



EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA NA MORFOLOGIA DE RESINA ODONTOLÓGICA

Nadja M. S. Oliveira¹, Rômulo P. B. Reis¹, Itamara F. Leite³, Crislene R. S. Morais², Suédina M. L. Silva^{2*}

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG.

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande – suedina@dema.ufcg.edu.br

³Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais - UFPE

O objetivo do presente trabalho foi incorporar nanosilicatos em resina odontológica microhíbrida comercial visando obter nanocompósitos odontológicos competitivos com resinas odontológicas nanoparticuladas comerciais. Para tanto, um silicato em camadas organofilado, Cloisite 20A (C20A), foi incorporada a uma resina microhíbrida (Z100) e propriedades morfológicas dos nanocompósitos obtidos avaliadas em função do método de incorporação e do teor de carga empregado. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX evidenciam que houve a formação de nanocompósitos e de acordo com os dados de MEV a presença da carga nanoparticulada C20A modificou a morfologia da resina microhíbrida melhorando a distribuição de tamanho das partículas e diminuindo a presença de aglomerados.

Palavras-chave: *Compósito odontológico, nanosilicatos, montmorilonita, nanohíbridos*

Effect of organoclay incorporation on dental resin morphology

The objective of the present work was to incorporate nanosilicates in commercial dental resins in order to prepare dental nanocomposites competitive as commercial nanoparticulates dental resins. Thus, a silicate, Cloisite 20A (C20A), was incorporated in a microhybrid dental resin (Z100) and morphological properties of the nanocomposites evaluated as a function of the incorporation method and the amount of filler employed. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results evidence that nanocomposites have been obtained and according to SEM results, the morphology of microhybrid resin was modified when C20A nanoparticulate was incorporated improve the size distribution and reduce the agglomeration of the particles.

Word-key: *Dental composite, nano silicates, montmorillonite, nanohybrids*

Introdução

Desenvolvidos a mais de 40 anos, compósitos dentais têm sido amplamente empregados pelos odontólogos para substituir os tradicionais “amálgamas dentais”. Pode-se então relacionar essa tendência à transformação socioeconômica e cultural da sociedade, onde diversas modificações nos padrões de estética ocorreram e isso refletiu diretamente na odontologia. Nos últimos anos, a estética é provavelmente a palavra mais difundida no meio odontológico. Nunca se falou tanto em Odontologia Estética e os tratamentos realizados visando o mais belo e o mais harmonioso sorriso jamais foram tão procurados como hoje em dia⁽¹⁾. E esse desenvolvimento tem tudo a ver com a evolução da incorporação de cargas cada vez menores nessas resinas odontológicas, obtendo-se restaurações cada vez mais fáceis de polimento, com melhor lisura de superfície, mais resistentes a cargas mastigatórias, bem como com menor contração de polimerização. Essa limitação quanto ao uso de resinas compostas no tratamento dentário restaurador devido à contração de polimerização

sofrida pelo material teve como alternativa para superá-la, a incorporação de cargas nanoparticuladas a esses compósitos odontológicos visando à obtenção dos chamados nanocompósitos odontológicos (compósitos odontológicos nanoparticulados)⁽²⁾. Os nanocompósitos odontológicos apresentam melhores propriedades mecânicas, maior resistência aos esforços mastigatórios e excelentes resultados estéticos. Para Odontologia Restauradora, a nanotecnologia teve como objetivo criar uma resina que oferecesse a retenção do polimento, ou seja, a lisura de superfície mantendo a translucidez e estética da restauração, mas com resistência mecânica e química de uma resina compósita híbrida (resina com carga inorgânica com dimensões micrométricas). O resultado foi à introdução de resinas odontológicas com partículas de carga nanométricas⁽³⁾.

