, promovendo uma maior compensação da contração de polimerização. Porém, sabe-se que o maior benefício na utilização de fontes de luz de baixa intensidade é a diminuição da tensão residual, em função do escoamento que ocorre devido ao atraso na formação da rede rígida.

5.3.2 – Difração de raios-X (XRD)

Os resultados da difração de raios-X são mostrados na FIG. 5.45. As curvas mostram que houve uma pequena diferença nos valores do espaçamento “d” entre o compósito ativado com alta ($17,27\text{\AA}$) e baixa ($18,83\text{\AA}$) intensidade de luz. A presença deste pico de difração, em torno de $18\text{\AA}$, segue a mesma teoria explicada anteriormente, em que ocorre uma compressão de lamelas adjacentes àquelas que se estão intercalando ou esfoliando-se.

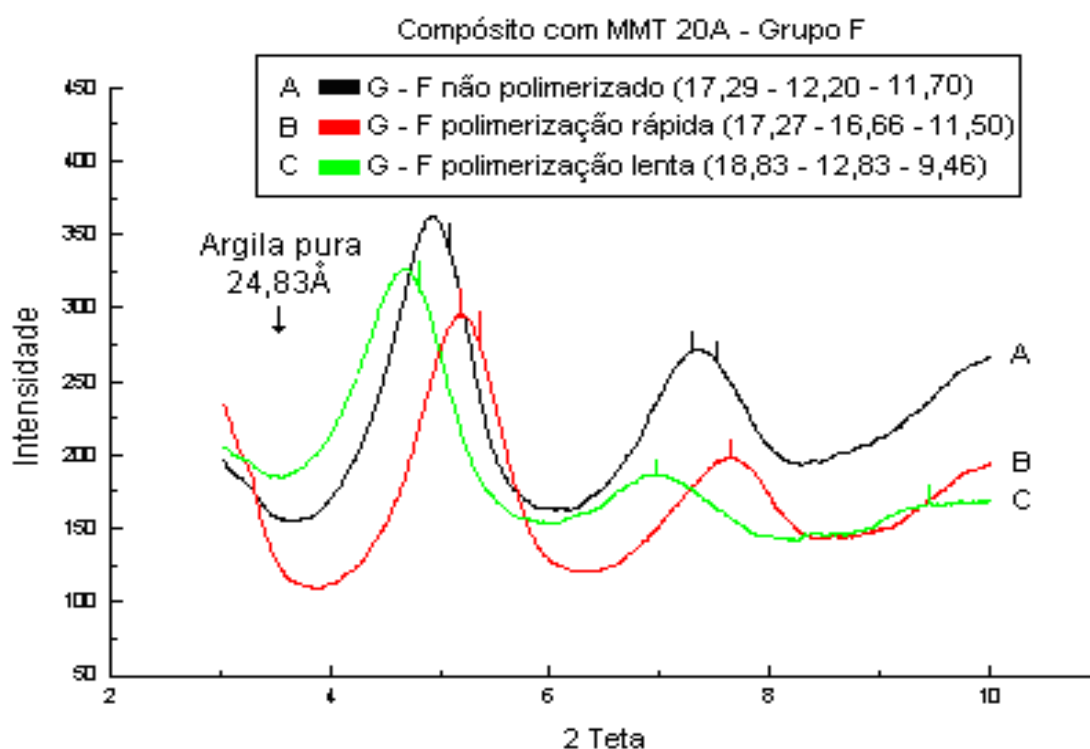


FIGURA 5.45

Difratograma do compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) não polimerizado (A), fotoativado com alta (B) e com baixa intensidade de luz (C) (valores de “d” em Å).

5.3.3 – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

A FIG. 5.46 mostra a análise por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) do compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) não polimerizado e durante a fotoativação nos tempos de 60, 140, 220, 410 e 690 minutos. Observa-se que os picos na faixa de $\sim 25\text{\AA}$ e $\sim 115\text{\AA}$ exibidos pela argila original (FIG. 5.3)

desapareceram após a simples incorporação da argila na solução de monômeros ($t=0$), quando apareceram novos picos em torno de $12\text{\AA}$, $18\text{\AA}$, $40\text{\AA}$ e $250\text{\AA}$. Com o início da fotoativação houve uma mudança nos picos para valores maiores de “d”, em relação a $t=0$. Assim, o pico na faixa de $12,20\text{\AA}$ aumenta para $13,65\text{\AA}$, o de $18,86\text{\AA}$ aumenta para aproximadamente $20,39\text{\AA}$ e o pico de $40,27\text{\AA}$ aumenta para aproximadamente $43,03\text{\AA}$. Isso aconteceu para todas as leituras após o início da fotoativação. Note-se que as curvas de 60, 140 e 220 minutos são coincidentes. A partir da leitura de 410 minutos, o pico de $250\text{\AA}$ não é mais visualizado. No entanto, a evolução estrutural após incorporação aos monômeros e ao longo da fotoativação com luz de baixa intensidade foi observada também quando esse mesmo compósito foi ativado por luz convencional (FIG. 5.24). Portanto, a mudança na intensidade de luz não determinou uma mudança significativa no padrão de espalhamento de raios-X.

Não foram encontrados na literatura relatos de análises *in situ* da evolução estrutural de compósitos ativados por luz, por meio de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Em estudo similar, TOLLE e ANDERSON (2002), trabalhando com uma resina epóxica, uma amina como agente de cura e MMT's organofílicas, fizeram uma avaliação *in situ* do espalhamento de raios-X para detectar o início e os níveis de esfoliação em função do tempo e da temperatura da reação, que variou entre 60 e 150°C . Como a reação era muito lenta, observaram que a evolução inicial da morfologia esfoliada ocorre em uma velocidade similar à perda da morfologia intercalada. A morfologia esfoliada se estabiliza ao mesmo tempo em que a intercalada desaparece. Em alguns casos, a perda da morfologia intercalada se dá antes do desenvolvimento completo da morfologia esfoliada. Segundo os autores, lamelas unitárias podem começar a se separar dos aglomerados, reduzindo a intensidade de espalhamento associado ao espaço interlamelar original. Isso corresponde à perda da intensidade no pico de intercalação e aumento em sua largura. Parece haver uma transição rápida nesse ponto, em que a morfologia original intercalada não é mais dominante, e o desenvolvimento da morfologia esfoliada se inicia. Eventualmente, a maioria das lamelas unitárias estaria separada o suficiente para espalhar os raios-X como lamelas individuais, menores em tamanho que os agregados originais. Embora se tenha dado maior tempo para que ocorresse a intercalação e esfoliação das argilas, os resultados,

observados por SAXS, a partir da ativação com alta e baixa intensidade de luz, parecem não ter sido diferentes. Distâncias “d” finais em torno de 20Å e 43Å foram observadas em ambos os sistemas. Portanto, mesmo se dando mais tempo para a complementação da polimerização, por meio do uso de luz de baixa intensidade, parece haver uma imobilização das cadeias mesmo em baixos graus de conversão monomérica, o que dificulta a difusão dos monômeros por entre as lamelas das argilas. Nas polimerizações químicas ou térmicas, a reação gradual e bem mais lenta parece favorecer a ocorrência de intercalação e esfoliação.

