



COPPE/UFRJ

PROPRIEDADES MECÂNICAS NAS ESCALAS MACRO, MICRO E NANOMÉTRICA
DE QUATRO COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS REFORÇADOS COM
NANOPARTÍCULAS

Juliana Antonino de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo
Junior

Rio de Janeiro
Junho de 2010

PROPRIEDADES MECÂNICAS NAS ESCALAS MACRO, MICRO E NANOMÉTRICA
DE QUATRO COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS REFORÇADOS COM
NANOPARTÍCULAS

Juliana Antonino de Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Eduardo Moreira da Silva, D.Sc.

Prof. Rodrigo Prioli Menezes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2010

Souza, Juliana Antonino de

Propriedades Mecânicas nas escalas macro, micro e nanométrica de quatro compósitos odontológicos reforçados com nanopartículas/ Juliana Antonino de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVII, 118 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior
Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 107-114.

1. Propriedades mecânicas. 2. Compósitos odontológicos. 3. Nanopartículas. I. Camargo Jr, Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus 32 anos de vida.

Aos erros e acertos do meu passado...

As expectativas do presente...

E principalmente às certezas e incertezas do meu futuro.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sérgio Camargo, por sua dedicada orientação, por acreditar no meu trabalho, mostrando-se compreensivo diante das minhas dificuldades sempre com muito apoio e incentivo.

A minha amada mãe e ao meu querido pai, que mesmo sem entender de propriedades mecânicas e materiais compósitos, estiveram sempre vibrantes, todos os dias desta minha longa jornada.

Aos meus irmãos Carolina, Gustavo e Fernanda, pelo incentivo, por me fazerem sentir admirada e capaz. A todos os meus familiares pelas palavras de carinho e apoio nas minhas dificuldades.

Ao meu noivo e futuro marido Mads, que mesmo de muito longe soube reconhecer a importância desse momento na minha vida, me oferecendo todo o seu respeito, admiração, atenção e amor.

A querida amiga Marinalva, por emanar tanta fé, amor e paz nos momentos que precisei.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Glória Dulce de Almeida Soares, Renata Antoun Simão, Carlos Alberto Achete, Marysilvia Ferreira, Luiz Henrique de Almeida, Fernando Luiz Bastian, Luiz Marcelo M. Tavares e Tsuneharu Ogasawara, pelo todo aprendizado que me foi passado durante o curso, essenciais para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À equipe do laboratório de MEV e AFM da COPPE/PEMM, pela incansável disposição frente a tantas análises.

Aos professores e amigos do laboratório Van Der Graff que me receberam, desde o primeiro momento, com tanta atenção, profissionalismo, simpatia e acima de tudo muita disposição em fazer o melhor. Obrigado por tudo.

Aos técnicos do laboratório de preparação de amostras, Júlio Ferreira, Nelson Aguiar e Osvaldo Pires Filho pela paciência e pronta ajuda.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Paulo Roberto de Jesus Menezes, Elias Xavier Pereira, Francisco de Assis Lima de Souza Junior, Maria Célia Fonseca dos Santos, Bruno Meirelles e Cíntia M^a Costa Lobato por estarem sempre prontos a ajudar e resolver meus problemas.

Ao pessoal do suporte Metalmat pelo auxílio e apoio.

Aos amigos, Camila Dolavale, Emanuel Santos Junior, Ricardo Assunção Santos, Ledjane Sobrinho, Fabíola Ormiga, Vinícius Benfica, Marília Beltrão, Marcelo Beltrão, Camila Rabelo, Aline Matos, Talita Trindade, Liliane Dolavale e muitos outros por toda a ajuda e colaboração diante das minhas dificuldades e acima de tudo a amizade sincera que pude receber de cada um de vocês.

A todos os professores, técnicos e alunos da Universidade Técnica da Dinamarca, Laboratório de Micro e Nanotecnologia (DTU/Nanotech), que se envolveram direta e indiretamente nessa pesquisa, durante o meu doutorado sanduíche. Obrigado pelos ensinamentos e por toda a dedicação.

A UFRJ e ao CNPq pelo auxílio e apoio financeiro durante o desenvolvimento dessa pesquisa, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROPRIEDADES MECÂNICAS NAS ESCALAS MACRO, MICRO E NANOMÉTRICA
DE QUATRO COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS REFORÇADOS COM
NANOPARTÍCULAS

Juliana Antonino de Souza

Junho/2010

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese foi estudado o comportamento mecânico de quatro compósitos restauradores odontológicos comerciais reforçados com nanopartículas de carga em escalas macro (resistência à flexão), micro (tenacidade à fratura) e nanométricas (nanoindentação). Enquanto que nas escalas macro e micrométricas, buscou-se determinar as propriedades do material compósito como um todo, com a diminuição da escala, o objetivo foi investigar as propriedades das diferentes fases constituintes destes materiais. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura – MEV, microscopia eletrônica de varredura ambiental, MEVA e microscopia de força atômica – AFM, para analisar, interpretar e discutir os resultados. Concluiu-se que características como tamanho e dispersão das partículas de carga estão diretamente relacionadas com o aumento da resistência dos materiais. Aglomerados de partículas e grandes partículas deixam espaços vazios, sem preenchimento, dentro da matriz polimérica, tornando o material mais susceptível à fratura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MACRO, MICRO AND NANO MECHANICAL PROPERTIES MEASUREMENTS OF
FOUR NANOFILLED RESIN-BASED COMPOSITES

Juliana Antonino de Souza

June/2010

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this Thesis, the mechanical behavior of four commercial resin-based composites reinforced by nanofilled was studied through macro (flexural strength), micro (fracture toughness) and nanoscale (nanohardness). While at macro and microscales aimed to determine unique composite properties, the nanoscale had as main objective to investigate the local mechanical properties of the different composite phases. Scanning electron microscope – SEM, environment scanning electron microscope – ESEM and atomic force microscope – AFM were done in order to analyze, understand and discuss the obtained results. It was concluded that the particles size and their dispersion are directly related with the increase of the material resistance. Agglomerated fillers (nanoclusters) and large particles leave free polymer areas and making the material more susceptible to fracture.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sumário	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	
2.1. Compósitos Odontológicos	6
2.2. Propriedades mecânicas dos materiais	12
2.2.1. Dureza	13
2.2.2. Resistência à flexão	18
2.2.3. Tenacidade à fratura	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Preparação de amostras	27
3.1.1. Amostras para o ensaio de nanoindentação	29
3.1.2. Amostras para o ensaio de resistência à flexão	31
3.1.3. Amostras para o ensaio de tenacidade à fratura	32
3.2. Metodologia dos ensaios	
3.2.1. Ensaio de Nanoindentação	34
3.2.2. Ensaio de Resistência à flexão	40
3.2.3. Ensaio de Tenacidade à fratura	41
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	44
3.2.5. Microscopia de força atômica	45
3.2.6. Termogravimetria	46
3.2.7. Análise estatística	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE I	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE II	87
6. CONCLUSÕES	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
8. APÊNDICE 1	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Dimetacrilatos usados em compósitos dentários.	9
Figura 2	Curvas de nanoindentação em um material compósito de matriz polimérica reforçado com partículas cerâmicas (Adaptado de HO <i>et al.</i> , 2005).	16
Figura 3	Curvas de nanoindentação em um compósito de matriz metálica reforçado com fibras de carbono: A) Fibra de carbono, B e C) Interface e D) Matriz.	17
Figura 4	Representação esquemática de distribuição de forças no ensaio de resistência à flexão (ANUSAVICE, 2005).	19
Figura 5	Modo I de deslocamento da superfície da trinca (modo de abertura ou tração).	22
Figura 6	Curvas-R dos compósitos ensaiados. Os símbolos esféricos representam amostras individuais do material microhíbrido e os símbolos em forma de cruz o material nanoparticulado (Adaptado de SHAH <i>et al.</i> 2009a).	25
Figura 7	Dispositivo criado para a confecção das amostras para o ensaio de dureza.	30
Figura 8	Desenho esquemático de uma amostra de dureza contendo as quatro matrizes de nanoindentação após os ensaios. Quadrante 1: 2500 μN de carga; 2: 5000 μN de carga; 3: 7500 μN de carga; 4: 10000 μN .de carga	30
Figura 9	Molde e dispositivo utilizados para a confecção das amostras para o ensaio de flexão.	31
Figura 10	Molde e dispositivos empregados no preparo das amostras de ensaio de tenacidade à fratura.	32
Figura 11	Espécime sanduíche para ensaio de tenacidade à fratura (DCB).	33
Figura 12	Gráfico da força em função do tempo em três segmentos. No primeiro segmento, com duração de 5 segundos, a carga cresce linearmente até atingir a força máxima P_{max} . Essa força é então, mantida constante por 2 segundos onde, finalmente, decresce linearmente até zero durante 5 segundos.	35

Figura 13	(a) Imagem da ponta Berkovich (Hysistron). (b) Modelo de cristal de um diamante em forma de pirâmide de três faces. (c) Imagem de microscopia ótica da ponta utilizada	35
Figura 14	Função de área da ponta Berkovich. Os dados obtidos na calibração são ajustados na função; $A(hc) = C0 \cdot hc^2 + C1 \cdot hc + C2 \cdot hc^{1/2} + C3 \cdot hc^{1/4} + C4 \cdot hc^{1/8} + C5 \cdot hc^{1/16}$ com os coeficientes indicados no gráfico.	36
Figura 15	Representação esquemática de uma curva típica de força versus profundidade de penetração.	37
Figura 16	Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade de penetração (h), profundidade de contato (hc) e profundidade final (hf).	38
Figura 17	Representação esquemática de uma curva de indentação identificando as constantes apresentadas na Figura 16, e como é feito o cálculo da rigidez S .	39
Figura 18	Esquema de fratura do corpo de prova em flexão.	40
Figura 19	Espécime sanduíche do ensaio de DCB carregada com momentos puros. Material #1: material compósito e material #2: barra metálica.	42
Figura 20	Carregamento de forças compressivas, F_c , e trativas, F_t , criando momentos puros no interior das barras metálicas.	44
Figura 21	Ilustração esquemática do dispositivo de ensaio (SØRENSEN et al. 1996).	43
Figura 22	Imagens em AFM da topografia dos compósitos odontológicos: (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA.	48
Figura 23	Fotomicrografias em MEV dos compósitos estudados: (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA.	49
Figura 24	Fotomicrografia em 500x de aumento de uma região onde aparecem grandes estruturas, como aglomerados de partículas, que, no entanto é apenas artefato de imagem.	48
Figura 25	Curvas de força relativas à indentações no material TPH3 com uma carga máxima de 2500 μ N: (a) curva de força típica para materiais compósitos odontológicos e (b)	53

comportamento considerado exceção.

Figura 26	Curvas de força (a, c) resultantes de indentações no material TPH3 com uma força máxima de 5000 μN e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b,d).	55
Figura 27	Curvas de força (a,c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b,d) no material TPH3 com uma força máxima de 7500 μN .	57
Figura 28	Curvas de força resultantes de indentações no material TPH3 com uma força máxima de 10000 μN (a,c). Imagens em AFM da topografia da nanoindentações (b,d).	59
Figura 29	Histogramas de dureza para as diferentes cargas aplicadas no material TPH3: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	60
Figura 30	Histogramas de módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no material TPH3: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	61
Figura 31	Curvas de forças resultantes de indentações no material FS com força máxima de 2500 μN (a, c) e as imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d).	63
Figura 32	Histogramas dos valores de dureza para as diferentes cargas aplicadas no compósito FS: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	65
Figura 33	Histogramas dos valores de módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no compósito FS: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	66
Figura 34	Curvas de forças resultantes de indentações no material CA com carga máxima de 2500 μN (a, c) e as imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d, e).	68
Figura 35	Imagem em AFM da topografia do material CA com matriz de nanoindentações com carga de 5000 μN .	69
Figura 36	Curvas de nanoindentações com carga de 5000 μN no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d).	70

Figura 37	Imagem em AFM da topografia do material CA apresentando a matriz de indentação com carga de 7500 μN .	71
Figura 38	Curvas de nanoindentação com carga de 7500 μN no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d).	72
Figura 39	Imagem em AFM da topografia do material CA contendo a matriz de indentação com carga 10000 μN .	73
Figura 40	Curvas de nanoindentação com carga de 10000 μN no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia da nanoindentações correspondentes (b, d).	74
Figura 41	Histogramas dos valores de dureza para as diferentes cargas aplicadas no compósito CA: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	75
Figura 42	Histogramas dos valores de módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no compósito CA: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .	76
Figura 43	Imagem em AFM da topografia da matriz de nanoindentação com carga de 2500 μN no material Z350.	77
Figura 44	Curvas de nanoindentação com carga de 2500 μN do material Z350 (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações correspondentes (b, d).	78
Figura 45	Imagem em AFM da topografia do material Z350 revelando a matriz de 10000 μN de carga.	79
Figura 46	Curvas de nanoindentação (a, c, e) com carga de 10000 μN no material Z350 e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d, f).	80
Figura 47	Histogramas dos valores de dureza do material Z350 para as diferentes cargas empregadas (a) matriz de 2500 μN (b) matriz de 5000 μN (c) matriz de 7500 μN (d) matriz de 10000 μN .	82
Figura 48	Histogramas dos valores de módulo de elasticidade do material Z350 para as diferentes cargas empregadas (a) matriz de 2500 μN (b) matriz de 5000 μN (c) matriz de 7500 μN (d) matriz de 10000 μN	83

Figura 49	Valores médios de dureza dos quatro compósitos: (série 1) 2500 μN de força e (série 2) 10000 μN de força.	84
Figura 50	Esquema dos princípios da técnica de indentação gradeada para materiais heterogêneos: (a) grande profundidade de indentação ($h > D$), as propriedades médias de um meio homogêneo são obtidas. (b) pequena profundidade de penetração ($h < D$), os constituintes individuais podem ser identificados	86
Figura 51	Fração em peso da fase de reforço e resistência à flexão dos compósitos para os diferentes grupos.	89
Figura 52	Amostras fraturadas após o ensaio de flexão; (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA.	90
Figura 53	Superfície de fratura do compósito THP3: (a) observação da linha de fratura dividindo a superfície de fratura em duas áreas com rugosidades diferentes (setas) e (b) partículas irregulares homoganeamente distribuídas na matriz polimérica.	91
Figura 54	Superfície de fratura do compósito FS: (a) visualização de um defeito de canto e linha de fratura (setas) e (b) maior aumento revelando a morfologia das partículas de carga.	92
Figura 55	Superfície de fratura do compósito CA: (a) defeito de borda na região superior da imagem e alguns microporos (setas) em (b) morfologia das partículas de carga em maior aumento.	93
Figura 56	Superfície de fratura do compósito Z350: (a) observação de um defeito de topo (seta) e nervuras radiais e (b) nanopartículas de carga arranjadas em aglomerados.	93
Figura 57	Micrografia em MEVA do compósito Z350 mostrando uma propagação de trinca interparticular.	95
Figura 58	Fotomicrografias em MEV da superfície de fratura do compósito Z350: (a) vazios encontrados na microestrutura do material e identificados com os números 1, 2 e 5 e (b) os números 1, 2 e 5 são partículas correspondentes aos vazios vistos na Figura 58 (a).	95

Figura 59	Fotomicrografias em MEVA da evolução da trinca no compósito Z350 mostrando 4 estágios de carregamento. O comprimento da barra de escala é de 10 μm .	96
Figura 60	Fotomicrografia em MEVA mostrando a fratura de um aglomerado presente na microestrutura do material Z350.	97
Figura 61	Curvas-R obtidas para o material Z350. Cada curva representa um espécime e as setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada.	98
Figura 62	Um detalhe do crescimento das curvas-R nos primeiros 50 μm de crescimento das trincas. Cada curva representa um espécime e as setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada.	99
Figura 63	Fotomicrografia em MEVA da ponta da trinca do compósito CA.	99
Figura 64	Micrografias em MEVA da evolução da trinca no compósito CA, mostrando cinco estágios de carregamento (a-e). Na Figura 15 (f) um maior aumento foi usado, a partir da Figura 15 (e) para mostrar a trinca com mais detalhes. O comprimento da barra de escala é de 2 μm (a-f).	101
Figura 65	Curvas-R do material CA. As setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada: ca1, ca2 e ca3 significam os três espécimes que foram testados.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Correlação entre o peso molecular e a viscosidade dos monômeros (MOSZNER <i>et al.</i> , 2001).	9
Tabela 2	Diferentes classificações dos processos de fratura.	21
Tabela 3	Tenacidade à fratura de materiais dentários e estruturas dentárias.	23
Tabela 4	Compósitos odontológicos.	27
Tabela 5	Ensaio realizados.	29
Tabela 6	Valores médios da rugosidade superficial e os respectivos desvios-padrão (DP) dos compósitos odontológicos (média \pm DP) n=4.	51
Tabela 7	Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 6, para as diferentes cargas empregadas no material TPH3.	62
Tabela 8	Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 6, para as diferentes cargas empregadas no compósito FS.	67
Tabela 9	Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 6, para as diferentes cargas empregadas no compósito CA.	77
Tabela 10	Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), no material Z350, n = 6, para as diferentes cargas.	84
Tabela 11	Valores de módulo de elasticidade em flexão e resistência à flexão dos compósitos odontológicos e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n =6.	87

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Fator de intensidade de tensão (K_{IC})	22
Equação 2	Taxa de energia liberada (G)	23
Equação 3	Dureza.	38
Equação 4	Módulo de elasticidade e rigidez de contato.	39
Equação 5	Resistência à flexão.	40
Equação 6	Módulo de elasticidade em flexão.	41
Equação 7	Taxa de energia liberada (G) para espécimes sanduíches.	42
Equação 8	Cálculo do Momento.	43
Equação 9	Porcentagem em peso de partículas	46

1

Introdução

O desenvolvimento dos compósitos restauradores na metade do século passado foi considerado uma revolução na dentística restauradora. Sua coloração semelhante à dos dentes naturais e a facilidade de manuseio, são vantagens que os fazem ser os materiais mais utilizados nos dias atuais. Entretanto, ainda existem consideráveis problemas clínicos com sua significativa contração de polimerização, baixo valor de resistência à fratura, em especial na região de interface, e alta taxa de desgaste comparado com as restaurações metálicas.

Pesquisas no campo de fratura desses materiais revelam, dentre outros fatores, que as partículas de reforço influenciam significativamente no processo de desencadeamento de trincas (TIAN *et al.*, 2008). Nesse sentido, o aprimoramento da tecnologia de produção de partículas tem levado a uma considerável redução das suas dimensões, com o intuito primário de aumentar o conteúdo da fase inorgânica, e dessa maneira aumentar a resistência desses materiais (BEUN, *et al.*, 2007).

A maneira pela quais pequenas partículas são capazes de melhorar as propriedades dos materiais pode ser entendida através do aumento da sua área de superfície específica. Outro fator é a presença de ligações químicas não saturadas na superfície dessas nanopartículas, propiciando uma forte ligação entre elas e outro material, bem como entre si mesmas (aglomerados) (JANDT e SIGUSCH, 2009). A nanotecnologia neste sentido é um dos mais importantes avanços no campo da odontologia restauradora nos últimos anos. O emprego de partículas em tamanho nanométrico (1-100 nm) melhora propriedades mecânicas como resistência à compressão, flexão e tenacidade à fratura, além de aumentar a resistência ao desgaste e aprimorar a aparência estética. Estudos mostram uma melhor performance de algumas propriedades mecânicas de compósitos contendo nanopartículas comparado com compósitos tradicionais (WETZEL *et al.*, 2003, MAYWORM, 2009).

Outros estudos revelam a influência do tamanho e do formato das partículas de carga nas propriedades mecânicas dos compósitos odontológicos. Uma alta fração de empacotamento de partículas é atingida com a presença de pequenas partículas. Além disso, o formato esférico das mesmas também tem sido relacionado com um maior volume da fase de reforço nos compósitos (SABBAGH *et al.*, 2004, Kim *et al.*, 2002, ADABO *et al.*, 2003). Entretanto, não é possível moer tais partículas a um

tamanho relativamente pequeno sem que haja aglomeração das mesmas dentro da matriz polimérica. Conseqüentemente, nos compósitos modernos, estão presentes inúmeros aglomerados de nanopartículas (CURTIS *et al.*, 2009b). Materiais reforçados com nanopartículas e aglomerados exibem propriedades distintas comparados com os que contêm partículas do tipo convencional, de acordo com CURTIS *et al.*, (2009a). Para GRAF (1969) isso é atribuído à capacidade do aglomerado fraturar em progressivos fragmentos que acabam por absorver e dissipar a tensão que desencadearia a formação de trincas.

Outros trabalhos, no entanto, demonstram que compósitos que possuem aglomerados na sua microestrutura, apresentam menor resistência ao desgaste e dureza, comparado com materiais onde estes aglomerados não estão presentes (MAYWORM *et al.*, 2008).

A avaliação das propriedades mecânicas desses materiais freqüentemente envolve a determinação da resistência flexural e do módulo de elasticidade. A resistência é uma importante propriedade dos materiais restauradores que fornece valiosas informações sobre a população de defeitos que têm o potencial de levar a falha do material (RODRIGUES *et al.*, 2008). A microestrutura, a composição e os mecanismos de fratura presentes nestes materiais, estão intimamente relacionados com a determinação desta propriedade. Adicionalmente, o módulo de elasticidade, que representa a resistência do material à deformação elástica, é considerado uma propriedade chave, que se relaciona com a contração de polimerização, com a integridade marginal e com a resistência do material ao carregamento oclusal.

Os resultados obtidos pelos ensaios de resistência devem ser interpretados levando em consideração fatores como a microestrutura, a existência de defeitos estruturais bem como o volume das fases presentes no material compósito, e não como um resultado isolado. Isso significa que para conhecer, entender e avaliar o comportamento mecânico de um material é preciso determinar um conjunto de propriedades, que em geral, se relacionam umas com as outras.

Adicionalmente, a tenacidade à fratura é considerada um parâmetro imprescindível para caracterizar o comportamento mecânico dos compósitos. Essa propriedade descreve a habilidade de um material resistir à propagação de trincas quando submetido a um carregamento (FUJISHIMA e FECARRANE, 1996, KIM e WATTS, 2004). Segundo WETZEL *et al.* (2006) e CHEN *et al.* (2008), para um

mesmo volume de partículas, a quantidade de nanopartículas é muito maior que a quantidade de micropartículas, isso leva a uma tenacificação do material, na medida que a trinca precisa ultrapassar muito mais obstáculos para se propagar em um nanocompósito. Além disso, nanopartículas podem promover, por exemplo, a formação de um grande número de microtrincas e microvazios subcríticos, retardando o colapso de trincas críticas por coalescência.

Sendo assim, alguns trabalhos têm determinado a tenacidade à fratura dos materiais com o objetivo de observar os mecanismos de tenacificação e relacionar com resultados de resistência à flexão. Segundo SHAH *et al.* (2009a), a correlação é possível, uma vez que o tamanho da trinca inicial é um importante fator na determinação da resistência do material. Na literatura se encontram muitos trabalhos que também empregam ensaios de dureza para determinar a tenacidade à fratura. A opção por este método se deve ao fato do ensaio de dureza estimar, em um só espécime, a tenacidade à fratura do material, de ser um ensaio não-destrutivo e apresentar uma metodologia de ensaio mais simples do que aquelas empregadas nos ensaios de tenacidade (TANTBIROJN, *et al.*, 2003). Existe certa dificuldade em realizar ensaios de fratura em materiais frágeis, como é o caso dos compósitos poliméricos reforçados com partículas de vidro. Isso porque, tais ensaios, normalmente empregam corpos-de-prova com entalhes e a confecção desses entalhes pode levar a fratura da amostra. Além disso, na confecção dos entalhes, trincas normalmente surgem no material sendo resultado da tensão aplicada para tal procedimento.

Especialmente em relação aos ensaios de dureza, um dos avanços adquiridos com a modernização dos equipamentos, foi o desenvolvimento de ensaios de nanoindentação. Com o método proposto por OLIVER e PHARR (1992), é possível determinar a dureza e o módulo elástico empregando forças muito pequenas, resultando em deformações, no material, em escala nanométrica. A grande vantagem deste método é ser capaz de quantificar tais propriedades sem a necessidade de fazer imagens da indentação para estimar a sua área. Principalmente quando se deseja estudar o comportamento mecânico e a contribuição das diferentes fases presentes em um material compósito, ou no caso deste trabalho, de nanocompósitos, o emprego da nanoindentação se faz altamente relevante.

O interesse de estudar as propriedades dos materiais em escalas cada vez menores faz surgir no campo da odontologia restauradora, o empenho pelo

aprimoramento dos materiais e das técnicas de ensaio e análises. A nanotecnologia aplicada à compósitos dentários restauradores é hoje uma realidade e têm impulsionado as pesquisas para o desenvolvimento de materiais cada vez melhores.

Baseado no que foi apresentado nos parágrafos acima, o objetivo deste trabalho é investigar o comportamento mecânico de quatro compósitos odontológicos comerciais reforçados com nanopartículas nas escalas macro, micro e nanométricas. Tais materiais apresentam em sua microestrutura uma grande faixa de tamanhos de partículas, onde grandes aglomerados de partículas bem como nanopartículas individuais se fazem presentes. Justifica-se, portanto, o emprego de técnicas de ensaios mecânicos capazes de determinar as propriedades nestas escalas. Será avaliado a influência das microestruturas dos materiais nas propriedades mecânicas medidas, testando a hipótese de que os aglomerados de partículas tornam os materiais mais susceptíveis à fratura.

1.1

Sumário

No capítulo 2 será apresentada a revisão da literatura dos materiais compósitos, particularmente os compósitos odontológicos. Uma abordagem a respeito da cronologia de desenvolvimento dos materiais restauradores, a composição das fases constituintes de um compósito odontológico e sua aplicabilidade, serão apresentados.

Ainda no capítulo 2, será apresentada uma revisão detalhada da literatura sobre as propriedades mecânicas estudas neste trabalho. Uma particular revisão sobre o comportamento dos compósitos restauradores em relação à tenacidade à fratura, dureza e a resistência à flexão, é apresentada.

No capítulo 3 será mostrada a metodologia de preparação das amostras e a descrição dos métodos dos ensaios mecânicos que foram utilizados.

Os resultados obtidos pelos ensaios de nanodureza, que são as curvas de força, e a partir delas, a determinação dos valores de dureza e módulo de elasticidade, serão vistos no capítulo 4. A análise qualitativa da topografia dos materiais estudados e das nanoindentações po meio da microscopia de força atômica, assim como as

fotomicrografias em microscopia eletrônica de varredura para complementar a caracterização da microestrutura dos materiais, também serão apresentadas neste capítulo. Concomitantemente será realizada a discussão desses resultados.

No capítulo 5 serão mostrados os resultados provenientes dos ensaios de resistência à flexão e de tenacidade à fratura. Também poderá ser visto a caracterização qualitativa das superfícies de fratura e da propagação da trinca, por meio da técnica de MEV *in situ*. A discussão destes resultados embasada na literatura existente é apresentada.

No capítulo 6 serão apresentadas as conclusões e perspectivas para futuros trabalhos.

2

Revisão da literatura

2.1

Compósitos Odontológicos

O termo compósito surgiu na engenharia quando dois ou três materiais foram combinados tendo a intenção de corrigir algumas deficiências provenientes de um dado componente (KELLY e MORTENSEN, 2008). O resultado é a obtenção de um material de propriedades únicas que não podem ser obtidas de maneira diferente (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

A maioria dos materiais compósitos é formada por apenas duas fases: a matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de reforço. A primeira protege a segunda contra danos externos, transferindo e distribuindo as cargas aplicadas no material. As propriedades destes materiais são uma função das propriedades das fases constituintes, além de ter uma relação direta com a quantidade relativa e a geometria da fase de reforço. A geometria da fase de reforço, nesse contexto, significa o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação da mesma.

A classificação dos materiais compósitos pode se basear na natureza da matriz, que pode ser, por exemplo, polimérica, metálica ou cerâmica. Dos três tipos, o compósito de matriz polimérica é, sem dúvida, o mais utilizado e é objeto de estudo da presente tese (RALPH *et al.*, 1997; GIBSON, 1994).

Ao se combinar polímeros e nanopartículas, isto é, partículas que apresentam, no mínimo, uma dimensão com tamanho nanométrico (abaixo de 100 nm), formam-se os nanocompósitos poliméricos. Dependendo das dimensões das suas partículas, podem-se distinguir três tipos de nanocompósitos. Quando as três dimensões estão em escala nanométricas, têm-se as nanopartículas isodimensionais, como por exemplo, as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo processo sol-gel. Quando apenas duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira é maior, forma-se uma estrutura alongada, como os nanotubos de carbono e os *whiskers*. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por partículas que tenham apenas em uma dimensão o tamanho nanométrico, e nesse caso, as partículas tomam a forma de

placas medindo poucos nanômetros de espessura e centenas ou milhares de nanômetros de comprimento e largura, dependendo do material. Os silicatos lamelados pertencem a essa classe (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Os compósitos odontológicos são materiais resturadores utilizados para substituir a estrutura dentária perdida e comumente empregados para modificar a cor e os contornos dos dentes, melhorando assim a estética bucal. São constituídos basicamente de três componentes principais: matriz de polímero orgânico, uma fase de reforço composta por partículas inorgânicas e um agente de união (silano).

Estes materiais devem ser capazes de suportar os esforços mastigatórios e resistir ao ambiente oral. De acordo com WELLINGHOFF (2003), um material ideal restaurador não deveria apresentar contração de polimerização, ter resistência ao desgaste similar à do esmalte, aderir às estruturas dentárias, ser biocompatível e ter alta resistência. Contudo até hoje nenhum material comercial mostrou possuir tal conjunto de requisitos.

Historicamente, os cimentos de silicatos, introduzidos em 1871, foram os primeiros materiais restauradores odontológicos. Os principais problemas apresentados por esses materiais são sua alta dissolução nos fluidos orais, a perda de translucidez com o passar do tempo e também a falta de propriedades mecânicas adequadas (CRAIG e POWERS, 2004).

Por volta de 1930, o poli (metacrilato de metila), foi introduzido como material para base de dentadura. Mais tarde, com o desenvolvimento do sistema peróxido de benzoíla/amina terciária, essa mesma resina, chamada de resina acrílica começou a ser utilizada para restaurar dentes anteriores da boca, e assim, o silicato foi deixando de ser empregado (PHILLIPS, 1984). Entretanto, a resina acrílica restauradora, que é um polímero de baixo peso molecular e não possui partículas de carga, apresenta como principais problemas clínicos, a grande contração de polimerização, o alto coeficiente de expansão térmica e um considerável desgaste em um curto período de tempo.

Pesquisadores da época sugeriram a incorporação de partículas de carga inorgânicas às resinas acrílicas para conferir maior resistência ao material e melhorar suas propriedades. No entanto, a quantidade adicionada não foi suficiente, e as

partículas também não apresentavam nenhuma adesão química com a matriz, o que não trouxe resultados satisfatórios (PHILLIPS, 1984).

A década de 50 representa um marco na odontologia restauradora graças às pesquisas norteadas por BOWEN e o desenvolvimento do primeiro material compósito restaurador empregando uma resina epóxi como matriz. Todavia, tal resina apresenta baixa velocidade de polimerização e tendência à descoloração. No início da década de 60, BOWEN combinou a resina epóxica com uma resina acrílica, obtendo o Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato), um éster aromático de um dimetacrilato, resultado da união entre o éster do bisfenol-A com o metacrilato de glicidila (BOWEN, 1962).

Os compósitos restauradores modernos são baseados na mesma formulação descrita por BOWEN (1962). A matriz orgânica é constituída de monômeros dimetacrilatos alifáticos ou aromáticos, sendo o Bis-GMA e o UDMA (uretano dimetil metacrilato) os mais utilizados (Figura 1). Esses componentes orgânicos constituem a parte quimicamente ativa dos compósitos resinosos, pois são esses monômeros que estabelecem ligações cruzadas no momento da polimerização conferindo resistência ao material. Devido ao alto peso molecular dos monômeros, principalmente do Bis-GMA, é comum a adição de diluentes à base de dimetacrilatos, por exemplo, o trietileno glicol metacrilato (TEGMA – Figura 1) e etileno glicol metacrilato (EDMA) para tornar o material mais fluido e clinicamente utilizável (Tabela 1). Porém, a diluição em excesso pode diminuir a resistência mecânica e aumentar a absorção de água (KRAUSE *et al.*, 1989).

Os materiais estudados nesse trabalho possuem na sua formulação a combinação de monômeros funcionais do tipo Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA com monômeros diluentes do tipo TEGDMA. A fase inorgânica, por sua vez, é constituída por partículas de carga de geometria variada, mas devem ter aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções (equiaxial). Para um reforço efetivo, as partículas preferencialmente devem ser pequenas e distribuídas igualmente no interior da matriz. São comumente empregadas na formulação dos compósitos restauradores, partículas de quartzo ou vidro bem como partículas de sílica submicrométrica (nanopartículas). Em adição, partículas de bário e estrôncio são também incorporadas à matriz para conferir radiopacidade ao material e facilitar o monitoramento radiográfico do mesmo (CHAIN *et al.*, 2001, ZHOU *et al.*, 2004, ANUSAVISE, 2005). Com a incorporação de carga e conseqüentemente diminuição da fase polimérica, esses materiais desenvolveram propriedades mecânicas superiores. A composição, o

tamanho, o volume bem como a distribuição das partículas de carga no interior da matriz polimérica são capazes de influenciar diretamente nas propriedades mecânicas e tribológicas do material como um todo (LIM *et al.*, 2002, MANHART *et al.*, 2000).

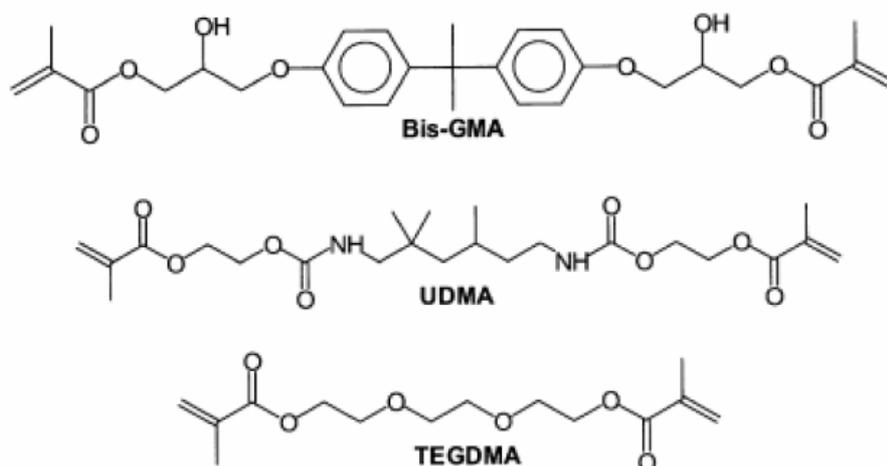


Figura 1. Dimetacrilatos usados em compósitos dentários (MOSZNER *et al.*, 2001).

Tabela 1. Correlação entre o peso molecular e a viscosidade dos monômeros (MOSZNER *et al.*, 2001).

Monômero	Peso molecular (g/mol)	Viscosidade (mPa s)
TEGDMA	286	100
UDMA	470	5000 – 10000
Bis-GMA	512	50000 – 80000

Uma adequada adesão entre a matriz e as partículas de carga é fundamental para o sucesso do material. Adicionalmente, deve haver compatibilidade química entre essas fases para evitar falhas na interface. É por meio de um silano que se estabelece uma união quimicamente satisfatória entre a fase orgânica e inorgânica do compósito. Esse agente é essencial para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas do material como um todo, pois estabelece uma transferência de tensões da matriz polimérica que é mais flexível para as partículas de carga que possuem um maior módulo de elasticidade (LUTZ e PHILLIPS, 1983; CHAIM, 2001; ANUSAVICE, 2005).