A combinação de Zircônia/Sílica, com dimensões na faixa de 5-20 nm, tem sido usada como nanocarga na preparação dos nanocompósitos odontológicos comerciais. Entretanto, uma outra classe de material que poderá ser empregada como carga potencial na preparação de tais nanocompósitos são os silicatos em camadas, particularmente as montmorilonitas. As montmorilonitas são naturalmente abundantes, de baixo custo e, além disso, biocompatíveis⁽⁴⁾. Na literatura, são poucos os trabalhos que relacionam a síntese de nanocompósitos para aplicações odontológicas tendo argilas montmorilonita como cargas inorgânicas na preparação desses materiais, daí o interesse de desenvolver um estudo que fosse voltado para essa temática. O grande interesse deste trabalho foi sintetizar um nanocompósito odontológico competitivo com resinas odontológicas comerciais já existentes.

Experimental

Materials

Neste trabalho foram utilizados dois compósitos odontológicos, a resina Z100 e a resina Filtek Supreme, ambas produzidas pela 3M do Brasil. Na Tabela 1 pode-se observar o nome comercial, a classificação e a composição química dos mesmos segundo o fabricante.

Foi utilizado como unidade fotopolimerizadora o equipamento Ultraled XP Dabi Atlante que tem comutação automática de 100 a 240 VCA de voltagem; frequência de 50/60 Hz, com potência máxima superior a 500 mW/cm².

Para preparação dos nanohíbridos foi utilizado o compósito Z100 de cor A1 e como carga nanométrica a Cloisite C20A (C20A). Esta carga, fornecida pela Southern Clay Products – Texas/EUA, é uma montmorilonita sódica comercial, modificada quimicamente com íon quaternário de amônio de cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa aproximadamente 65 % de C18, 30 % de C16 e 5 % de C14. A influência do método de preparação

do nanohíbrido e o teor de carga empregado na preparação dos mesmos foram avaliados e as propriedades dos nanohíbridos obtidos comparadas com as do nanocompósito nanoparticulado Filtek Supreme XT.

Tabela 1- Especificações dos compósitos odontológicos segundo o fabricante 3M do Brasil

Material	Classificação microestrutural	Cor	Composição	Quantidade de carga	Fabricante
Z100	Microhíbrido	A1	Bis-GMA, TEGDMA; Zircônia e Sílica (0,6 µm)	71% em volume	3M
Filtek Supreme XT	Nanoparticulado	A1	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA; nanosílica (20 nm) nanoaglomerados Zircônia/Sílica (5-20 nm)	57,7% em volume nas cores translúcidas 59,5% em volume nas cores radiopacas.	3M

Preparação dos Nanohíbridos

A argila organofílica Cloisite C20A (C20A) em quantidades de 1,7% em massa foi adicionada ao compósito odontológico híbrido Z100 visando preparar um nanohíbrido Z100/C20A. Três métodos de dispersão foram estudados para avaliar o método mais eficiente para distribuir a carga C20A como cristais únicos em escala nanométrica altamente separados dentro do compósito dental Z100.

- **Método 1: Mistura manual**

Foram misturados manualmente incrementos de resina odontológica Z100 com 1,7 % em massa da argila organofílica comercial C20A, utilizando gral e pistilo de ágata por um tempo de 1 minuto contínuo de homogeneização. Em seguida, a mistura Z100/C20A foi colocada na cavidade de uma placa plana de vidro com diâmetro de 20 mm e espessura de 2.0 mm e fotopolimerizada na superfície superior com o equipamento Ultraled XP Dabi Atlante por um período de 120 segundos com pulsos de 40 segundos. A polimerização também foi conduzida na superfície inferior da amostra, nas mesmas condições descritas. Este método de irradiação, conforme reportado em outros estudos, é suficiente para promover uma adequada polimerização, sempre mantendo uma distância mínima entre a ponta do LED e o material a ser fotoativado⁽⁵⁾.