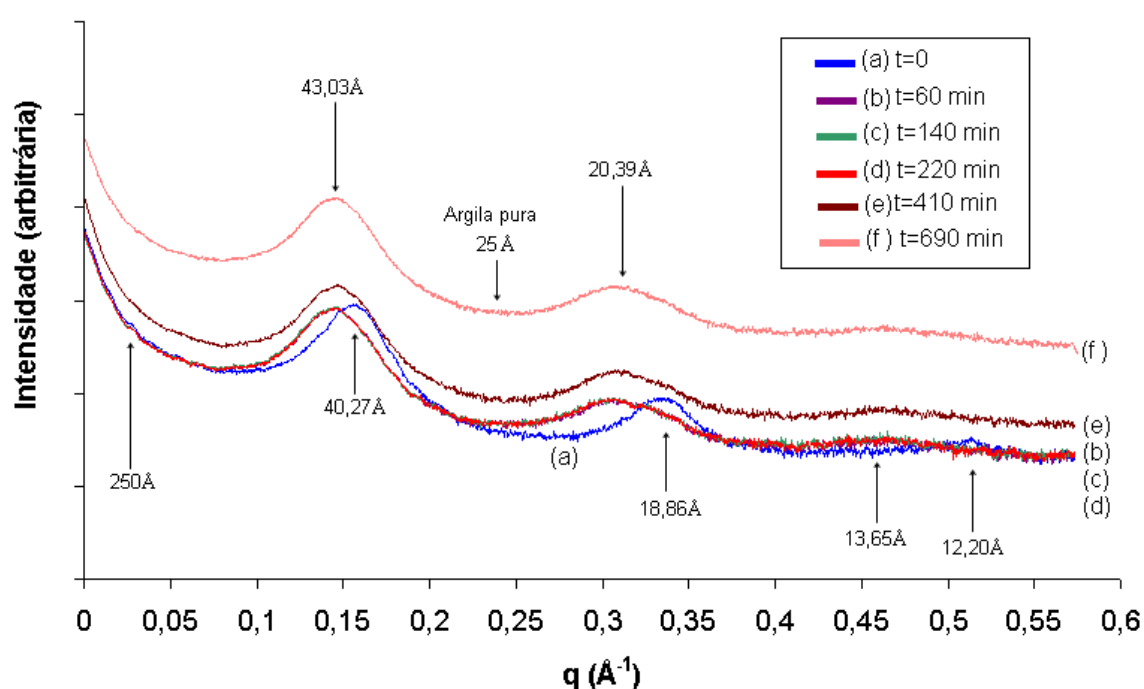


FIGURA 5.46

Padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo em função do tempo de fotoativação por fonte de luz de baixa intensidade, para compósito com MMT Cloisite® 20A (Grupo F).

A FIG. 5.47 mostra a evolução morfológica, baseada nas mudanças das distâncias “d” observadas por SAXS, da argila MMT Cloisite® 20A pura, após dispersão na fase orgânica ($t=0$) e em função do tempo de fotoativação por fonte de luz de baixa intensidade.

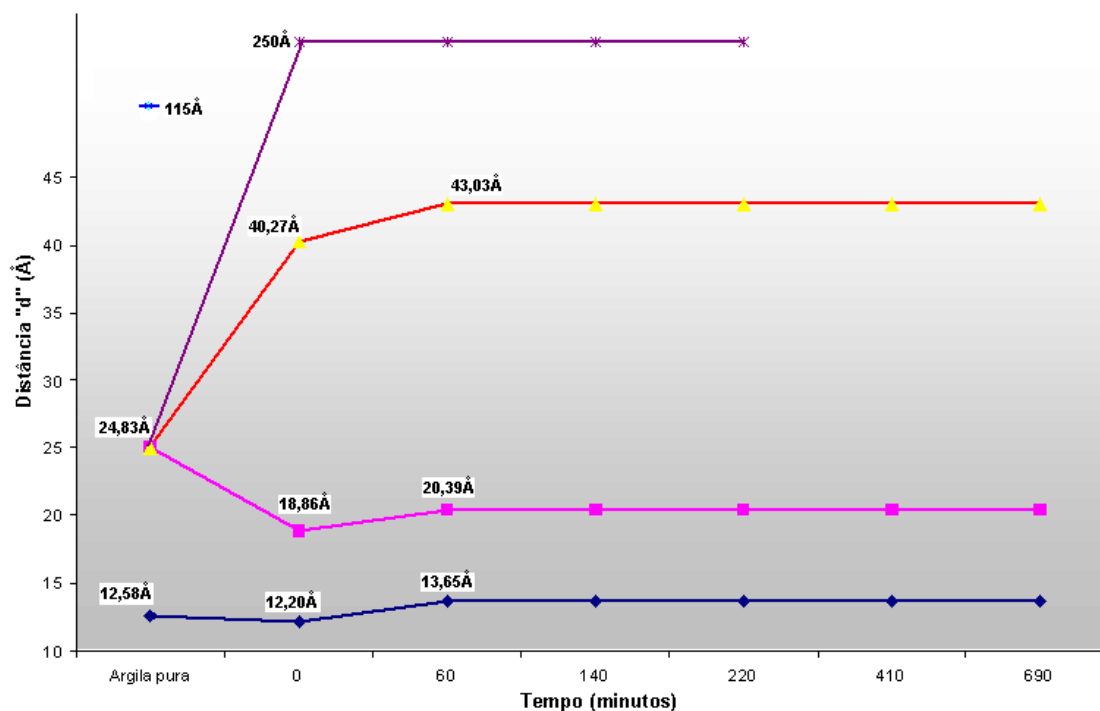


FIGURA 5.47

Mudanças no espaçamento interlamelar “d” observadas por SAXS, da argila MMT Cloisite® 20A após dispersão na fase orgânica (t=0) e em função do tempo de fotoativação por fonte de luz de baixa intensidade.

