

## RECOBRIMENTO COM SÍLICA E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS

LUIZA SOUZA TEIXEIRA<sup>1</sup>; MARINA KAIZER<sup>2</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>3</sup>; RAFAEL RATTO DE MORAES<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Estudante da Faculdade de Odontologia da UFPel <luizasouza\_1st@hotmail.com>;

<sup>2</sup>Pos-doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFPel <marinakaizer@gmail.com>;

<sup>3</sup>Professor Adjunto do Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da UFPel <sergiocava@gmail.com>

<sup>4</sup>Professor Adjunto da Faculdade de Odontologia da UFPel <moraesrr@gmail.com>

### 1. INTRODUÇÃO

Compósitos resinosos dentários compõem uma importante classe de biomateriais, que são frequentemente reforçados por micropartículas de vidro, nanopartículas de sílica e/ou de zircônia (FERRACANE, 2011, KAIZER et al., 2014). Nestes materiais, o polímero é reforçado com partículas inorgânicas utilizando organo-silanos como agentes de união, promovendo a interação interfacial química entre fases na interface partícula-matriz (SIDERIDOU; KARABELA, 2009).

Compósitos resinosos aplicados em odontologia restauradora necessitam de silanização efetiva e estável ao longo do tempo devido às severas condições de envelhecimento às quais estes materiais são expostos na boca. Este pré-requisito impõe uma limitação ao uso de partículas cerâmicas sem silício, já que estas são pouco reativas aos silanos. Somente uma estratégia é efetivamente utilizada em materiais dentários comerciais para superar esta desvantagem: formação de agregados de nanopartículas de sílica e de zircônia (MITRA et al., 2003). Embora eficaz, esta abordagem requer interferência química durante a síntese dos nanocristais, não sendo possível a modificação de pós já cristalizados. Além disso, é uma abordagem que, desde a sua publicação (MITRA et al., 2003), ainda está limitada a nanopartículas de zircônia.

Estudos prévios (ABBOUD et al., 1997, GUO et al., 2006) mostram que uma matriz polimérica pode ser reforçada por nanopartículas de cerâmica sem silício utilizando métodos de silanização associados a tratamentos térmicos. Entretanto, a estabilidade da união partícula-matriz obtida com tais métodos não foi testada sob condições de envelhecimento. O desenvolvimento de um método que permita que quaisquer tipos de partículas cerâmicas sem silício tornem-se propensas a uma silanização efetiva e estável seria promissor. Isto permitiria a modificação dos compósitos resinosos pela adição de partículas cerâmicas com características químicas e físicas variadas. O objetivo deste estudo foi, portanto, modificar nanopartículas cristalinas cerâmicas sem silício utilizando um método de revestimento por sílica. Também investigou-se o nível máximo de carga de nanopartículas que não interferiu no potencial de polimerização de compósitos resinosos preparados com nanopartículas revestidas ou não-revestidas por sílica.

### 2. METODOLOGIA

Três tipos de nanopartículas cristalinas cerâmicas sem silício foram adquiridas (Nanoamor, Houston, EUA): óxido de alumínio – fase gama (99,97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), comercialmente disponível sob o nome 1020MR; óxido de titânio – fase

anatase (99%  $\text{TiO}_2$ ), comercialmente disponível como 5420HT; e óxido de zircônio – fase monoclinica (99%  $\text{ZrO}_2$ ), comercialmente disponível como 5931HT. Para o processo de revestimento por sílica, os pós foram imersos em solução de ortossilicato de tetraetilo (TEOS) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e tratadas termicamente. Desta forma, seis grupos foram testados: alumínio (Al), alumínio revestido de sílica (AlSi), titânio (Ti), titânio revestido de sílica (TiSi), zircônio (Zr), e zircônio revestido por sílica (ZrSi).

As partículas adquiridas foram revestidas por sílica utilizando um método sol-gel. As partículas foram dispersadas em solução aquosa de 0,1M de ácido hidrocloreídrico P.A. (Synth, São Paulo, SP, Brasil). A suspensão foi mantida em agitação magnética por 15 min para ionização e desagregação das partículas. De acordo com estudos anteriores, TEOS foi adicionado na proporção de 40 % em volume relativo às nanopartículas, ajustando o volume de TEOS de acordo com a densidade da cada tipo de nanopartícula. Agitação magnética foi mantida e a temperatura elevada a 60°C para evaporar o componente aquoso. Após evaporação, as partículas foram calcinadas em forno com atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 900°C mantido por 2 h.