- Método 2: Mistura mecânica com amalgamador em cápsula
Foi realizada uma mistura mecânica com amalgamador digital odontológico do fabricante Dabi Atlante. O processo foi feito colocando incrementos do compósito híbrido Z100 e quantidade de 1,7 % em massa da carga C20A. O compósito Z100 e a carga C20A foram acondicionados em cápsula e, posteriormente, a mesma foi acoplada aos batedores do aparelho. A mistura foi homogeneizada durante 15 segundos. Antes da colocação da mistura (Z100 + carga C20A), houve um envolvimento da carga na resina feito manualmente para facilitar o mecanismo de mistura no amalgamador. Após tal processo a mistura também foi colocada na cavidade de uma placa plana de vidro e fotopolimerizada nas duas superfícies usando as mesmas condições descritas no Método 1.
- Método 3: Mistura manual seguida da mistura mecânica com amalgamador em cápsula
Neste caso o híbrido Z100 e a carga C20A foram misturados manualmente conforme Método 1 e em seguida, fez-se a mistura mecânica no misturador digital em cápsula conforme Método 2. Em seguida as amostras preparadas foram fotopolimerizadas.

Caracterização

A argila organofílica Cloisite 20 A (C20A) foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho (IV), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

Os compósitos comerciais Z100, e FilteK Supreme, assim como os nanohíbridos preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), testes de flexão de três e microdureza Vickers. Além destas análises, microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi usada para analisar as superfícies de fratura dos nanohíbridos. Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritos abaixo.

As análises por FTIR foram realizados em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

As análises de difração de raios-X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA. O espaçamento interplanar basal (d_{001}) da montmorilonita e dos nanocompósitos foram determinados por meio da lei de Bragg.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA-50. temperaturas de 30 °C até 900°C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de ar, com fluxo de 50 ml/min.

Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra o espectro no infravermelho da argila organofílica comercial Cloisite 20A (C20A), empregada na preparação dos nanocompósitos odontológicos. Observa-se uma banda próxima de 3659 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila. Em aproximadamente 3455 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} observa-se vibração de estiramento do grupo OH, referente à água adsorvida na argila. As bandas em 2946 cm^{-1} , 2868 cm^{-1} e 1491 cm^{-1} são correspondentes, respectivamente, aos modos vibracionais, assimétrico e simétrico do grupo CH_2 e a deformação assimétrica do grupo C-H característicos da presença do surfactante na argila. As bandas em 1031 , 513 e 472 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento Si-O e as vibrações angulares Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente ⁽⁶⁾.

O difratograma da argila organofílica comercial (C20A) está apresentado na Figura 1b. A distância interplanar basal (d_{001}) determinada experimentalmente está de acordo com o reportado na ficha técnica que foi de $2,42\text{ nm}$ ⁽⁷⁾. Os cátions amina do surfactane devem estar arranjados nas galerias da argila em uma estrutura do tipo parafínica, pois de acordo com o que já foi reportado na literatura⁽⁸⁾ este tipo de arranjo ocorre quando o espaçamento basal da argila organofílica é superior a $2,2\text{ nm}$. Observa-se também a presença de um pico de baixa intensidade em $1,20\text{ nm}$ atribuído a reflexão d_{002} .⁽⁹⁾