5.3.4 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A FIG. 5.48-A mostra que a redução na intensidade de luz promoveu menores valores de conversão nos estágios iniciais da reação e uma evolução bem mais lenta ao longo da fotoativação, quando comparada com as curvas obtidas sob alta intensidade de luz. Pode-se observar também que a autoaceleração tende a ser diminuída pelo uso da baixa intensidade de luz durante a fotoativação.

Nota-se que a velocidade máxima de polimerização se deu em torno de 90s com baixa (FIG. 5.48-B) e de 45s com alta intensidade de luz (FIG. 5.33-B). O grau de conversão atingido na velocidade máxima de polimerização foi muito mais baixo na polimerização lenta (3,5% - FIG. 5.48-C) que na rápida (25% - FIG. 5.33-C).

Segundo DICKENS *et al.* (2003) e NEVES *et al.* (2005), de uma forma geral, é possível se observar, em curvas de cinética de polimerização lenta, um perfil bimodal no qual há duas velocidades máximas de polimerização. Nos casos de

materiais fotoativados, esse tipo de fenômeno é particularmente notado em sistemas ativados por baixas intensidades de luz. A FIG. 5.48-B mostra um comportamento similar, visto que existem quatro picos na curva de velocidade de polimerização. Isso provavelmente se deu em função da baixíssima intensidade de luz à qual o material foi submetido. Um possível mecanismo para explicar tal comportamento envolve o fato de que, para sistemas com viscosidade inicial baixa, como o aqui utilizado, os monômeros reagem inicialmente por meio de ciclização primária ao invés de formação de ligações cruzadas entre cadeias. A formação desses microgéis atrasaria então o início da autoaceleração. Os microgéis aprisionam duplas ligações não reagidas e radicais livres. Assim que a polimerização continua, os microgéis se fundem para formar macrogéis, que podem liberar radicais e monômeros aprisionados, aumentando a velocidade de polimerização. É justamente nesse ponto que aparecem os picos. Essa teoria condiz com os resultados observados neste estudo, visto que o perfil com mais de um pico na curva de velocidade de polimerização foi visto com maior nitidez no sistema ativado com baixa intensidade de luz. Tal perfil quase não foi observado nas curvas relativas à polimerização sob alta intensidade de luz (FIG. 5.34-B a 5.39-B).

Os dados da cinética da polimerização mostraram que a irradiação com uma fonte de luz de baixa intensidade foi capaz de reduzir a velocidade de polimerização. A manutenção de baixos níveis de viscosidade por um maior período de tempo atrasa a formação da rede rígida por manter uma maior mobilidade das moléculas. Isso permite que moléculas e radicais reajam por maiores períodos de tempo, até que a formação da rede rígida congele o sistema. Essa redução na velocidade de polimerização permite que as macromoléculas escoem, diminuindo a tensão residual devida à contração de polimerização. A tensão gerada durante a contração de polimerização pode então ser aliviada pelas moléculas poliméricas móveis por meio do escoamento. Esses resultados suportam os bons resultados relatados na literatura, em que a técnica de fotoativação definida como “soft-start” permite que moléculas escoem e compensem a tensão criada pela contração de polimerização. A técnica preconiza a utilização inicial de fontes de baixa intensidade de luz até a formação da rede rígida, sendo aumentada ao final para complementar a polimerização e reduzir o tempo total requerido para finalizar a restauração.

Quando da utilização de compósitos com argilominerais, como as MMT's, o atraso na formação da rede rígida poderia facilitar os processos de intercalação e esfoliação, reduzindo a contração de polimerização, como já discutido anteriormente. Para PARK e JANA (2003) a esfoliação das lamelas, a partir dos aglomerados, não pode continuar para sempre, uma vez que redes tridimensionais vão sendo formadas até o ponto gel, momento em que há um aumento da viscosidade para valores muito altos. Nesse estágio, a relaxação das moléculas é diminuída consideravelmente devido a uma maior viscosidade das cadeias e a altos valores de tensão atuando contra o movimento das camadas de argila. Então o ponto gel provê tempo disponível para completa esfoliação dos aglomerados. Uma completa esfoliação do sistema resulta se todas as camadas de todos os aglomerados forem esfoliadas antes do ponto gel. Para os autores, o ponto gel deve ser atrasado ou acelerado dependendo da necessidade da aplicação do material.

De acordo com os resultados observados no SAXS, observa-se certa estabilização no que diz respeito aos picos referentes a distâncias "d" de 13,65Å, 20,39Å e 43,03Å, após 60 minutos de fotoativação. Porém, observa-se também uma evolução estrutural, representada pelo desaparecimento do pico relativo à distância "d" de 250Å, nas leituras de 410 e 690 minutos. Essa evolução morfológica se deu justamente após um último aumento no grau de conversão monomérica, a partir de 230 minutos de fotoativação.