No início da década de 80 foi introduzido um sistema de classificação para os compósitos baseados no tamanho, na técnica de fabricação e na composição química

das partículas de carga (LUTZ e PHILLIPS, 1983). Desde então, muitos outros sistemas de classificação têm sido propostos e a nomenclatura varia de acordo com cada autor (LEINFELDER, 1991; WILLEMS *et al.*, 1992; CONCEIÇÃO, 2002; ANUSAVICE, 2005). Nesse trabalho, optou-se por seguir a classificação segundo ANUSAVISE (2005) onde os materiais são classificados de acordo com o tamanho médio e o tipo das partículas de carga.

Os compósitos restauradores também podem se diferenciar pelo tipo de matriz, polimerização e preenchimento. A estrutura molecular e a quantidade dos diferentes monômeros, assim como o tipo e a quantidade da fase de reforço, afetam as propriedades destes materiais. Algumas categorias de materiais são mais resistentes mecanicamente, enquanto que outras permitem que a sua superfície seja mais bem polida. Todas essas nuances fazem com que exista no mercado uma gama de produtos deixando ao profissional a escolha e o julgamento do melhor material, baseado no seu desempenho laboratorial (LAMBRECHTS *et al.*, 1987).

A inserção de maiores quantidades de carga inorgânica com tamanhos cada vez menores, preparadas para se unirem quimicamente à matriz, e a inclusão de monômeros multifuncionais resultam em materiais com menor coeficiente de expansão térmica, maior resistência mecânica e ao desgaste.

Atualmente, uma nova classe de material é encontrada no mercado, os compósitos reforçados com nanopartículas. Um nanocompósito é formado por uma mistura de fases em escala nanométrica (menor que 100 nm) onde há a presença de uma fase inorgânica que pode ser, por exemplo, um óxido metálico, sílica, sol-géis ou minerais de argila e uma fase orgânica (polímeros, copolímeros e dímeros) (GIANNELIS *et al.*, 2002).

Especificamente é possível encontrar duas categorias para os chamados nanocompósitos restauradores dentários: os *nanohíbridos* que combinam partículas com larga distribuição de tamanhos e os *nanoparticulados*, formulados somente com nanopartículas. Todos os compósitos empregados nessa tese são nanohíbridos.

Um dos principais objetivos, com o emprego de nanopartículas de carga na odontologia, é obter restaurações ainda mais estéticas. O tamanho pequeno das partículas melhora as propriedades óticas do compósito, uma vez que o diâmetro

delas é uma fração do comprimento de onda de luz visível (0,4-0,8 μm) (BEUN *et al.*, 2007, ZHANG e SINGH, 2003).

Outra vantagem relacionada às nanopartículas é a sua área de superfície específica. Quanto menor é a partícula, maior é a área de superfície para um mesmo volume de partículas. Isso porque, mantendo-se o volume da fase dispersa constante, consegue-se aumentar em 100 vezes o número absoluto de nanopartículas se o tamanho das mesmas for dividido por 10, por exemplo, de 1 μm para 100 nm. Esse aumento da área superficial produz um material com novas características e propriedades únicas, determinadas pelas interações interfaciais (WETZEL *et al.*, 2003, SHI *et al.*, 2004, ZHANG e SINGH, 2002).

Adicionalmente, devido à dimensão reduzida das partículas e a grande distribuição de tamanhos, a contração de polimerização é diminuída e as propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas, como a resistência à tração, a resistência à compressão, a resistência à fratura, a resistência ao desgaste, a dureza e o módulo de elasticidade.

A grande área de superfície das nanopartículas também favorece os mecanismos de transferência de carga que acontecem na interface matriz/partícula, com muito mais eficácia. É a partir dessa interação que surgem as novas características do nanocompósito.

A maior dificuldade em se produzir um nanocompósito com matriz polimérica é evitar a aglomeração dessas partículas. As ligações de atração entre as partículas podem ser: (1) van der Waals (ligações fracas) e (2) covalentes (ligações fortes). Para a mistura de partículas menores que 1 μm há uma atuação significativa dessas duas forças, que favorecem a formação de aglomerados. Neste contexto, estudos têm mostrado a importância do emprego de partículas previamente recobertas com um agente de união, que após serem polimerizadas e inseridas dentro da matriz, mostram-se menos propícias à aglomeração, levando, conseqüentemente, a um aumento da fração desta fase na composição dos materiais compósitos (WETZEL *et al.*, 2003, SHI *et al.*, 2004).

2.2

Propriedades mecânicas

Uma das mais importantes aplicações da ciência dos materiais na Odontologia é o estudo das forças aplicadas aos dentes e às restaurações dentárias. Segundo OKESON (1992) e ANTUNES e RAMALHO (2005), a força de mastigação varia de indivíduo para indivíduo, podendo ocorrer tensões equivalentes a muitas centenas de MPa. É observado que em geral os homens mordem com mais força que as mulheres. A força de mordida dos homens varia de 53 N a 64 N enquanto que nas mulheres é em torno de 35 N a 44 N. Também é importante salientar que a força de mordida dos dentes adultos diminui da região de molares para a de incisivos.

As cargas aplicadas, isoladamente, podem ser de natureza axial, tração ou compressão, de cisalhamento, de flexão ou de torção. Como resultado, o material pode sofrer diferentes tipos de deformação dependendo do tipo de carregamento aplicado. Se for de tração, o material sofrerá um alongamento na direção da carga aplicada, enquanto que a deformação resultante de uma carga de compressão é o encurtamento do corpo na direção da força aplicada (CRAIG e POWERS, 2004). A quantidade de deformação que um material restaurador dentário suporta antes de sua falha, define o seu desempenho e determina a sua aplicabilidade clínica.

As propriedades mecânicas são, portanto, importantes na compreensão e previsão do comportamento dos materiais submetidos à carga. Se tratando de um material compósito, fatores como o tipo, o tamanho, a forma e a distribuição da fase de reforço afetam diretamente as propriedades mecânicas e tribológicas como, por exemplo, a resistência ao desgaste, resistência, a dureza e o módulo de elasticidade (JANDA *et al.*, 2006).

Quando os materiais são submetidos às forças externas, observam-se dois tipos de deformação mecânica: a deformação elástica e a deformação plástica. No processo de deformação elástica, o material se deforma de uma maneira reversível, recuperando suas dimensões originais quando a carga é retirada. Para a maioria dos materiais, a deformação é proporcional à carga aplicada, segundo a Lei de Hooke, que define uma dependência linear entre a carga e a deformação (DIETER, 1981). A razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica do material define o seu módulo de elasticidade, também chamado de *Módulo de Young*.

Em escala atômica, a deformação elástica ocorre como pequenas alterações na posição dos átomos e na distância das ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade representa uma medida da resistência à deformação das ligações dos átomos adjacentes no volume deformado.

À medida que o material é deformado e a tensão ultrapassa o limite de escoamento, o material sofre uma deformação permanente e irreversível, que é chamada de deformação plástica. Por uma visão atômica, a deformação plástica corresponde à quebra das ligações atômicas de átomos vizinhos ao local deformado, mas em seguida, novas ligações com átomos próximos vão acontecendo, já que os átomos e moléculas se movimentam uns em relação aos outros e não retornam a sua posição original com a remoção da tensão. Em materiais poliméricos amorfos a deformação plástica ocorre por meio da quebra das ligações atômicas e o movimento das cadeias poliméricas.

A determinação das propriedades mecânicas, nesse trabalho, foi realizada combinando ensaios de nanoindentação, de tenacidade à fratura e testes de resistência à flexão. Nas sessões seguintes será apresentada a revisão da literatura das propriedades mecânicas e dos respectivos métodos de ensaios empregados nesse estudo.

2.2.1

Dureza

Os testes de dureza Vickers e Knoop são usualmente empregados para determinar a dureza de compósitos dentários (SHAHDAD *et al.*, 2007). O primeiro utiliza um indentador de formato piramidal, de base quadrada, com ângulo de 136° entre as duas faces opostas. A ponta é comprimida, com uma determinada força, contra a superfície do material. A área projetada pela pirâmide tem uma forma quadrada e é calculada pela medição das suas diagonais. A dureza pelo método Knoop é determinada de uma forma semelhante, utilizando, no entanto, um indentador com os ângulos entre as duas faces opostas de 130° e o ângulo entre as outras duas de 172°. A impressão da indentação tem a forma de um losango e sua área é

calculada apenas como sendo a medida da maior diagonal da marca losangular sobre a superfície do material ensaiado.

Estes testes tradicionais de dureza utilizam cargas tão altas como vários kilogramas que resultam em indentações tão grandes quanto 100 μm . Uma vez que vários desses materiais possuem constituintes microestruturais, ou no caso de compósitos nanoestruturados, as partículas de carga são substancialmente menores que o diâmetro do indentador, para medir precisamente as propriedades dessas fases é necessário ser capaz de criar indentações em escala nanométrica e controlar o local da indentação.

Entretanto, a escolha de um teste de dureza depende do material de interesse e da faixa de dureza esperada (CRAIG e POWERS, 2004). Existem inúmeros fatores que podem influenciar os valores de dureza, como o tempo de aplicação da força, a velocidade de recuperação elástica do material, o tipo e o tamanho das partículas de reforço presentes em um material compósito (SHAHDAD *et al.*, 2007).

Nesse tocante a nanoindentação é a técnica que pode determinar precisamente a dureza e o módulo de elasticidade em quase todos os tipos de materiais sólidos em uma escala muito pequena (HO *et al.*, 2005). Como as deformações realizadas em escalas nanométricas são muito pequenas, é difícil a visualização da superfície deformada. Sendo assim, OLIVER e PHARR em 1992, desenvolveram um método para extrair a área projetada da impressão residual deixada na superfície a partir de curvas de força. Nessas curvas, a força aplicada é representada graficamente em função da profundidade de penetração no material à medida que o ensaio é realizado. Além disso, o método permite uma estimativa da projeção da área deformada plasticamente quando o indentador atinge a força máxima do ensaio. Essa área é maior do que a área deixada na superfície do material instantaneamente após o ensaio, devido à sua recuperação elástica. A dureza é então determinada como sendo a razão entre a força aplicada e a área projetada da deformação plástica do material a essa força, sendo essa extraída da curva de indentação.

HO *et al.* (2005) utilizaram o método de OLIVER e PHARR (1992) para determinar o módulo de elasticidade e a dureza de compósitos a base de polimetilmetacrilato (PMMA) reforçados com partículas de hidroxiapatita (HA). As indentações foram realizadas na superfície da partícula de hidroxiapatita, na interface

matriz/partícula, e na matriz polimérica. Segundo os autores, a utilização da nanoindentação é capaz de fornecer detalhes sobre o comportamento mecânico local dos compósitos, que pode ser diferente em cada fase do compósito. Os valores de dureza e o módulo de elasticidade foram de: (HA) 7,2 GPa e 97,0 GPa; (Interface) 1,9 GPa e 31 GPa; (PMMA) 0,31 GPa e 7,4 GPa. Na Figura 2, é possível observar que a indentação na partícula produz uma profundidade máxima de penetração de aproximadamente 100 nm, enquanto que na matriz polimérica a profundidade máxima atingida é 10 vezes maior. Também nota-se na Figura 2, comportamentos diferentes das curvas de nanoindentação. A indentação na partícula produz uma curva de força íngreme e estreita. Na matriz, a curva tem uma maior inclinação e é consideravelmente mais larga. A curva relacionada com a indentação na interface parece ser uma combinação dos comportamentos das outras fases, além de apresentar algumas discontinuidades. Com a técnica, segundo os autores, é possível identificar e quantificar as interações interfaciais nesses materiais, com muito mais evidência do que em ensaios de flexão.

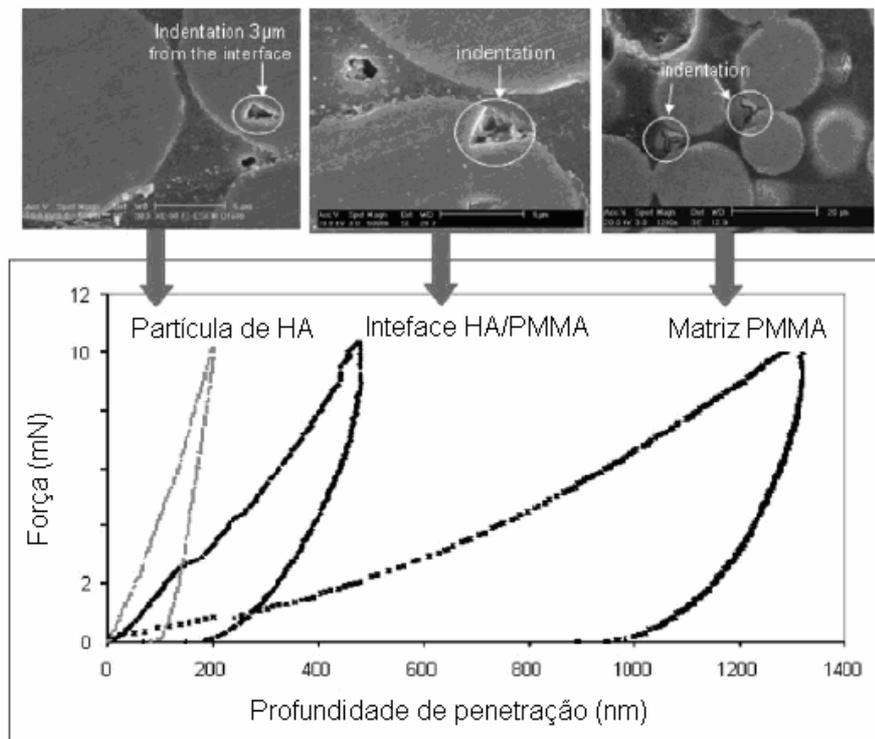


Figura 2 – Curvas de nanoindentação em um material compósito de matriz polimérica reforçado com partículas cerâmicas (Adaptado de HO *et al.*, 2005).

PARK *et al.* (2008) quantificaram a dureza e o módulo de elasticidade em esmalte dentário de pacientes jovens e de pacientes idosos usando medidas de nanoindentação, com um indentador de diamante do tipo Berkovich com 50 nm de raio. A força máxima aplicada foi de 5 mN com uma taxa de carregamento e descarregamento de 1 mN/s. Os valores de dureza e módulo de elasticidade medidos em esmalte de dentes jovens e de pacientes idosos foram, respectivamente, 4,0 - 84,4GPa e 4,0 - 91,1 GPa. A profundidade média dessas indentações foi de aproximadamente 190 nm. Os resultados mostram que não houve diferença estatisticamente significativa entre os dois grupos de esmalte.

URENÃ *et al.* (2004) também utilizaram a técnica de nanoindentação para investigar as propriedades mecânicas interfaciais de materiais compósitos metálicos reforçados com fibras curtas de carbono. Os autores concluíram que a técnica foi capaz de caracterizar a interface matriz/partícula, bem como o efeito da matriz nas propriedades medidas. Observaram também que a uma distância de 2-3 μm da fibra, a faixa de dureza é entre 1,5 - 1,8 GPa, e que mais se afasta da fibra, menor é a dureza local. A Figura 3 apresenta as curvas de força provenientes dos seus resultados. Nota-se que as curvas possuem comportamentos semelhantes com aqueles apresentados no estudo de HO *et al.* (2005). Na fibra, a indentação reproduz uma curva estreita e íngreme, enquanto na matriz, a curva é mais larga e deslocada para o lado direito do gráfico. As duas curvas relacionadas às indentações na interface têm comportamentos intermediários das duas fases do material.

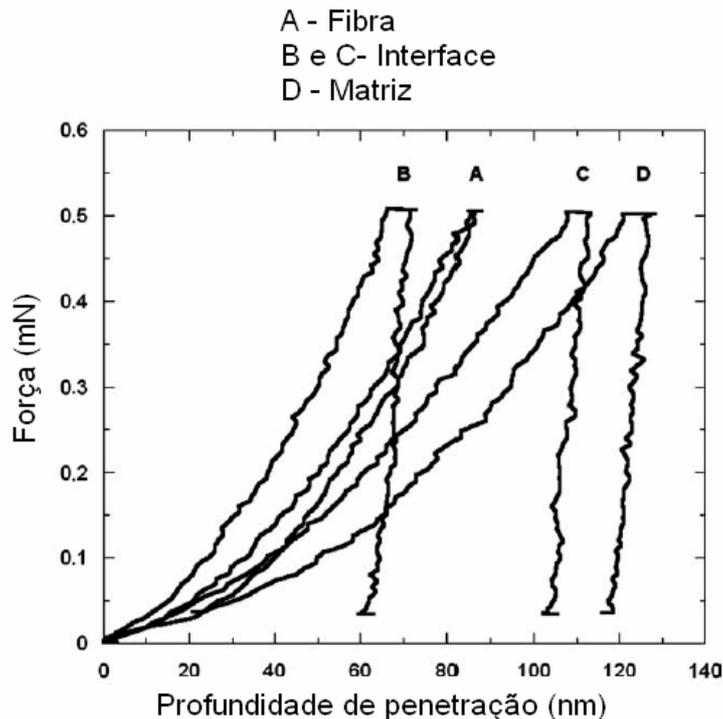


Figura 3. Curvas de nanoindentação em um compósito de matriz metálica reforçado com fibras de carbono: A) Fibra de carbono, B e C) Interface e D) Matriz (Adaptado de URENÃ *et al.*, 2004).

XU *et al.* (2002) investigaram o efeito de dois tipos de *whiskers* nas propriedades mecânicas de compósitos dentários. A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados por meio de ensaios de nanoindentação. Os resultados obtidos sugerem que o módulo é muito mais sensível ao conteúdo de *whiskers* do que a dureza. O reforço com *whiskers* juntamente com partículas de sílica resulta em um novo material compósito, com maior resistência à flexão e à fratura e menor fragilidade do que os compósitos que não contêm esse tipo de reforço.

O uso combinado de ensaios de nanoindentação e microscopia de força atômica (AFM) vem sendo utilizado para investigar o comportamento mecânico de estruturas dentárias bem como de materiais restauradores. De um lado, a nanoindentação se apresenta como uma técnica de ensaio não-destrutivo, havendo possibilidade de realizar um grande número de indentações em um único espécime. Com o emprego do AFM, pode-se, seletivamente, indentar regiões específicas de uma dada microestrutura (AZER *et al.* 2009).

HABELITZ *et al.* (2001) combinaram essas duas técnicas para revelar a estrutura morfológica do esmalte de terceiros molares e determinar a dureza e o módulo de elasticidade desse substrato. De acordo com a caracterização microscópica e os valores de dureza e módulo elástico obtidos, pode-se concluir que o esmalte possui áreas com diferentes elasticidades. Maiores valores de dureza e módulo de elasticidade foram relacionados às áreas mais mineralizadas, ou seja, com maior quantidade de tecido inorgânico.

2.2.2

Resistência à flexão

Os materiais que são utilizados na cavidade bucal estão, simultaneamente, sujeitos a forças trativas, como efeito da ação mastigatória de alimentos aderentes, forças compressivas realizadas pelo contato de dentes ou restaurações antagonistas, bem como forças de cisalhamento que atuam durante os movimentos de lateralidade da mastigação. Sendo assim, a escolha de um ensaio para avaliar a capacidade de um material resistir à deformação ou à fratura, deve submetê-lo às forças destas naturezas. As tensões geradas pelo carregamento em flexão são uma combinação de tensões de compressão, tração e cisalhamento, sendo, portanto, um ensaio comumente usado em materiais frágeis.

A norma ISO 4049 estabelece o emprego de testes de flexão em materiais compósitos restauradores ao invés dos testes de tração que são frequentemente utilizados em materiais metálicos dúcteis. Isso porque, é muito comum encontrar defeitos superficiais com potencial de se tornar um defeito crítico, como por exemplo, microtrincas, na microestrutura destes materiais. Além disso, pela fragilidade dos materiais restauradores, o simples posicionamento da amostra na máquina de ensaio de tração, é suficiente para produzir trincas (ASKELAND e PHULÉ, 2008, RODRIGUES *et al.*, 2008).

O ensaio de resistência à flexão em três pontos mede a tensão fletora máxima e a máxima deflexão que o material pode suportar. A Figura 4 apresenta um esquema da distribuição das forças atuantes neste ensaio. Ao se aplicar um carregamento de três pontos, provoca-se uma flexão, causando uma tensão compressiva na porção superior da amostra com diminuição linear das suas dimensões. Na porção central

inferior acontece uma tensão trativa, e a deformação resultante é o alongamento das dimensões da amostra ensaiada. O eixo neutro é considerado a região da amostra onde não ocorre alteração de dimensão (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

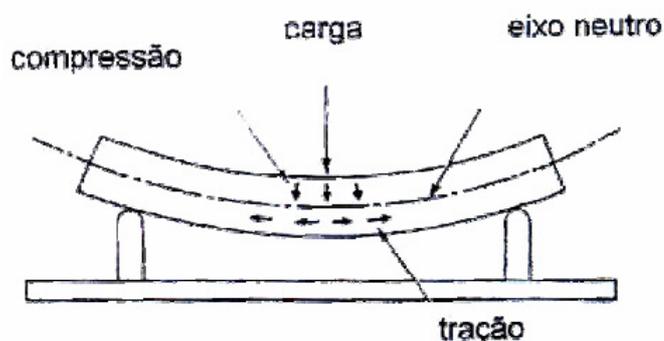


Figura 4. Representação esquemática da distribuição das forças presentes no ensaio de resistência à flexão (ANUSAVICE, 2005).

O estudo de YAP *et al.* (2003) comparou as propriedades flexurais (resistência e módulo de elasticidade) de quatro compósitos restauradores comerciais usando o teste de flexão de acordo com a norma ISO 4049 e o mini teste de flexão. Segundo os autores, o tamanho do corpo-de-prova estipulado pela norma (25 x 2 x 2 mm) facilita a inclusão de defeitos. Além disso, é necessário fazer no mínimo três tomadas de fotopolimerização para curar o material, uma vez que o diâmetro da ponta do fotopolimerizador é menor que 25 mm. Os autores consideram que os corpos-de-prova possam ter áreas insuficientemente curadas e outras duplamente polimerizadas. Por outro lado, o menor tamanho do corpo-de-prova usado pelo mini teste facilita o preparo dos mesmos, evita inclusão de falhas e se mostra mais realista do ponto de vista clínico. Entretanto, não houve diferenças significativas dos valores das propriedades medidas.

A morfologia e o tamanho das partículas de carga presentes em um material compósito são fatores que influenciam a resistência à flexão. Segundo RODRIGUES *et al.* (2008), partículas esféricas são capazes de reduzir a tensão localizada com muito mais eficiência que partículas de formato irregular. O formato esférico contribui para um melhor empacotamento das mesmas, melhorando assim seu comportamento mecânico.

A distribuição das partículas de carga no interior da matriz é outro fator que influencia diretamente na resistência flexural desses materiais. Em geral, a distribuição de partículas em um nanocompósito é uma combinação de nanopartículas individuais e aglomerados destas, denominado de *nanoclusters*.

CURTIS *et al.* (2009a), avaliaram a resistência flexural de compósitos dentais contendo partículas de tamanho e morfologia diferentes. Para aqueles compósitos contendo *nanoclusters*, a resistência flexural encontrada foi maior. Segundo os autores, os *nanoclusters* possuem maior habilidade de se deformar e dissipar a tensão de carregamento. Tais observações estão de acordo com os resultados encontrados no estudo de MAYWORM, (2005). O compósito *Esthet X*, um material nanohíbrido com partículas de carga de formato irregular e tamanho menor que 1 μm , apresentou valores superiores para todas as propriedades mecânicas medidas quando comparado com o compósito *Filtek Supreme*, que apesar de também ser um nanohíbrido, possui partículas tão grandes quanto 4 μm . O autor atribui ao fato que o tamanho reduzido das partículas do material *Esthet X* favorece a aglomeração maciça das mesmas.

A fração da fase de reforço tem sido considerada fundamental para estimar o desempenho clínico dos compósitos restauradores. Na literatura encontram-se controvérsias quanto à existência de uma relação direta entre a fração da fase de reforço e a resistência à flexão destes materiais.

GÖHRING *et al.* (2003), avaliaram a resistência à flexão de compósitos micro-particulados, os quais possuem uma menor fração de partículas, com compósitos híbridos, com alta fração das mesmas. Concluíram que os microparticulados possuem baixa resistência à flexão. O mesmo foi observado no estudo de VEIGA (2007) e MAYWORM (2005). Materiais com maior fração de partículas apresentaram melhor performance mecânica que àqueles com menor conteúdo de reforço.

Em contraste, no estudo de ADABO *et al.* (2003), não foi encontrada nenhuma relação entre a fração da fase de reforço e a resistência flexural dos compósitos testados.

2.2.3

Tenacidade à fratura

Fratura é a fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais partes sob ação de uma tensão aplicada. Sob o ponto de vista de absorção de energia durante o processo de fratura, pode-se ter fratura frágil, associada com uma pequena quantidade de energia absorvida e fratura tenaz, onde uma grande quantidade de energia é consumida antes de ocorrer a fratura (DIETER, 1981).

Em relação à deformação plástica, que ocorre na vizinhança das superfícies de fratura, a fratura pode ser classificada como dúctil ou frágil. A fratura dúctil é caracterizada pela existência de uma considerável deformação plástica antes e durante a propagação da trinca. Como a deformação plástica ocorre com consumo de energia, a fratura dúctil está vinculada a um comportamento tenaz. Por outro lado, ocorre normalmente pouca ou nenhuma deformação plástica, com baixa absorção de energia, acompanhando uma fratura frágil.

Sob o ponto de vista dos micromecanismos de fratura, pode-se dizer que a fratura dúctil normalmente ocorre por cisalhamento, enquanto que a fratura frágil acontece por clivagem. A Tabela 2 sumariza as diferentes classificações do processo de fratura.

Tabela 2. Diferentes classificações dos processos de fratura

Ponto de vista	Classificação da fratura	
Modo cristalográfico	Cisalhamento	Clivagem
Aspecto da fratura	Fibrosa	Granular
Deformação plástica	Dúctil	Frágil
Energia absorvida	Tenaz (alta)	Frágil (baixa)

O processo de fratura, em resposta à aplicação de uma tensão, envolve etapas de formação e propagação da trinca. Na fratura dúctil o processo prossegue de maneira relativamente lenta à medida que o comprimento da trinca aumenta. Esse tipo de trinca é frequentemente chamado de estável. Diferentemente, em uma fratura frágil, a trinca pode se propagar muito rapidamente, denominada de trinca instável. Uma vez

iniciada, a trinca pode propagar espontaneamente sem que seja necessário um aumento na magnitude da tensão aplicada.

A tenacidade é definida como sendo a resistência de um material à fratura, ou seja, representa a quantidade de energia necessária para causar a fratura. Uma maneira de mensurar esta propriedade é determinar o fator de intensidade de tensão, K , o qual descreve a tensão na ponta da trinca (ANDERSON, 2005).

Uma vez que as tensões ao redor da ponta da trinca podem ser definidas em termos do fator de intensidade de tensão, existe um valor crítico de K que pode ser usado para especificar as condições para uma fratura frágil, esse valor é conhecido por tenacidade à fratura K_c .

A tenacidade à fratura normalmente citada é a tenacidade à fratura em deformação plana, K_{Ic} . O índice subscrito I em K_{Ic} indica que o valor crítico de K aplica-se ao modo I de deslocamento de trincas, caracterizado como um modo de abertura ou de tração (Figura 5).

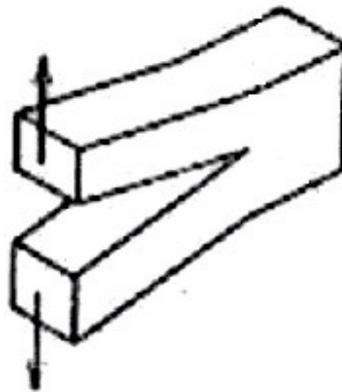


Figura 5. Modo I de deslocamento da superfície da trinca (modo de abertura ou tração).

O fator de intensidade de tensão está relacionado com a tensão aplicada e ao comprimento da trinca segundo a equação (IRWIN, 1958):

$$K_{Ic} = Y \sigma a^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Onde:

Y é uma função dependente do tamanho e da geometria da trinca;

σ = magnitude da tensão de tração nominal aplicada;

a = comprimento da trinca superficial ou metade do comprimento de uma trinca interna.

A Tabela 3 apresenta os valores de tenacidade à fratura (K_{Ic}) de alguns materiais dentários restauradores e de estruturas dentárias (CRAIG e POWER, 2004).

Tabela 3. Tenacidade à fratura de materiais dentários e estruturas dentárias

Material	K_{Ic} (MN m ^{-3/2})
Amálgama	1,3
Porcelana	2,6
Compósito	0,8 - 2,2
Esmalte	0,6 - 1,8
Dentina	3,1

A tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}) é uma propriedade dos materiais que sofre influência de fatores como a temperatura, a taxa de deformação e a microestrutura. A magnitude de K_{Ic} diminui com o aumento da taxa de deformação e, em geral, aumenta com a redução no tamanho de grão, em materiais metálicos, ou de uma forma análoga, com a presença de partículas de carga em materiais compósitos (CRAIG e POWER, 2004).

Pode-se também determinar a tenacidade à fratura de um material por meio do cálculo da taxa de energia liberada, G , que é função da energia envolvida durante a propagação da trinca. Assim como o K_{Ic} , a taxa de energia liberada é calculada usando a relação de condições de deformação plana de acordo com a equação (ANDERSON, 2005):

$$G = K^2 \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2)$$

Onde:

K = fator de intensidade de tensão

E = módulo elástico do material

ν = coeficiente de Poisson

As curvas apresentadas na Figura 6 são conhecidas como curvas de resistência à fratura (curva-R). Essas curvas são geralmente empregadas para analisar e mensurar a resistência à fratura de materiais cerâmicos (SØRENSEN *et al.*, 1998) e de materiais compósitos em termos de K ou G em função do comprimento da trinca (BODDAPATI *et al.*, 2007, SHAH *et al.*, 2009a, SHAH *et al.*, 2009b). Quanto mais íngreme se mostra a parte inicial da curva, mais tenaz é o material. Da mesma maneira, quanto maior for o comprimento da trinca antes de atingir o estágio de platô, estágio este onde a propagação da trinca acontece a um valor de tenacidade constante, maior é a tenacidade à fratura do material.

No trabalho de SHAH *et al.* (2009a) a tenacidade e os micromecanismos de fratura de dois diferentes compósitos restauradores dentários, foram avaliados. Os resultados mostram que a resistência à fratura dos dois materiais compósitos aumenta com o comprimento da trinca. Observando a Figura 6, é possível notar, que esse aumento ocorre entre o início da trinca até cerca de 1 mm de comprimento. Logo após é observado o estágio de platô na qual a tenacidade é mantida constante com a extensão da trinca. As curvas do compósito microhíbrido são mais altas e apresentam um crescimento mais rápido do que as do nanocompósito, caracterizando o material microhíbrido como um material mais tenaz.

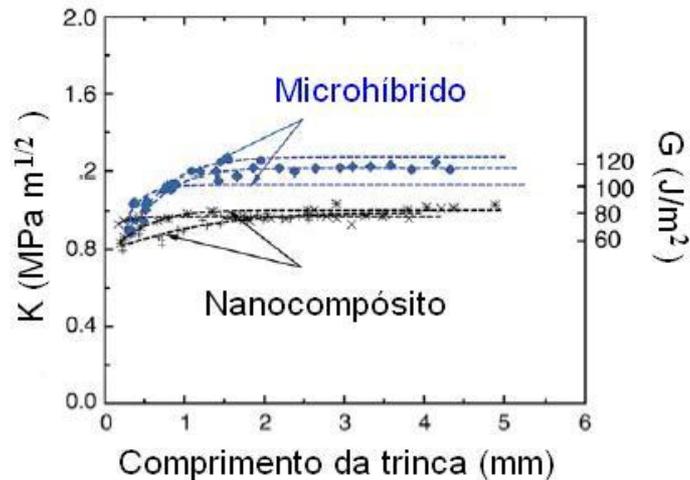


Figura 6. Curvas-R dos compósitos. Os símbolos esféricos representam amostras individuais do material microhíbrido e os em forma de cruz, do material nanoparticulado (Adaptado de SHAH *et al.* 2009a).

O efeito dos mecanismos de tenacificação, em geral, aumenta com a extensão da trinca. Sendo assim, é muito importante o emprego de métodos de ensaios mecânicos que permitam controlar o crescimento da trinca. A curva-R somente pode ser adequadamente mensurada quando uma trinca estável é conseguida (SØRENSEN *et al.*, 1996). Além disso, se os valores de tenacidade à fratura forem determinados a partir de ensaios que não permitam o crescimento estável da trinca, as medidas podem se relacionar muito mais com o estágio de formação da trinca do que com o crescimento da mesma. E nesses casos, os valores calculados da tenacidade à fratura podem depender da geometria do entalhe usinado (NISHIDA *et al.*, 1990).

Baseado nessa questão, o trabalho de SØRENSEN *et al.* (1996) apresenta uma nova metodologia de ensaio considerada adequada para determinar a tenacidade à fratura e curva-R de materiais cerâmicos. O método empregado é conhecido como Viga Dupla em Cantilever, em inglês chamado de *Double Cantilever Beam/DCB*. Os resultados mostram que trincas estáveis foram conseguidas sendo possível mensurar a curva-R.

O comportamento de crescimento da curva-R tem sido associado aos efeitos dos mecanismos extrínsecos de tenacificação que são desenvolvidos durante o crescimento da trinca. Dentre os principais mecanismos pode-se citar a transformação de fase, a deflexão e o ponteamto de trincas (BODDAPATI *et al.*, 2007, SHAH *et al.*, 2009a, SHAH *et al.*, 2009b). Segundo os autores, esses mecanismos melhoram a

tenacidade do material porque atuam impedindo que a trinca receba toda a carga aplicada, conseqüentemente ocorre uma diminuição da intensidade da tensão na ponta da trinca.

No estudo de SHAH *et al.* (2009b) a curva-R foi determinada para testar a hipótese que o comportamento de fratura de compósitos dentários altera após a exposição ao meio úmido. Os autores também utilizaram a microscopia para avaliar tal comportamento. Os resultados obtidos revelam a presença de deflexão e ponteamento de trincas como mecanismos de tenacificação nos dois materiais testados. O último mecanismo é responsável pelo aumento da curva-R, tenacificando os materiais por meio da formação de regiões de pontes intactas atrás de ponta da trinca, capaz de sustentar uma porção de carga aplicada reduzindo, dessa maneira, a tensão na ponta da trinca. A exposição ao meio úmido diminui significativamente a tenacidade à fratura do compósito nanoparticulado, mas o mesmo comportamento não foi observado para o material microhíbrido.

Resultados diferentes foram encontrados no estudo de BANKENHOL *et al.* (2009). Eles avaliaram a tenacidade à fratura de materiais compósitos para restaurações indiretas e próteses fixas quanto ao tempo de estocagem desses materiais em meio úmido. Os resultados mostram que houve um aumento da resistência à fratura durante os primeiros sete dias de estocagem, estando de acordo com os resultados obtidos por KIM (2004). Segundo FERRACANE e CONDON (1982), o aumento inicial da tenacidade pode estar relacionado, por um lado, com o aumento da conversão de ligações duplas pelos radicais livres, e do outro, devido ao fenômeno de relaxação dentro da rede polimérica, que normalmente acontecem durante esse período de tempo. Tais fenômenos tornam o polímero menos sensível à propagação de trincas.

A caracterização da microestrutura dos materiais compósitos determina a relação entre a estrutura e as propriedades, ajudando na compreensão do comportamento desses materiais quando em serviço, além de ser útil na elaboração de novos materiais (DELLA BONA *et al.*, 2007). Neste contexto, no trabalho de RODRIGUES *et al.* (2008), a microestrutura e a composição de dois diferentes compósitos foram estudadas a fim de determinar a influência desses fatores nas propriedades físicas e no comportamento de fratura dos materiais. Segundo os autores, 95% dos defeitos críticos foram identificados como sendo defeitos de superfície, caracterizados como poros e inclusões, principalmente. Por apresentarem

uma microestrutura semelhante, o comportamento de fratura dos materiais ensaiados é relativamente similar. Suas partículas de formato esférico estão associadas com a redução de concentração de tensão, tipicamente encontrado nos cantos, arestas e protuberâncias de partículas com formato irregular. Os resultados revelam ainda que o comportamento de fratura destes materiais não é afetado pela alta fração de partículas.