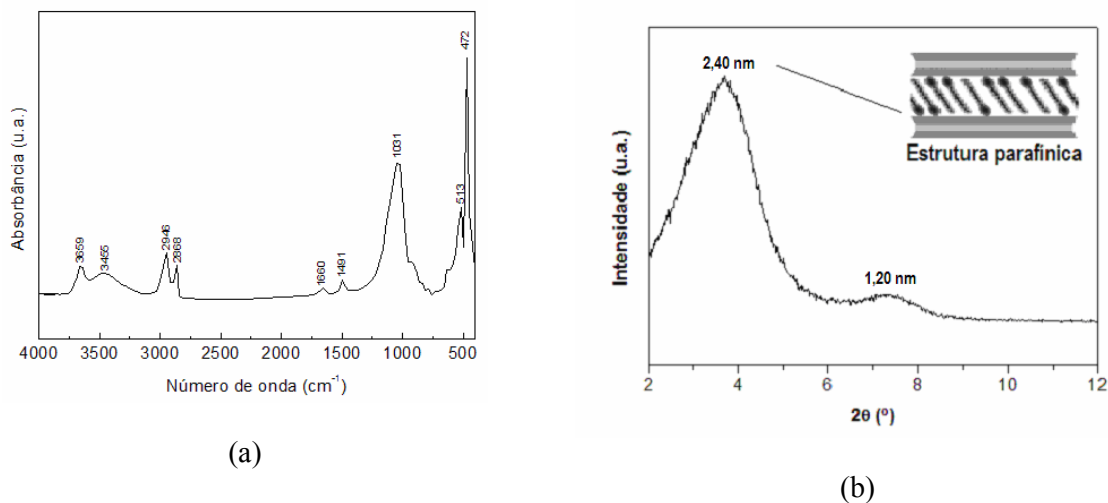


Figura 1- Espectro no infravermelho da argila comercial Cloisite (C20A) (a) e (b) difratograma da argila comercial Cloisite (C20A).

A perda de massa da argila C20A, determinada por termogravimetria, está mostrada na Figura 2. Esta curva pode ser separada em três regiões: (I) eliminação de água livre em 37 °C ; (II) eliminação de substância orgânica (surfactante) em 311 °C e (III) desidroxilação da montmorilonita

em 652 °C. Existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contêm menos água livre do que os minerais inorgânicos puros – o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água poderia ocupar em um sistema inorgânico e a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos⁽⁶⁾. Como resultado, a quantidade de água nas argilas organofílicas, quando comparada a das argilas naturais, é consideravelmente inferior. Observa-se também que as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores a 70 °C. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas argilas organofílicas estão contidas nos espaços (‘poros’) entre os íons quaternários de amônio interlamelar⁽¹⁰⁾, ao invés de estar diretamente associada com o surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas do que se verifica para as argilas naturais. Uma importante consequência da substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos é que a superfície da argila passa a ter caráter hidrofóbico, tornando-a compatível com matrizes poliméricas.

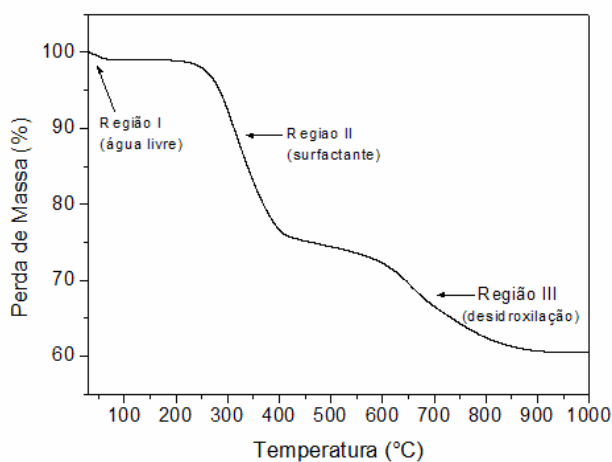


Figura 2 – Curvas de perda de massa da C20A.

Os dados de difração de raios X (DRX) dos compósitos dentais Z100 (compósito microhíbrido) e Filtek Supreme (compósito nanoparticulado) estão apresentados na Figura 3. Na resina Filtek Supreme foi registrado um pico, de baixa intensidade, em torno de 2,27 nm enquanto que na resina Z100 não foi registrado nenhum pico. Quando 1,70 % em massa da argila organofílica C20A foi incorporada a resina Z100 por meio de uma mistura manual (Z100/1,7C20AMan) não se observa a presença do pico característico da argila (Figura 4a). Por outro lado, quando a mistura resina/argila foi feita empregando o método manual seguido do mecânico (manual/mecânico) (Z100/1,7C20AManMec), um pico em torno de 1,86 nm foi registrado no difratograma (Figura 4a).