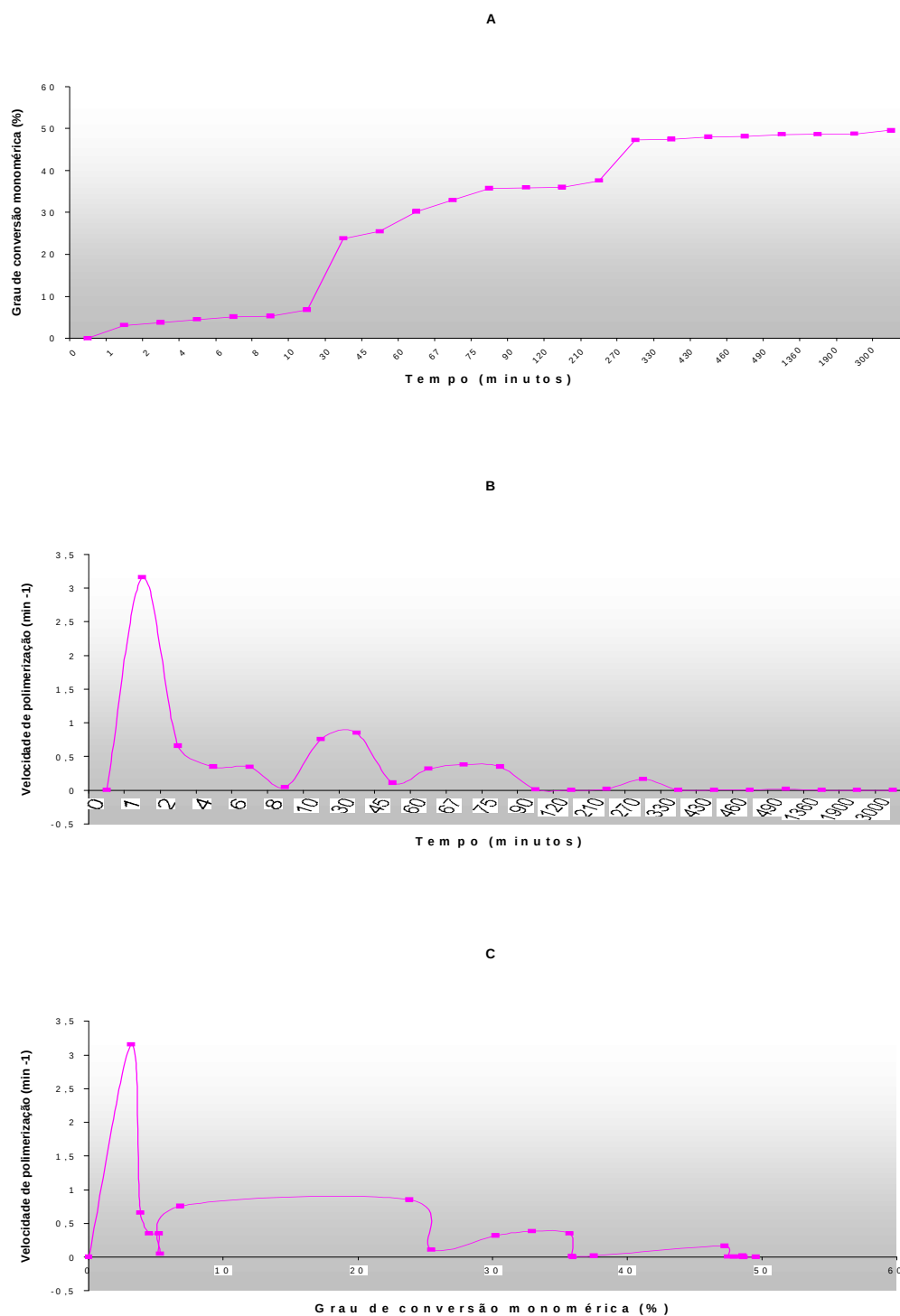


FIGURA 5.48

Cinética da polimerização sob baixa intensidade de luz, do compósito contendo MMT Cloisite® 20A (Grupo F).

A-Grau de conversão monomérica em função do tempo,

B-Velocidade de polimerização em função do tempo,

C-Velocidade de polimerização em função do grau de conversão monomérica.

5.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A FIG. 5.49 mostra as fotomicrografias de varredura da superfície de fratura do compósito com MMT Cloisite[®] 20A (Grupo F) ativado por fonte de luz de baixa intensidade e também com a luz convencional. A comparação entre as imagens não mostra diferenças significativas na morfologia, tamanho e dispersão das partículas ao longo da matriz em função das diferentes formas de ativação.

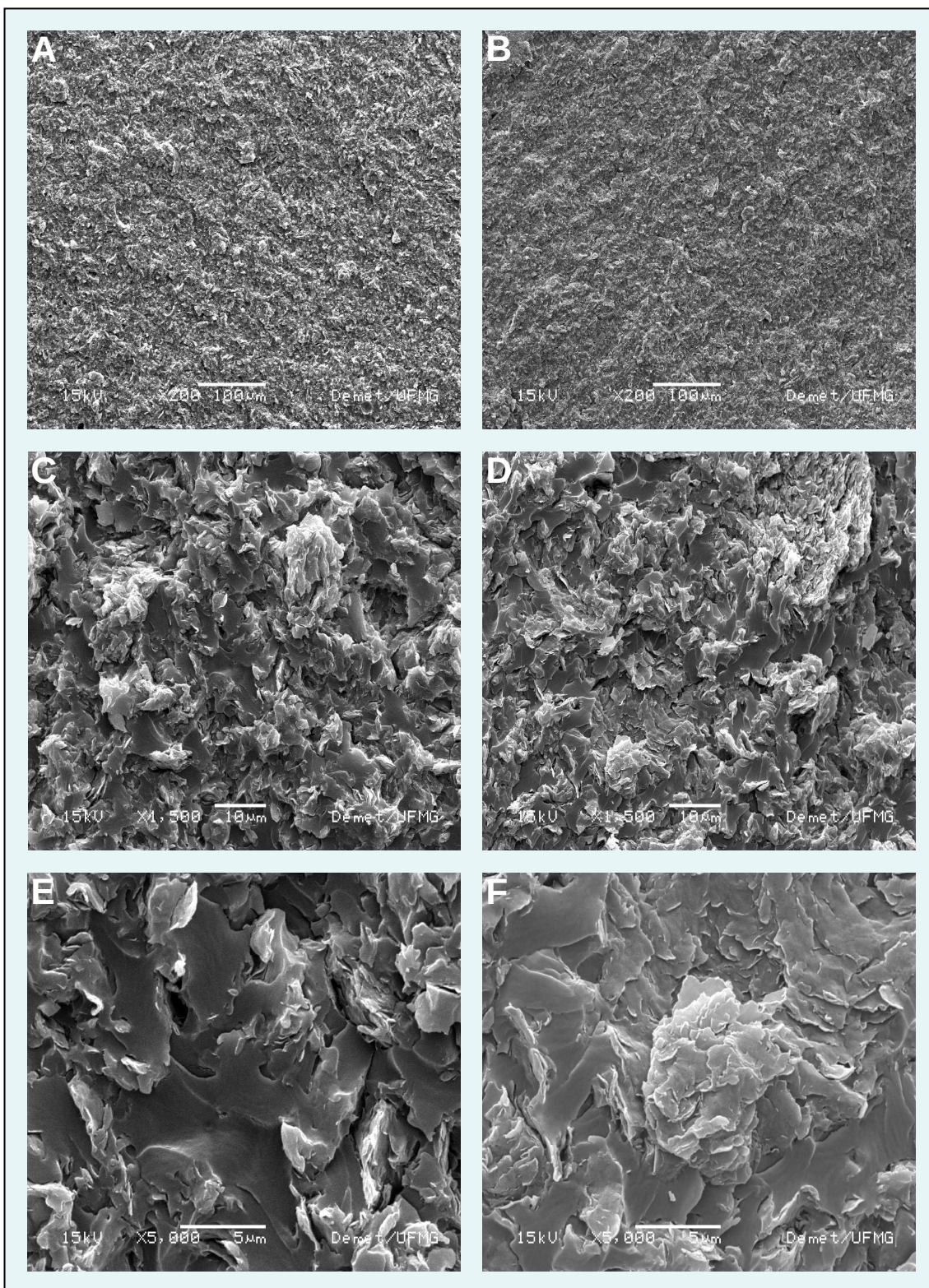


FIGURA 5.49
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do compósito com MMT Cloisite[®]
20A (Grupo F) ativado com luz de baixa intensidade (A, C e E) e luz
convencional (B, D e F)

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados observados, pode-se concluir que:

1- A introdução de nanocomponentes minerais em um sistema monomérico à base de Bis-GMA e TEGDMA tem potencial para proporcionar um melhor comportamento dimensional durante a cura, diminuindo os valores de contração devida à polimerização ativada por luz halógena.