BRAZ *et al.* (2009), empregaram uma técnica não-invasiva, de alta resolução que realiza imagens tomográficas de microestruturas capaz de analisar a propagação de trincas em profundidade. Com base nas imagens, os autores concluíram que as trincas iniciam-se a partir de defeitos internos. Microtrincas foram observadas em uma profundidade de aproximadamente 450 μm , e outras estruturas internas, possivelmente, bolhas de ar, foram detectadas a 800 μm . A técnica possibilita a obtenção de imagens tanto no início quanto na propagação da trinca.

3

3.1 Materiais e Métodos

3.1

Preparação das amostras

Quatro compósitos odontológicos comerciais foram selecionados para este trabalho. A Tabela 4 apresenta o nome comercial, a classificação e a composição química segundo os seus respectivos fabricantes.

Tabela 4. Compósitos odontológicos.

Material	Classificação	Composição química	Fabricante
Filtek Z350 (Z350) Filtek Supreme XT (FS)	Nanocompósito	Resina de Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGDMA, sílica e zircônia.	3M ESPE
TPH3	Nanohíbrido	Resina de Bis-GMA, Bis-EMA, vidro de bário alumínio borosilicato silanizado, vidro de bário fluoralumínio borosilicato silanizado, sílica.	Dentsply
Concept Advanced (CA)	Nanocompósito	Resina de Bis-GMA e UDMA, Ester do ácido metacrílico, Silicato de bário e Alumínio.	Vigodent

De acordo com o fabricante dos materiais *Filtek Z350®* e *Filtek Supreme XT®*, são compósitos restauradores universais, 100% nanoparticulados ativados por luz visível possuindo resistência comparável a uma resina microhíbrida e polimento de uma resina microparticulada. A matriz polimérica é basicamente composta por monômeros do tipo Bis-GMA (bisfenol-A glicidil metacrilato), UDMA (uretano dimetil metacrilato), TEGDMA (trietileno glicidil dimetacrilato) e Bis-EMA. Sua fase inorgânica é constituída por uma combinação de aglomerados de partículas de sílica e zircônia com tamanho médio de 0,6 a 1,4 μm , com tamanho de partícula primário de 5 a 20 nm e incorporação de sílica de 20 nm não aglomerada. A fração em peso de partículas inorgânica é de cerca de 78,5% nos dois materiais.

O *TPH3®* é um compósito restaurador nanohíbrido ativado por luz visível. A matriz contém Bis-GMA, TEGDMA e Bis-EMA (24,1%). Apresenta como fotoiniciador uma combinação de dicetona e canforoquinona, além da amina orgânica etil-4-dimetilaminobenzeno (EDAB). Sua fase inorgânica é constituída de partículas de vidro de bário alumínio borossilicato (BABG) com tamanho entre 0,02 a 3,0 μm , em torno de 49% em peso. Também está presente uma fração em peso de 24,6% de vidro de bário alumínio fluorborossilicato (BAFG) – 0,02 a 2,5 μm e 0,97% de dióxido de silício nanoparticulado entre 10 a 20 nm de tamanho. O material saiu de linha de produção no ano de 2009.

Segundo o fabricante do compósito *Concept Advanced®*, o material é classificado como sendo um restaurador nanoparticulado fotopolimerizável. Fornece ainda informações do tamanho mínimo, médio e máximo das partículas de carga, 0,001 μm , 0,4 μm e 2 μm , respectivamente. Na composição encontram-se partículas de silicato de bário e alumínio dispersas em uma matriz polimérica de Bis-GMA e UDMA. A fração em peso de partículas é de 77,5%.

As amostras foram preparadas nas quantidades e nos formatos indicados na Tabela 5, de acordo com os ensaios realizados.

Tabela 5. Ensaios realizados.

Ensaio	Quantidade de amostras	Dimensões das Amostras
Análise Microestrutural (MEV e AFM)	2	5,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de altura
Nanoindentação	1	5,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de altura
Resistência à flexão	6	25,0 mm de comprimento, 2,0 mm de largura e 2 mm de altura
Tenacidade à fratura	5	65,0 mm de comprimento, 4,9 mm de largura e 3,0 mm de altura

As sessões 3.1.1 - 3.1.3 descrevem toda a metodologia de preparação de amostras segundo os ensaios mecânicos realizados.

3.1.1

Amostras para o ensaio de nanoindentação

As amostras foram confeccionadas a partir de moldes de acrílico (Figura 7) respeitando suas dimensões (Tabela 5). Após a confecção, as amostras foram submetidas a um processo de lixamento empregando lixas d'água de granulação 600 e 1200 (fabricante *3M*) com o objetivo de remover os excessos e aplainá-las. Em seqüência, as amostras foram polidas em uma politriz industrial (modelo *Prazis APL-4*) com o auxílio de um pano de polimento e suspensão de alumina nº 1 e nº 2, nesta ordem, para diminuir possíveis pontos de concentração de tensão e obter uma superfície livre de riscos. Antes dos ensaios, as amostras foram colocadas em um recipiente contendo álcool isopropílico e submetidas ao ultra-som para limpeza das superfícies.

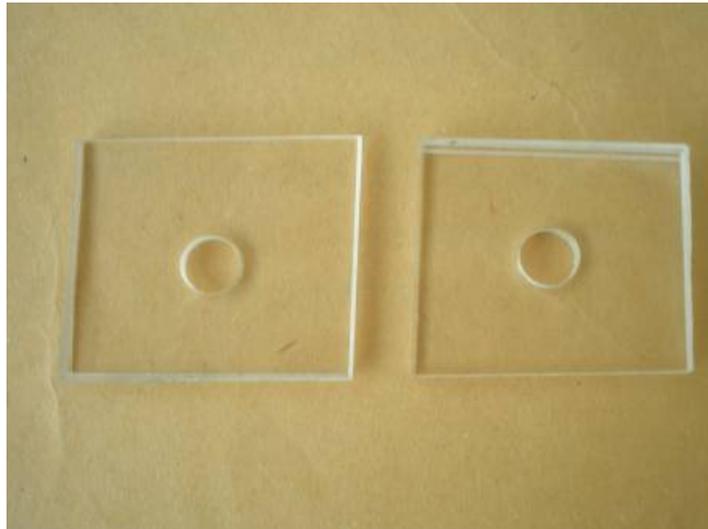


Figura 7. Dispositivo criado para a confecção das amostras para o ensaio de dureza

Na superfície de cada amostra foi realizada uma marcação em forma de cruz com o auxílio de uma caneta de diamante, de modo que a amostra foi dividida em quatro quadrantes (Figura 8). Dessa maneira, em cada quadrante, um valor de força foi usado para produzir matrizes de nanoindentação, que será explicado em detalhe na sessão 3.2.1.

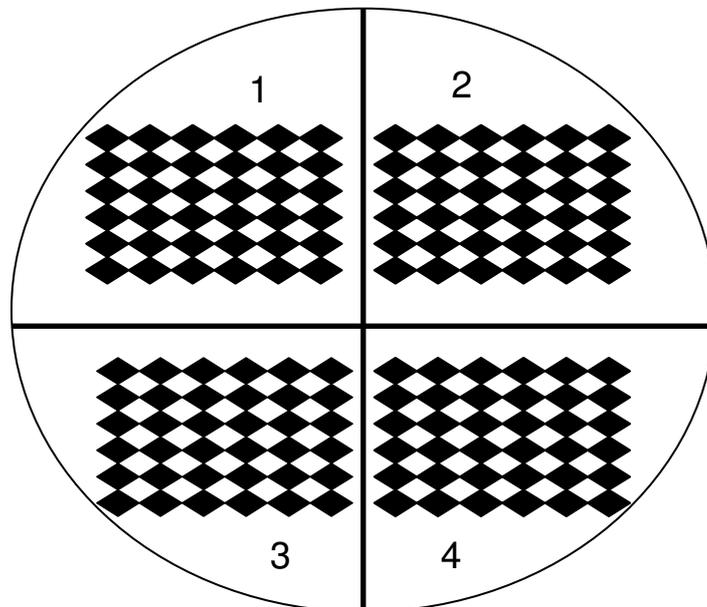


Figura 8. Desenho esquemático de uma amostra de dureza contendo as quatro matrizes de nanoindentação após os ensaios. Quadrante 1: 2500 μN de carga; 2: 5000 μN de carga; 3: 7500 μN de carga; 4: 10000 μN .de carga

3.1.2

Amostras para ensaio de resistência à flexão

As amostras para o ensaio de resistência à flexão foram preparadas de acordo com a ISO 4049. Utilizou-se um molde metálico de aço inoxidável, bipartido, nas dimensões requeridas (Tabela 5), para inserção do material compósito. Um dispositivo metálico, rosqueável em um dos lados, foi empregado para ajudar a acomodar o material no interior do molde e assim evitar produzir amostras fora das dimensões (Figura 9).

As amostras foram polimerizadas por um fotopolimerizador *Bluephase (Ivoclar-Vivadent)* durante 20 segundos. Levando em consideração o comprimento da amostra, a referida norma determina que o processo de fotopolimerização seja realizado em três tomadas, iniciando no centro da amostra, depois à direita e por fim à esquerda. Esse processo foi repetido nos dois lados da amostra.

Para facilitar a desmoldagem das amostras utilizou-se, nos moldes metálicos, um lubrificante preparado com uma mistura de parafina e éter de petróleo. Lixas d'água de polimento de granulação 140 (*Struers, Dinamarca*) foram empregadas para remover as rebarbas. As dimensões de todas as amostras foram verificadas com o auxílio de um paquímetro digital, seguida da estocagem das mesmas em dessecadores por um período de 24 horas antes da realização dos ensaios.

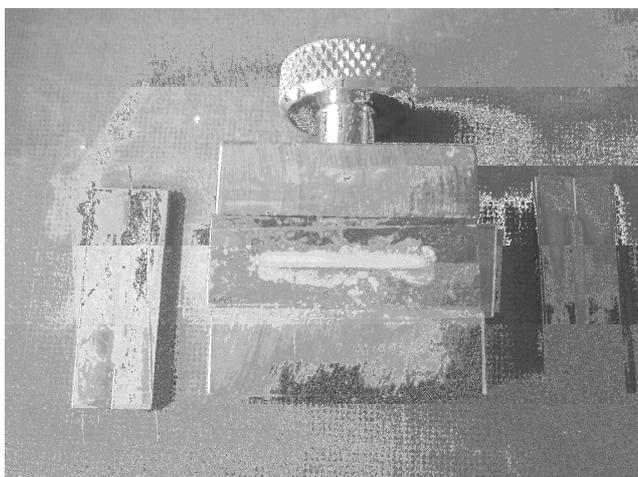


Figura 9. Molde e dispositivo utilizados para a confecção das amostras para o ensaio de flexão.

3.1.3

Ensaio de Tenacidade à fratura

Para o preparo das amostras um molde metálico de aço inox foi empregado nas referidas dimensões. Assim como na preparação das amostras para o ensaio de flexão, foi utilizado um dispositivo metálico rosqueável que ajudou a obter amostras muito próximas às dimensões desejadas (Figura 10). O mesmo lubrificante usado nos moldes dos ensaios de flexão foi também empregado neste caso.

Um filme de teflon de aproximadamente 20 mm de comprimento e 13 μm de espessura foi posicionado no meio do molde, antes da inserção do material compósito. Dessa maneira, após a polimerização do material, formou-se um entalhe, nessas dimensões, requerido para a realização do ensaio de tenacidade, que será explicado na sessão 3.2.2. Na Figura 11 pode ser visto um desenho esquemático do espécime para tal ensaio. O filme tem a direção do eixo x .

Devido à altura desses espécimes ser maior que 2 mm, foi necessário o emprego de um tempo maior de fotopolimerização. A cura das amostras foi realizada em 8 tomadas ao longo do comprimento do espécime e o tempo de exposição foi de 60 segundos. Os dois lados do espécime foram polimerizados dessa maneira.

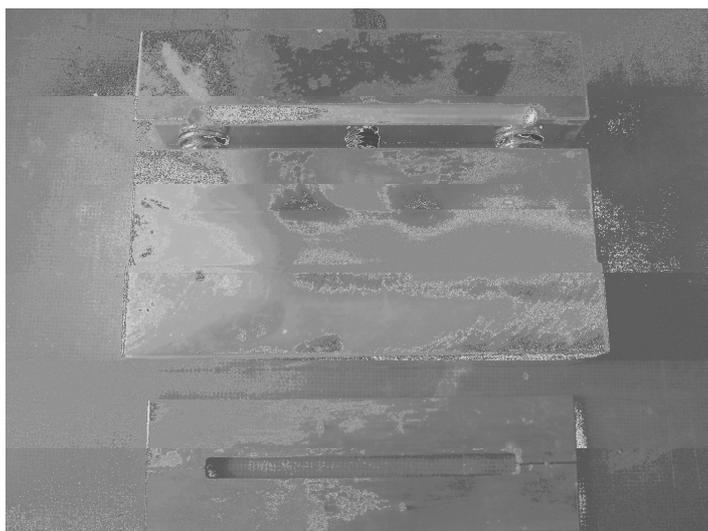


Figura 10. Molde e dispositivos empregados no preparo das amostras de ensaio de tenacidade à fratura.

Após a remoção dos espécimes do moldes, um dos lados foi submetido ao processo de polimento com tiras de lixa d'água de granulação 1000 e 4000 (*Struers, Dinamarca*). Em seguida foi usado um pano de acabamento para materiais poliméricos cuja granulação é de 200 mm de diâmetro (*Struers MD NAP, Dinamarca*) juntamente com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm (*Struers DP-Suspensão P, Dinamarca*). O lado polido foi utilizado para a aquisição das micrografias em MEV e MEVA, que serão apresentadas no capítulo 5.

Após receberem o devido acabamento e polimento, iniciou-se o preparo do espécime sanduíche. Este espécime consiste de duas barras metálicas de aço inoxidável que são coladas, por meio de resina epóxi (*3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesives DP460 Off-White*), ao espécime do compósito odontológico, como ilustra a Figura 11.

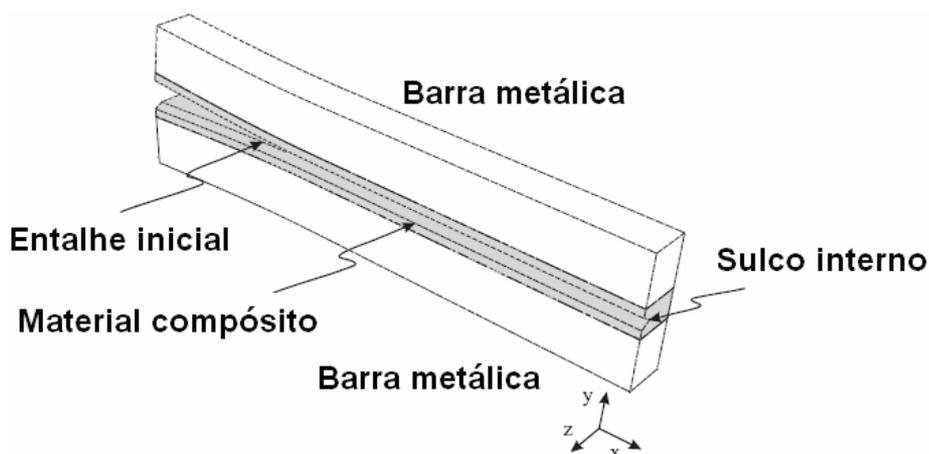


Figura 11. Espécime sanduíche para ensaio de tenacidade à fratura (DCB).

O tempo de cura da resina epóxi foi de 24 horas em temperatura ambiente. Finalmente, um sulco interno foi usinado ao longo do lado não polido do espécime (Figura 11) para guiar a propagação da trinca ao longo deste, e evitar que a propagação ocorra em outras direções.

3.2

Metodologia dos ensaios

3.2.1

Ensaio de Nanoindentação

O ensaio foi realizado no nanoindentador Triboscope (Hysitron, Inc.) nas instalações do Laboratório Van De Graaff, PUC-Rio, do Departamento de Física. Este instrumento é composto por um aparato que suporta os estágios de movimentação da amostra, sendo o estágio *X*, a sua movimentação lateral, direito-esquerda, e no estágio *Y*, a amostra desloca-se para frente e para trás. O estágio *Z* é a movimentação vertical da ponta em direção à amostra. O equipamento também possui uma cerâmica piezométrica que ajuda no posicionamento correto da ponta sobre a amostra, um transdutor para o controle da força e do deslocamento durante o ensaio e um sistema acústico para o isolamento do ruído externo.

É possível, com o uso de um nanoindentador, fazer ensaios controlando a força aplicada pela ponta sobre o material ou controlando a penetração da ponta durante o processo de indentação. Nesse trabalho, todas as indentações foram realizadas pelo modo de controle de força.

A força é controlada em função do tempo enquanto a penetração da ponta sobre a superfície do material é mensurada. Nesse trabalho foi utilizada uma função de força conforme apresentada na Figura 12, que compreende três diferentes segmentos: o segmento denominado *carga*, que inicia no momento em que a ponta toca o material e vai havendo um aumento linear da carga até atingir um valor de força máxima (P_{max}); o segmento *estático*, onde a carga é mantida constante por alguns segundos sob ação dessa força, e por fim o segmento *descarga* onde a força decresce linearmente até zero.

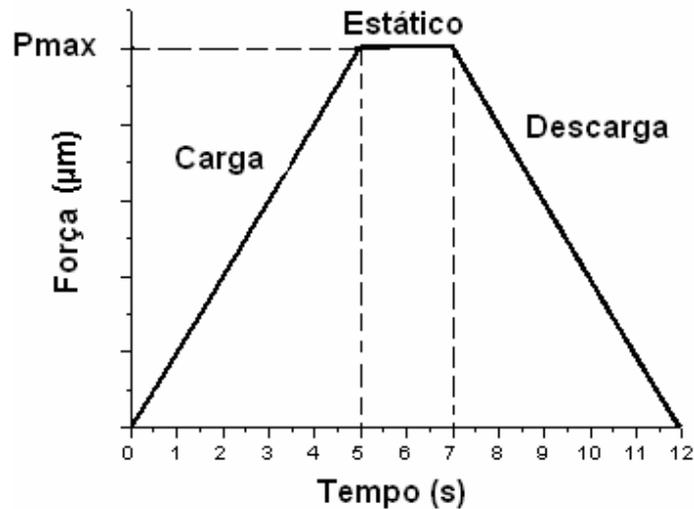


Figura 12. Gráfico da força em função do tempo em três segmentos. No primeiro segmento, com duração de 5 segundos, a carga cresce linearmente até atingir a força máxima P_{max} . Essa força é então, mantida constante por 2 segundos onde, finalmente, decresce linearmente até zero durante 5 segundos.

A ponta utilizada nas medidas de nanoindentação foi uma ponta de diamante do tipo Berkovich com raio de aproximadamente 50 nm. Esse tipo de ponta é largamente empregada para testes de nanoindentação e difere das pontas convencionais por ter uma geometria piramidal de três lados. O ângulo formado entre a perpendicular e uma das faces é de 65.35° . Devido à configuração geométrica da ponta, a impressão residual deixada na superfície do material assemelha-se a um triângulo equilátero. A Figura 13 apresenta uma imagem de microscopia ótica assim como um modelo da ponta Berkovich.

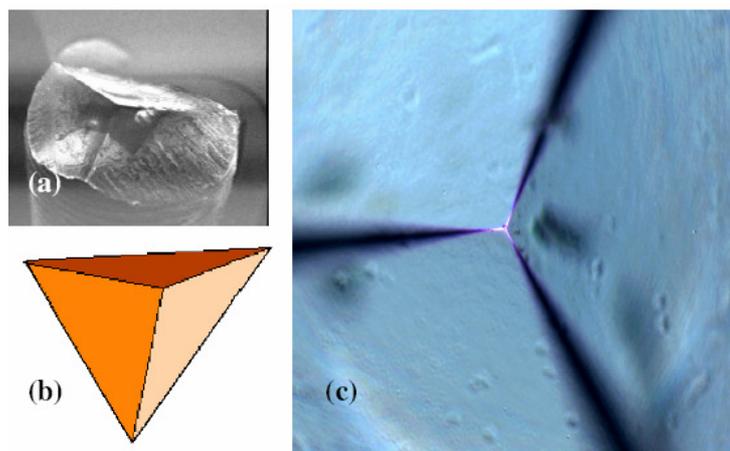


Figura 13. (a) Imagem da ponta Berkovich (Hysitron). (b) Modelo de cristal de um diamante em forma de pirâmide de três faces. (c) Imagem de microscopia ótica da ponta utilizada vista de topo.

Para calcular a área de contato projetada na superfície do material e então, determinar as propriedades mecânicas desejadas, é preciso conhecer a geometria da ponta utilizada. Entretanto, a geometria real da ponta não é uma geometria perfeita. Sendo assim, para o cálculo da projeção da área de contato entre a ponta e a superfície realiza-se a calibração da ponta utilizando um material padrão cujas propriedades mecânicas são bem conhecidas. Tal procedimento é conhecido como a determinação da função de área (F) e é realizado no quartzo fundido (OLIVER e PHARR, 1992). Cerca de 100 indentações são realizadas no quartzo com diferentes profundidades máximas. A área projetada de contato é representada graficamente em função da profundidade de contato, como mostra a Figura 14.

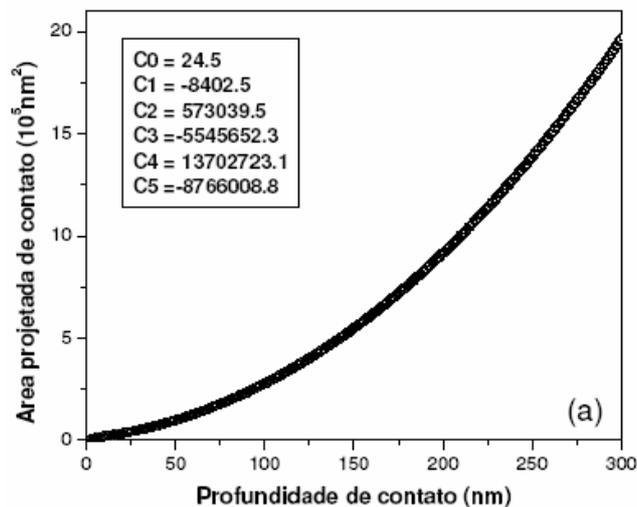


Figura 14. Função de área da ponta Berkovich. Os dados obtidos na calibração são ajustados na função; $A(h_c) = C_0 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + C_3 \cdot h_c^{1/4} + C_4 \cdot h_c^{1/8} + C_5 \cdot h_c^{1/16}$ com os coeficientes indicados no gráfico.

Nos testes de nanoindentação, a ponta Berkovich é pressionada contra a superfície do material ensaiado com uma dada força e sua penetração no material vai sendo medida. A partir daí, uma curva de indentação é construída, gerando um gráfico de força em função da profundidade de penetração do indentador na superfície do material, conforme visto na Figura 15.

O registro do experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando a amostra é carregada, vai havendo um

aumento gradativo da força até atingir um valor máximo utilizado no teste (P_{max}). Depois de atingido o valor máximo de força, a ponta começa a retornar e o material vai recuperando gradativamente a deformação elástica ocorrida durante o processo. Esse acontecimento caracteriza a curva de descarregamento como sendo simplesmente a resposta da recuperação elástica do material (BISWA & STORAKERS, 1995).

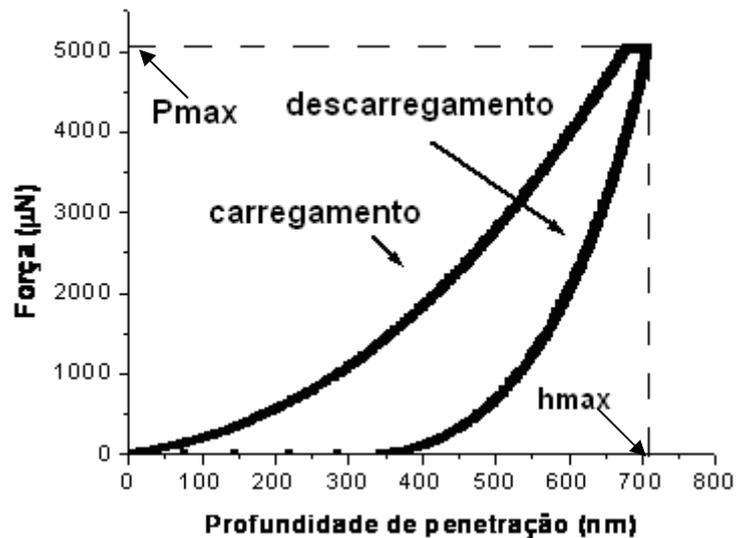


Figura 15 - Representação esquemática de uma curva típica de força versus profundidade de penetração.

Pode-se observar na Figura 16 uma ilustração de uma seção em dois momentos de penetração de uma ponta carregada com uma força P , onde o indentador é direcionado para dentro do material resultando numa profundidade de penetração h . Quando isso ocorre, o material é passível de deformações elásticas e plásticas. Após a retirada gradativa da força, a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material uma deformação residual, ou seja, uma deformação plástica. A diferença de profundidade entre o início do carregamento e o final do descarregamento é chamada profundidade final (hf), e é caracterizada como sendo a impressão residual deixada na superfície, devido à deformação plástica do material durante a indentação.

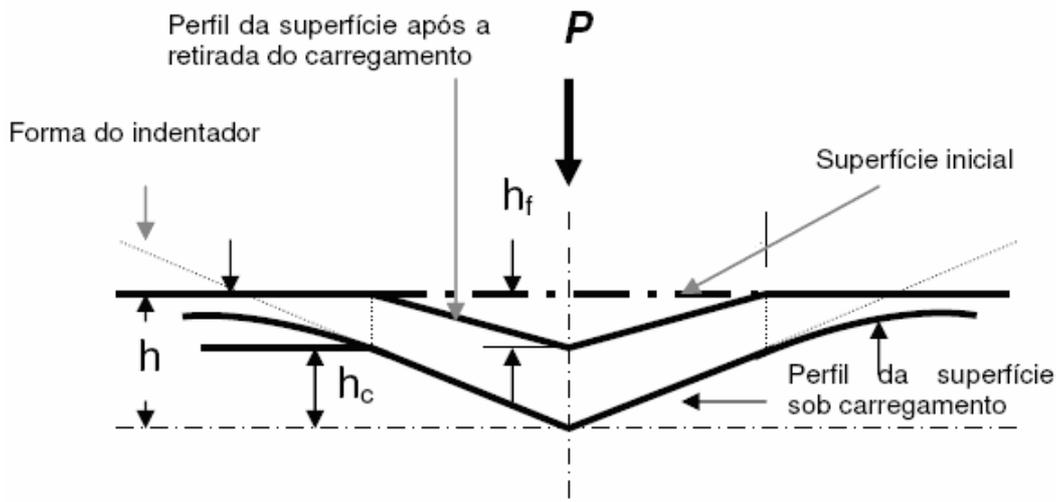


Figura 16 - Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade de penetração (h), profundidade de contato (h_c) e profundidade final (h_f).

Para se calcular os valores de dureza e módulo de elasticidade é necessário determinar a profundidade real de contato, denominada de h_c , representada na Figura 16. Essa medida leva em consideração a profundidade atingida pela ponta enquanto esta está diretamente em contato com o material deformado, rejeitando a deformação da superfície no perímetro de contato. Esse valor é obtido na curva de força a partir da interseção da tangente da parte inicial da curva de descarregamento com o eixo da profundidade de penetração da ponta (*eixo x*) como ilustrado na Figura 17.

Determinada a função de área (F) e a profundidade real de contato (h_c), pode-se calcular a área de contato (A), que é uma função direta dessas variáveis e necessária para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade.

A dureza (H) é obtida em função da força máxima aplicada (P_{max}) e da área de contato (A) entre a ponta do indentador e a amostra:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3)$$

O módulo de elasticidade (E_r) é calculado levando em consideração apenas a curva de descarga, já que essa representa a recuperação elástica do material após a retirada da força externa atuante.

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad \text{onde} \quad S = \frac{dp}{dh} \quad (4)$$

S é a rigidez de contato, que é calculada como a derivada da curva de descarga no início desta, como mostrado na Figura 17. O fator de correção (β) por sua vez, depende da geometria do indentador. Para uma ponta do tipo Berkovich β é 1.034.

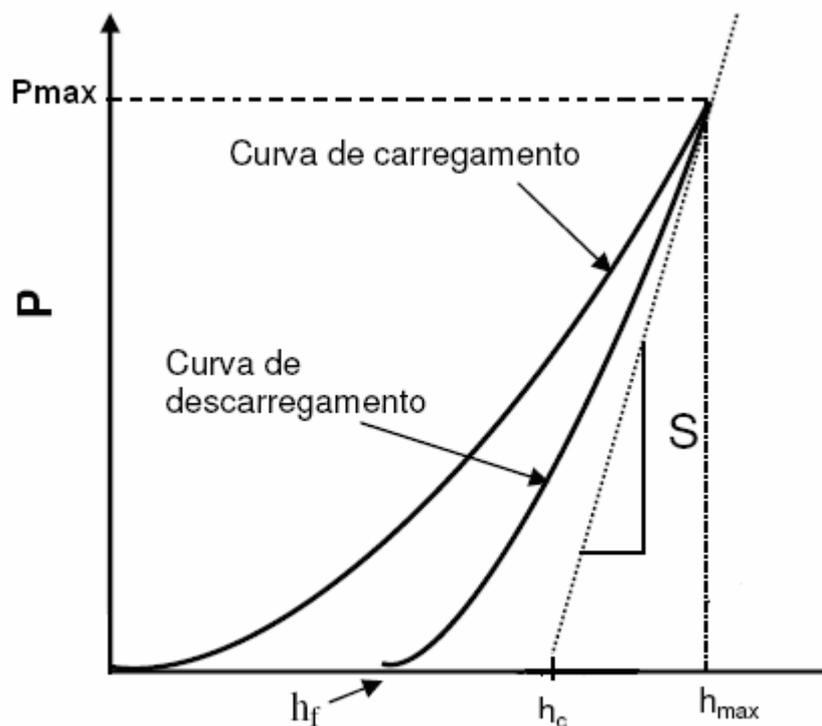


Figura 17. Representação esquemática de uma curva de indentação identificando as constantes apresentadas na Figura 16, e como é feito o cálculo da rigidez S .

Para os ensaios de nanoindentação neste trabalho, os quatro materiais apresentados na Tabela 3 foram usados, e os seguintes valores de força foram empregados: 2500; 5000; 7500 e 10000 μN . Portanto, cada amostra ensaiada, contém

quatro matrizes de indentação, cada qual com um valor de força. Cada matriz, com um número total de indentações igual a 36 (6 x 6), representa um ensaio (Figura 8).

3.2.2

Ensaio de Resistência à Flexão

O ensaio obedeceu à ISO 4049 e foi realizado em uma máquina de ensaios universal *Instron 5566*, com velocidade do travessão de 0,75 mm/min, célula de carga de 5 KN e distância entre os suportes de 20 mm. Os quatro materiais apresentados na Tabela 3 foram ensaiados. Um desenho esquemático do ensaio pode ser visto na figura 18.

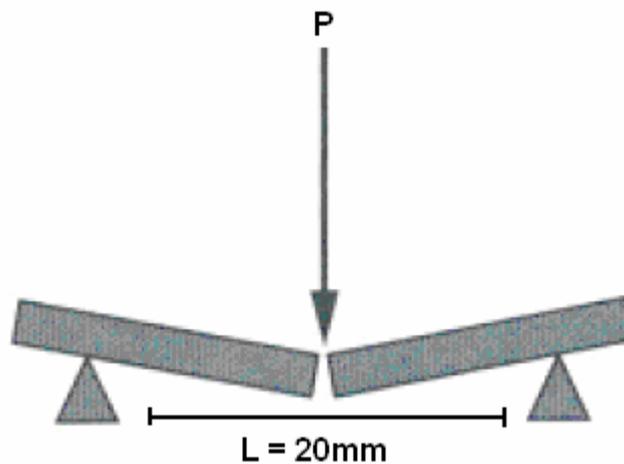


Figura 18. Esquema de fratura do corpo de prova em flexão.

A resistência à flexão foi calculada de acordo com a expressão reportada na ISO 4049:

$$\sigma_{flexão} = \left(\frac{3PL}{2bd^2} \right) \quad (5)$$

Onde:

σ flexão resistência à flexão (MPa);

P carga máxima de fratura (N);

L comprimento do vão (mm);
b largura da amostra (mm);
d altura da amostra (mm).

Para o cálculo do módulo de elasticidade, seguiu-se a equação do trabalho de YAP *et al.* (2003):

$$E_{flexão} = \left(\frac{PL^3}{4bd^3D} \right) \quad (6)$$

Onde:

$E_{flexão}$ módulo de elasticidade em flexão (MPa);
D deflexão da amostra na força máxima (mm).

3.2.3

Ensaio de Tenacidade à fratura

Neste estudo, a tenacidade à fratura foi determinada por meio do ensaio de Viga Dupla em Cantilever, conhecido pela expressão em inglês por *Double Cantilever Beam*, *DCB*. A Figura 19 mostra um desenho esquemático de um espécime do referido ensaio: material compósito, material #1, é colado ao material #2, que são as barras metálicas de altura H e largura B . A altura do material compósito é denotada por $2h$. Cada barra metálica é carregada por momentos puros M .

Tais espécimes possuem uma configuração estável, porque sob momento constante a taxa de energia liberada, G , é independente do comprimento da trinca. A determinação do momento aplicado é suficiente para calcular G .

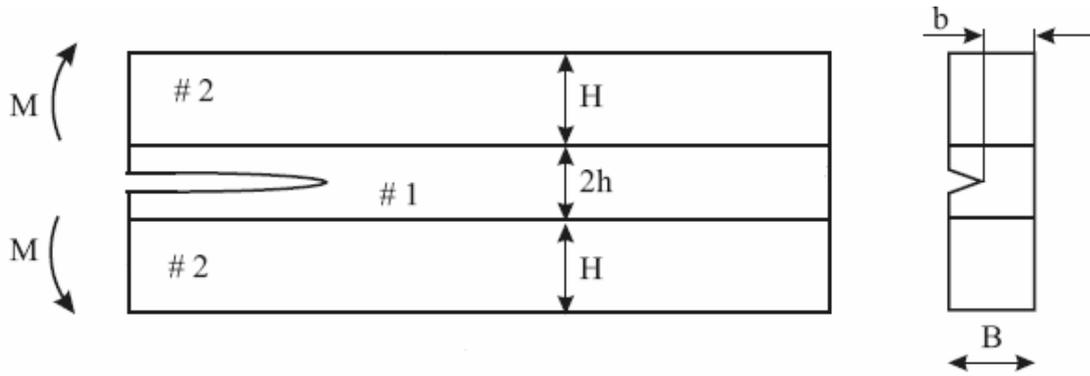


Figura 19. Espécime sanduíche do ensaio de *DCB* carregada com momentos puros. Material #1: material compósito e material #2: barra metálica.

A taxa de energia liberada (G) é determinada considerando *integral-J* ao longo dos limites da amostra, que para espécimes sanduíches, sob condições de tensão plana, é calculada segundo a equação abaixo (FREIMAN *et al.*, 1973):

$$G = \frac{12(1-\nu^2)M^2}{EBbH^3} \quad (7)$$

Onde:

E módulo elástico da barra metálica - 200 MPa

ν_2 razão de Poisson da barra metálica - 0,3

M momento aplicado

H altura da barra metálica – 6 mm

B largura total da amostra – 4,9 mm

b largura do plano da trinca (sulco interno) - 3,9 mm

A energia liberada (G) atua sobre a largura b que se refere à largura do sulco interno usinado, área onde ocorre a fratura. Enquanto a largura B é a largura total da amostra. Portanto, o valor de b é menor que B (Figura 19).