Isto indica a presença da argila organofílica na resina Z100, mas a distância interplanar basal da argila no híbrido foi praticamente a mesma da argila C20A pura. Nesta condição (DRX a altos ângulos – 2θ iniciando em 1,5) não é possível afirmar que não houve a formação de nanocompósito polimérico pois picos característicos de nanocompósito intercalado pode ser visualizado a baixos ângulos conforme reportado por Oréfica⁽¹¹⁾ (Figura 4b). A incorporação de 3,0 % de carga a resina Z100 utilizando o método manual/mecânico (Z100/3,0C20AManMec) resultou no surgimento de um pico em aproximadamente 4,42 nm sugerindo assim a formação de um nanocompósito do tipo intercalado (Figura 4a). O difratograma do híbrido contendo 5,0% de carga (Z100/3,0C20AManMec) mostra um pico discreto em torno de 5,14 nm. Entretanto, para confirmar a formação de nanocompósito neste caso seria necessário realizar uma análise de DRX a baixos ângulos e confirmar os dados por microscopia eletrônica de transmissão. Visando comparar os dados obtidos neste estudo com os reportados na literatura⁽¹¹⁾, apresentamos os difratogramas de nanocompósitos odontológicos preparados com 75 % em massa de Bis-GMA e 25 % em massa de TEGDMA contendo 0,5; 9,0 e 16,0 % em massa de Cloisite C20A (Figura 5b). Embora no nosso estudo, os nanocompósitos tenham sido preparados misturando-se a resina Z100 a carga C20A, comportamento semelhante foi observado quando a preparação dos nanocompósitos se deu a partir da mistura monômero/C20A⁽¹¹⁾.

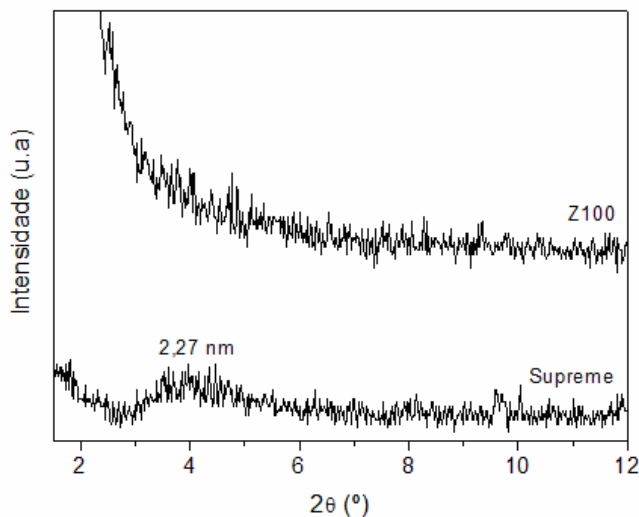


Figura 3- Difratogramas dos compostos dentais Z100 (composto microhíbrido) e Filtek Supreme (composto nanoparticulado).