2- A diminuição na contração de polimerização está provavelmente associada às formulações cujas argilas sofrem intercalação da fase orgânica, com resultante formação de nanocompósitos.

3- Entre as argilas avaliadas, a MMT Cloisite[®] 20A é a que apresenta resultados mais promissores, em relação ao controle da contração de polimerização sofrida pelos compósitos fotoativados, muito provavelmente em função da natureza de seu surfactante.

4- Em função da argila MMT Cloisite[®] 20A apresentar duas cadeias alifáticas no surfactante e também um maior valor de CTC, a mesma apresenta um maior potencial para se intercalar com os monômeros, quando comparada com a MMT 30B, cujo surfactante possui apenas uma cadeia alifática, além de um menor valor de CTC e da presença de moléculas OH, que conferem a ela um caráter menos organofílico, e com a MMT Na⁺ org, que não apresenta cadeias no surfactante, além de seus aglomerados apresentarem maior tamanho.

5- Houve a formação de nanocompósitos, confirmada pelos resultados de SAXS, principalmente para as formulações com MMT Cloisite[®] 20A e 30B.

6- O procedimento de surfactação da argila MMT Cloisite[®] Na⁺ realizado em nossos laboratórios foi bem sucedido. Porém, o fato de o surfactante utilizado não

apresentar cadeias alifáticas, associado ao maior tamanho dos aglomerados obtidos, foi provavelmente fundamental para a formação de microcompósitos.

7- A MMT Na⁺ org forma nanocompósitos apenas em baixas concentrações de carga, quando se tem uma grande disponibilidade de matriz orgânica. Essa conclusão baseia-se nos resultados da contração de polimerização, uma vez que a baixa concentração de carga dificulta a leitura por SAXS.

8- A intercalação dos compostos surfactantes utilizados para tornar as argilas organofílicas acabam por aumentar o espaçamento interlamelar original. Ao serem misturadas à fase orgânica, ocorre novo aumento do espaçamento devido à intercalação dos monômeros por entre as lamelas e às vezes, esfoliação. Esses processos acabam por comprimir lamelas vizinhas que se aproximam umas das outras, tendo diminuído seu espaçamento interlamelar. Algumas regiões ou aglomerados não são atingidos nem pelo agente surfactante, nem pelos monômeros, continuando com os mesmos valores de espaçamento original, mesmo após a polimerização, formando os tactóides. Esse comportamento foi observado para formulações contendo MMT 20A e 30B.

9- Não houve alterações significativas na morfologia e dimensões das partículas após a polimerização dos compósitos. No entanto, observou-se que as partículas de MMT Cloisite[®] Na⁺ se aglomeraram ainda mais após o procedimento de surfactação realizado em nossos laboratórios. Ainda por MEV, observou-se que compósitos com argilas mostraram alto grau de adesão entre estas e a fase orgânica, o que não ocorreu com compósitos com vidro de bário.

10- O grau de conversão monomérica teve uma influência apenas moderada na contração de polimerização final dos compostos avaliados, sugerindo a influência de outras variáveis como tipo e quantidade de carga.

11- A concentração de carga teve uma forte influência no grau de conversão monomérica final para compósitos contendo MMT Na⁺ org, moderada para aqueles com vidro de bário e fraca para aqueles com MMT 20A e 30B.

12- A concentração de carga teve ainda uma forte correlação com a contração de polimerização para compósitos com MMT 30B e com vidro de bário, moderada com 20A e fraca com Na⁺ org.

13- A cinética da polimerização tem grande influência na cinética da intercalação uma vez que, em alguns grupos avaliados, um atraso na formação da rede rígida permitiu uma maior intercalação dos monômeros. Esse atraso acaba por facilitar o processo de intercalação, com conseqüente formação de nanocompósito, e um melhor comportamento dimensional do material.

14- A ativação com luz de baixa intensidade por 3.000 minutos promoveu uma velocidade de polimerização mais lenta, com um atraso do ponto gel ou de solidificação, e uma cinética completamente diferente daquela observada na ativação com alta intensidade de luz. Não obstante, esse atraso no ponto gel, não foi suficiente para permitir um maior grau de intercalação ou esfoliação.

15- A tecnologia apresentada neste estudo tem grande potencial para ser aplicada aos materiais odontológicos compósitos, cuja principal limitação continua sendo a contração de polimerização.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 ABBAS, G., FLEMING, G. J. P., HARRINGTON, E. *et al.* Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 31, n. 6, p. 437-444, Aug. 2003.
- 02 AKELAH, A., MOET, A. Polymer-clay nanocomposites: free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers. **Journal of Materials Science**, London, v. 31, n. 13, p. 3589-3596, July 1996.
- 03 ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1/2, p. 1-63, June 2000.
- 04 ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, v. 26, n. 4, p. 605-665, May 2001.
- 05 ANUSAVICE, K. J. **Phillips: materiais dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. Cap.10, p. 125-139.
- 06 BAILEY, W. J. Cationic polymerization with expansion in volume. **Journal of Macromolecular Science Chem**, A9, 849-865, 1975.
- 07 BALAZS, A. C., SINGH, C., ZHULINA, E., LYATSKAYA, Y. Modeling the phase behavior of polymer/clay nanocomposites. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 8, p. 651-657, Aug. 1999.
- 08 BARATIERI, L. N., MONTEIRO Jr., S., ANDRADA, M. A. C. *et al.* **Estética: restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados**. 2. ed. São Paulo: Santos, 1998. Cap. 4, p. 75-113.
- 09 BAUSCH, J. R., DE LANGE, K., DAVIDSON, C. L. *et al.* Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 48, n. 1, p. 59-67, July 1982.
- 10 BEQUER, O., CHENG, Y. B., VARLEY, R. J., SIMON, G. P. Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: the influence of cure temperature on morphology, mechanical properties, and free volume. **Macromolecules**, Columbus, v.36, n. 5, p. 1616-1625, Mar. 2003.
- 11 BERTOLOTTI, R. L. Posterior composite technique utilizing directed polymerization shrinkage and a novel matrix. **Pract Periodontics Aesthet Dent**, v. 3, n. 4, p. 53-58, June / July 1991.
- 12 BOWEN, R. L. Use of epoxy resins in restorative materials. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 35, n. 3, p. 360-369, June 1956.
- 13 BOWEN, R. L. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 3,066,122. 1962.