Os momentos puros M são criados por meio da aplicação de forças de compressão e de tração de igual magnitude separadas por uma distância L , (Figura 20). Para cada barra o momento é dado por:

$$M = F \times L$$

(8)

Onde F é a magnitude da força aplicada.

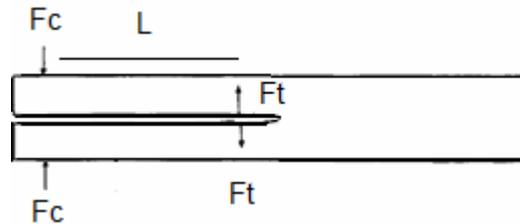


Figura 20. Carregamento de forças compressivas, F_c , e trativas, F_t , criando momentos puros no interior das barras metálicas.

Os ensaios foram conduzidos por meio de um dispositivo especial desenvolvido por SØRENSEN *et al.* (1996, 1998). Pegadores se encontram posicionados na base do dispositivo por onde uma fina fita metálica corre via roldanas, carregando-os com duas forças de igual magnitude, as quais criam os momentos fletores puros. Uma ilustração esquemática é vista na Figura 21.

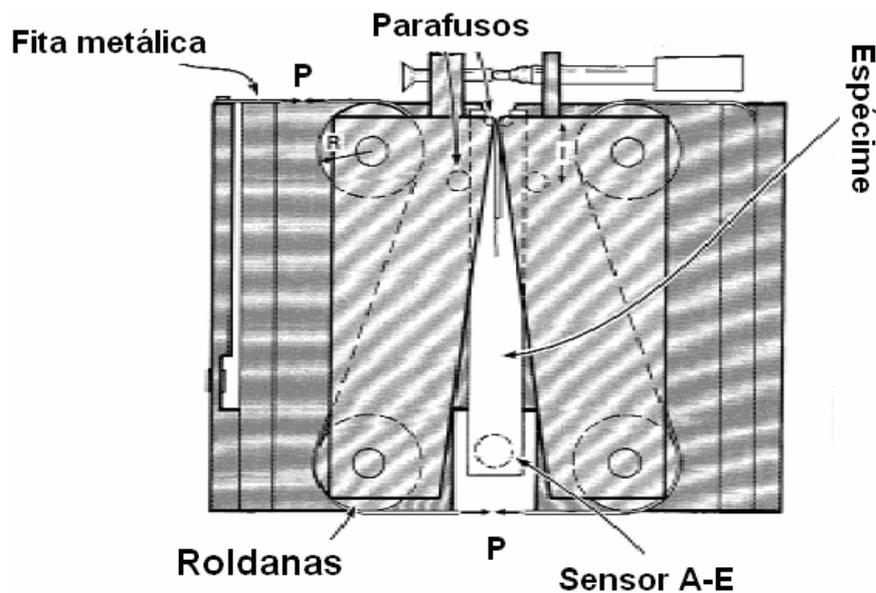


Figura 21. Ilustração esquemática do dispositivo de ensaio.

O dispositivo foi operado no interior de um microscópio eletrônico de varredura ambiental. Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente e pressão de vapor de 50 Pa. O dispositivo foi montado no estágio de movimentação XYZ do microscópio e então, transladando o estágio no plano do espécime, XY, a propagação da trinca pode ser mensurada.

O primeiro estágio de carregamento do espécime consistiu na aplicação crescente da força para iniciar uma pré-trinca a partir do entalhe criado pelo filme (Figura 19). A pré-trinca é necessária para avaliar com acurácia a taxa crítica de energia liberada no estágio inicial da trinca G_{ic}^i . Durante o estágio de formação da pré-trinca, foi necessário o uso de uma fita colante ao redor do espécime para evitar uma fratura rápida que é capaz de levar à fratura completa do espécime. Entretanto, em alguns ensaios, mesmo com a presença da fita, uma fratura rápida esteve presente, e neste caso, o espécime era descartado. Em outros casos, no entanto, a metodologia empregada foi bem sucedida e pré-trincas foram formadas. A partir deste estágio o espécime era descarregado, a fita removida e o segundo estágio de carregamento iniciado.

O segundo estágio de carregamento consistiu em controlar o crescimento da trinca durante a sua propagação. Por vezes, os espécimes eram parcialmente ou totalmente desgarregados na intenção de observar melhor a propagação da trinca. Em sequência, os espécimes eram carregados novamente, e consecutivos ciclos de carregamento/descarregamento aconteciam até a fratura completa do mesmo.

3.2.4

Microscopia eletrônica de varredura

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostras dos materiais estudados foram analisadas quanto à sua morfologia. O objetivo foi observar a distribuição das partículas de carga no interior da matriz polimérica, determinar o tamanho e o formato das mesmas e identificar a presença de aglomerados de partículas. Essa etapa do trabalho foi realizada com o equipamento *Jeol JSM – 6460LV* no Laboratório de Microscopia da PEMM/COPPE/UFRJ.

As superfícies de fratura das amostras ensaiadas por ensaio de flexão foram analisadas com o equipamento *ZEISS MA-25* no Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, LND/COPPE/UFRJ. Objetivou-se a identificação de defeitos críticos e avaliação morfológica das superfícies fraturadas.

O ensaio de tenacidade à fratura foi realizado concomitantemente com a observação *in situ* da propagação de trincas no interior de um microscópio eletrônico de varredura ambiental (MEVA) (*ZEISS EVO 60*) no Laboratório de Microscopia nas dependências do Departamento de Pesquisa de Materiais, Riso/Universidade Técnica da Dinamarca. Imagens do crescimento da trinca e dos micromecanismos de tenacificação foram obtidas.

3.2.5

Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi empregada para analisar as impressões residuais deixadas nas amostras após os ensaios de nanoindentação, identificar possíveis trincas provenientes da tensão gerada pelo ensaio e de uma maneira geral, realizar a caracterização topográfica dos materiais compósitos.

As marcações feitas nas superfícies das amostras, como explicado no ítem 3.1.1, facilitaram a localização das matrizes de nanoindentação para a aquisição das imagens de AFM. Para localização das matrizes, num primeiro momento, utilizou-se um microscópio óptico (MO). A microscopia ótica é uma técnica simples e rápida, que foi capaz de fornecer uma visão geral da amostra, localizar as marcações e identificar as matrizes contendo as nanoindentações. Num segundo momento, a amostra foi levada ao AFM para a aquisição das imagens das nanoindentações.

A técnica também serviu para determinar a rugosidade superficial dos materiais. Foi realizada uma série de cinco medidas em diferentes localizações da amostra, com varredura de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}^2$ obtendo-se uma média a partir desses valores da rugosidade de cada compósito.

O AFM utilizado neste trabalho é o modelo Multimode da Veeco controlado pela eletrônica Nanoscope IIIa e operado em condições de temperatura e umidade

ambientes. O equipamento está instalado no Laboratório Van De Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio. Usaram-se pontas de silício modelo TESP para modo de contato intermitente (*tapping*). Por esse modo é possível obter imagens topográficas com boa resolução espacial (ALMEIDA, 2009).

3.2.6

Termogravimetria

A porcentagem em peso das partículas de carga dos materiais compósitos foi determinada por meio da análise da termogravimetria, que consiste na eliminação da fase orgânica por aquecimento (SABBAGH *et al.* 2004).

Para essa análise foram utilizadas duas amostras de cada compósito, confeccionadas para o ensaio de resistência à flexão. As mesmas foram colocadas em um recipiente contendo álcool isopropílico e levadas ao ultra-som por 3 minutos a fim de remover quaisquer resíduos superficiais. As amostras limpas foram secas com jato de ar e suas massas foram pesadas em uma balança analítica de alta precisão (*LA 230-S, Sertorius AG, Göttingen, Germany*).

Uma segunda pesagem foi feita, onde as amostras foram colocadas em cadinhos individuais identificados. Assim registrou-se a massa da amostra e do cadinho.

O ciclo de aquecimento teve início em temperatura ambiente de 21 ° C. O forno (*T3 100, Scandia-ovnen AS, Denmark*) aqueceu gradativamente, e aos 60 minutos de ensaio, atingiu a temperatura de 600 ° C. Essa temperatura foi mantida constante por 18 horas quando, então, o forno foi desligado e as amostras resfriadas lentamente no seu interior até atingirem a temperatura ambiente.

Após a queima, o conjunto amostra/cadinho foi pesado novamente. A porcentagem em peso de partículas foi considerada como sendo a diferença entre o peso antes (w_0) e o peso depois (w_1) de acordo com a equação:

$$\Delta P = \frac{w_1}{w_0} \times 100 \quad (9)$$

3.3

Análise Estatística

Para a análise estatística dos resultados, foi utilizado o programa Statistica 6.0. Foram calculadas as médias, o desvio padrão e o valor-p para os resultados de todos os testes realizados. Para isso utilizou-se a análise de variância *ANOVA* com intervalo de confiança de 95%. Os valores-p abaixo de 0,05, para cada comparação entre as médias, indica haver diferença estatística significativa entre os parâmetros testados. As variáveis independentes foram os grupos testados (Z350, CA, FS e TPH3) e a variável dependente foi cada parâmetro estudado (dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura).

Detalhes da análise estatística encontram-se no Apêndice 1.

4

Resultados e Discussão: Parte I

Ensaio de nanoindentação foram realizados com o objetivo de determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos compósitos odontológicos. Buscou-se medir estas propriedades nas fases constituintes dos materiais. Os resultados referentes a estes ensaios e as análises qualitativas e quantitativas serão apresentados nesse capítulo.

Anteriormente aos ensaios, foram realizadas imagens em AFM da topografia dos quatro materiais estudados, assim como fotomicrografias em MEV, Figuras 22 e 23, respectivamente.

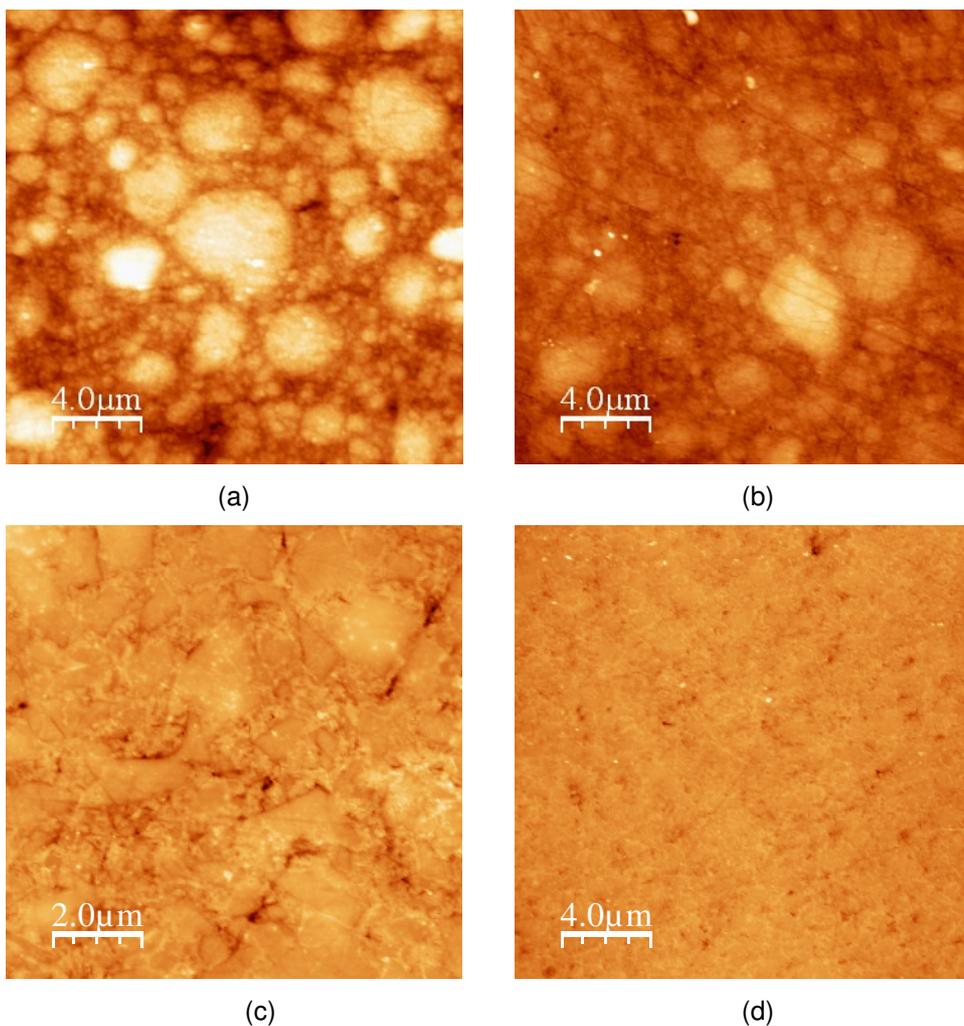


Figura 22. Imagens em AFM da topografia dos compósitos odontológicos: (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA.

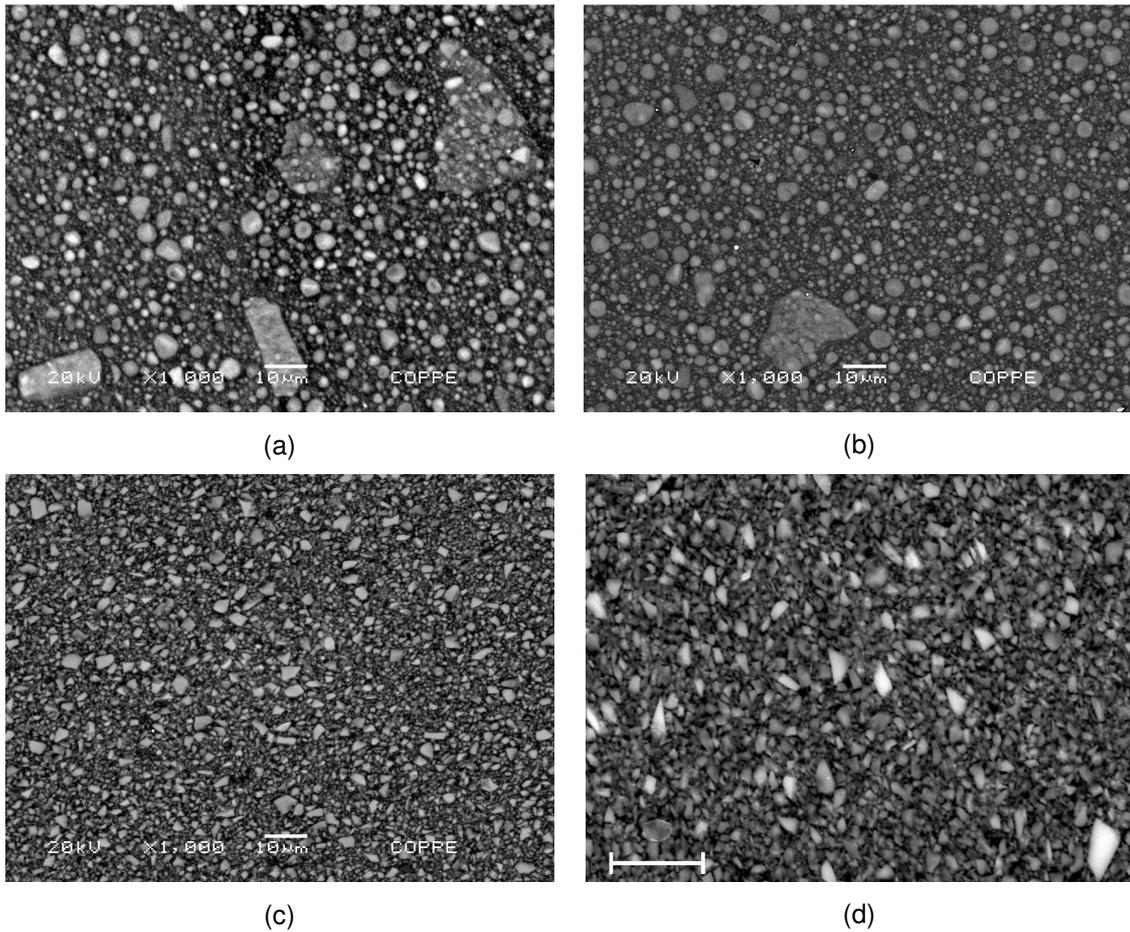


Figura 23. Fotomicrografias em MEV dos compósitos estudados: (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA com escala de 10 μm .

Os materiais Z250 e FS apresentam em suas imagens de topografia (Figuras 22 (a) e 22 (b)) partículas de formato relativamente esférico de tamanhos variados. Também estão presentes aglomerados de partículas, em torno de 5-6 μm de tamanho, que parecem ser em maior número no material Z350. No interior destes aglomerados vêem-se partículas ainda menores das observadas fora dos aglomerados. Esses materiais são, portanto, compósitos híbridos de partículas micro e nanométricas. Adicionalmente, vê-se a fase polimérica circundando a fase de reforço, ou seja, existe uma área de polímero, livre de partículas de carga, presente nos compósitos Z350 e FS.

É possível observar na imagem de topografia da Figura 22 (c) que o compósito TPH3 possui partículas de carga de tamanhos variados. As partículas apresentam

formato tanto irregular e estão densamente distribuídas na matriz polimérica. Não parece haver área livre de polímero como foi observado na microestrutura dos compósitos Z350 e FS e aglomerados de partículas também não foram identificados.

Na Figura 22 (d) vê-se a topografia do compósito CA. As partículas parecem ser muito pequenas, dado a dificuldade de visualização de seus contornos, nesta escala.

Com as fotomicrografias da Figura 23, têm-se a visualização da microestrutura dos materiais e a distribuição das partículas no interior da matriz polimérica. Conforme observado nas imagens de topografia, as partículas de carga dos compósitos Z350 e FS, Figuras 23 (a) e 23 (b), têm formato arredondado com uma grande distribuição de tamanho. É possível observar que os dois materiais possuem uma microestrutura bastante semelhante e que as nanopartículas desses materiais estão arranjadas em grandes aglomerados, que chegam a medir mais de 20 μm . Adicionalmente, vê-se a fase polimérica circundando a fase de reforço, ou seja, existe uma área de polímero, livre de partículas de carga presente nestes compósitos.

Nas fotomicrografias dos materiais TPH3 e CA, Figuras 23 (c) e 23 (d) respectivamente, as partículas parecem estar uniformemente distribuídas na matriz polimérica. O formato das mesmas é como visualizado na imagem de topografia, irregular. Não se observa grandes partículas ou aglomerados caracterizando uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea do que naqueles materiais que contêm aglomerados.

É possível observar, em menor aumento, na Figura 24, algumas grandes estruturas presentes no material CA, como se fossem também aglomerados de partículas. Essas estruturas são na realidade artefatos de imagem provenientes de um insuficiente processo de acabamento e polimento das amostras.

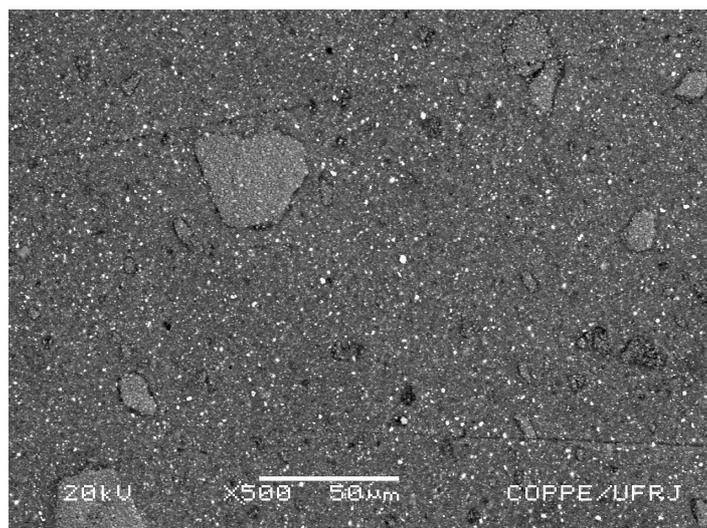


Figura 24. Fotomicrografia em 500x de aumento de uma região onde aparecem grandes estruturas, como aglomerados de partículas, que, no entanto é apenas artefato de imagem.

A Tabela 6 apresenta os valores da rugosidade superficial média dos quatro materiais e seus respectivos desvios-padrão, calculada a partir de imagens de topografia de 20 x 20 μm^2 de tamanho.

Tabela 6. Valores médios da rugosidade superficial e os respectivos desvios-padrão (DP) dos compósitos odontológicos (média \pm DP) n=4.

Grupos	Rugosidade média \pm DP (nm)
Z350	15,04 \pm 1,58
FS	10,60 \pm 0,90
CA	6,66 \pm 0,08
TPH3	7,87 \pm 0,6

Os dados desta tabela sugerem uma relação entre os valores de rugosidade medidos e as características microestruturais dos diferentes compósitos estudados. Os materiais Z350 e FS, que apresentam grandes aglomerados de partículas, são os que possuem os maiores valores de rugosidade. Isso porque existe uma considerável diferença de altura entre as partículas pequenas e os aglomerados presentes na microestrutura desses dois compósitos. Entretanto, os valores de rugosidade dos

materiais TPH3 e CA, mais baixos, podem estar relacionados com a distribuição mais uniforme do tamanho das suas partículas de carga.

São apresentadas a seguir curvas de força obtidas no ensaio de nanoindentação para os diferentes valores de cargas dos quatro compósitos odontológicos estudados.

As curvas da Figura 25, relativas ao compósito TPH3, foram realizadas com carga máxima de 2500 μN . Tais curvas possuem a maior e a menor profundidade de penetração dentre todas as indentações realizadas neste ensaio. A curva da Figura 25 (a), tem o maior valor de profundidade de penetração, 413 nm e a menor dureza medida, 0,8 GPa. Já o valor de módulo elástico medido foi de 14 GPa. A curva da Figura 25 (b), possui o menor valor de profundidade de penetração, 256 nm e o maior valor de dureza encontrado no ensaio, 3,4 GPa. O valor de módulo elástico medido foi de 24 GPa.

A curva da Figura 25 (a) é uma curva de força de comportamento típico para os materiais compósitos odontológicos. Observa-se que a curva de carregamento é diferente da curva de descarregamento, caracterizando um típico regime de deformação plástica da superfície do material.

A grande maioria das indentações no material TPH3 aconteceu na interface matriz/partícula. Poucas indentações foram vistas sobre partículas de carga. Devido à alta fração de partículas neste material, não foi possível observar qualquer indentação que tenha ocorrido apenas na fase polimérica.

Grande parte das curvas apresentou o comportamento típico mostrado na Figura 25 (a). Em apenas pouquíssimas delas, foi observado descontinuidades nas curvas de carregamento.

Curvas com comportamento diferentes daquele apresentado na Figura 25 (a), como por exemplo, a curva de força da Figura 25 (b) foram observações raras. O que se vê nesta curva é um comportamento de fluência do material em resposta à aplicação da carga do ensaio. No estágio que a carga permanece constante, o material não deixa de se deformar, e neste caso da Figura 25 (b), em especial, tal comportamento é mais pronunciado do que em outras curvas que serão apresentadas adiante.

Porém, valores mensurados tão discrepantes, sugerem que diferentes regiões do material compósito, com propriedades distintas, foram indentadas.

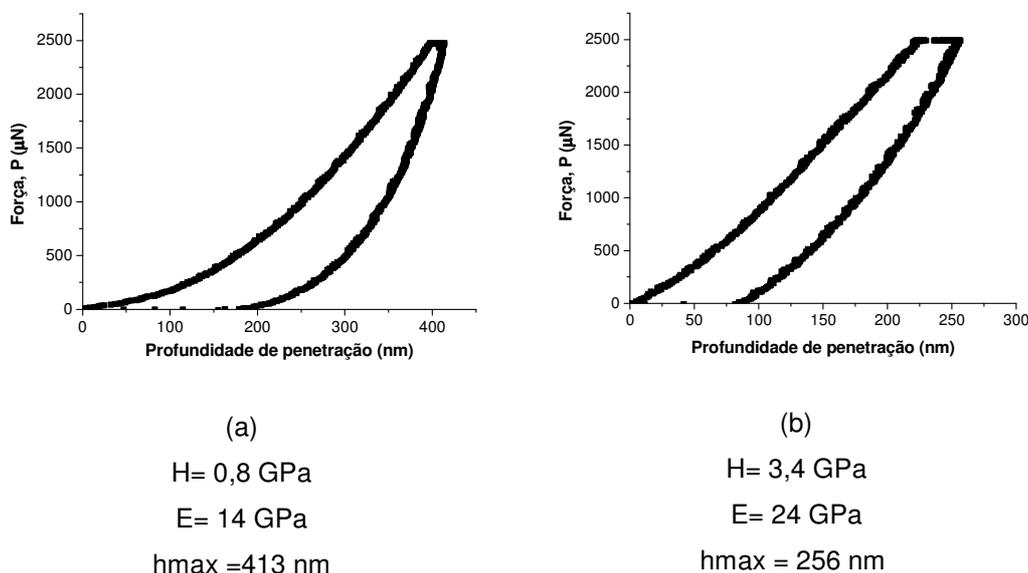


Figura 25. Curvas de força relativas à indentações no material TPH3 com uma carga máxima de 2500 μN : (a) curva de força típica para materiais compósitos odontológicos e (b) comportamento considerado exceção.

Não foi possível localizar na amostra a matriz de nanoindentação para a carga de 2500 μN , não havendo, portanto, imagens em AFM da topografia das nanoindentações. Este fato, provavelmente, é devido ao tamanho muito reduzido das impressões residuais das nanoindentações deixadas na amostra.

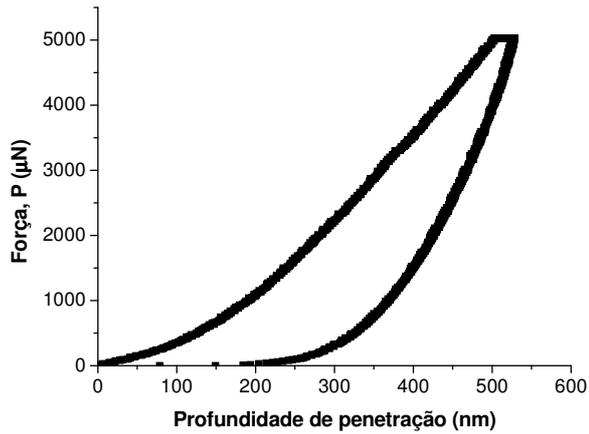
A Figura 26 apresenta curvas de força realizadas com carga de 5000 μN no material TPH3, bem como as imagens em AFM das nanoindentações correspondentes.

Uma profundidade de penetração de 528 nm é obtida na curva da Figura 26 (a). Os valores de dureza e módulo elástico medidos foram de 1 GPa e 15 GPa respectivamente. A imagem da nanoindentação pode ser visualizada na Figura 26 (b). Nota-se que a nanoindentação está localizada na interface de duas partículas de carga. O que se observa é que parte da indentação está sobre uma grande partícula, e parte sobre outra partícula de tamanho um pouco menor. A tensão gerada durante o processo de indentação pode ter levado à formação de uma pequena microtrinca vista

nesta figura. O tamanho aproximado da trinca é de 2 μm de comprimento que se inicia de um dos vértices da indentação e propaga entre as partículas de carga. Esse comportamento de propagação de trincas também foi observado nos ensaios de fratura que será apresentado no próximo capítulo.

Na curva da Figura 26 (c) uma profundidade máxima de 589 nm é atingida. A dureza e o módulo de elasticidade medidos foram de 0,9 GPa e 14 GPa respectivamente. Observam-se ligeiras descontinuidades (*pop-in*) localizadas da curva de carga (setas). Acredita-se que quando a ponta do indentador entra em contato com a superfície do material, pode-se, a princípio, estar indentando, por exemplo, uma partícula. Se, por ventura, em resposta à aplicação da força, a partícula se desloca, o indentador também irá se deslocar. Outra possível explicação para tal fenômeno é a presença de bolhas de ar e microvazios na microestrutura destes materiais. A indentação pode, acidentalmente, atingir tais defeitos e assim provocar as descontinuidades observadas em algumas curvas de indentação do presente trabalho.

Com a imagem da Figura 26 (d) percebe-se que a nanoindentação ocorreu, praticamente, sobre apenas uma partícula de carga. Por este motivo, é possível observar melhor os contornos da impressão residual na superfície do material, onde a forma piramidal característica da impressão da ponta Berkovich, é evidenciada.

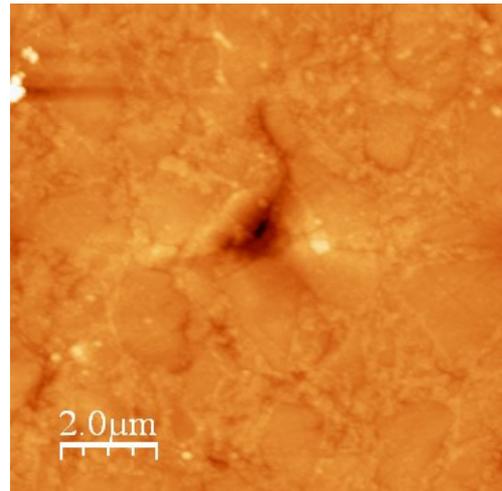


(a)

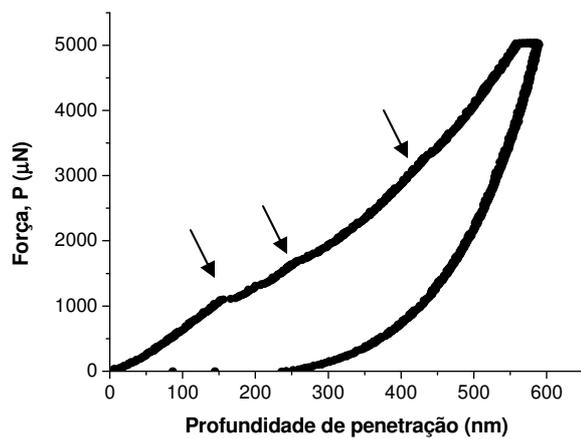
H = 1 GPa

E = 15 GPa

hmax = 528 nm



(b)

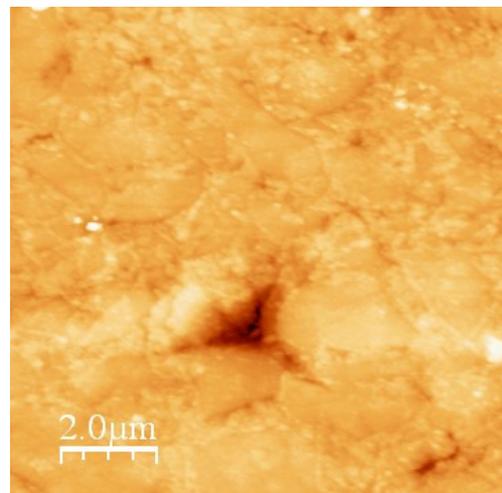


(c)

H = 0,9 GPa

E = 14 GPa

hmax = 589 nm



(d)

Figura 26. Curvas de força (a, c) resultantes de indentações no material TPH3 com uma carga máxima de 5000 μN e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b,d).

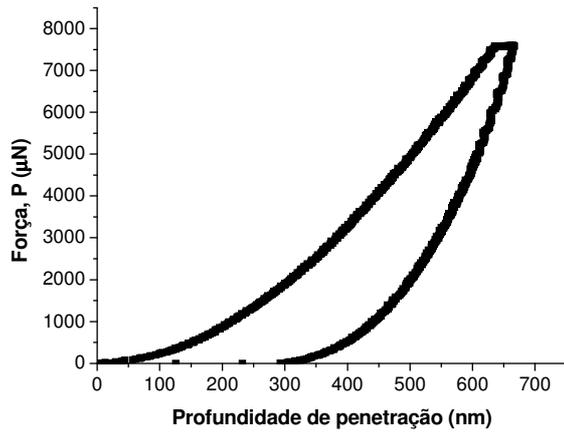
A seguir são mostradas duas curvas de indentação realizadas com carga de 7500 μN e as respectivas imagens em AFM da topografia das nanoindentações presentes no material TPH3.

Na curva de força da Figura 27 (a) uma profundidade de penetração de 667 nm foi atingida, enquanto que na curva da Figura 27 (c) esse valor foi de 681 nm. Essas curvas teriam aproximadamente o mesmo comportamento se não fosse a descontinuidade observada na Figura 27 (c). Como anteriormente mencionado, os *pop-ins* são passíveis de acontecer durante o processo de indentação.

As descontinuidades observadas nas Figuras 26 (c) e 27 (c) ocorrem nas suas curvas de carregamento. Na Figura 26 (a) a descontinuidade ocorreu próxima a uma força máxima de 1000 μm com profundidade de penetração em torno de 150 nm. Já na Figura 27 (c), a descontinuidade acontece com uma força duas vezes maior e com o dobro da profundidade de penetração.

As indentações relativas à Figura 27 apresentam valores de dureza da ordem de 1 GPa e uma pequena variação do módulo de elasticidade foi observada, 15 GPa e 14 GPa, Figura 27 (a) e 27 (c), respectivamente.

As imagens em AFM das Figuras 27 (b) e 27 (d) revelam indentações de tamanhos muito semelhantes, localizadas sobre partículas de carga de dimensões variadas.

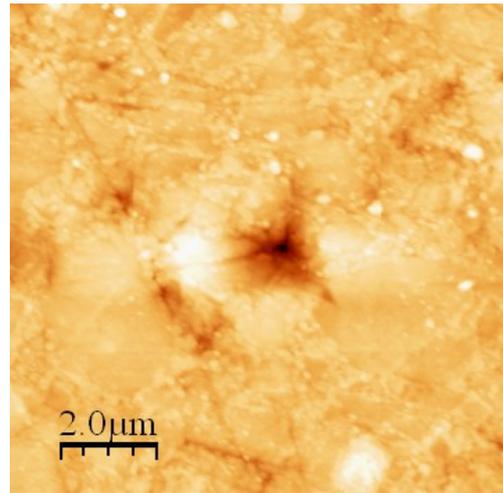


(a)

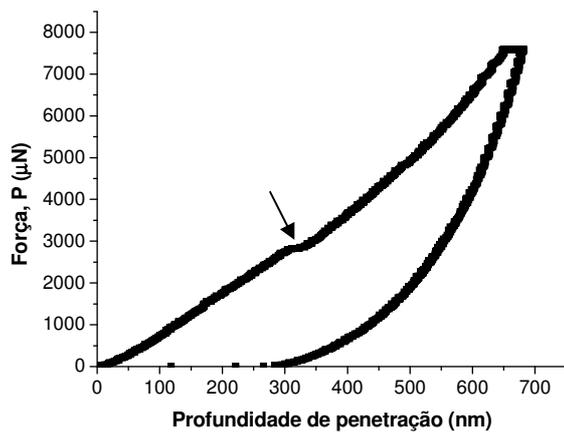
$H = 1 \text{ GPa}$

$E = 15 \text{ GPa}$

$h_{\text{max}} = 667 \text{ nm}$



(b)

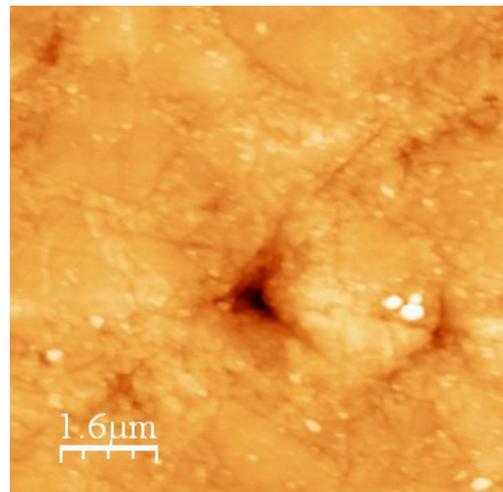


(c)

$H = 1 \text{ GPa}$

$E = 15 \text{ GPa}$

$H_{\text{max}} = 681 \text{ nm}$



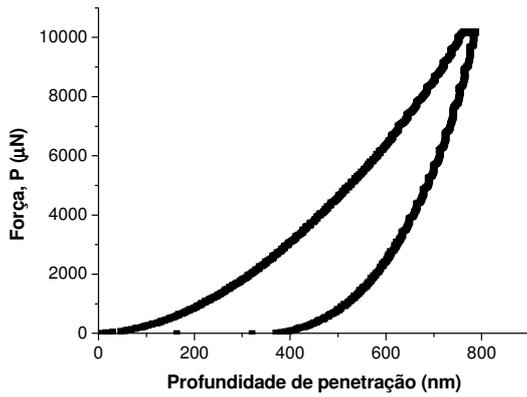
(d)

Figura 27. Curvas de força (a,c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b,d) no material TPH3 com uma carga máxima de 7500 μN .