Compósitos resinosos com nanopartículas revestidas ou não-revestidas por sílica foram preparados para investigar o nível máximo de carga de nanopartículas que não iriam interferir no potencial de polimerização. Os compósitos experimentais foram preparados utilizando um misturador centrífugo (SpeedMixer DAC150; FlackTek, Landrum, SC, EUA). Todas as nanopartículas com e sem revestimento de sílica foram silanizadas com 10% em peso de 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano (Sigma-Aldrich) conforme técnica previamente descrita (SIDERIDOU; KARABELA, 2009; KARABELA; SIDERIDOU, 2011). Os procedimentos de fotoativação foram realizados com fotopolimerizador LED (FLASH-lite 1401; Discus Dental, Culver City, CA, EUA), com 1.100 mW/cm<sup>2</sup> de irradiância.

O grau de conversão C=C foi avaliado utilizando espectroscopia no infravermelho médio (FTIR Prestige-21; Shimadzu). Foram utilizados espécimes com 1 ou 2 mm de espessura, e as medições correspondem ao grau de conversão C=C na superfície inferior do espécime, que estava em contato com o cristal do FTIR. Uma espessura de polimerização de 2 mm foi escolhida como ideal por corresponder à espessura máxima de polimerização recomendada para compósitos dentários regulares.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente, várias formulações de compósitos resinosos experimentais foram preparadas para investigar o nível máximo de carga de nanopartículas que não iriam interferir no potencial de polimerização. Grau de conversão C=C de ~60% foi definido como meta de polimerização, uma vez que este foi associado a propriedades mecânicas adequadas em compósitos resinosos (FERRACANE et al., 1998). Para definir o nível máximo de carga, buscou-se um balanço entre manuseabilidade (viscosidade e pegajosidade) e adequada polimerização. Inicialmente foram preparados compósitos monomodais que simulassem a manuseabilidade de resinas compostas dentais comerciais. Nesta etapa, os compósitos preparados e seus respectivos GC estão descritos nas Tabelas 1, 2 e 3. Os compósitos de titânia com 1 mm de espessura não polimerizaram abaixo de uma fina camada na superfície de topo expostas à luz (Tabela 1), o que está relacionada à opacidade destes materiais. Isto explica-se pela

diferença entre o índice de refração destas partículas e a matriz resinosa (FERRARIS et al., 2014). Compósitos de zircônia com 1 mm de espessura demonstraram adequada polimerização (Tabela 2), já com 2 mm de espessura GC foi 0%, já que a luz do fotopolimerizador não foi capaz de penetrar mais que ~1,2 mm de espessura e atingir a base dos espécimes em contato com o cristal do FTIR. A diferença dos resultados de grau de conversão de espécimes de 1 mm e 2 mm de compósitos de zircônia explica-se pelo aumento da opacidade associado ao aumento da espessura (FERRARIS et al., 2014). Compósitos de alumina com 2 mm de espessura apresentaram GC ~65% (Tabela 3), o que indica que estas nanopartículas podem ser utilizadas no preparo de compósitos monomodais.

Tabela 1: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos monomodais de  $\text{TiO}_2$

<b><math>\text{TiO}_2</math> 55 %</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math> 55%</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math> 64,5%</b>
0,6 (2,9)	0,1 (1,0)	0,1 (2,6)

Tabela 2: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos monomodais de  $\text{ZrO}_2$

<b><math>\text{ZrO}_2</math> 80%</b>	<b><math>\text{ZrO}_2\text{SiO}_2</math> 80%</b>
59,9 (1,6)	58,8 (2,1)

Tabela 3: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos monomodais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 50%</b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2</math> 50%</b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2</math> 57%</b>
67,7 (1,1)	65,9 (0,2)	67,9 (1,0)