- 14 BOWEN, R. L., EICHMILLER, F. C., MARJENHOFF, W. A. Glass-ceramic inserts anticipated for “megafilled” composite restorations. **Journal of American Dental Association**, Chicago, v. 122, n. 3, p. 71-75, Mar. 1991.
- 15 BRAGA, R. R., FERRACANE, J. L. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 81, n. 2, p. 114-118, Feb. 2002.
- 16 BRÄNNSTRÖM, M., NYBORG, H. Pulpal reaction to composite resin restorations. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 27, n. 2, p. 181-189, Feb. 1972.
- 17 BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 34, n. 6, p. 849-853, Dec. 1955.
- 18 BYERLEY, T. J., EICK, J. D., CHEN, G. P. *et al.* Synthesis and polymerization of new expanding dental monomers. **Dental Materials**, Kansas, v. 8, n. 6, p.345-350, Nov. 1992.
- 19 CARVALHO, R. M., PEREIRA, J. C., YOSHIYAMA, M., PASHLEY, D. H. A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief. **Operative Dentistry**, Seattle, v. 21, n. 1, p. 17-24, Jan./Feb. 1996.
- 20 CHEN, H. Y., MANHART, J., HICKEL, R., KUNZELMANN, K. H. Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. **Dental Materials**, Kansas, v. 17, n. 3, p. 253-259, May 2001.
- 21 CHIN, I. J., THURN-ALBRECHT, T., KIM, H. C. *et al.* On exfoliation of montmorillonite in epoxy. **Polymer**, v. 42, n. 13, p. 5947-5952, June 2001.
- 22 CHUNG, C. M., KIM, J. G., KIM, M. S. *et al.* Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage. **Dental Materials**, Kansas, v. 18, n. 2, p. 174-178, Mar. 2002.
- 23 CIUCCHI, B., BOUILLAGUET, S., DELALOYE, M., HOLZ, J. Volume of the internal gap formed under composite restorations *in vitro*. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 25, n. 3/4, p. 305-312, May 1997.
- 24 CONDON, J. R., FERRACANE, J. L. Polymerization contraction stress of commercial composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 77, Special Issue, p. 639, June 1998 (Abstract 59).
- 25 COOK, W. D., FORREST, M., GOODWIN, A. A. A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. **Dental Materials**, Kansas, v. 15, n. 6, p.447-449, Nov. 1999.
- 26 COSTA, A. C. R., DISCACCIATI, J. A. C., NEVES, A. D., ORÉFICE, R. L., PIMENTA, F. J. G. S., SANDER, H. H. Microdureza e contração de polimerização em função de cinco combinações entre intensidade de luz e tempo de exposição. **Arquivos em Odontologia**, Belo Horizonte, v. 38, suplemento, p. 48, jul. 2002.

- 27 DAVIDSON, C. L., DE GEE, A. J., FEILZER, A. J. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 63, n. 12, p. 1396-1399, Dec. 1984.
- 28 DAVIDSON, C. L., DE GEE, A. J. Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 63, n. 2, p. 146-148, Feb. 1984.
- 29 DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L., SMITH, A. A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 9, n. 1, p. 36-42, Mar. 1981.
- 30 DENNISON, J. B., YAMAN, P., SEIR, R., HAMILTON, J. C. Effect of variable light intensity on composite shrinkage. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 84, n. 5, p. 499-505, Nov. 2000.
- 31 DICKENS, S. H., STANSBURY, J. W., CHOI, K. M., FLOYD, C. J. E. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, Columbus, v. 36, n. 16, p. 6043-6053, Aug. 2003.
- 32 DISCACCIATI, J.A.C., NEVES, A.D., ORÉFICE, R.L., PIMENTA, F. J. G. S., SANDER, H. H. Effect of light intensity and irradiation time on the polymerization process of a dental composite resin. **Materials Research**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 313-318, Apr./ June 2004.
- 33 DISCACCIATI, J. A. C., ORÉFICE, R. L. Processing, structural evolution and properties of dental composites having layered silicate nanoparticles. **Proceedings of the Polymer Processing Society Americas Regional Meeting**, Florianópolis, v. 1, p. 42-43, Nov. 2004. (CD ROM).
- 34 DISCACCIATI, J. A. C., ORÉFICE, R. L., NEVES, A. D., VASCONCELOS, W. L., PIMENTA, F. J. G. S., SANDER, H. H. Controle da contração de polimerização pela adição de argilas organofílicas em um sistema BisGMA-TEGDMA. **Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Belo Horizonte, nov. 2003 (CD ROM).
- 35 DONLY, K. J., WILD, T. W., BOWEN, R. L., JENSEN, M. E. An in vitro investigation of the effects of glass inserts on the effective resin composite polymerization shrinkage. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 68, n. 8, p. 1234-1237, Aug. 1989.
- 36 EICK, J. D., ROBINSON, S. J., BYERLEY, T. J., CHAPPELOW, C. C. Adhesives and nonshrinking dental resins of the future. **Quintessence International**, Illinois, v. 24, n. 9, p. 632-640, Sept. 1993.
- 37 EICK, J. D., WELCH, F. H. Polymerization shrinkage of posterior composite and its possible influence on postoperative sensitivity. **Quintessence International**, Illinois, v. 9, n. 2, p. 103-110, Feb. 1986.
- 38 ERNST, C. P., KÜRSCHNER, R., RIPPIN, G., WILLERSHAUSEN, B. Stress reduction in resin-based composites cured with a two-step light-curing unit. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 13, n. 2, p. 69-72, Apr. 2000.