Na Figura 28 são apresentadas curvas de nanoindentação do material TPH3 realizadas com carga de 10000 μN e as imagens em AFM das nanoindentações. Observando esta figura nota-se que as curvas de força têm comportamentos muito semelhantes. A profundidade de penetração medida foi ligeiramente maior na curva de força da Figura 28 (c), 825 nm. A visualização da indentação na Figura 28 (d) deixa

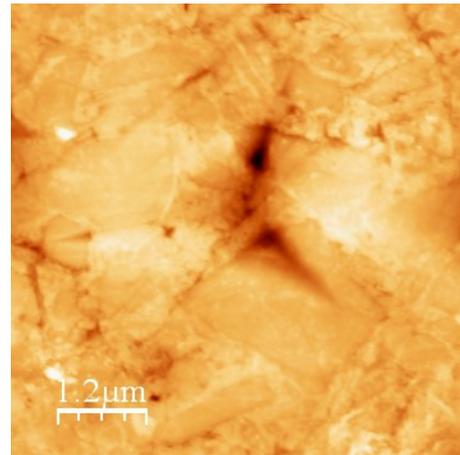
claro que a indentação ocorreu exatamente sobre uma grande partícula de carga. Sua dureza e módulo de elasticidade medidos foram de 0,8 GPa e 14 GPa, respectivamente. Enquanto que para uma indentação localizada na interface (Figura 28 (b)) foi obtido valores de profundidade de penetração, dureza e módulo de elasticidade de 787 nm, 0,9 GPa, 16 GPa, respectivamente, da indentação cuja curva de força é apresentada na Figura 28 (a).

Esperava-se mensurar valores mais altos destas propriedades de indentações localizadas sobre partículas de carga do que em regiões de interface, já que o grau de deformação de uma partícula de sílica deveria ser menor do que o experimentado na interface, onde também há contribuição da matriz polimérica. Mas o que parece acontecer neste caso é a diferença de tamanho entre a indentação e as partículas. As partículas vistas na Figura 28 (b) parecem ser menores ou próximas ao tamanho da indentação. Sendo assim, a indentação se acomoda sobre certo número de partículas e o processo de deformação nesta região indentada é influenciado pelas fases do compósito. Por outro lado, quando a partícula tem tamanho substancialmente maior que a indentação, o que se observa é a localização individualizada da indentação sobre uma determinada fase do compósito, que no caso da Figura 28 (d), foi sobre uma partícula de carga. Consequentemente tem-se uma menor profundidade de penetração medida na interface onde as partículas limitam o processo de indentação, com maiores valores de dureza e módulo de elasticidade.

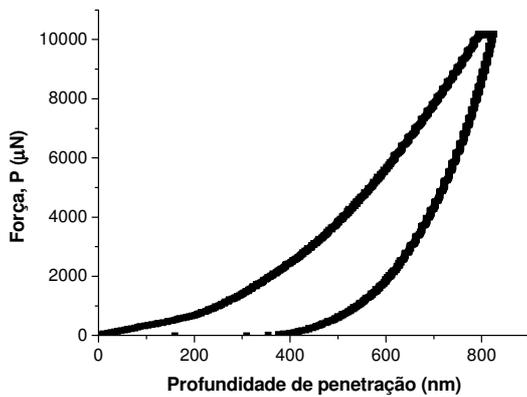


(a)

H = 0,9 GPa
 E = 16 GPa
 hmax = 787nm

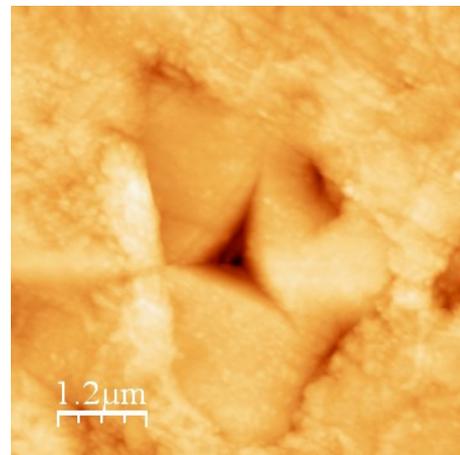


(b)



(c)

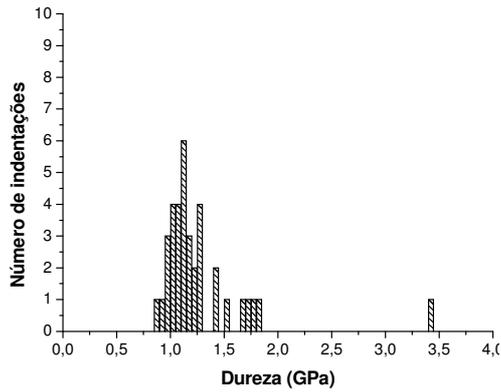
H = 0,8 GPa
 E = 14 GPa
 hmax = 825 nm



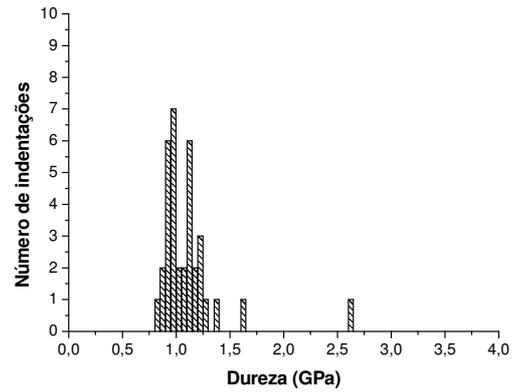
(d)

Figura 28. Curvas de força resultantes de indentações no material TPH3 com uma carga máxima de 10000 μN (a,c). Imagens em AFM da topografia da nanoindentações (b,d).

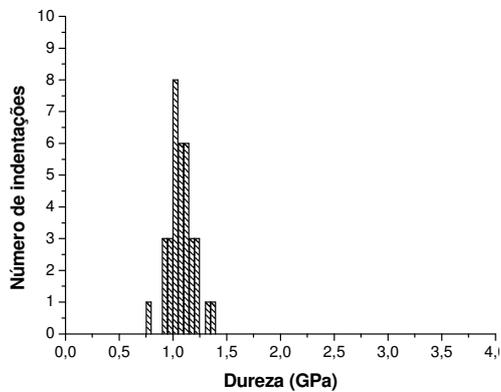
A Figura 29 apresenta os histogramas de dureza para os quatro valores de cargas utilizadas do material TPH3. Estes histogramas possuem ligeira tendência à assimetria à direita, também chamada de assimetria positiva. Essa tendência é mais clara para cargas mais baixas. Conforme o aumento da carga, não se observa grande dispersão dos valores.



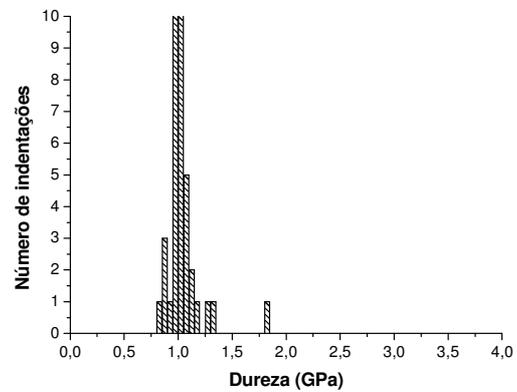
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29. Histogramas de dureza para as diferentes cargas aplicadas no material TPH3: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

O comportamento desses histogramas reflete bastante a microestrutura do material ensaiado. Para uma mesma carga empregada, obtiveram-se valores diferentes de dureza. Além disso, parece haver uma maior influência das fases do material para cargas menores. Isso porque, cargas baixas resultam em indentações pequenas que podem se localizar em regiões específicas do compósito, mesmo que indentações na fase polimérica não tenham sido vistas. Por outro lado, cargas altas geram grandes indentações e acabam refletindo as propriedades médias do material como um todo. No histograma da Figura 29 (a) aparece um valor de dureza bem maior que o valor da média. Esse valor corresponde à nanoindentação cuja curva é apresentada na Figura 25 (b). Valores isolados de dureza, que destoam da média,

também são vistos nos histogramas das Figuras 29 (b) e 29 (d). No histograma da Figura 29 (c) não se observa nenhum valor que destoe da média.

A Figura 30 apresenta os histogramas dos valores de módulo de elasticidade medidos para as diferentes cargas empregadas no material TPH3. Os histogramas das Figuras 30 (a) e 30 (b) possuem uma distribuição assimétrica positiva, tendo, portanto uma maior frequência de valores na zona de valores mais reduzidos. Em contrapartida, os histogramas da Figura 30 (c) e 30 (d) são praticamente simétricos. Com o aumento da carga e conseqüentemente aumento do tamanho das indentações, o ensaio reflete um comportamento mais homogêneo do material, enquanto que para cargas baixas, fases isoladas do material estão sendo medidas.

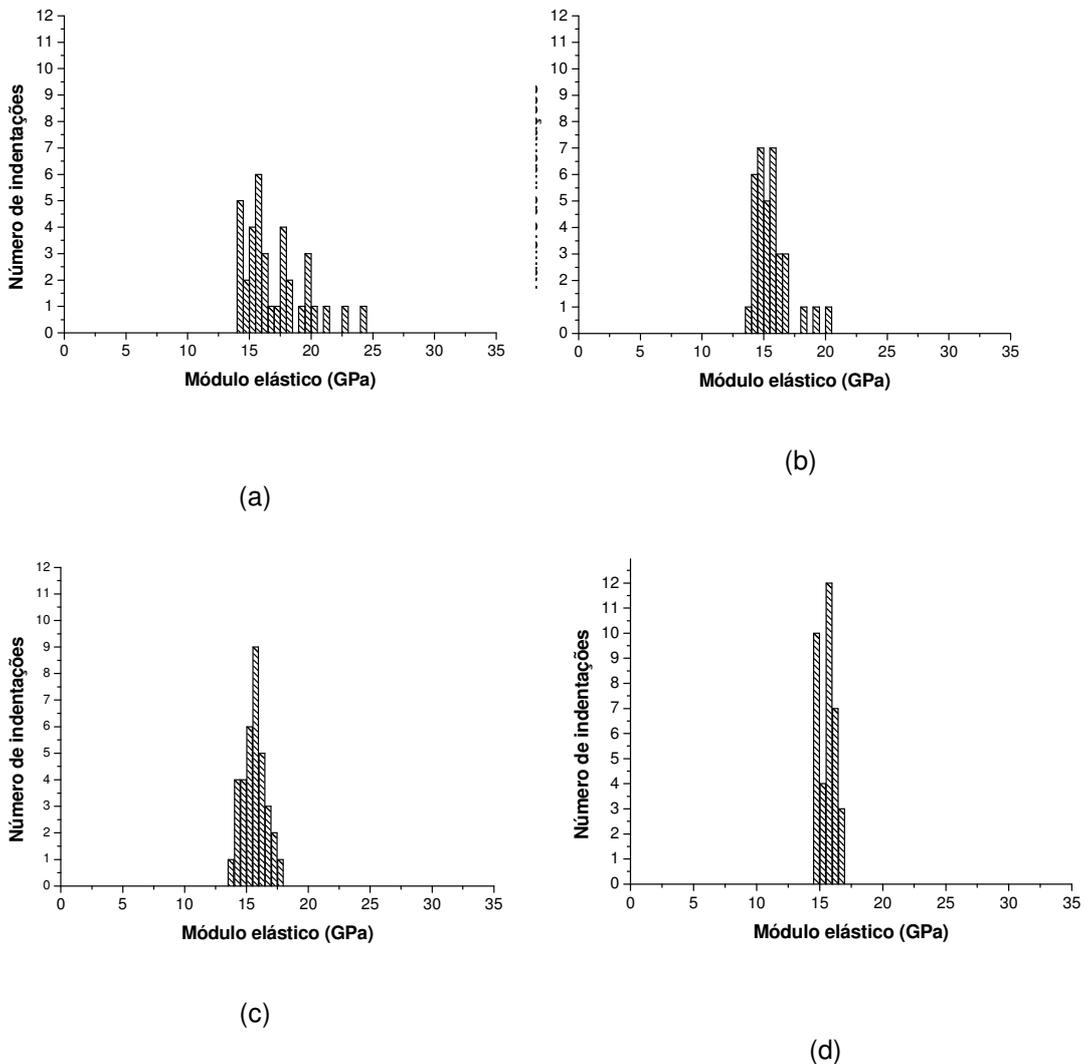


Figura 30. Histogramas de módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no material TPH3: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

Valores médios de dureza e módulo de elasticidade do material TPH3 para as diferentes cargas empregadas nos ensaios de nanoindentação podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 36, para as diferentes cargas empregadas no material TPH3.

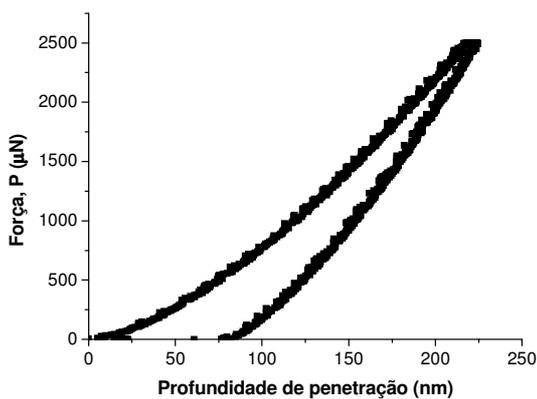
Grupo	Carga (μN)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	2500	1,27 \pm 0,43	17,03 \pm 2,48
2	5000	1,10 \pm 0,30	15,60 \pm 1,38
3	7500	1,07 \pm 0,11	15,63 \pm 0,93
4	10000	1,04 \pm 0,16	15,56 \pm 0,59

É possível observar na Tabela 7 que os valores médios de dureza aumentam, numericamente, com a diminuição da força aplicada. Segundo a análise estatística dos resultados, o valor médio de dureza do grupo 1 foi significativamente maior que os grupos 3, 4 e 5, que não tiveram diferença estatística entre si (Tabela 3 do Apêndice).

O mesmo se aplica para os valores de módulo de elasticidade. O grupo 1 é numericamente e estatisticamente diferente dos demais grupos, enquanto que não se observa diferença estatisticamente significativa entre os grupos 2, 3, e 4 (Tabela 4 do Apêndice).

A seguir são apresentadas duas curvas de indentação empregando carga máxima de 2500 μ N e as respectivas imagens em AFM das nanoindentações no material FS.

Os valores medidos a partir da curva de força da Figura 31 (a) foi de 224 nm de profundidade de penetração, dureza e módulo elástico de 5 GPa e 29 GPa, respectivamente, sendo os valores mais altos do ensaio. De acordo com o formato desta curva e com a imagem em AFM da topografia da área indentada vista na Figura 31 (b), pode-se dizer que a indentação ocorreu na interface de aglomerados de partícula. URENÃ *et al.* (2004) observaram curvas com comportamentos semelhantes de de indentações localizadas na interface matriz/partícula (Figura 3).

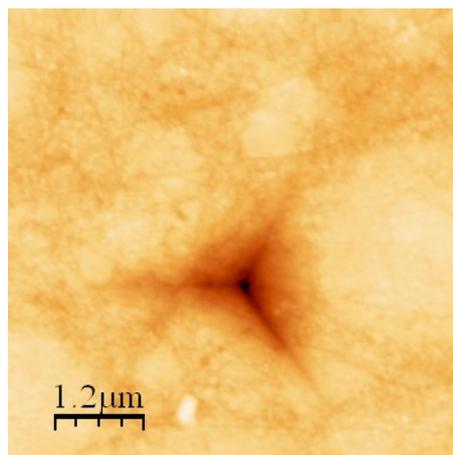


(a)

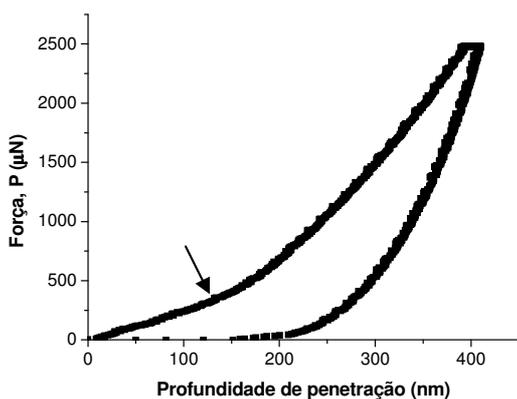
$H = 5 \text{ GPa}$

$E = 29 \text{ GPa}$

$h_{\text{max}} = 224 \text{ nm}$



(b)

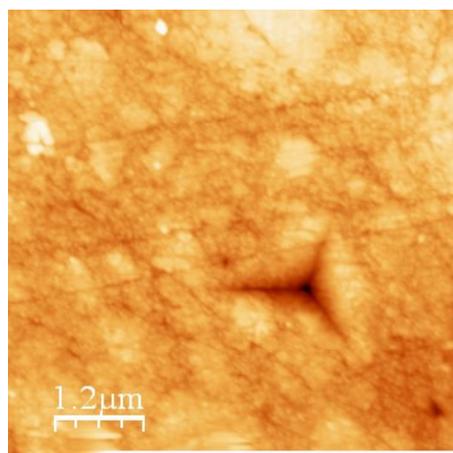


(c)

$H = 0,9 \text{ GPa}$

$E = 13 \text{ GPa}$

$h_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$



(d)

Figura 31. Curvas de forças resultantes de indentações no material FS com carga máxima de $2500 \mu\text{N}$ (a,c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações correspondentes (b,d).

A curva da Figura 31 (c) apresenta a maior profundidade de penetração medida no ensaio, 410 nm e valores de dureza e módulo elástico medidos de $0,9 \text{ GPa}$ e 13 GPa . A Figura 31 (d) revela que a indentação está sobre um grande aglomerado de partículas. Comparando as curvas de força da Figura 31, observa uma notória

diferença de comportamentos. Na Figura 31 (a) a curva é mais inclinada para o lado direito e parece ser também mais estreita, enquanto que a curva de força apresentada na Figura 31 (c) é mais larga, ou seja, nota-se que a distância entre a curva de carga e a curva de descarga é maior do que nas outras duas curvas. Uma ligeira mudança de inclinação, por volta de 500 μN de força, é observada nesta curva (seta). Entretanto nas figuras 31 (b) e 31 (d) é possível notar uma acentuada recuperação elástica do material FS após ensaio onde praticamente não se vê mais a geometria piramidal da ponta Berkovich.

A Figura 32 apresenta os histogramas dos valores de dureza medidos para as diferentes cargas aplicadas no compósito FS. São histogramas com assimetria à direita, tendo uma maior concentração de valores na zona de valores mais baixos. Existe uma tendência à diminuição da dispersão dos valores para forças maiores, como visto nos resultados do compósito TPH3.

De acordo com as curvas de força adquiridas e as imagens em AFM da topografia das áreas indentadas, pode-se dizer que a tendência dos histogramas está relacionada com a localização das indentações. Um número maior de indentações ocorreu na interface matriz/partícula, cujos valores de dureza se encontram na zona de valores mais baixos nos gráficos, enquanto que um número reduzido de indentações são vistas sobre partículas de carga, cujos valores de dureza estão na zona de valores mais altos nos histogramas.

Observa-se na Figura 33 que o módulo de elasticidade varia mais para cargas menores, onde se observa a dispersão de alguns valores (Figura 33 (a)). Com o aumento da carga, a tendência é uma simetria desses valores (Figura 33 (d)). Dessa forma, pode-se dizer que os histogramas da Figura 33 têm o mesmo comportamento dos histogramas da Figura 32.

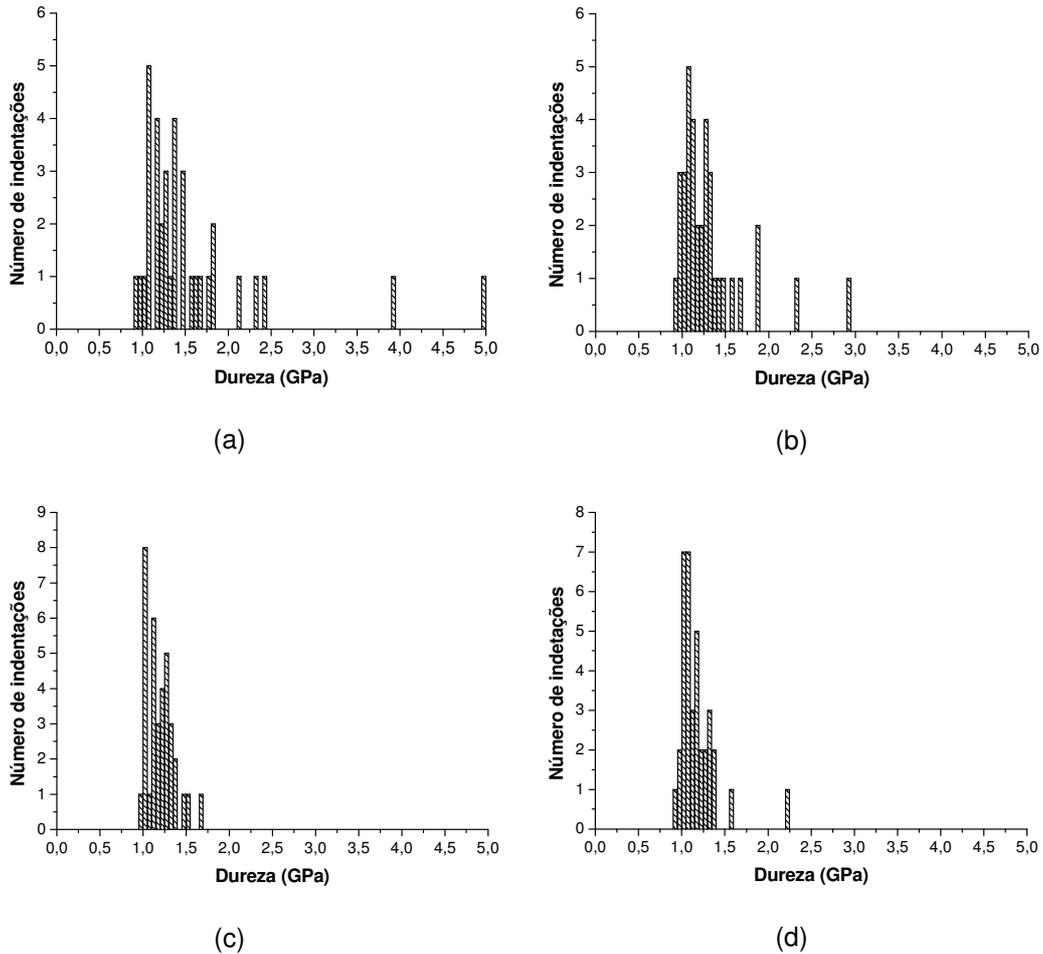
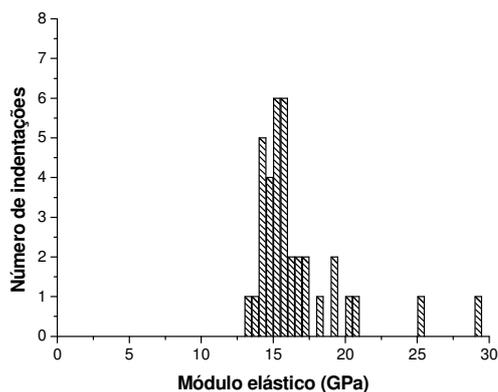
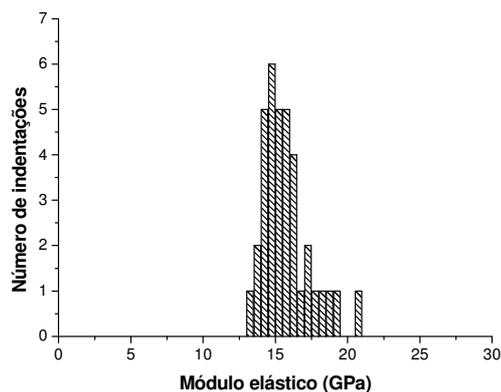


Figura 32. Histogramas dos valores de dureza para as diferentes cargas aplicadas no compósito FS: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

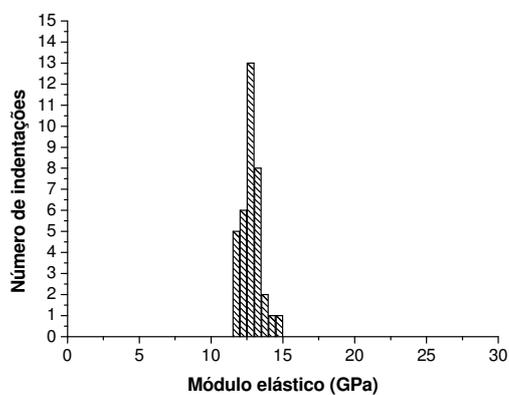
O que foi comentando para o comportamento dos histogramas de dureza, se aplica aos histogramas de módulo de elasticidade. Indentações menores, provenientes de cargas mais baixas, são capazes de refletir as propriedades locais do material, seja da matriz polimérica, seja das partículas de reforço, ou da interface, enquanto que indentações grandes, em geral, medem propriedades de material compósito como um todo.



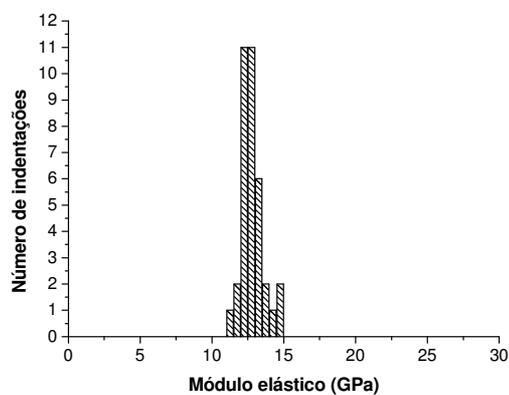
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33. Histogramas do módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no material FS: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

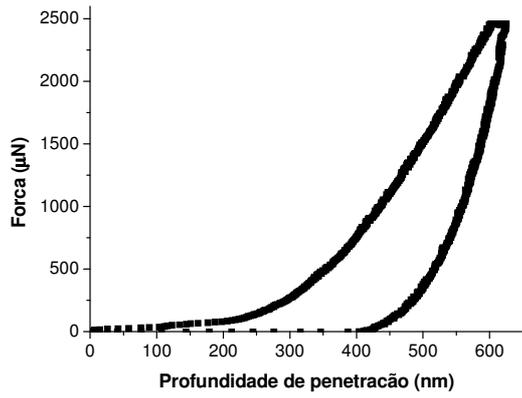
Na Tabela 8 são apresentados os valores médios de dureza e de módulo de elasticidade em função das diferentes forças empregadas nos ensaios de nanoindentação do material FS. De acordo com as Tabelas 3 e 4 do Apêndice, os valores medidos do grupo 1 são estatisticamente diferentes dos demais grupos ($p \leq 0,05$). Não há diferença estatisticamente significante entre os valores de dureza dos grupos 2, 3 e 4 (Tabela 3 do Apêndice). Os valores de módulo elástico dos grupos 3 e 4 também não são estatisticamente diferentes entre si (Tabela 4 do Apêndice).

Tabela 8. Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 36, para as diferentes forças empregadas no compósito FS.

Grupo	Carga (μN)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	2500	1,57 \pm 0,80	16,52 \pm 3,23
2	5000	1,31 \pm 0,40	15,76 \pm 1,68
3	7500	1,19 \pm 0,16	12,80 \pm 0,69
4	10000	1,17 \pm 0,22	12,75 \pm 0,79

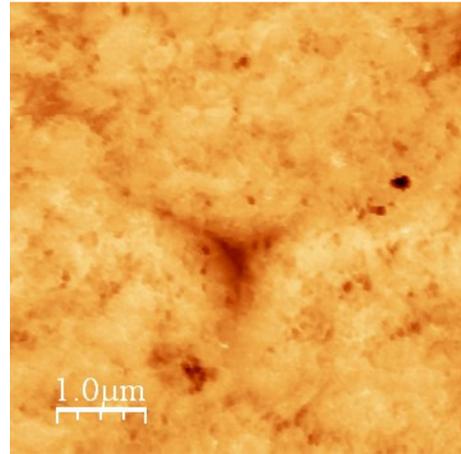
A seguir são apresentadas algumas curvas de nanoindentação do material CA. Na Figura 34 duas curvas de força são mostradas para a carga máxima de 2500 μ N e imagens em AFM da topografia das nanoindentações correspondentes. Tais curvas são as que possuem os maiores e os menores valores de profundidade de penetração como também os menores e os maiores valores de módulo de elasticidade e dureza medidos neste ensaio.

Como se pode observar na curva de força da Figura 34 (a), o valor de profundidade de penetração medido foi de 625 nm. Os valores de dureza e módulo elástico foram os mais baixos do ensaio, 0,3 GPa e 8 GPa, respectivamente. É possível observar que, até aproximadamente 200 nm de profundidade de penetração, o valor da carga é inferior a 100 μ N, e a partir desse ponto da curva, cresce linearmente até atingir a carga máxima empregada no ensaio. Na Figura 34 (b) a topografia da superfície fornece características da área indentada, onde se observa uma grande quantidade de partículas distribuídas na matriz polimérica. A profundidade de penetração da curva de nanoindentação da Figura 34 (c) é de 380 nm, quase a metade do que é obtido na Figura 34 (a). Esta indentação obteve também os maiores valores de dureza e módulo elástico medidos, 1 GPa e 14 GPa, respectivamente. A diferença dos valores medidos nas duas curvas sugere que as indentações ocorreram em áreas com diferentes elasticidades. Isso é confirmado pela observação da Figura 34 (e) que apresenta uma imagem das 36 nanoindentações. É possível ver no lado direito desta imagem um grande aglomerado de partículas. Sobre este está a indentação cuja curva de força é apresentada na Figura 34 (c) e sua imagem topográfica é mostrada na Figura 34 (d). No interior deste aglomerado vêem-se nitidamente dezenas de pequenas partículas. A outra indentação não está localizada sobre aglomerados.

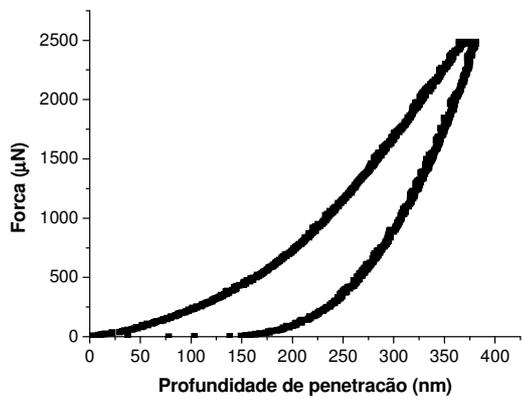


(a)

$H = 0,3 \text{ GPa}$; $E = 8 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$

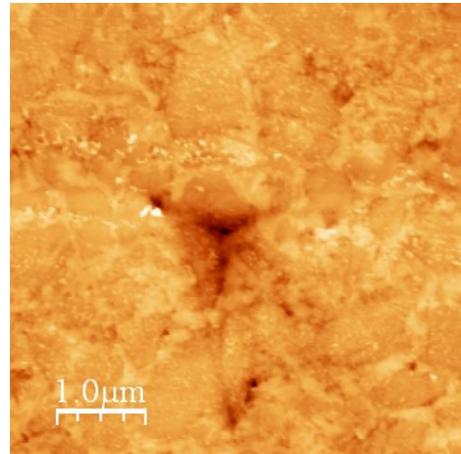


(b)

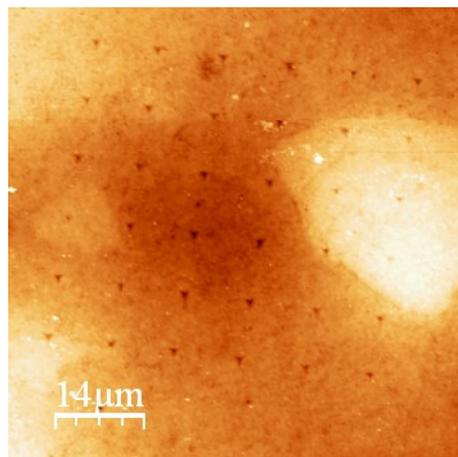


(c)

$H = 1 \text{ GPa}$; $E = 14 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$



(d)



(e)

Figura 34. Curvas de forças resultantes de indentações no material CA com carga máxima de $2500 \mu\text{N}$ (a, c) e as imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d, e).

A matriz de indentação com carga de 5000 μN no material CA pode ser vista na Figura 35. De um modo geral, as indentações dessa matriz possuem tamanhos bem semelhantes. No lado inferior esquerdo da imagem pode ser visto parte de um grande aglomerado de partículas. Observa-se também uma indentação localizada sobre este aglomerado. Sua curva de força é apresentada na Figura 36 (a) e a imagem individual da sua topografia na Figura 36 (b). Também é apresentada a curva de força de uma nanoindentação (Figura 36 (b)), que supostamente ocorreu numa região onde nenhum aglomerado é observado (Figura 36 (d)). Apesar de estarem localizadas em áreas aparentemente diferentes, pouquíssima diferença se observa no comportamento de suas curvas de força. As imagens topográficas destas nanoindentações também não apresentam grandes diferenças.

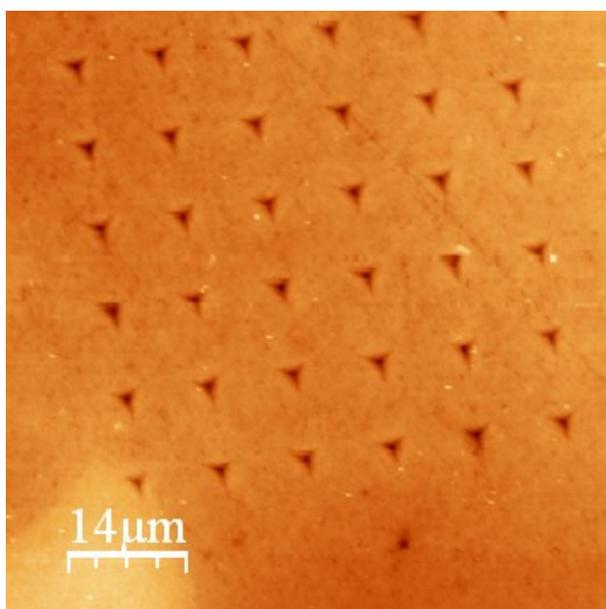
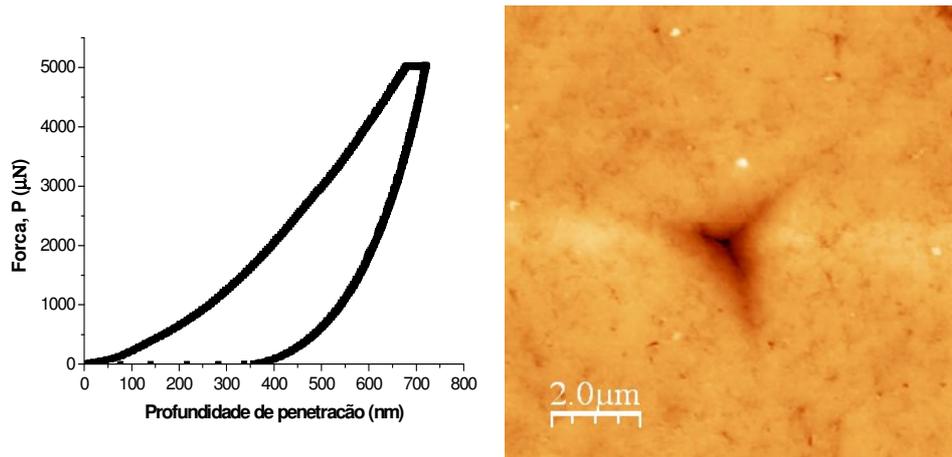


Figura 35. Imagem em AFM da topografia do material CA contendo a matriz de nanoindentação com carga de 5000 μN .