Sendo que os resultados não foram satisfatórios para compósitos de Ti e Zr, investigou-se o máximo de nanopartículas de Ti (mais crítico) que permitisse GC ~60%. Observou-se que um máximo de 10% em peso de nanopartículas de Ti poderia ser utilizado. No entanto, compósitos monomodais com apenas 10% em peso de partículas de carga não são representativos de compósitos restauradores dentais (FERRACANE, 2011). Decidiu-se então formular compósitos bimodais com micropartículas de vidro de 0,7  $\mu\text{m}$  (V-117-4107 Esstech DSS<sup>TM</sup> vidro). Neste estágio, fez-se necessário avaliar o máximo de micropartículas de vidro que, associado aos 10% em peso de nanopartículas, permitiria adequada polimerização (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos bimodais de  $\text{TiO}_2$ +Glass sem recobrimento por sílica

<b><math>\text{TiO}_2</math>+Glass (30:70) 68%</b>	<b><math>\text{TiO}_2</math>+Glass (30:70) 50%</b>	<b><math>\text{TiO}_2</math>+Glass (20:80) 70%</b>	<b><math>\text{TiO}_2</math>+Glass (20:80) 60%</b>	<b><math>\text{TiO}_2</math>+Glass (20:80) 50%</b>
16,6 (13,6)	23,9 (7,9)	22,7 (15,3)	49,4 (4,3)	49,3 (3,2)

Tabela 5: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos bimodais de  $\text{TiO}_2\text{SiO}_2$ +Glass com recobrimento por sílica

<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math>+Glass (50:50) 64%</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math>+Glass (40:60) 66%</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math>+Glass (20:80) 70%</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{SiO}_2</math>+Glass (20:80) 50%</b>
2,4 (5,2)	0,0 (3,2)	36,2 (4,4)	53,3 (6,5)

Finalmente, identificou-se que 40% em peso de micropartículas + 10% em peso de nanopartículas era o ideal para os compósitos de Ti, bem como apresentou

resultados adequados para Zr e Al (Tabela 6). Os compósitos bimodais com um total de 50% em peso de partículas de carga, na proporção de 20:80 nano e micropartículas, apresentam consistência e manuseabilidade semelhantes a resinas compostas flow comerciais.

Tabela 6: Média (desvio-padrão) de grau de conversão (%) dos compósitos bimodais com 50 % em peso de carga (20 nanopartículas : 80 micropartículas) de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou  $TiO_2$  com e sem recobrimento por sílica

	$ZrO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$
Com $SiO_2$	62,4 (1,9)	67,4 (1,1)	54,9 (1,5)
Sem $SiO_2$	62,3 (1,9)	62,0 (1,6)	54,0 (8,1)

#### 4. CONCLUSÕES

Nanopartículas cristalinas cerâmicas sem silício foram modificadas utilizando um método de revestimento por sílica, bem como utilizadas na preparação de compósitos resinosos. O nível máximo de carga de nanopartículas que, independente do tipo de nanopartícula, permitiu adequada polimerização dos compósitos resinosos foi de 10% em peso de nanopartículas em compósitos híbridos contendo também 40% em peso de micropartículas de vidro.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

KAIZER, M.R.; DE OLIVEIRA-OGIARI, A.; CENCI, M.S.; OPDAM, N.J.; MORAES, R.R. Do nanofill or submicron composites show improved smoothness and gloss? A systematic review of in vitro studies. **Dental Materials**, v.30, n.4, p.e41-78, 2014.

SIDERIDOU, I.D.; KARABELA, M.M. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. **Dental Materials**, v.25, n.11, p.1315-1324, 2009.

MITRA SB; WU, D.; HOLMES, B.N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **Journal of the American Dental Association**, v.134, n.10, p.1382-1390, 2003.

ABBOUD, M.; TURNER, M.; DUGUET, E.; FONTANILLE, M. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers .1. Chemical modification and characterization of ceramic particles. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, n.8, p.1527-1532, 1997.

GUO, Z.H.; PEREIRA, T.; CHOI, O.; WANG, Y.; HAHN, H.T. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, n.27, p.2800-2808, 2006.

FERRARIS, F.; DIAMANTOPOULOU, S.; ACUNZO, R.; ALCIDI, R. Influence of enamel composite thickness on value, chroma and translucency of a high and a nonhigh refractive index resin composite. **International Journal of Esthetic Dentistry**, v.9, p.382-401, 2014.