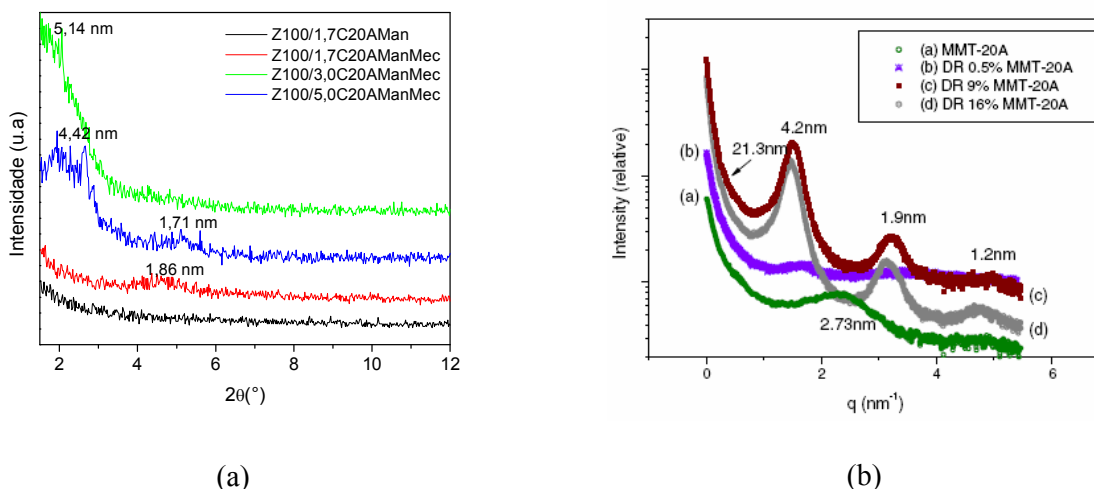
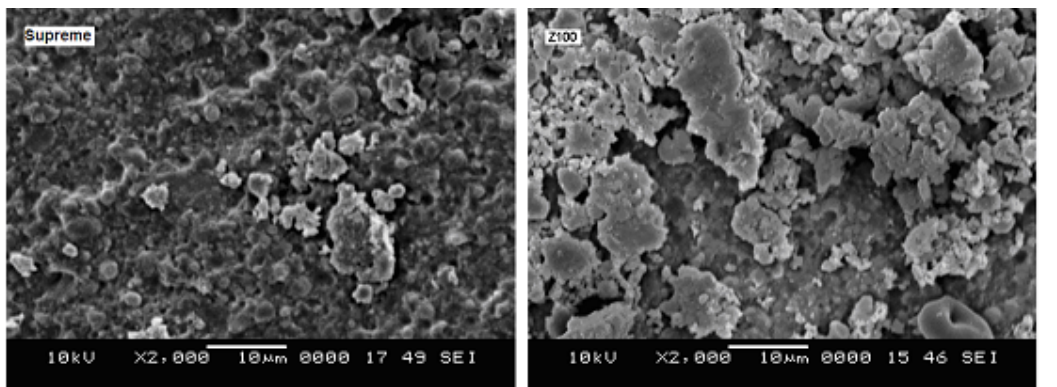


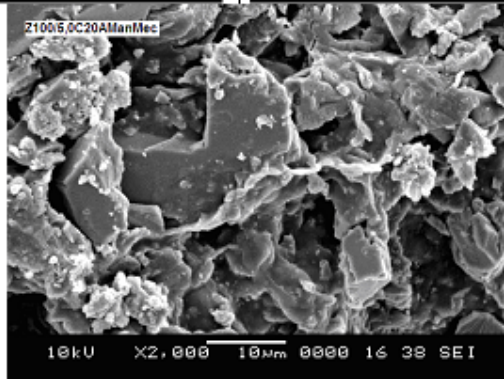
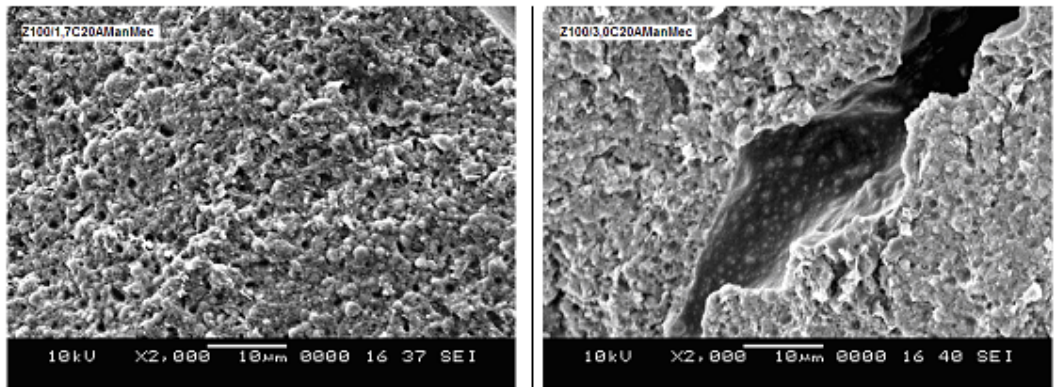
Figura 4- Difratomogramas do compósito dental (a) Z100 contendo argila organofílica C20A preparado por mistura manual e manual/mecânica com teores variados de carga e (b) do nanocompósito contendo C20A sintetizado por Oréfice & Discacciati⁽¹¹⁾.