Os valores de profundidade de penetração medidos a partir das curvas de força das Figuras 36 (a) e 36 (c) foram 722 nm e 608 nm, respectivamente. Os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos da curva de força da Figura 36 (a) foram de 0,6 GPa e 10 GPa, respectivamente, enquanto que para a curva de força da Figura 36 (c) o valor de dureza foi de 0,9 GPa e o módulo elástico de 13 GPa. Esperava-se que a indentação sobre o aglomerado apresentasse valores de dureza e módulo elástico maiores que a outra indentação. Nos estudos de CURTIS *et al.*, (2009a,b), os aglomerados de partículas exibem uma notável diferença de comportamento mecânico

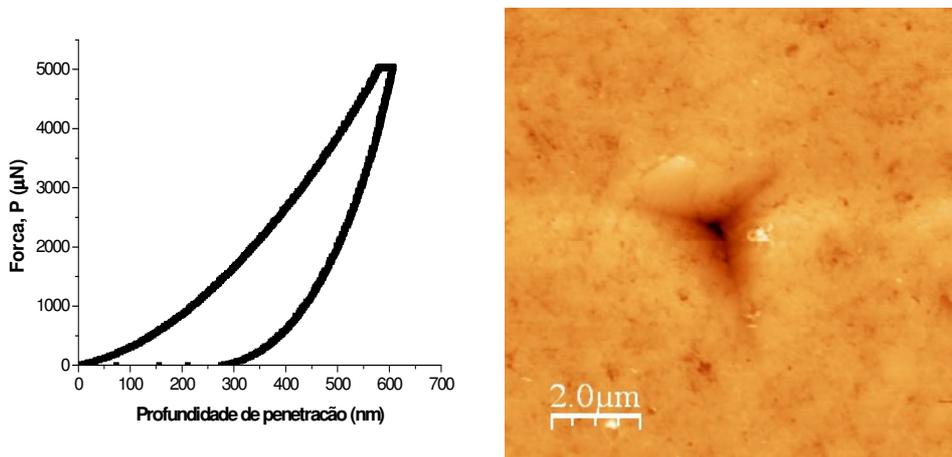
dissipando melhor a tensão aplicada quando comparado com partículas convencionais. Entretanto, na presente tese, valores maiores das propriedades medidas foram encontrados na indentação que, aparentemente, não se localiza sobre aglomerados, sugerindo que pequenas partículas individuais conferem maior rigidez ao material compósito do que propriamente os aglomerados. Resultados semelhantes serão apresentados no capítulo seguinte.



(a)

(b)

$H = 0,6 \text{ GPa}$; $E = 10 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 722 \text{ nm}$



(c)

(d)

$H = 0,9 \text{ GPa}$; $E = 13 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$

Figura 36. Curvas de nanoindentação com carga de $5000 \mu\text{N}$ no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d).

A imagem em AFM da topografia do material CA contendo a matriz de indentação com carga de 7500 μN é apresentada na Figura 37. A região na qual esta matriz se localiza possui alguns aglomerados de partículas de diferentes tamanhos.

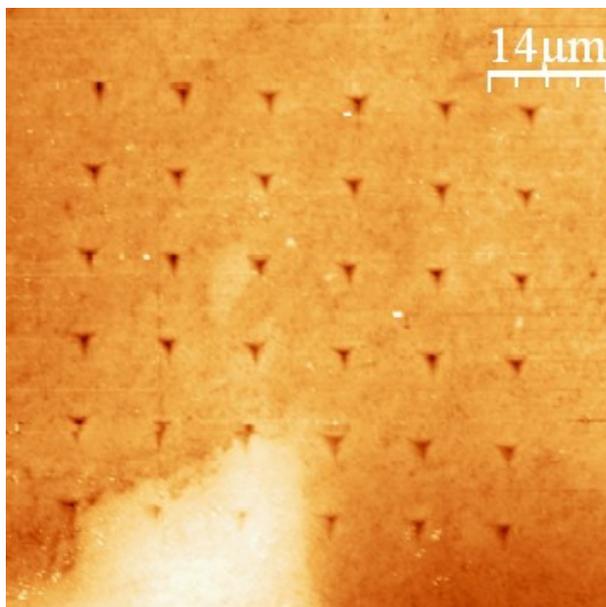
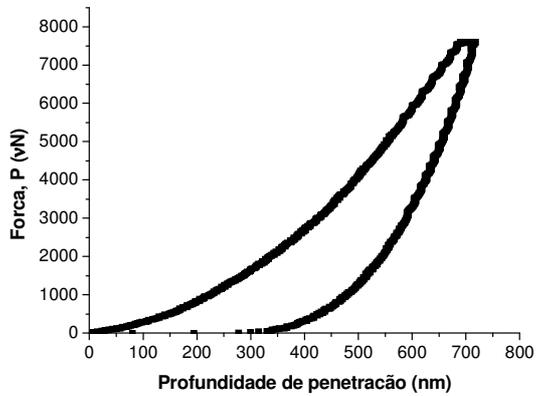


Figura 37. Imagem em AFM da topografia do material CA apresentando a matriz de indentação com carga de 7500 μN .

Na Figura 38 são apresentadas duas curvas de força e as respectivas imagens topográficas das nanoindentações. A nanoindentação cuja curva de força é apresentada na Figura 38 (a) se encontra na borda de um grande aglomerado. Isso pode justificar o baixo valor de deformação apresentado por esta indentação, já que o processo de indentação se torna limitado pela interface das fases constituintes do material. A profundidade de penetração medida foi de 717 nm, o menor valor de profundidade dessa matriz. A dureza medida foi de 0,9 GPa, sendo este valor o mais alto do ensaio, e o módulo de elasticidade para essa indentação também foi o valor mais alto medido no ensaio, 13 GPa.

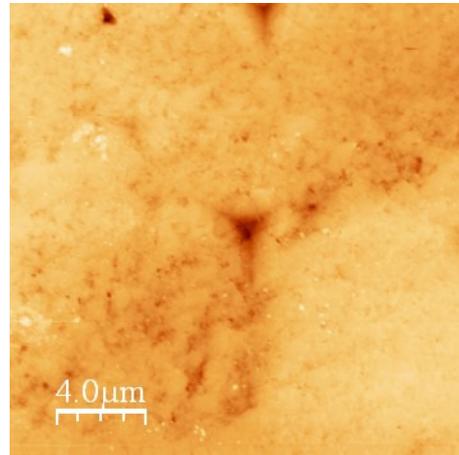
A indentação localizada sobre o aglomerado possui valor de profundidade de penetração de 762 nm, dureza de 0,8 GPa e módulo de elasticidade de 12 GPa. Com a Figura 38 (d) é possível observar inúmeras nanopartículas no interior desse aglomerado, e sobre estas, está a indentação. Apesar da pouca diferença entre os valores medidos dessas duas indentações, uma menor deformação foi vista na

interface do aglomerado, mostrando mais uma vez que os aglomerados não são as estruturas mais rígidas presentes nos compósitos odontológicos.

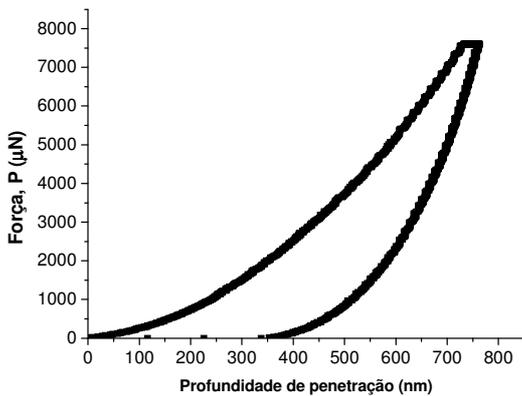


(a)

H = 0,9 GPa; E = 13 GPa; hmax = 717 nm

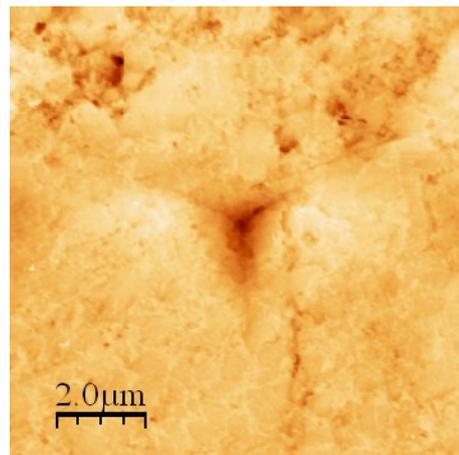


(b)



(c)

H = 0,8 GPa; E = 12 GPa; hmax = 762 nm



(d)

Figura 38. Curvas de nanoindentação com carga de 7500 μN no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d).

Na Figura 39 a matriz de nanoindentações com 10000 μN de carga no material CA é observada. Como também observado nas Figuras 34, 35 e 37, as nanoindentações desta matriz parecem ter relativamente o mesmo tamanho. Entretanto, as seis indentações localizadas sobre um grande aglomerado de partículas

parecem menores que as demais. O fato é que a imagem de topografia é obtida por diferenças de altura do relevo do material. Essa relação de altura define áreas claras e escuras. O que se mostra mais claro na imagem se relaciona com regiões mais altas. Como os aglomerados são estruturas comparativamente mais altas do que regiões de partículas pequenas, as indentações localizadas sobre eles parecem menores do que realmente são.

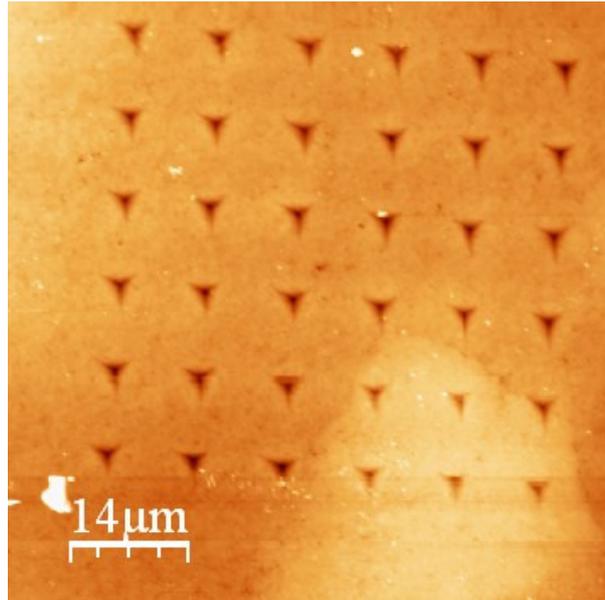
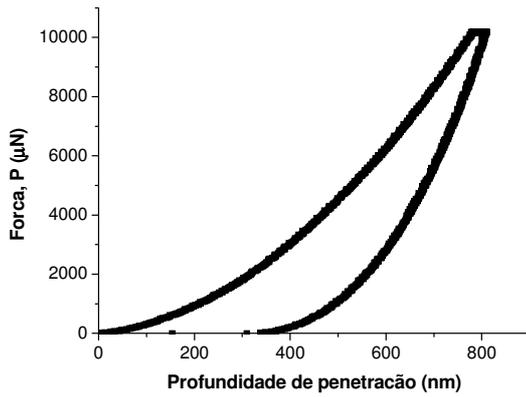


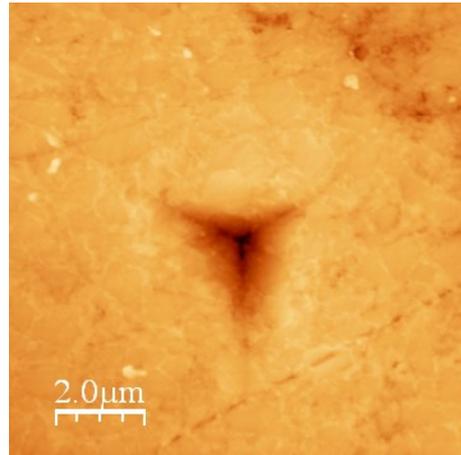
Figura 39. Imagem em AFM da topografia do material CA contendo a matriz indentação com carga de 10000 μN .

As seis indentações localizadas sobre o mesmo aglomerado possuem valores de dureza e módulo elástico bastante similar. A curva de força da Figura 40 (a) é referente a uma dessas indentações. O maior valor de dureza e módulo elástico, 1 GPa e 13 GPa, respectivamente, foi encontrado nessa indentação. A profundidade de penetração foi o menor valor do ensaio, 810 nm. Observa-se na Figura 40 (c) que a profundidade de penetração é 934 nm, e essa nanoindentação está localizada fora do aglomerado. A dureza e o módulo de elasticidade têm valores de 0,7 GPa e 11 GPa, respectivamente.

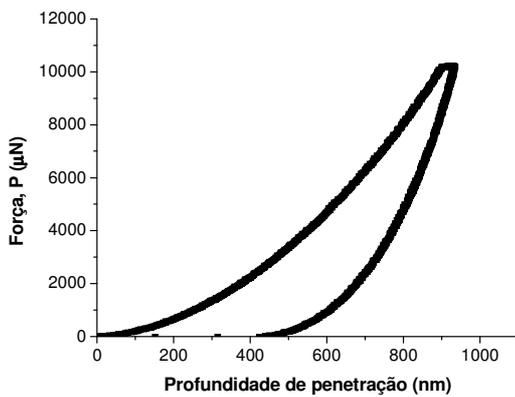


(a)

$H = 1 \text{ GPa}$; $E = 13 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 810 \text{ nm}$

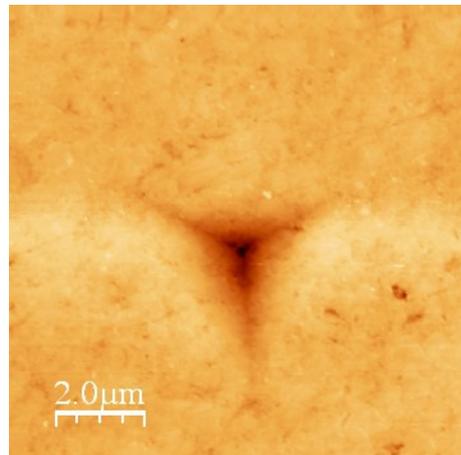


(b)



(c)

$H = 0,7 \text{ GPa}$; $E = 11 \text{ GPa}$; $h_{\text{max}} = 934 \text{ nm}$



(d)

Figura 40. Curvas de nanoindentação com carga de $10000 \mu\text{N}$ no material CA (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações correspondentes (b, d).

Diante desses resultados, pode-se dizer que para cargas de $2500 \mu\text{N}$ e $10000 \mu\text{N}$, a dureza e o módulo de elasticidade medido sobre aglomerados foram maiores do que em regiões como, por exemplo, de interface. Entretanto, foi observado que para cargas de $5000 \mu\text{N}$ e $7500 \mu\text{N}$, os valores destas propriedades medidas sobre aglomerados foram inferiores à de outras regiões da amostra.

A Figura 41 apresenta os histogramas dos valores médios de dureza medidos para as diferentes cargas aplicadas no compósito CA.

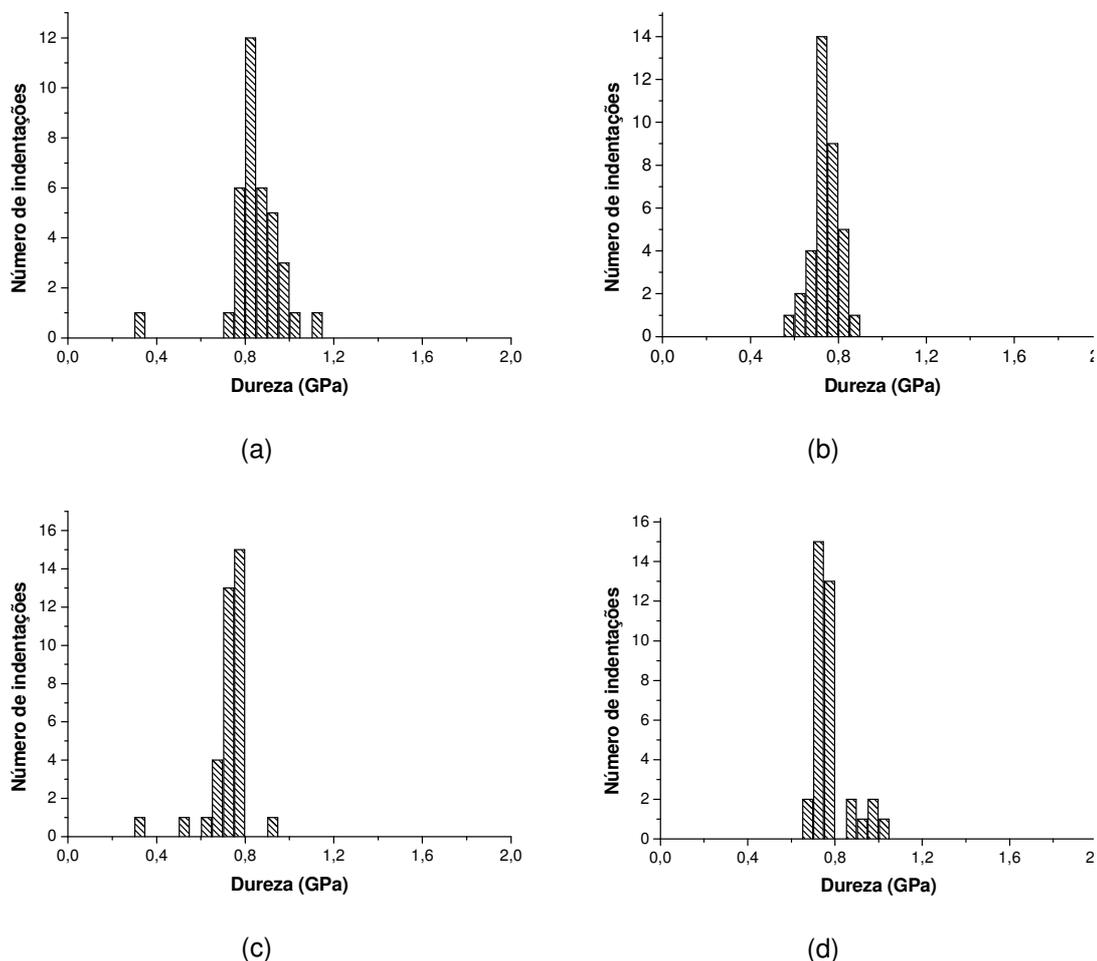


Figura 41. Histogramas dos valores de dureza para as diferentes cargas aplicadas no compósito CA: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

Pode-se dividir a frequência de valores em três faixas diferentes: a primeira enquadra os valores de dureza entre 0 e 0,4 GPa; a segunda entre 0,4 e 0,8 GPa e a terceira faixa compreende os valores entre 0,8 e 1,2 GPa. É possível observar que não há uma grande dispersão dos valores e que a maioria das indentações possui valores de dureza dentro da segunda faixa de valores.

No histograma da Figura 41 (a) os dois valores de dureza que se afastam da grande maioria dos valores são referentes às curvas de força apresentadas na Figura 34. O maior valor de dureza visto na Figura 41 (c) refere-se à curva de nanoindetação

da Figura 38 (a). Nos histogramas das Figuras 41 (b) e 41 (d) não se observam barras isoladas.

Na Figura 42 estão representados os histogramas da distribuição de freqüências do número de indentações em função dos valores de módulo de elasticidade medidos nos ensaios do material CA.

Assim como observado na Figura 41, também não há grandes dispersões dos valores de módulo de elasticidade. Os histogramas tendem a uma simetria com o aumento das cargas empregada nos ensaios.

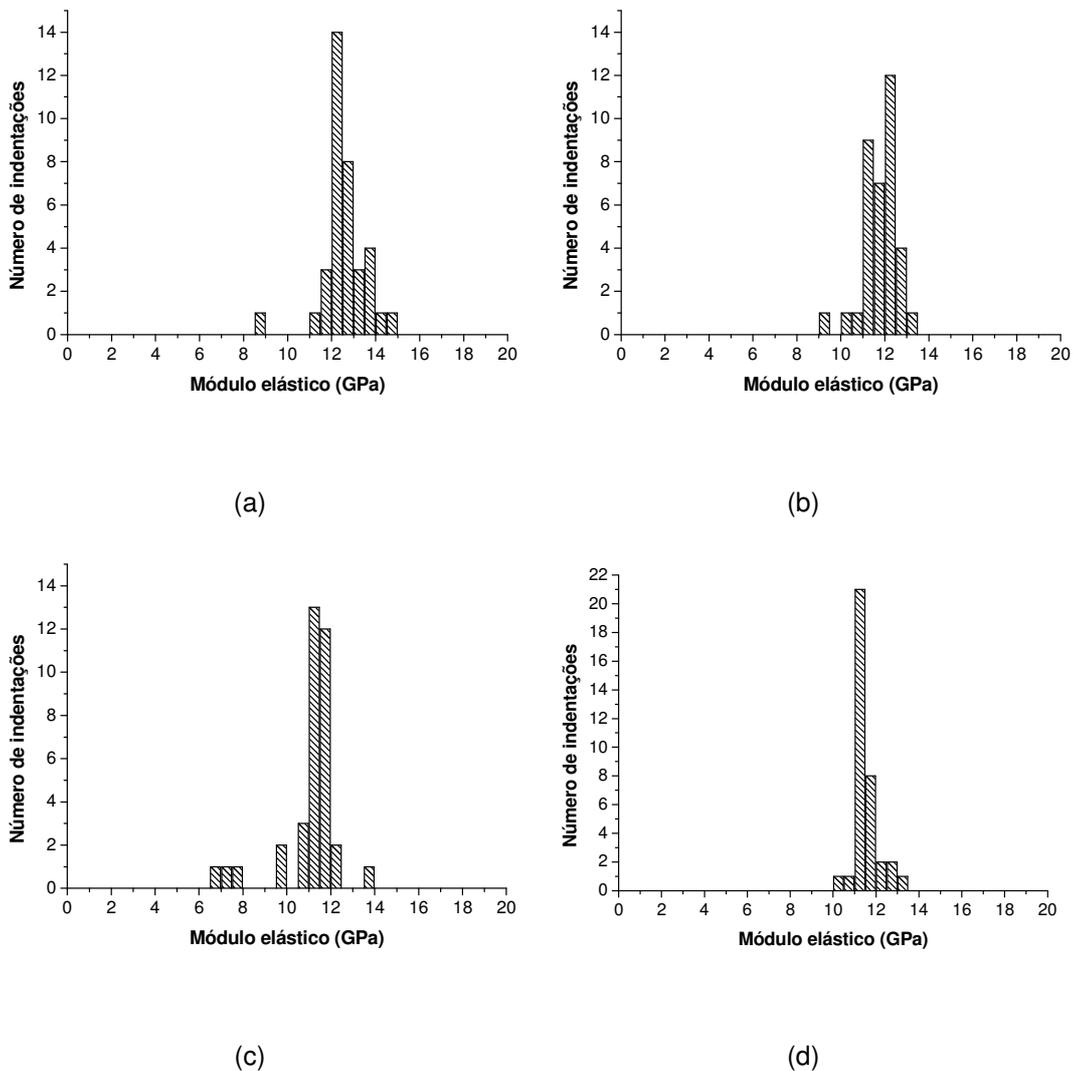


Figura 42. Histogramas dos valores de módulo de elasticidade para as diferentes cargas aplicadas no compósito CA: (a) 2500 μN ; (b) 5000 μN ; (c) 7500 μN ; (d) 10000 μN .

A Tabela 9 apresenta os valores médios de dureza e módulo de elasticidade para as diferentes cargas empregadas nos ensaios de nanoindentação do material CA. A estatística dos resultados de dureza apresentada na Tabela 3 do Apêndice mostra que não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores medidos. O aumento da carga não influenciou na propriedade medida. Enquanto que a Tabela 4 do Apêndice mostra que o valor de módulo de elasticidade para carga de 2500 μN é estatisticamente diferente dos demais valores.

Tabela 9. Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), $n = 36$, para as diferentes cargas empregadas no material CA.

Grupo	Força (μN)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	2500	$0,85 \pm 0,11$	$12,58 \pm 0,97$
2	5000	$0,74 \pm 0,06$	$11,82 \pm 0,73$
3	7500	$0,72 \pm 0,09$	$11,09 \pm 1,34$
4	10000	$0,77 \pm 0,08$	$11,50 \pm 0,59$

A Figura 43 mostra as 36 nanoindentações realizadas com carga de 2500 μN no material Z350. São indentações de aproximadamente 1 μm de tamanho.

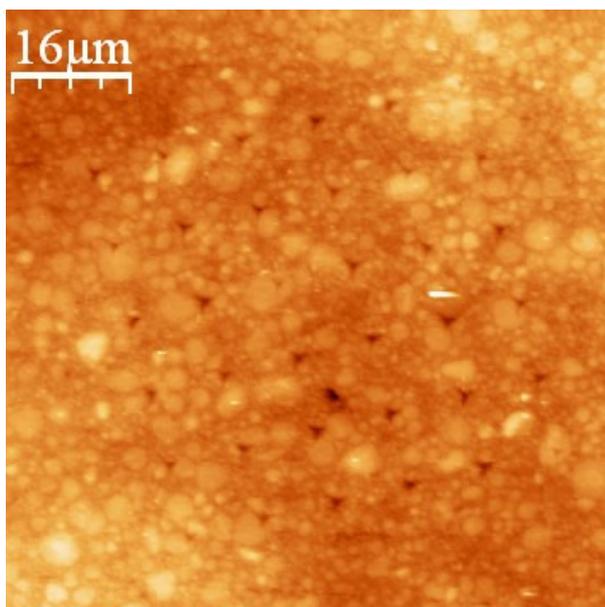
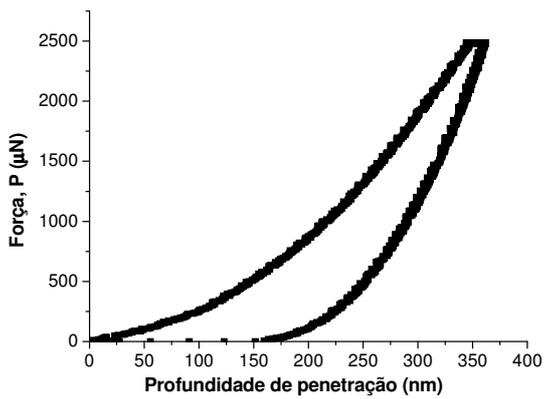


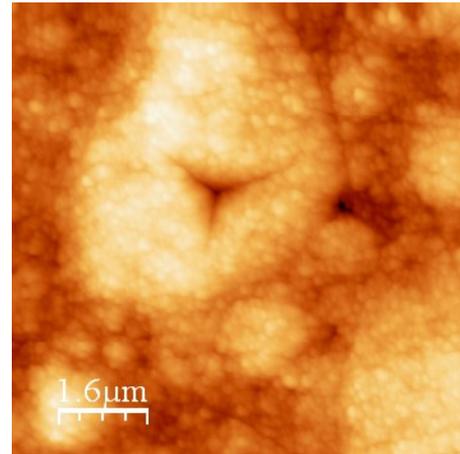
Figura 43. Imagem em AFM da topografia da matriz de nanoindentação com carga de 2500 μN no material Z350.

A curva de força da Figura 44 (a) apresenta uma profundidade de penetração de 362 nm e valores de dureza e módulo elástico de 1 GPa e 16 GPa, respectivamente. A imagem topográfica desta nanoindentação vista na Figura 44 (b) revela que a indentação ocorreu exatamente sobre uma partícula, mais especificamente, sobre um aglomerado. Nesta imagem, fica ainda mais evidente, a observação das nanopartículas presentes no interior dos aglomerados.

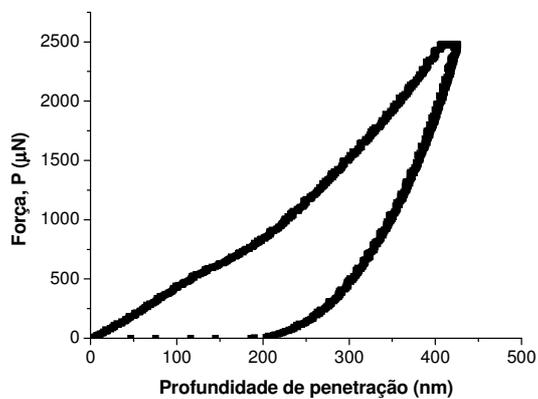


(a)

H = 1 GPa; E = 16 GPa; hmax = 362 nm

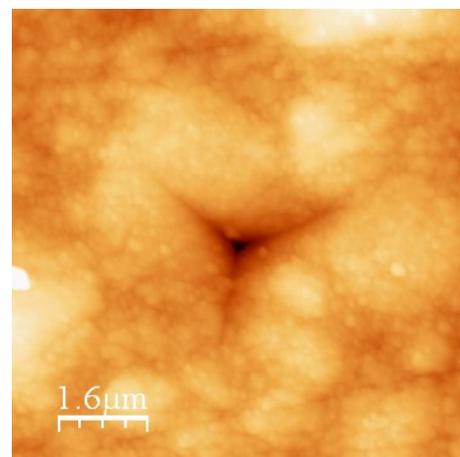


(b)



(c)

H = 0,8 GPa; E = 12 GPa; hmax = 426 nm



(d)

Figura 44. Curvas de nanoindentação com carga de 2500 μN do material Z350 (a, c) e imagens em AFM da topografia das nanoindentações correspondentes (b, d).

A curva de força da Figura 44 (c) possui o maior valor de profundidade de penetração medida neste ensaio, 426 nm. Observa-se uma mudança de inclinação na curva de carregamento, observada também em outros materiais. O valor de dureza medido foi de 0,8 GPa, sendo este o menor valor encontrado no ensaio e o valor de módulo de elasticidade foi de 12 GPa. A imagem em AFM dessa indentação, Figura 44 (d), mostra que diferentemente da Figura 44 (b), a indentação não ocorreu sobre um aglomerado de partículas, mas sim na interface de alguns deles.

A Figura 45 apresenta a matriz de 10000 μN do material Z350. Devido ao emprego de uma carga maior, observam-se, mais claramente, as nanoindentações, que são maiores do que as observadas na matriz de 2500 μN . Algumas delas têm tamanho similar ou são maiores do que as partículas de carga presentes neste material. Observam-se algumas indentações sobre aglomerados e outras na interface destes, assim como ocorreu na matriz de 2500 μN de carga.

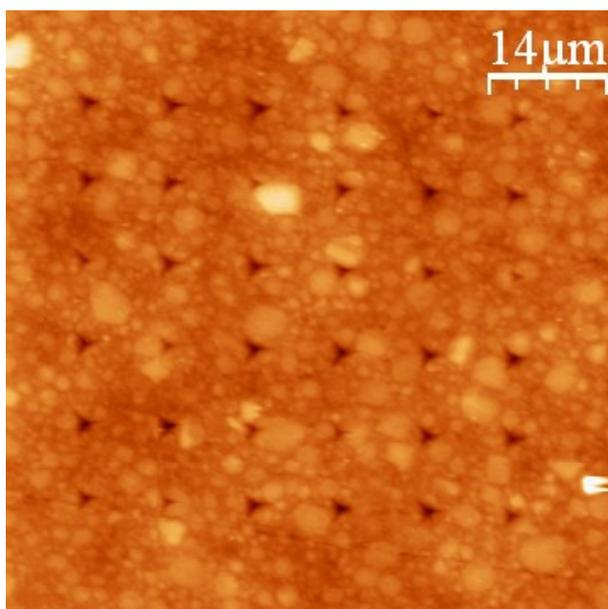
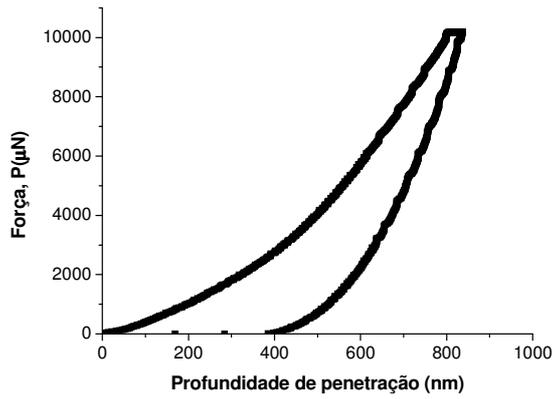


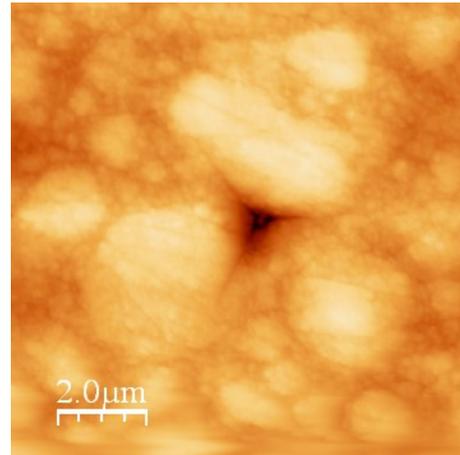
Figura 45. Imagem em AFM da topografia do material Z350 revelando a matriz de 10000 μN de carga.

Apesar das curvas de nanoindentação das Figuras 46 (a), (c) e (e) apresentarem comportamentos relativamente parecidos, diferenças na localização de cada nanoindentação podem ser vista nas Figuras 46 (b), (d) e (f).

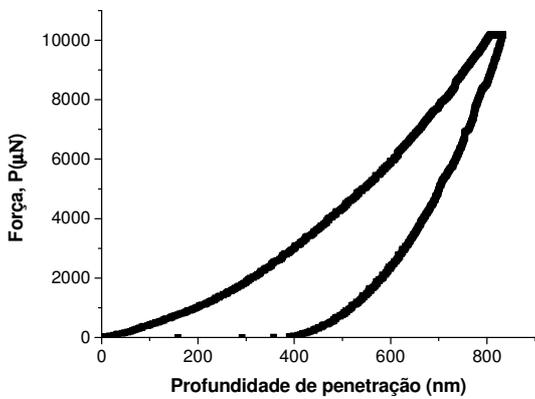


(a)

H = 0,9 GPa; E = 12 GPa; hmax = 836 nm

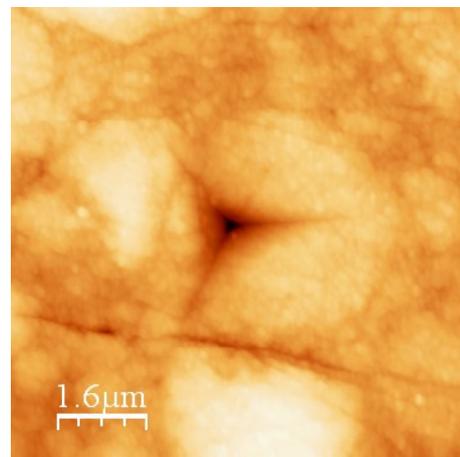


(b)

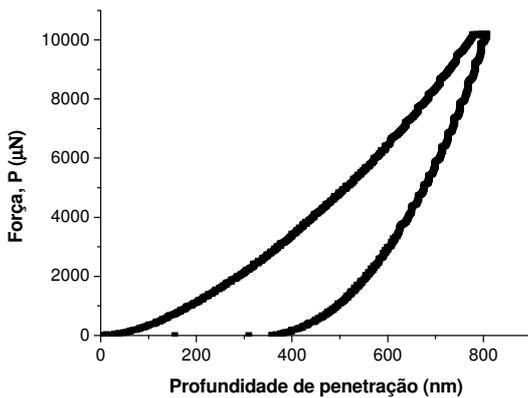


(c)

H = 0,9 GPa; E = 12 GPa; hmax = 832 nm

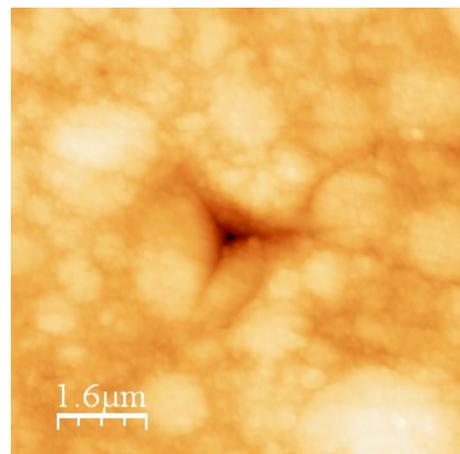


(d)



(e)

H = 1 GPa; E = 12 GPa; hmax = 800 nm



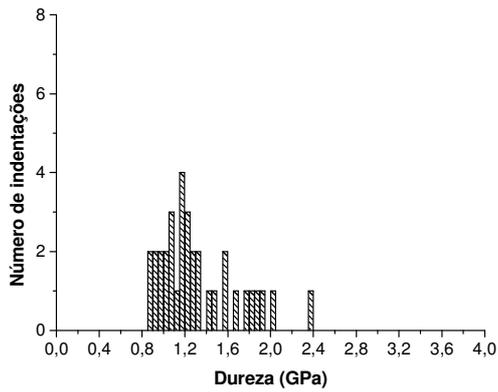
(f)

Figura 46. Curvas de nanoindentação (a, c, e) com carga de 10000 μN do material Z350 e imagens em AFM da topografia das nanoindentações (b, d, f).