- 39 FEILZER, A. J., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L. Increased wall-to-wall curing contraction in thin bonded resin layers. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 68, n. 1, p. 48-50, Jan. 1989.
- 40 FEILZER, A. J., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 66, n. 11, p. 1636-1639, Nov. 1987.
- 41 FEILZER, A. J., DOOREN, L. H., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. **European Journal of Oral Sciences**, Copenhagen, v. 103, n. 5, p. 322-326, Oct. 1995.
- 42 FLETCHER, T. New plastic filling. **British Journal of Dental Science**, London, v. 14, p. 514-516, 1871.
- 43 FORNES, T. D., PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 212-217, out./dez. 2003.
- 44 FOURNARIS, K. G., BOUKOS, N., PETRIDIS, D. Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 19, n. 1-6, p. 77-88, July 2001.
- 45 FUSAYAMA, T. Posterior composite resin: a historic review. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 64, n. 5, p. 534-538, Nov. 1990.
- 46 GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Adv Materials**, v. 8, p. 29-35, 1996.
- 47 GOMES, J. C., CABRAL, A. J., PORTO, C. L. A. *et al.* **Odontologia estética: restaurações adesivas indiretas**. São Paulo: Artes Médicas, 1996. 213 p.
- 48 GORACCI, G., MORI, G., MARTINS, L. C. Curing light intensity and marginal leakage of resin composite restorations. **Quintessence International**, Illinois, v. 27, n. 5, p. 355-367, May 1996.
- 49 GUGGENBERGER, R., WEINMANN, W. Exploring beyond methacrylates. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 13, Special issue, p. 82-84, Nov. 2000.
- 50 HAQUE, E., ARMENIADES, C. D. Montmorillonite polymer concrete: zero-shrinkage and expanding polymer concrete with enhanced strength. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, p. 1524-1530, 1986.
- 51 HIRATA, R., MAZZETTO, A. H., YAO, E. Alternativas clínicas de sistemas de resinas compostas laboratoriais – quando e como usar. **Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia**, Curitiba, v. 4, n. 19, p. 13-21, jan./fev. 2000.

- 52 HOFMANN, N., DENNER, W., HUGO, B., KLAIBER, B. The influence of plasma arc vs. halogen standard or soft-start irradiation on polymerization shrinkage kinetics of polymer matrix composites. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 31, n. 6, p. 383-393, Aug. 2003.
- 53 IGA, M., TAKESHIGE, F., UI, T., TORI, M. The relationship between polymerization shrinkage measured by a modified dilatometer and the inorganic filler content in light cured composites. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v. 10, n. 1, p. 38-45, June 1991.
- 54 KELLY, P., AKELAH, A., QUTUBUDDIN, S., MOET, A. Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds. **Journal of Materials Science**, London, v. 29, n. 9, p. 2274-2280, May 1994.
- 55 KEMP-SCHOLTE, C. M., DAVIDSON, C. L. Complete marginal seal of Class V resin composite restorations affected by increased flexibility. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 69, n. 6, p. 1240-1243, June 1990.
- 56 KOO, C. M., HAM, H. T., KIM, S. O. *et al.* Morphology evolution and anisotropic phase formation of the maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, Columbus, v. 35, n. 13, p. 5116-5122, June 2002.
- 57 KORAN, P., KÜRSCHNER, R. Effect of sequential versus continuous irradiation of a light-cured resin composite on shrinkage, viscosity, adhesion, and degree of polymerization. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 11, n. 1, p. 17-22, Feb. 1998.
- 58 KREJCI, I., LUTZ, L. Marginal adaptation of Class V restorations using different restorative techniques. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 24-32, Feb. 1991.
- 59 KROESE H. J. P., PLASSCHAERT, A. J. M., van't HOF, M. A., TRUIN, G. J. Prevalence and need for replacement of amalgam and composite restorations in Dutch adults. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 69, n. 6, p. 1270-1274, June 1990.
- 60 LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J. Epoxy self-polymerization in smectite clays. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 6-8, p. 1005-1010, June/Aug. 1996.
- 61 LEINFELDER, K. F., LEMONS, J. E. **Clínica restauradora: materiais e técnicas**. São Paulo: Santos, 1989. 380 p.
- 62 LIU, C. F., COLLARD, S. M., ARMENIADES, C. D. Constant-volume polymerization of composites by addition of ammonia-modified montmorillonite. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 3, n. 2, p. 44-50, Apr. 1990.
- 63 LOO, L. S., GLEASON, K. K. Fourier transform infrared investigation of the deformation behavior of Montmorillonite in nylon-6/nanocomposite. **Macromolecules**, Columbus, v. 36, n.8, p. 2587-2590, Apr. 2003.

- 64 LUTZ, F., KREJCI, I., OLDENBURG, T. R. Elimination of polymerization stresses at the margins of posterior composite resin restorations: a new restorative technique. **Quintessence International**, Illinois, v. 17, n. 12, p. 777-784, Dez. 1986.
- 65 LUTZ, F., KREJCI, I., BARBAKOW, F. Quality and durability of marginal adaptation in bonded composite restorations. **Dental Materials**, Kansas, v. 7, n. 2, p. 107-113, Apr. 1991.
- 66 MARCHINI, L., SANTOS, J. F. F., CUNHA, V. P. P. et al. Polímeros de vidro – características e aplicações clínicas. **Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia**, Curitiba, v. 4, n. 19, p. 38-41, jan./ fev. 2000.
- 67 McCULLOCK, A. J., SMITH, B. G. N. *In vitro* studies of cuspal movement produced by adhesive restorative materials. **British Dental Journal**, London, v. 161, n. 11, p. 405-409, Dec. 1986.
- 68 MEHL A., HICKEL, R., KUNZELMANN, K. H. Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without 'soft start polymerization'. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 25, n. 3/4, p. 321-330, May 1997.
- 69 MEZZOMO, E. **Reabilitação oral para o clínico**. São Paulo: Santos. 1997. 561 p.
- 70 MILLICH, F., EICK, J. D., CHEN, G. P. *et al.* Determination of density changes with expansion polymerization. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, New York, v. 31, n. 6, p. 729-733, May 1993.
- 71 MJÖR, I. A. Placement and replacement of restorations. **Operative Dentistry**, Seattle, v. 6, n. 2, p. 49-54, Spring 1981.
- 72 MUNKSGAARD, E. C., HANSEN, E. K., KATO, H. Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins versus filler content. **Scandinavian Journal of Dental Research**, Copenhagen, v. 95, n. 6, p. 526-531, Dec. 1987.
- 73 NAGEM FILHO, H. **Materiais dentários: resinas compostas**. Bauru: Produções Artes Gráficas, 1999. 84 p.
- 74 NEVES, A. D., DISCACCIATI, J. A. C., ORÉFICE, R. L., YOSHIDA, M. I. Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 72B, n. 2, p. 393-400, Feb. 2005.
- 75 ORÉFICE, R. L. **Polímeros: estrutura, propriedades e comportamento**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, 2000. 45p. (mimeogr.).
- 76 ORÉFICE, R. L., DISCACCIATI, J. A. C., NEVES, A. D., MANSUR, H. S., JANSEN, W. C. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. **Polymer Testing**, v. 22, n. 1, p. 77-81, Feb. 2002.