Os métodos de preparação dos nanocompósitos bem como o teor de carga afetaram as propriedades da resina odontológica comercial microhíbrida Z100. O método manual seguido do mecânico com teor de carga C20A de 3 % massa parece ser a combinação mais eficiente na obtenção de nanocompósitos odontológicos.

As micrografias das resinas odontológicas comerciais Filtek Supreme e Z100, bem como dos nanohíbridos sintetizados neste estudo (Z100/1,7C20AMan, Z100/1,7C20AManMec, Z100/3,0C20AManMec e Z100/5,0C20AManMec) estão apresentadas na Figura 5. Conforme esperado a resina Z100 apresenta um maior número de aglomerados do que a Supreme por se tratar de uma resina microhíbrida. A incorporação de 1,7 e 3,0 % de argila organofílica C20A à resina Z100 resultou em um menor tamanho de aglomerados e uma melhor distribuição dos mesmos. Entretanto teor de 5,0 % favoreceu a formação de aglomerados. Estes resultados indicam que o uso baixos teores (1,7 e 3 %) de argilas organofílicas como nanocargas em resinas odontológicas pode ser promissor na obtenção de resinas com melhores propriedades e com menor custo que as nanoparticuladas comerciais.



(a)



(b)

Figura 5- Micrografias (MEV) dos compósitos dentais comerciais (a) Supreme e Z100 e (b) nanocompósitos Z100 contendo argila organofílica C20A preparado por mistura manual/mecânica com teores de carga de 1,7; 3,0 e 5,0% em massa.

Conclusões

A incorporação de pequena quantidade (3% em massa) de argila organofílica C20A a resina odontológica comercial (microhíbrido Z100), através de um método de mistura manual e mecânico, modificou a morfologia do compósito, diminuindo a presença de aglomerados e melhorando a distribuição de tamanho de partículas. Tais resultados sugerem que a incorporação de C20A em microhíbridos odontológicos poderá levar a diminuição na contração de polimerização e ao melhoramento nas propriedades mecânicas, devido ao tamanho reduzido das partículas e a ampla distribuição de tamanho das mesmas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Heber Carlos Ferreira (UFCG) pela doação da Cloisite C20A e ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão de Bolsa de Produtividade em Pesquisa em benefício de Suédina M. L. Silva.

Referências Bibliográficas

1. L.N .Baratieri; S.J.Monteiro; M.A.C. Andrada; L.C.Vieira; A.V.Ritter, A.C. Cardoso *Odontologia Restauradora-Fundamentos e Possibilidades*, 2004.
2. J. Manhart; K.H. Kunzelmann; H.Y Chen. *Dental Materials*. 2000,16, 44.
3. 3M Dental Filtek Supreme, www.3mespe.com.br acessado em julho de 2008.
4. D. Depan; A.P. Kumar; R.P. Singh *Act Biomater*, 2008, 10, 1016.
5. A.D. Neves; J.A.C. Discacciati; R.L.Oréfice; M.I. Yoshida. *J Biomedical Materials research part b –applied biomaterials*, 2005, 72, 393.
6. J. Madejová *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31, 1.
7. Disponível em www.seprod.com acessado em maio de 2009
8. S.I. Marras; A.Tsimpliaraki; I. Zuburtikudis; C. Panayiotou *J Col Inter Sci*, 2007, 315, 520.
9. L. A. Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Crewe: RAPRA, 2004, Vol.1.
10. P. E. R. Araujo; K. R. M. Ferreira, E. L. Canedo, L. H. Carvalho, C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva *Polym. Eng. Sci.*, 2009, *In Press*.
11. J.A. Discacciati; R.L. Oréfice. *J.Mater Sci*, 2007, 42, 3883.