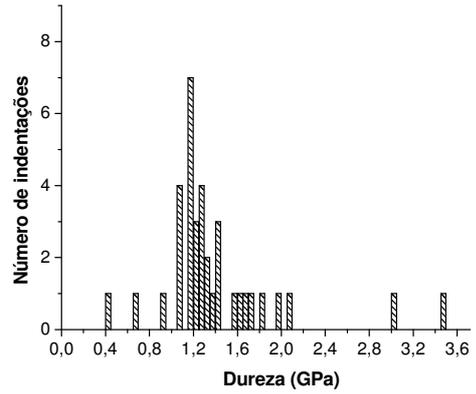
É possível notar na Figura 46 (b) que a nanoindentação está localizada na interface de 3 grandes aglomerados de partículas. Enquanto que nas Figuras 46 (d) e 46 (f), as indentações ocorreram sobre os próprios aglomerados. Trincas próximas à nanoindentação da Figura 46 (f) são observadas, provavelmente devido à tensão gerada durante o ensaio. A profundidade de penetração medida foi de 836 nm na curva de força da Figura 46 (b), enquanto que nos aglomerados foi um pouco menor, 832 nm (Figura 46 (c)) e 800 nm (Figura 46 (e)). Os valores de dureza e módulo de elasticidade não apresentaram diferenças: 46 (a) 0,9 GPa e 12 GPa; 46 (c) 0,9 e 12 GPa; 47 (e) 1 GPa e 12 GPa.

É possível observar ainda na Figura 46 que as indentações são menores que o tamanho das maiores partículas presentes na região onde o processo de indentação ocorreu. Portanto, mesmo que a indentação esteja localizada na interface de partículas, esta é pequena o suficiente para se acomodar na superfície entre essas partículas e a profundidade de penetração medida nesta área é praticamente a mesma da região de um aglomerado.

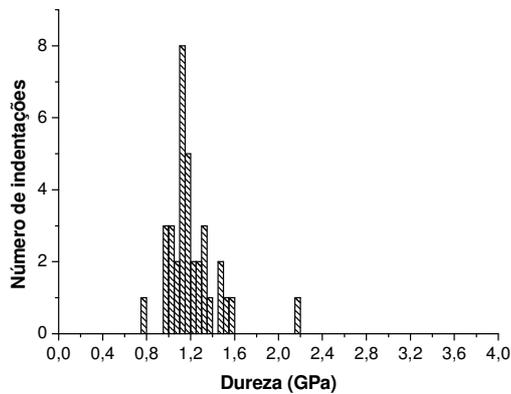
A Figura 47 mostra os histogramas dos valores de dureza medidos para as diferentes cargas empregadas no material Z350. A distribuição dos valores é uma distribuição assimétrica, com grande dispersão dos resultados, especialmente os valores da Figura 47 (b). Há, entretanto, uma discreta tendência, com o aumento da carga, à concentração dos valores medidos.



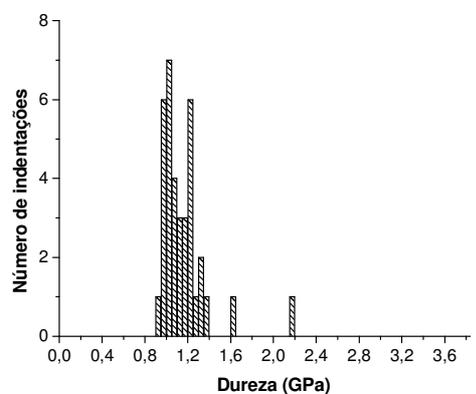
(a)



(b)



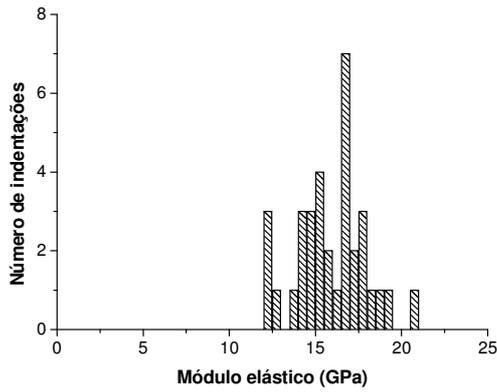
(c)



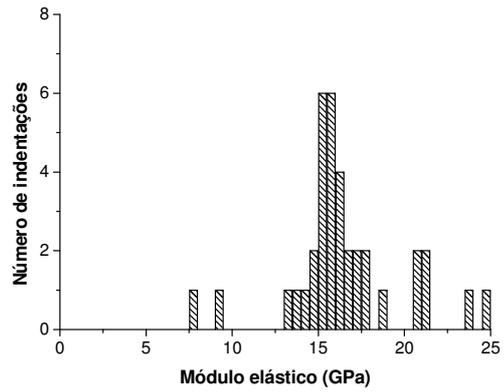
(d)

Figura 47. Histogramas dos valores de dureza do material Z350 para as diferentes cargas empregadas (a) matriz de 2500 μN (b) matriz de 5000 μN (c) matriz de 7500 μN (d) matriz de 10000 μN .

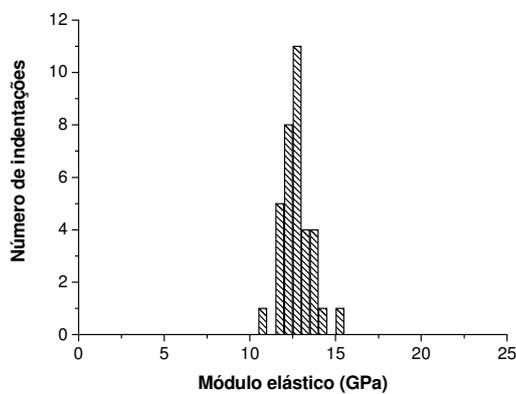
Na Figura 48, os histogramas dos valores de módulo de elasticidade medidos para as diferentes cargas, no material Z350, podem ser visualizados. É possível observar que os valores não são tão dispersos quanto os valores de dureza (Figura 47). E com o aumento da carga, os histogramas tendem a uma simetria.



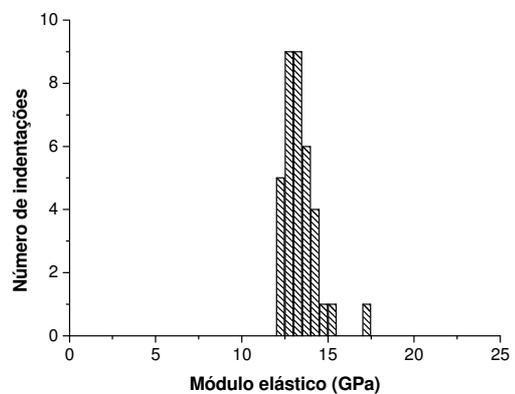
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 48. Histogramas dos valores de módulo de elasticidade do material Z350 para as diferentes cargas: (a) matriz de 2500 μN ; (b) matriz de 5000 μN ; (c) matriz de 7500 μN ; (d) matriz de 10000 μN .

A Tabela 10 apresenta os valores médios de dureza e módulo de elasticidade para as diferentes cargas empregadas no material Z350. Segundo a análise estatística de comparação entre as médias de dureza, os grupos 1 e 2 são estatisticamente diferentes do grupo 4, assim como existe diferença estatisticamente significativa entre os grupos 2 e 3 (Tabela 3 do Apêndice). A análise estatística dos resultados de módulo de elasticidade mostra que não há diferença estatisticamente significativa entre os grupos 1 e 2 e os grupos 3 e 4 (Tabela 4 do Apêndice).

Tabela 10. Valores médios de dureza e módulo de elasticidade e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP) no material Z350, n = 36, para as diferentes cargas.

Grupo	Carga (μ N)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	2500	1,32 \pm 0,37	15,89 \pm 1,96
2	5000	1,40 \pm 0,55	16,45 \pm 3,30
3	7500	1,21 \pm 0,23	12,68 \pm 0,83
4	10000	1,15 \pm 0,22	13,38 \pm 0,99

A figura a seguir apresenta os valores médios de dureza dos quatro materiais para cargas de 2500 e 10000 μ N.

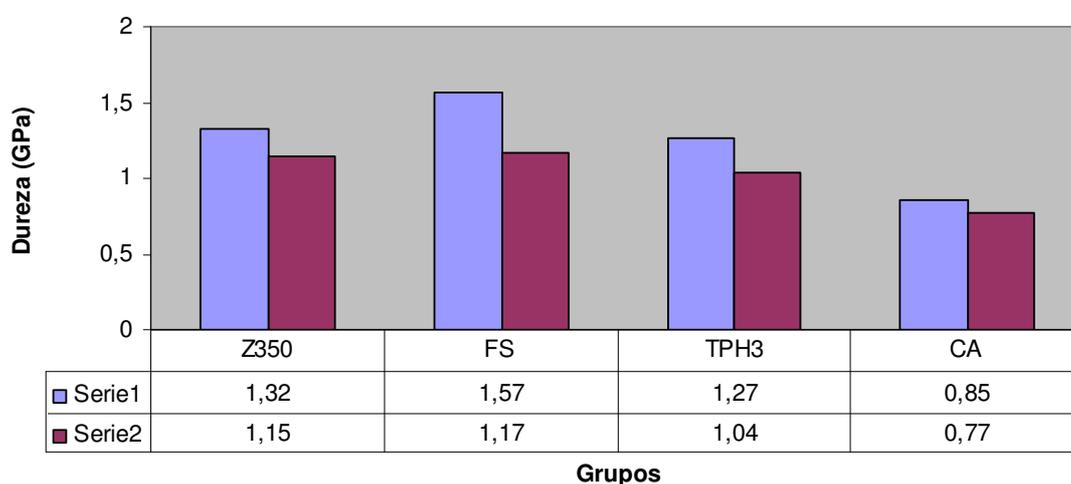


Figura 49. Valores médios de dureza dos quatro compósitos: (série 1) carga de 2500 μ N e (série 2) carga de 10000 μ N.

De acordo com os dados apresentados na Figura 49, pode-se dizer que para cargas menores, a referida propriedade tem valores relativamente mais altos do que para cargas maiores. Uma justificativa para este acontecimento é a diferença entre o tamanho da indentação e as partículas de carga presentes nos compósitos odontológicos estudados. Indentações pequenas podem determinar as propriedades locais do material, seja da matriz, da partícula ou da interface. Observando os histogramas apresentados, pode-se verificar que estes têm uma assimetria à direita onde se encontram valores mais altos. Este fato sugere que fases com diferentes valores de dureza foram medidas. Por outro lado indentações grandes, provenientes de cargas maiores, determinam as propriedades do compósito como um todo.

Mas para que se consiga determinar, de fato, as propriedades de cada fase de um material compósito, o tamanho da indentação tem que ser substancialmente menor do que o tamanho da fase que se deseja medir. Considerando a grande distribuição de tamanhos das partículas presentes nos materiais estudados, pode-se dizer que o tamanho da indentação é maior do que o tamanho das menores partículas. Em algumas situações, porém, o tamanho da indentação é menor do que o tamanho das maiores partículas. Assim, as distribuições dos valores de dureza e módulo de elasticidade apresentados pelos histogramas refletem tanto o comportamento do material compósito como um todo como das suas fases constituintes, este último é menos evidenciado uma vez que na maioria dos casos a indentação é maior do que as partículas.

No trabalho de CONSTANTINIDES *et al.* (2006) os autores consideram um compósito cujas fases constituintes têm propriedades mecânicas diferentes e a largura da indentação é muito menor que o tamanho destas fases. Neste caso um único teste de indentação é capaz de mensurar as propriedades individuais destas fases. Pode ser visualizado na Figura 50 (a) que quando a largura de indentação é maior do que o tamanho das fases, o que se observa é uma distribuição homogênea, refletindo o comportamento médio do material. Ao passo que na Figura 50 (b) a distribuição dos valores do módulo de elasticidade tem contribuição das duas fases constituintes do material compósito, uma vez que a largura da indentação é menor do que das partículas.

Por outro lado, HO *et al.* (2005) atribuem os maiores valores de dureza e módulo de elasticidades obtidos em ensaios empregando cargas baixas, ao fato de que cargas pequenas geram muito pouco atrito entre a ponta do indentador e a superfície do material ensaiado, levando a uma subestimação da área projetada da indentação, que resulta em valores incorretamente maiores destas propriedades.

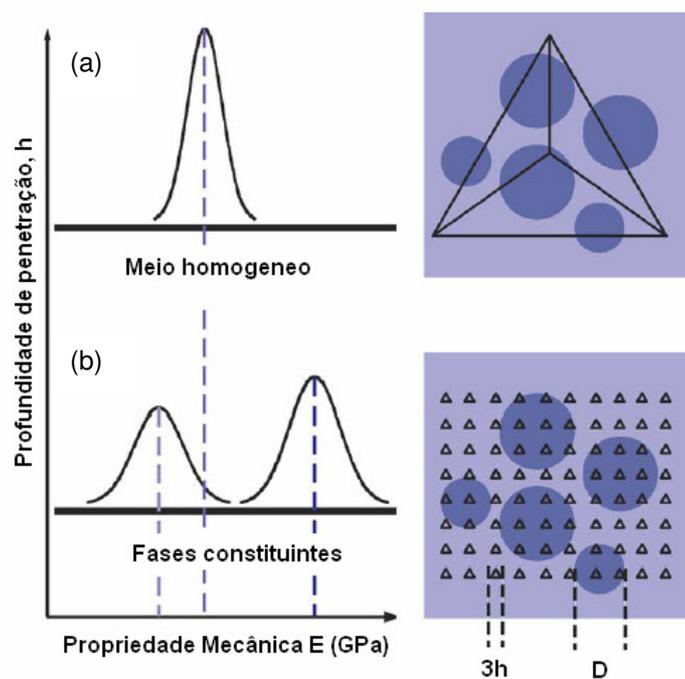


Figura 50. Esquema dos princípios da técnica de indentação gradeada para materiais heterogêneos: (a) $h > D$, as propriedades médias de um meio homogêneo são obtidas. (b) $h < D$, os constituintes individuais podem ser identificados.

Resultados e Discussão: Parte II

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à flexão e de tenacidade à fratura juntamente com as fotomicrografias pela técnica da MEVA. A apresentação dos resultados acontece concomitantemente com a sua discussão.

A Tabela 11 apresenta os valores médios do módulo de elasticidade e da resistência à flexão e os seus respectivos desvios-padrão dos quatro materiais. Baseado na análise estatística dos resultados, o grupo 4 tem valor de módulo de elasticidade estatisticamente menor que os demais grupos (Tabela 2 do Apêndice). Entre os grupos 1, 2 e 3 não houve diferença estatisticamente significativa. Para os valores de resistência à flexão, os grupos 1 e 3 possuem valores estatisticamente diferentes. Por outro lado, a comparação entre médias dos grupos 1, 2 e 4 não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Especialmente entre os grupos 1 e 2, a semelhança de suas microestruturas pode ter contribuído para os seus similares comportamentos em flexão.

Tabela 11. Valores de módulo de elasticidade em flexão e resistência à flexão dos compósitos odontológicos e os respectivos desvios-padrão (média \pm DP), n = 6.

Grupo	Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)
1	Z350	9,84 \pm 0,81	95,66 \pm 13,13
2	FS	9,68 \pm 1,51	100,60 \pm 12,67
3	TPH3	8,97 \pm 0,20	109,90 \pm 6,13
4	CA	6,68 \pm 0,65	100,20 \pm 6,7

A presença de aglomerados parece influenciar de modo negativo no comportamento mecânico dos materiais. Segundo a Figura 23, vê-se a presença destes na microestrutura dos materiais Z350, FS e CA. Segundo CURTIS *et al.* (2009), não é possível moer partículas abaixo de um diâmetro específico sem haver aglomeração e de fato os resultados de resistência à flexão dos materiais Z350, FS e

CA são estatisticamente menores que o do material TPH3 que, não possui em sua microestrutura, tais aglomerados.

A morfologia e o tamanho das partículas de carga são sempre fatores de interesse quando propriedades mecânicas e comportamento de fratura de compósitos restauradores são avaliados (KIM *et al.*, 2002). Partículas de carga de formato esférico têm sido associadas com a redução da concentração de tensão quando comparadas com as de formato irregular (SABBAGH *et al.*, 2004). Entretanto, dos valores apresentados na Tabela 11 e de acordo com as observações das fotomicrografias da Figura 23, pode-se dizer que os valores de resistência à flexão obtidos neste trabalho não foram influenciados por esses fatores, uma vez que o compósito TPH3 é o material com maior resistência à flexão, mesmo possuindo partículas de formato um tanto irregular.

Estudos de SHAH *et al.* (2009a,b) mostram uma diferença significativa dos resultados de resistência à flexão de um compósito nanoparticulado e um microhíbrido, este último se mostrou mais resistente. Para explicar os resultados, os autores relacionam o tamanho maior das partículas presentes do material microhíbrido como sendo a causa para a sua melhor performance em comparação com o nanoparticulado. Entretanto, os resultados apresentados na presente tese revelam que partículas grandes e/ou aglomerados enfraquecem o material tanto no comportamento em flexão quanto em compressão, e isto está de acordo com MAYWORM (2005). Em seu estudo, o autor compara a resistência de dois compósitos nanoparticulados que possuem uma microestrutura muito semelhante. Entretanto, os resultados revelam que o material cuja microestrutura contém grandes partículas de carga e aglomerados, é também o que apresenta menor resistência.

Na Figura 51 os valores médios de resistência à flexão dos materiais foram plotados juntamente com os valores da fração em peso da fase de reforço obtidos com o método da termogravimetria.

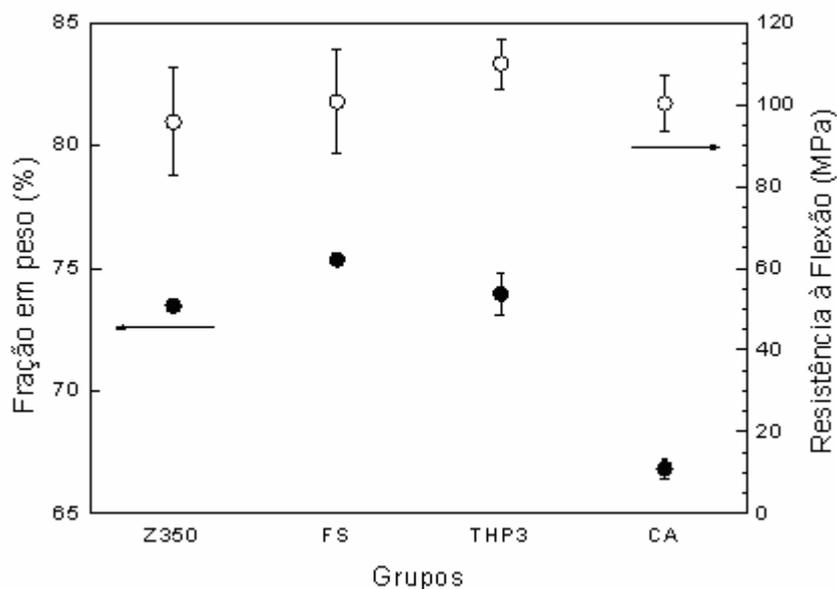


Figura 51. Fração em peso da fase de reforço e resistência à flexão dos compósitos para os diferentes grupos de materiais.

Dos valores de fração em peso de partículas de carga, apresentados na Figura 51, o compósito FS possui a maior fração em peso de partículas, seguido dos materiais TPH3, Z350 e CA. Apesar de o compósito CA possuir a menor fração em peso de partículas, seu resultado de resistência à flexão não difere estatisticamente dos valores dos demais materiais. Isso está de acordo com ADABO *et al.* (2003). Os autores não encontraram relação direta entre o conteúdo da fase inorgânica e os valores de resistência flexural medida. Em contraste, no estudo de MAYWORM (2009), uma maior quantidade de partículas incorporada nos compósitos, influencia de forma significativa nas propriedades estudadas. A distribuição das partículas no interior da matriz polimérica, no entanto, não foi o foco do trabalho, e é sabido que a maneira na qual a fase de reforço está distribuída dentro da matriz influencia nas propriedades físicas e mecânicas do material. Mesmo apresentando diferenças no conteúdo inorgânico, os materiais aqui estudados, aparentam ter uma distribuição muito semelhante das suas partículas, o que justifica, em parte, apresentarem valores similares da propriedade medida.

A presença dos aglomerados de nanopartículas esféricas encontrados nos materiais Z350 e FS, vistos na Figuras 23 (a) e 23 (b), pode justificar o alto conteúdo de partículas encontrado nestes materiais, como consequência de um melhor empacotamento das pequenas partículas esféricas. Esse fato contribui diretamente para seus altos valores de módulo de elasticidade (Tabela 11). Entretanto o material

CA é estatisticamente o material com menor valor de módulo elástico entre os materiais estudados. Tal comportamento pode ser explicado pela baixa fração em peso da sua fase de reforço. Segundo BRAEM *et al.* (1986), o módulo elástico deve ser dependente da fração máxima de partículas.

A norma ISO 4049 classifica dois tipos de compósitos restauradores de uso direto, segundo os valores de resistência à flexão: Tipo 1, materiais para uso em áreas de contato oclusal e resistência à flexão maior ou igual a 80 MPa, e Tipo 2, materiais para outras aplicações que possuam valores de resistência flexural maior ou igual a 50 MPa.

Os resultados obtidos neste trabalho (Figura 51) mostram que os quatro compósitos atendem a classificação da norma ISO 4049 para materiais do Tipo 1 e podem ser, desta maneira, indicados como restauradores de superfícies oclusais sujeitas à grande carga mastigatória. Entretanto a referida norma não reporta o módulo de elasticidade, ainda que a propriedade possa ser calculada utilizando os mesmos parâmetros do ensaio de flexão. Segundo LEINFELDER *et al.* (1999), os compósitos restauradores oclusais deveriam apresentar um valor de módulo elástico maior que 10 GPa. Por este aspecto, nenhum dos compósitos estudados neste trabalho pode ser indicado para restaurar áreas oclusais mesmo que estes atendam a classificação 1 da norma ISO 4049.

A Figura 52 apresenta fotografias das amostras após o ensaio de flexão. Todas as amostras sofreram fratura completa, dando origem a dois fragmentos de tamanhos praticamente iguais.



Figura 52. Amostras fraturadas após o ensaio de flexão; (a) Z350, (b) FS, (c) TPH3 e (d) CA.

As superfícies de fratura dos materiais submetidos aos ensaios de flexão foram analisadas por fractografia empregando o MEV (Figura 53-56). A característica frágil dos materiais compósitos é observada nestas superfícies onde áreas lisas, nervuras radiais e presença de degraus de clivagem estão presentes. Como também existe uma parcela de deformação plástica envolvida durante o processo de fratura, microcavidades (*dimples*) e superfícies com uma aparência irregular, são notadas.

A Figura 53 apresenta a superfície de fratura de uma amostra do compósito TPH3. Na Figura 53 (a) é possível observar duas regiões com diferentes rugosidades separadas por uma linha de fratura (setas): a parte a cima da linha revela uma área mais irregular, enquanto que a parte abaixo da linha parece ter uma aparência menos rugosa (mais lisa). Alguns poros também aparecem na imagem. A Figura 53 (b), em maior aumento, mostra uma superfície de partículas irregulares homogeneamente distribuídas na matriz.

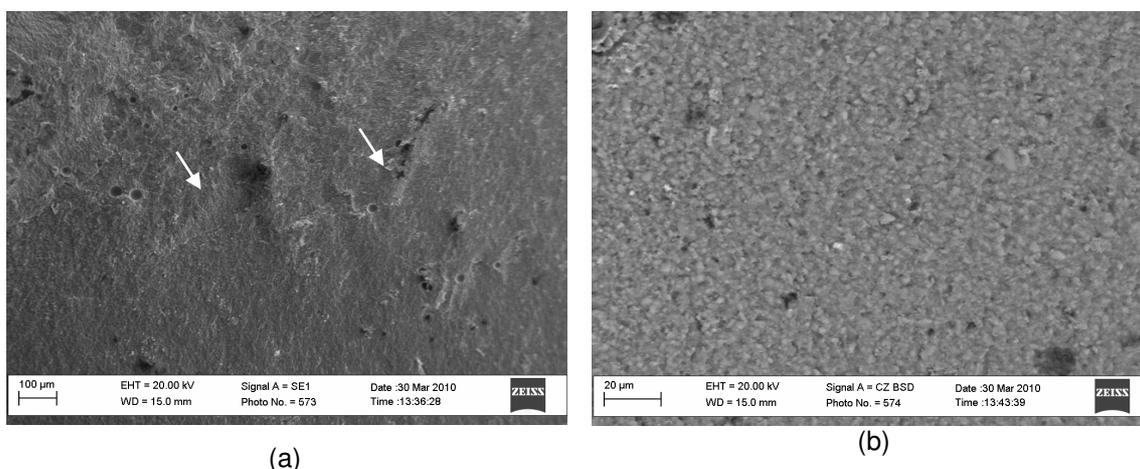


Figura 53. Superfície de fratura do compósito THP3: (a) observação da linha de fratura dividindo a superfície de fratura em duas áreas com rugosidades diferentes e (b) partículas irregulares homogeneamente distribuídas na matriz polimérica.

A Figura 54 mostra imagens da superfície fraturada de uma amostra do compósito FS. É possível observar na imagem da Figura 54 (a) um grande defeito de canto, que pode ter iniciado a fratura do corpo de prova. Próximo a esse defeito, observa-se uma linha, que muito provavelmente é a linha de fratura, que propaga para cima e para o lado esquerdo da imagem (setas). A Figura 54 (b) revela uma superfície

altamente rugosa, com inúmeras irregularidades provenientes da grande quantidade de partículas de carga. As nanopartículas parecem estar no interior de aglomerados dispersos ao longo da matriz polimérica. Um grande poro também é visto nessa imagem.

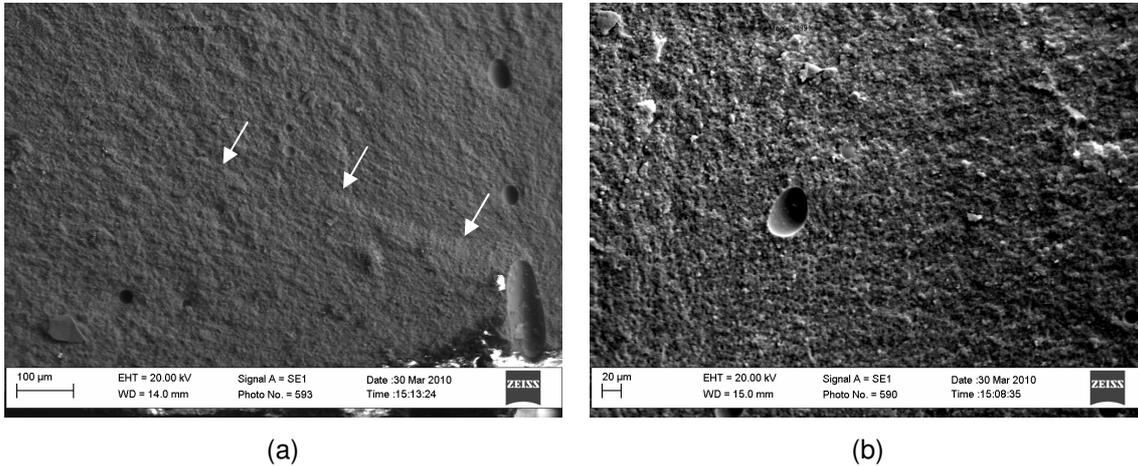
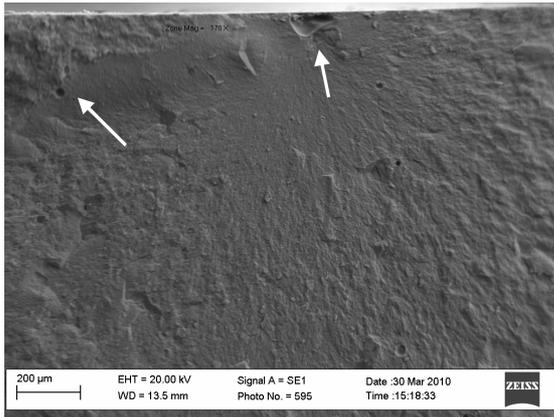
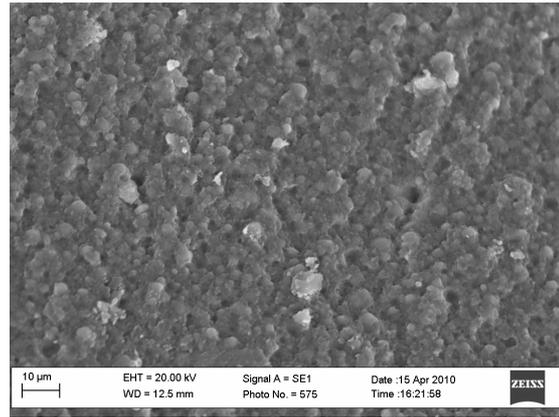


Figura 54. Superfície de fratura do compósito FS: (a) visualização de um defeito de canto e linha de fratura (setas), em (b) maior aumento revelando a morfologia das partículas de carga.

Na Figura 55 têm-se imagens da superfície de fratura de uma amostra do compósito CA. Na parte superior da imagem da Figura 55 (a), vêem-se defeitos de borda e alguns microvazios (setas). Próximo ao defeito de borda é possível notar uma área um pouco mais lisa, ou seja, com menos irregularidades que as áreas adjacentes. A fratura possivelmente iniciou nesse defeito e se propagou na direção inferior da amostra. A imagem da Figura 55 (b), com maior aumento, revela uma superfície de fratura bastante rugosa, revelando partículas com formato irregular e densamente empacotadas em uma matriz polimérica.



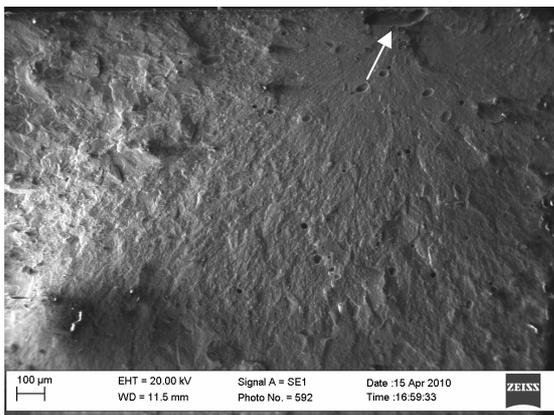
(a)



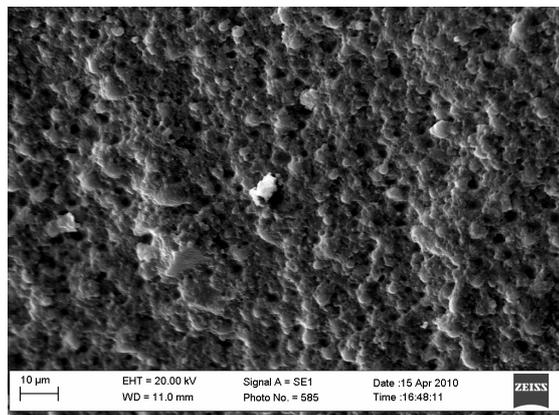
(b)

Figura 55. Superfície de fratura do compósito CA: (a) defeito de borda na região superior da imagem e alguns microporos (setas) em (b) morfologia das partículas de carga em maior aumento.

A Figura 56 ilustra a superfície de fratura de uma amostra do compósito Z350. Observa-se no topo da Figura 56 (a) um defeito de borda (seta) e logo abaixo vê-se nervuras radiais. É também possível observar nessa imagem áreas com diferentes rugosidades, assim como a presença de microvazios. A Figura 56 (b) mostra a morfologia esférica das partículas de carga arranjadas em aglomerados.



(a)



(b)

Figura 56. Superfície de fratura do compósito Z350: (a) observação de um defeito de topo (seta) e nervuras radiais e (b) nanopartículas de carga arranjadas em aglomerados.

Todas as fotomicrografias (53-56) sugerem uma fratura do tipo frágil pela presença principalmente de nervuras radiais que partem de defeitos de borda ou de

canto revelando o caminho da trinca. Áreas com diferentes rugosidades também podem ser observadas em todas as imagens apresentadas. As superfícies de fratura frágil são muito mais lisas e com ausência de microcavidades. Na Figura 52, degraus de clivagem também são observados, sendo mais uma característica de que houve fratura frágil nesses materiais. As áreas rugosas vistas em algumas micrografias sugerem que fratura dúctil também ocorreu. Outras micrografias, não apresentadas, revelam microcavidades, uma característica da ocorrência de fratura dúctil. Os defeitos críticos observados nas imagens agem como sítios de iniciação de fratura nos ensaios de resistência à flexão.

Por meio da técnica de MEVA foi possível uma observação *in situ* da propagação de trincas e dos micromecanismos envolvidos no processo de fratura concomitantemente ao ensaio de tenacidade. Dos quatro materiais compósitos, o Z350 e CA foram escolhidos para serem submetidos ao ensaio de tenacidade. A escolha levou em consideração suas diferentes microestruturas.

A Figura 57 apresenta uma fotomicrografia em MEVA de uma trinca presente no compósito Z350. A propagação desta acontece ao longo matriz polimérica, contornando as partículas que aparecem em seu caminho. A propagação entre as partículas de carga, segundo SHAH *et al.* (2009a), resulta em deflexão de trinca, a qual é considerada como sendo um importante mecanismo de tenacificação dos materiais.

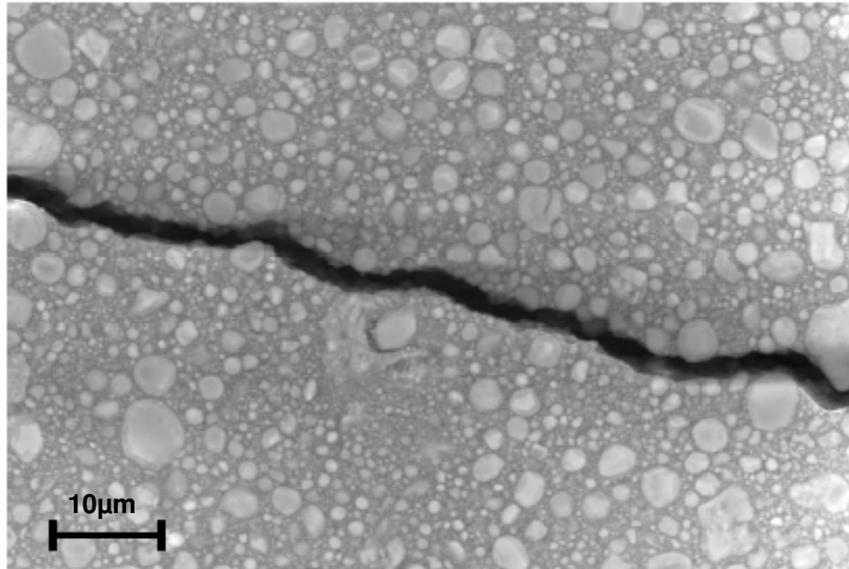


Figura 57. Fotomicrografia em MEVA do compósito Z350 mostrando uma propagação de trinca interparticular.