- 77 PAFFENBARGER, G. C., NELSEN, R. J., SWEENEY, W. T. Direct and indirect filling resins: a review of some physical and chemical properties. **Journal of American Dental Association**, Chicago, v. 47, n. 5, p. 516-524, Nov. 1953.
- 78 PAREL, S. M., SULLIVAN, D. Y. **Estética e osseointegração**. São Paulo: Santos. 1997.
- 79 PARK, J. H., JANA, S. C. Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites. **Macromolecules**, Columbus, v. 36, n. 8, p. 2758-2768, Apr. 2003.
- 80 PARK, S. H., KREJCI, I., LUTZ, F. Microhardness of resin composites polymerized by Plasma ARC or conventional visible light curing. **Operative Dentistry**, Indianápolis, v. 27, n. 1, p. 30-37, Jan./Feb. 2002.
- 81 PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Sciences**, Copenhagen, v. 105, n. 2, p. 97-116, Apr. 1997.
- 82 PHILLIPS, R. W. **Materiais Dentários de Skinner**. 8. ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1984. P. 112-177.
- 83 PRICE, R. B., RIZKALLA, A. S., HALL, G. C. Effect of stepped light exposure on the volumetric polymerization shrinkage and bulk modulus of dental composites and an unfilled resin. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 13, n. 4, p. 176-180, Aug. 2000.
- 84 PUCKETT, A. D., SMITH, R. Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 68, n. 1, p. 56-58, July 1992.
- 85 QVIST, V. Pulp reactions in human teeth to tooth colored filling materials. **Scandinavian Journal of Dental Research**, Copenhagen, v. 83, n. 1, p. 54-66, Jan. 1975.
- 86 RODRIGUES, M. R., NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 276-286, out./dez. 2003.
- 87 RUEGGERBERG, F. A., JORDAN, D. M. Effect of light-tip distance on polymerization of resin composite. **International Journal of Prosthodontic**, v. 6, n. 4, p. 364-370, July / Aug. 1993.
- 88 SAKAGUCHI, R. L., BERG, H. X. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 26, n. 8, p. 695-700, Nov. 1998.
- 89 SAKAGUCHI, R. L., SASIK, C. T., BUNCZAK, M. A., DOUGLAS, W. H. Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 19, n. 5, p. 312-316, Oct. 1991.
- 90 SALAHUDDIN, N., SHEHATA, M. Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties. **Polymer**, v. 42, n. 20, p. 8379-8385, Sept. 2001.

- 91 SEGURA, A., DONLY, K. J. In vitro posterior composite polymerization recovery following hygroscopic expansion. **Journal of Oral Rehabilitation**, Birmingham, v. 20, n. 5, p. 495-499, Sept. 1993.
- 92 SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D. C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, Kansas, v. 16, n. 4, p. 292-296, July 2000.
- 93 SKOOG, D., LEARY, J. **Principles of instrumental analysis**, Saunders College Publ., NY, 1992.
- 94 SMITH, D. C. Posterior composite dental restorative materials: materials development. In: VAHERLE, G., SMITH, D. C. **Posterior composite resin dental restorative materials**. St. Paul: 3M, 1985. P. 47-65.
- 95 STANINEC, M., MOCHIZUKI, A., TANIZAKI, K. *et al.* Interfacial space, marginal leakage, and enamel cracks around composite resins. **Operative Dentistry**, Seattle, v. 11, n. 1, p. 14-24, Winter 1986.
- 96 STANSBURY, J. W. Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerization. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 71, n. 7, p. 1408-1412, July 1992.
- 97 STANSBURY, J. W., DICKENS, S. H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, Kansas, v. 17, n. 1, p. 71-79, Jan. 2001
- 98 SULIMAN, A. A., BOYER, D. B., LAKES, R. S. Cusp movement in premolars resulting from composite polymerization shrinkage. **Dental Materials**, Kansas, v. 9, n. 1, p. 6-10, Jan. 1993.
- 99 TAJIMA, K., CHEN, K. K., TERASHITA, M. *et al.* Occurrence of marginal enamel cracking in composite resin restored teeth. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 72, Abstracts Special Issue, p. 136, 1993 (Abstract 262).
- 100 TANI, Y., NAMBU, T., ISHIKAWA, A., KATSUYAMA, S. Polymerization shrinkage and contraction force of composite resin restorative inserted with "Megafiller". **Dental Materials Journal**, Tokyo, v. 12, n. 2, p. 182-189, Dec. 1993.
- 101 THOMPSON, V. P., WILLIAMS, E. F., BAILEY, W. J. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 58, n. 5, p. 1522-1532, May 1979.
- 102 TOLLE, T. B., ANDERSON, D. P. Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 7-8, p. 1033-1041, June 2002.
- 103 UNO, S., ASMUSSEN, E. Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate. **Scandinavian Journal of Dental Research**, Copenhagen, v. 99, n. 5, p. 440-444, Oct. 1991.

- 104 UNTERBRINK, G. L., MUESSNER, R. Influence of light intensity on two restorative systems. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 183-189, June 1995.
- 105 VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. Laticce model of polymer melt intercalation in organically – modified layered silicates. **Macromolecules**, Columbus, v. 30, n. 25, p. 7990-7999, Dec. 1997.
- 106 VAIA, R. A., JANDT, K. D., KRAMER, E. J., GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, Columbus, v. 28, n. 24, p. 8080-8085, Nov. 1995.
- 107 VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1988. Cap. 1, p. 25-50.
- 108 VERLUIJS, A., DOUGLAS, W. H., CROSS, M., SAKAGUCHI, R. L. Does an incremental filling technique reduce polymerization shrinkage stresses? **Journal of Dental Research**, Washington, v. 75, n. 3, p. 871-878, Mar. 1996.
- 109 WANG, M. S., PINNAVAIA, T. J. Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 4, p. 468-474, Apr. 1994.
- 110 WATTS, D. C., CASH, A. J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. **Dental Materials**, Kansas, v.7, n. 4, p. 281-287, Oct. 1991.
- 111 WILSON, H. J. Resin-based restoratives. **British Dental Journal**, London, v. 164, n. 10, p. 326-330, May 1988.
- 112 YAN, L., ROTH, C. B., LOW, P. F. Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water. **Langmuir**, v. 12, n. 18, p. 4421-4429, Sept. 1996.
- 113 YANO, K., USUKI, A., OKADA, A. *et al.* Synthesis and properties of polyimide –clay hybrid. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, New York, v. 31, n. 10, p. 2493-2498, Sept. 1993.
- 114 YOSHIKAWA, T., BORROW, M. F., TAGAMI, J. A light curing method for improving marginal sealing and cavity wall adaptation of resin composite restorations. **Dental Materials**, Kansas, v. 17, n. 4, p. 359-66, July 2001.
- 115 www.nanoclay.com, acessado em 20 de novembro de 2003.