Desejou-se observar também as superfícies de fratura das amostras ensaiadas com o objetivo de constatar que, de fato, a propagação de trincas no material Z350 acontece entre as partículas de carga, como sugere a observação *in situ* da Figura 57. Assim, a Figura 58 apresenta duas fotomicrografias das superfícies de fratura: em (a) tem-se regiões de vazios identificados com os números 1, 2 e 5, onde em (b) esses vazios são correspondentes à partículas intactas sinalizadas com os referidos números 1, 2 e 5. Este fenômeno é uma constatação de que a trinca se propaga entre as partículas já que não se observa fratura das mesmas.

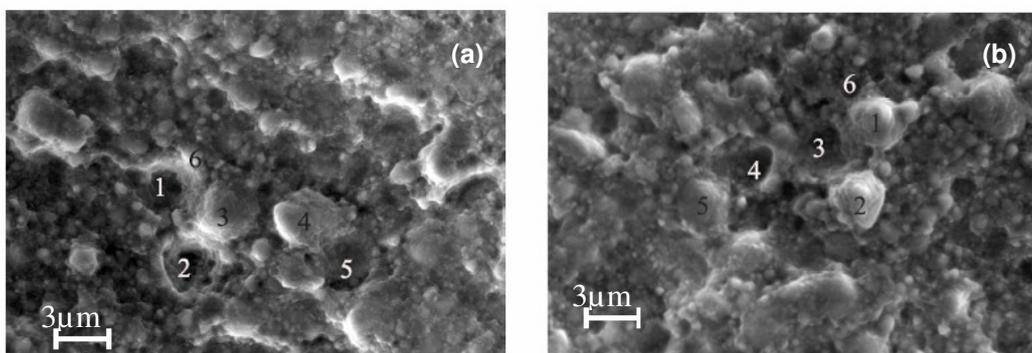


Figura 58. Fotomicrografias em MEV da superfície de fratura do compósito Z350: (a) vazios encontrados na microestrutura do material e identificados com os números 1, 2 e 5 e (b) os números 1, 2 e 5 são partículas correspondentes aos vazios vistos na Figura 58 (a).

Para entender melhor o comportamento de fratura deste material, a Figura 59 apresenta uma sequência de imagens de quatro estágios de carregamento durante a propagação de trincas no material Z350. Assim como mostrado na Figura 57 o principal mecanismo de fratura é a propagação da trinca interparticular. Com o aumento da carga, uma microtrinca é formada a alguns microns de distância da trinca principal (Figura 59 (a)) levando a formação de trincas não-ponteadas. Essas trincas não-ponteadas sustentam uma porção da força aplicada que poderia contribuir para a propagação da trinca principal (SHAH *et al.*, 2009a). É possível observar na Figura 59 (b) que a microtrinca se localiza muito próxima da trinca principal, e se propaga nas duas direções, enquanto que a trinca principal para de propagar. A parte esquerda da microtrinca se propaga e acaba coalescendo com a ponta da trinca principal (Figura 59 (c)). Isso ocorre porque o mecanismo de ponteamto de trinca reduz a concentração da tensão na ponta da trinca e, portanto, atua como uma fonte de tenacificação extrínseca. Com o contínuo carregamento, a microtrinca vai propagando na superfície do material e, neste estágio, não há mais nenhum efeito de tenacificação (Figura 59 (d)). A formação de microtrincas só foi observada em alguns espécimes testados.

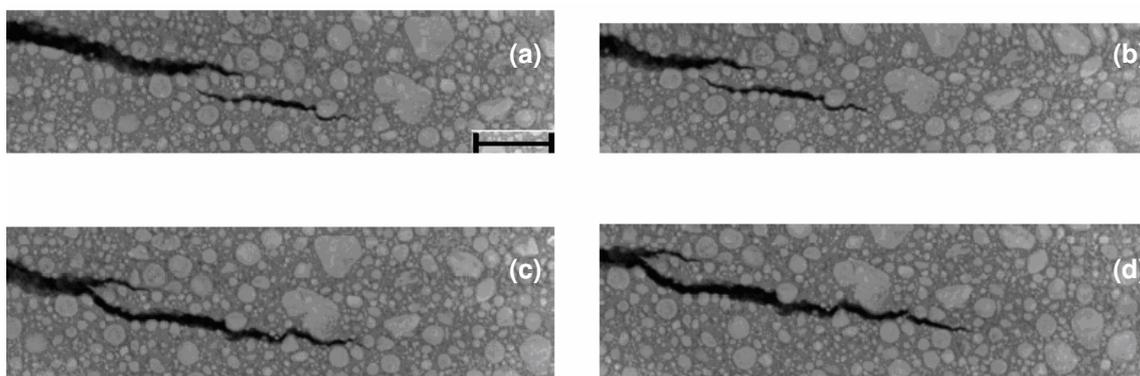


Figura 59. Fotomicrografias em MEVA da evolução da trinca no compósito Z350 mostrando 4 estágios de carregamento. O comprimento da barra de escala é de 10 μm .

É possível ainda notar na Figura 59 que a microtrinca se conecta muito rapidamente com a trinca principal. Isso indica que este tipo de mecanismo formação de microtrincas não pode ser considerado como sendo o principal mecanismo de tenacificação do compósito Z350. Adicionalmente, para promover algum tipo de tenacificação, é preciso haver um grande volume de microtrincas.

O crescimento da trinca através da matriz polimérica indica boa adesão interfacial entre a matriz e as partículas (FERRACANE *et al.*, 1987). Entretanto, como mostra a Figura 60, com a propagação da trinca, ocorrem também fraturas de aglomerados, indicando que grandes partículas e aglomerados não agem da mesma maneira que as pequenas partículas individuais, que são capazes de tenacificar o material por deflexão de trinca, mas sim permitem que a trinca se propague sem oferecer resistência ao seu crescimento. Esse fenômeno foi observado em todos os espécimes testados do material Z350.

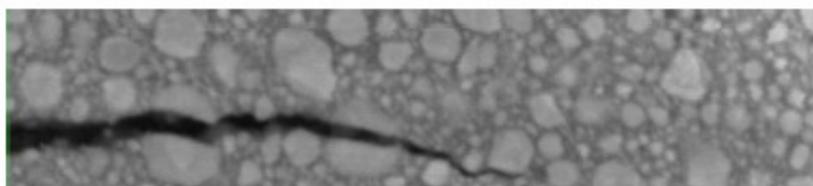


Figura 60. Fotomicrografia em MEVA mostrando a fratura de um aglomerado presente na microestrutura do material Z350.

A Figura 61 apresenta o gráfico da resistência à fratura de cinco espécimes do compósito Z350 em função do comprimento da trinca. Para atingir o estágio de platô a trinca propagou menos que 50 μm de comprimento em três espécimes. Nos outros dois, o este estágio foi atingido após 100 μm de propagação, aproximadamente. O espécime representado pela linha que contém símbolos em forma de quadrados abertos sofreu ciclos de carregamento/descarregamento na tentativa de aprisionar a trinca e evitar que o material rapidamente alcançasse o estágio de fratura rápida. As setas indicam que a trinca propaga rapidamente sob momento constante.

Estudos recentes consideram o processo de fratura em três fases: o início da trinca, a propagação lenta da trinca e a fratura rápida. Os resultados obtidos a partir da mensuração das curvas-R neste trabalho se referem à fase de início da trinca, a partir de uma pré-trinca estacionária, como mencionado na sessão 3.2.3.

A Figura 62 apresenta um detalhe da Figura 61, ou seja, os primeiros 50 μm a fim de mostrar com mais detalhes o crescimento da curva nessa porção e a partir desses dados pode-se calcular a taxa de energia liberada, G_{IC}^i , no início da trinca. Se a linha que contém os quadrados abertos for excluída por razões apresentadas acima a G_{IC}^i é em torno de 36-57 J/m^2 . O fator de intensidade de tensão (K) pode ser

calculado segundo a Equação 2. Os valores correspondentes de K na fase inicial da trinca são de 0,62-0,79 MPa m^{-1/2}.

Na Figura 62 nota-se que a curva-R é descontínua devido aos os ciclos de carregamento/descarregamento. Esta variação é reflexo da microestrutura do material à frente da ponta da trinca. Adicionalmente, observa-se que a maior parte dos mecanismos de tenacificação ocorre até os primeiros 30 µm, onde então a trinca se propaga mais rápido até atingir o estágio de platô.

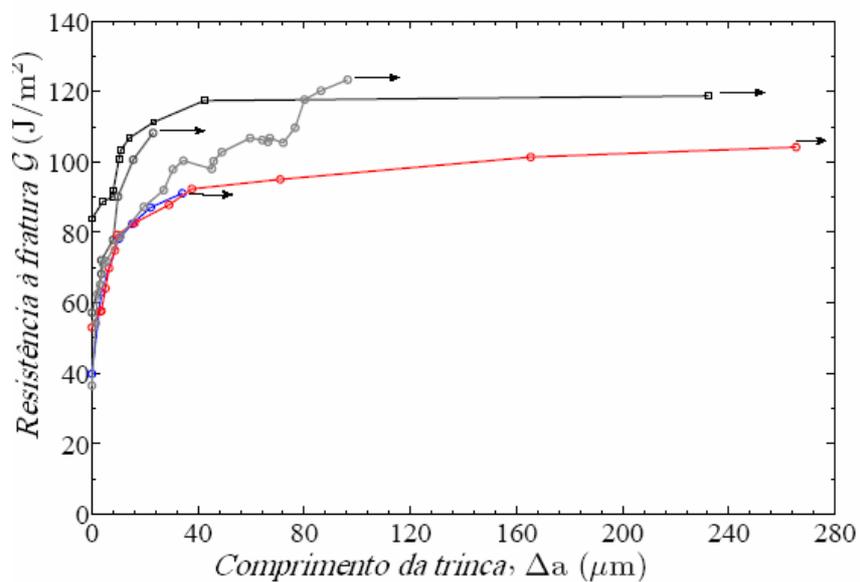


Figura 61. Curvas-R obtidas para o material Z350. Cada curva representa um espécime e as setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada.

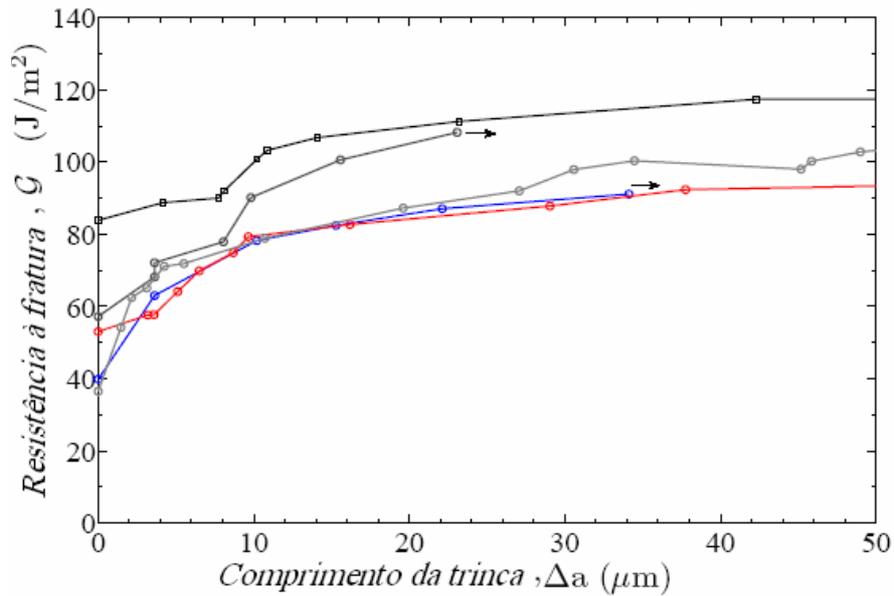


Figura 62. Um detalhe do crescimento das curvas-R nos primeiros 50 μm de crescimento das trincas. Cada curva representa um espécime e as setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada.

A Figura 63 mostra uma fotomicrografia em MEVA da trinca sob carregamento no compósito CA. Em contraste com que foi observado no compósito Z350, um considerável ponteamto de trinca acontece na ponta da trinca. A resistência à propagação da trinca no material é grande o suficiente para gerar uma trinca substancialmente larga antes que a mesma se propague.

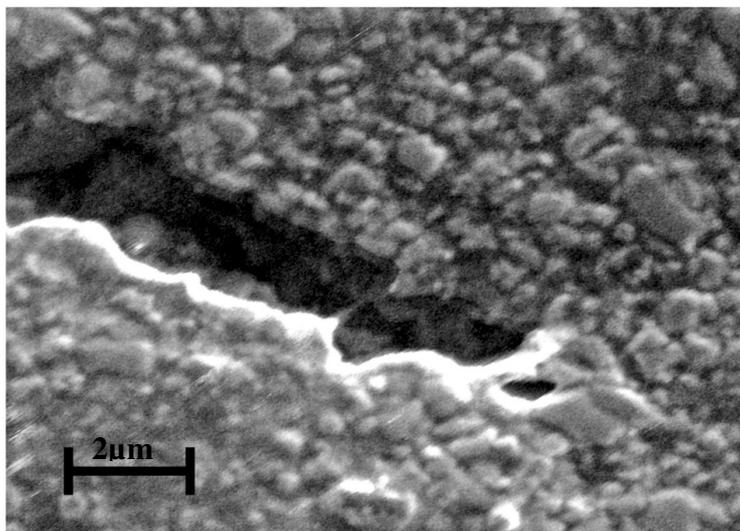


Figura 63. Fotomicrografia em MEVA da ponta da trinca do compósito CA.

A Figura 64 apresenta uma sequência de cinco estágios de carregamento do compósito CA (a-e). Sob um determinado nível de carregamento, uma microtrinca é formada à frente da trinca principal, denominada de $\mu 1$ (Figura 64 (a)). Uma segunda microtrinca relativamente distante da trinca principal também se forma, indicada como μf . A microtrinca $\mu 1$ cresce com o aumento gradativo da força como observado na Figura 65(b). Ponteamento de trinca entre a ponta da trinca principal e a microtrinca pode ser visualizado na Figura 64 (c) (seta). Com o aumento da força uma nova microtrinca, $\mu 2$, se forma à frente da microtrinca $\mu 1$, Figura 65 (d). Com a propagação da microtrinca $\mu 2$, trincas não-ponteadas se formam e podem visualizadas na Figura 64 (e). A Figura 65 (f) oferece uma visão em maior aumento do ponteamento de trincas que acontece entre a trinca principal e as microtrincas $\mu 1$ e $\mu 2$. Este fenômeno de formação de duas microtrincas simultaneamente foi uma observação rara nos espécimes testados.

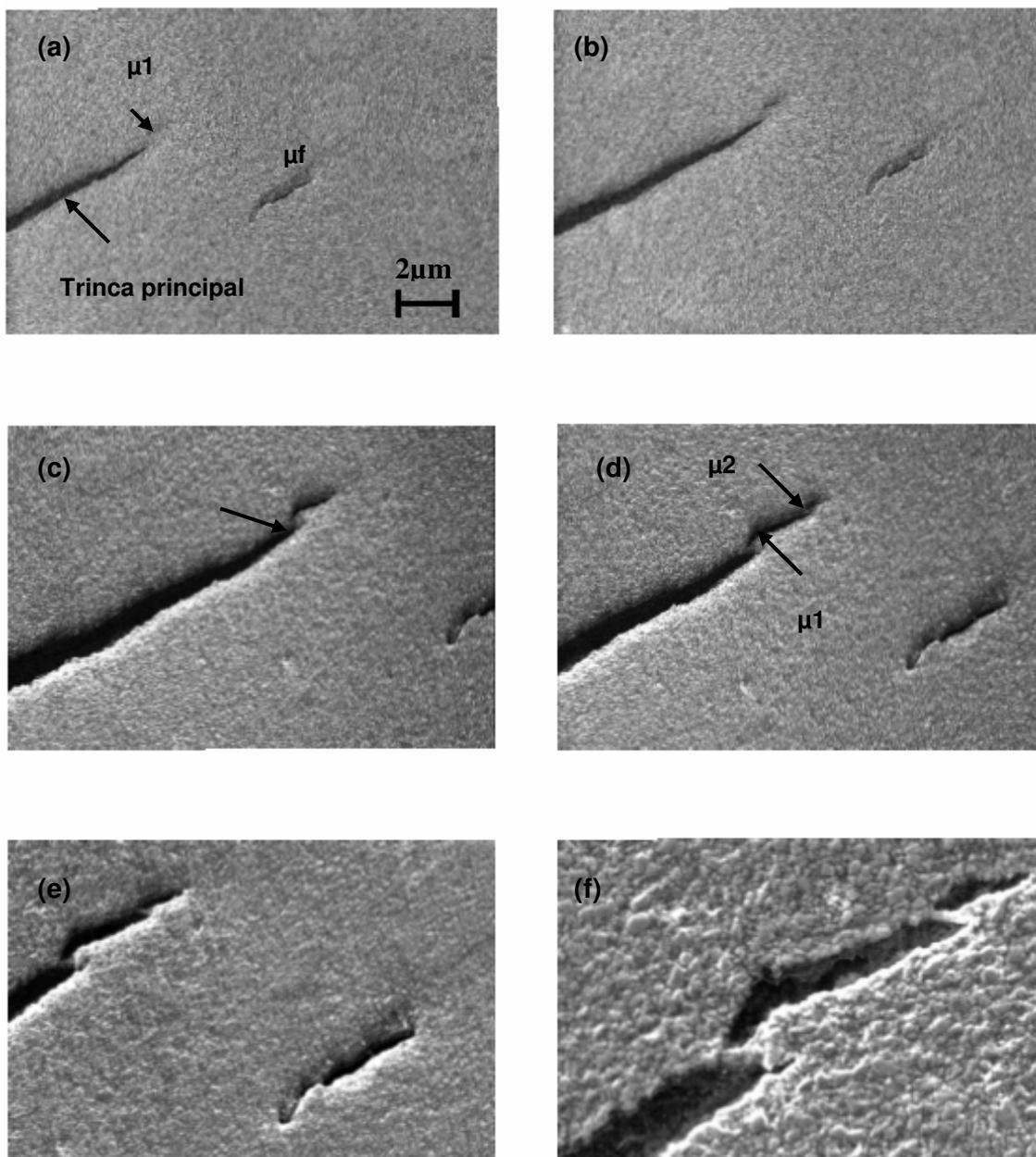


Figura 64. Fotomicrografias em MEVA da evolução da trinca no compósito CA, mostrando cinco estágios de carregamento: a – e. Em (f) em maior aumento evidenciando a presença de ponteamento de trincas.

De acordo com as observações das Figuras 63 e 64 é possível dizer que existem dois diferentes mecanismo de tenacificação no material CA: a) ponteamento de trinca na ponta da trinca principal, e b) a trinca se propaga via formação de microtrincas à frente da trinca principal. Na Figura 64 (f) fica claro que as microtrincas não coalescem completamente com as trincas existentes, antes que a trinca tenha se propagado em uma grande extensão, como foi visto com o compósito Z350. A formação de microtrincas no compósito CA pode ser atribuída ao efetivo ponteamento

de trinca existente na ponta da trinca. Embora esses dois mecanismos tenham sido identificados também no compósito Z350, no material CA eles são muito mais dominantes.

A Figura 65 apresenta as curvas-R de três amostras testadas do compósito CA. Os outros dois espécimes fabricados não puderam ser testados devido à presença de inúmeras bolhas e inclusões nas suas superfícies.

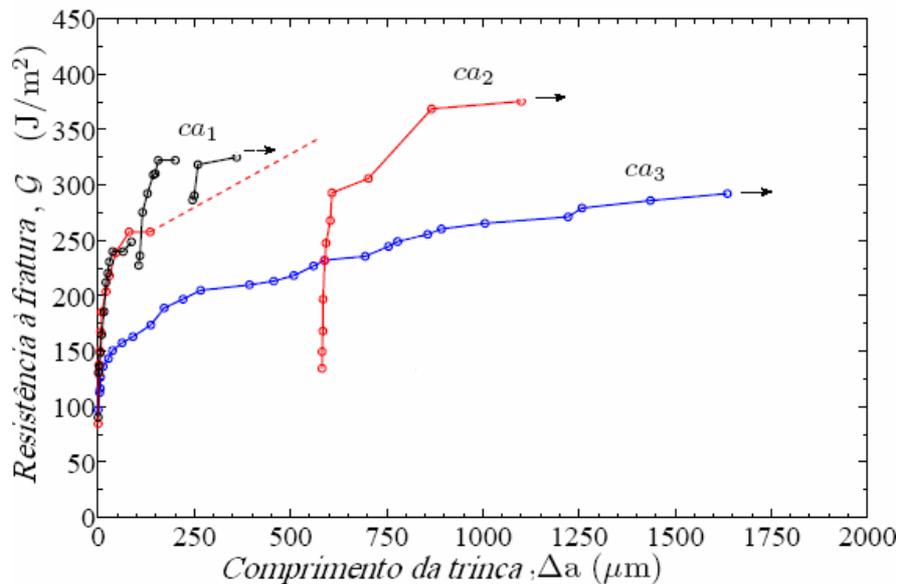


Figura 65. Curvas-R do material CA. As setas indicam o crescimento da trinca para uma taxa constante de energia liberada: ca1, ca2 e ca3 são denominações dos três espécimes que foram testados.

Como esperado após a observação das Figuras 64 e 65, as curvas-R mostram uma resistência muito maior à fratura do que as apresentadas pelo material Z350. A taxa de energia liberada no estágio de platô é, aproximadamente, três vezes maior do que no início da trinca, e este estágio é alcançado após um significativo crescimento da trinca. A extensão da trinca é mensurada a partir da ponta da trinca até a microtrinca mais próxima à trinca principal. Os espécimes ca1 e ca2 sofreram ciclos de carregamento/descarregamento e o espécime ca3 foi carregado até a fratura.

Diferenças de comportamento nas curvas-R são notadas na Figura 65, e podem ser relacionadas com o mecanismo de formação de microtrincas. As curvas de resistência são fortemente afetadas pela localização de novas microtrincas em respeito à trincas existentes. Foi observado, em alguns espécimes, que as microtrincas se formaram muito mais à frente da trinca principal do que apresentado na Figura 64, entretanto trabalhos futuros precisam ser desenvolvidos a fim de evidenciar melhor esses fenômenos.

A taxa de energia liberada no início da trinca (G_{IC}^i), é entre 90-97 J/m² e o valor correspondente do fator de intensidade de tensão (K) é em torno de 0,82-0,85 MPa.m^{1/2}. A taxa de energia liberada é, aproximadamente, duas vezes maior do que a obtida no compósito Z350, e isso é devido ao ponteamto de trinca observado na ponta da trinca (Figura 63). Os valores de K obtidos neste trabalho são inferiores aos valores encontrados no estudo de SHAH *et al.* (2009a). Os autores reportam valores de K igual a 0,99 MPa.m^{1/2} para um compósito nanohíbrido. Segundo FECARRANE *et al.* (1989) os compósitos restauradores oclusais devem possuir valores de K igual ou superior a 2,00 MPa.m^{1/2}.

Os presentes resultados mostram como pequenas partículas podem aumentar a tenacidade de um material quando comparado com outro que apresenta a mesma fração de partículas mas que contém em sua microestrutura grandes partículas de carga e aglomerados. No caso do compósito Z350, a presença de partículas grandes permite áreas de polímero livre de partículas, possibilitando que a trinca se propague pela matriz, promovendo deflexão de trinca, mas não promove tenacificação por ponteamto, que é um mecanismo de tenacificação extrínseco muito mais eficiente. Em contrapartida, as partículas do compósito CA possuem uma distribuição de tamanho mais homogênea e não deixam grandes áreas livres de polímero. Não há deflexão de trincas, mas sim a presença de grandes ponteamtos de trinca na ponta da trinca. Esse mecanismo, combinado com a formação de microtrincas, resulta em uma melhoria da resistência à propagação de trincas, sendo um exemplo de como a nanotecnologia pode levar à materiais com melhores propriedades.

6

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos por meio dos ensaios de nanodureza, conclui-se:

- O método proposto por OLIVER e PHARR (1992) foi capaz de determinar o módulo de elasticidade e a dureza dos compósitos odontológicos. A técnica se mostrou válida uma vez que as curvas de força e a morfologia das nanoindentações foram reprodutíveis e o comportamento mecânico esperado para tais materiais foi observado.
- Não foi possível determinar a dureza e o módulo de elasticidade de uma fase individual sem a influência da outra fase. Observou-se que na maioria dos ensaios o tamanho da indentação foi maior do que o tamanho das partículas de carga. Em outros, porém, as indentações tiveram dimensões menores do que as partículas. Assim, as distribuições dos valores de dureza e módulo de elasticidade expressada por histogramas com assimetria à direita, refletem o comportamento médio do material compósito como um todo onde uma discreta contribuição da fase de reforço é evidenciada. Nas regiões onde as indentações se mostraram maiores do que as partículas, o valor de profundidade de penetração foi menor, resultando em valores mais altos de dureza e módulo elástico. Mudança de inclinação e descontinuidades nas curvas de força foi associada à indentações que ocorreram nestas regiões.

Dos resultados apresentados pelos ensaios de resistência à flexão em 3-pontos e das análises microestruturais, concluí-se:

- O maior valor de resistência à flexão foi encontrado no compósito que possui partículas de formato irregular e que não contém aglomerados de partículas. Em contrapartida, o material com menor resistência à flexão foi o que possui inúmeros aglomerados em sua microestrutura. Dessa maneira, a hipótese de que grandes partículas e/ou aglomerados tornam os compósitos menos resistente à fratura, foi aceita para este ensaio.

- Não foi observada relação entre a fração em peso de partículas e os valores de resistência flexural medidos. Entretanto, o módulo de elasticidade foi dependente da fração de partículas.
- Os materiais apresentaram essencialmente fratura do tipo frágil, mas houve uma parcela de fratura dúctil envolvida no processo. A formação de trincas na superfície dos materiais ocorreu a partir de defeitos críticos como bolhas de ar ou falhas provenientes da confecção dos corpos-de-prova, localizados nas bordas ou nos cantos das amostras.

Sobre a técnica experimental de Viga Dupla em Cantilever e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- É uma técnica capaz de determinar as propriedades de fratura de compósitos dentais, pois permitiu mensurar com acurácia a trinca inicial e curva-R em toda a sua extensão. Adicionalmente oferece uma observação detalhada dos mecanismos de fratura em escala micrométrica.
- Foi possível evidenciar diferentes mecanismos de tenacificação nos compósitos, os quais possuem resistência à propagação da trinca significativamente diferente. O compósito que possui pequenas partículas em sua microestrutura apresentou uma taxa de energia liberada aproximadamente três vezes maior do que o compósito com partículas grandes e/ou aglomerados. O primeiro exibiu como principal mecanismo de tenacificação o ponteamto de trinca e formação de microtrincas à frente da trinca principal, enquanto que deflexão de trinca foi o principal mecanismo de tenacificação identificado no segundo. A hipótese testada também foi aceita para os ensaios de tenacidade à fratura.

Uma correlação entre os resultados dos dois materiais testados nos três métodos de ensaios mecânicos pôde ser feita. Pode-se dizer que o material o qual apresentou maior resistência à flexão também foi o mais resistente à fratura,

propriedades estas determinadas por meio de ensaios mecânicos em escalas macro e micrométricas. Na escala nanométrica este material foi o que obteve o menor valor de dureza e módulo de elasticidade.

O objetivo de determinar propriedades mecânicas de compósitos odontológicos nas diferentes escalas de ensaios mecânicos, e, sobretudo buscando correlacioná-las, foi em parte alcançado. Entretanto, o objetivo de determinar estas propriedades nas fases individuais dos compósitos, não foi atingido.

Para alcançar tais objetivos e aprimorar o conhecimento na área de propriedades mecânicas de materiais compósitos odontológicos visando o desenvolvimento de produtos cada vez melhores, sugere-se:

- Realizar testes de nanodureza com um número maior de indentações para obter valores estatisticamente mais confiáveis;
- Empregar cargas mais baixas com o objetivo de reproduzir nanoindentações menores do que o tamanho das partículas de carga, e dessa maneira, medir as propriedades nas diferentes fases do material;
- A determinação da dureza e do módulo de elasticidade da matriz polimérica pode ser conseguida estudando materiais com baixa fração de partículas de carga onde a distância entre essas partículas seja relativamente maior do que o tamanho da indentação produzida;
- O mapeamento elástico por meio de técnicas de microscopia de ponta de prova pode contribuir para analisar qualitativamente as diferentes fases dos materiais compósitos;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos após estocagem em meio úmido, uma vez que estes estão intimamente em contato com a saliva do meio bucal.
- Determinar a deformação causada nos materiais provenientes dos diferentes ensaios mecânicos com o intuito de comparar o comportamento mecânico nas diferentes escalas.

Referências

ADABO, G.L., CRUZ, C.A.S., FONSECA, R.G., *et al.*, 2003, "The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth". *Journal of Dentistry*, v. 31, pp. 353-359.

ALMEIDA, C.M.S., 2009, *Caracterização de defeitos mecânicos produzidos por nanoindentação no InP*. Tese de D.Sc., PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, "Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering: R: Report*, v. 28, n. 1/2, pp. 1-63.

ANDERSON, T.L., 2005, *Fracture mechanics: Fundamentals and Applications*, 3ª edição. CRC, Taylor and Francis Group, Florida.

ANUSAVICE K.J., 2005, *Phillips: Materiais Dentários*, 11ª edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan.

ASKELAND, D.R., PHULÉ, P.P., 2008, *Ciência e Engenharia dos Materiais*, 1ª edição, São Paulo, Editora Cengage Learning.

AZER *et al.*, 2009, "Effect of home bleaching systems on enamel nanohardness and elastic modulus". *Journal of Dentistry*, v. 37, pp. 185-190.

BALKENHOL *et al.*, 2009, "Fracture toughness of cross-linked and non-cross-linked temporary crown and fixed partial denture materials". *Dental Materials*, v. 25, pp. 917-928.

BEUN *et al.*, 2007, "Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composite". *Dental Materials*, v. 23, pp. 51-59.

BIWA, S., STORRAKES, J., 1995, *Mech. Phys. Solids* v. 43, pp. 1303.

BODDAPATI, S.R., RÖDEL, J., JAYARAM, V., 2007, "Crack growth resistance (R-curve) behavior and thermo-physical properties of Al₂O₃ particle-reinforced AlN/Al matrix composites". *Composites Part A- Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 3, pp. 1038-1050.

BOWEN, R. L., 1962, *Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidil methacrylate*. UP Patent 3000, 112.

BRAEM *et al.*, 1986, "The impact of composite structure on its elastic response". *Journal of Dental Research*, v. 65, pp. 648-653.

BRAZ *et al.*, 2009, "Evaluation of crack propagation in dental composites by optical coherence tomography". *Dental Materials*, v. 25, pp. 74-79.

CALLISTER J.R., 2002, *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução*, 5ª edição, Rio de Janeiro, Editora LTC.

CHAIN, M.C., RODRIGUES, C.C., MAIA, H.P., 2001, "*Materiais Restauradores Estéticos Poliméricos e Cerâmicos do Novo Século*", *Odontologia Integrada: Atualização Multidisciplinar para o Clínico e o Especialista*, 1ª edição., capítulo 16, Rio de Janeiro, Editora Pedro I.

CHEN *et al.*, 2008, "Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties". *Polymer*, v. 49, pp. 3805-3815.

CONCEIÇÃO E. N. *et al.*, 2002, *Dentística: Saúde e Estética*, 2ª edição, Porto Alegre, Editora Artmed.

CRAIG, R.G., POWERS, J.M., 2004, *Materiais Dentários Restauradores*, 11ª edição, São Paulo, Editora Santos.

CURTIS, A.R., WILLIAM, M.P., FLEMING, J.P., *et al.*, 2009a, "The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: The impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength". *Dental Materials*, v. 25, pp. 188-197.

CURTIS, A.R., WILLIAM, M.P., FLEMING, J.P., *et al.*, 2009b, "The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler particles and agglomerates using a micromanipulation technique". *Dental Materials*, v. 25, pp. 180-187.

DELLA BONA *et al.*, 2007, Characterization and surface treatment effects on topography of glass-infiltrated alumina/zirconia reinforced ceramic". *Dental Materials*, v. 23, pp. 769-775.

DIETER, G. E., 1981, *Metalurgia Mecânica*. 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara.

FARRACANE J.L., ANTONIO, R.C., MATSUMOTO, H., 1987, "Variables affecting the fracture toughness of dental materials." *Journal of Dental Research*, v. 66, pp. 465-472.

FARRACANE J.L., CONDON, J.R., 1992, "Post-cure heat treatment for composites: properties and fractography". *Dental Materials*, v. 8, pp. 290-295.

FREIMAN, S.W., MULVILLE, D.R., MAST, P.W., 1973. *Journal Matrerial Science*, v.8, pp 1527.

FUJISHIMA, A., FECARRANE, J.L., 1996 "Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites". *Dental Materials*, v. 12, pp. 38-43.

GIANNELIS, E.P., SCHIMDT, D., 2002, "New advances in polymer/layered silicates nanocomposites". *Current opinion in solid state and materials science*, v. 6, pp. 205-12,

GIBSON, R.F., 1994, *Principles of Composites Materials Mechanics*.1ª edição, New York, McGraw-Hill International Editions.

GÖHRING, T.N., GALLO, L., LUTHY, H., 2005, "Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the flexural strength of veneering composites". *Dental Materials*, v. 21, n.8, pp. 761-72.

GRAF, H., 1969, "Bruxism". *Dental Clinic of North American*, v. 13, pp. 659-658.

HABELITZ *et al.*, 2001, "Mechanical properties of human dental enamel on the nanometer scale." *Archives of Oral Biology*, v. 46, pp. 173-183.

HO, E., MARCOLONGO, M., 2005 "Effect of coupling agents on local mechanical properties of bioactive dental composite by the nanoindentation technique". *Dental Materials*, v. 21, pp. 656-664.

ILIE, N., HICKEL., R., 2009 "Macro-, micro-, nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites". *Dental Material*, v.25, pp. 810-819.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION, ISO 4049, 1992. *Dentistry – Resin-based Filling Materials*, pp.6-8, International Standards Organization, Geneva.

IRWIN, G.R., 1958, *Fracture, Encyclopedia of Physics*, v. 6, Springer, Heidelberg.

JANDA, R., ROULET, J.F., LATTA, M, et al., 2006 "The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of mordem resin-based filling materials". *Dental Materials*, v.22, pp.1103-1108.

KALLY, J.K., 1995, "Perspectives on strength". *Dental Materials*, v. 11, pp. 103-11.

KIM, S.H., WATTS, D.C., 2004, "Effect of glass-fiber reinforcement and water storage on fracture toughness of polymer-based provisional crown and FPD materials". *Int. J. Prosthodontic*, v. 17, pp. 318-22.

KIM, K.H., ONG, J.L., OKUNO, O., 2002, "The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites". *J. Prosthet. Dent.*, v.87, pp. 642-649.

KRAUSE, W.R., PARK S.H, STRAUP, R. A., 1989, "Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composite", *Journal of Biomedical Material Research*, v.23, pp.1195-1211.

LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., VANHERLE, G., 1987, "Evaluation of clinical performance for posterior composite resins and dentin adhesives". *Operative Dentistry*, v. 12, pp. 53-78.

LEINFELDER K.F., 1991, "Using composite resin as a posterior restorative material". *Journal of American Dental Association*, v. 122, pp. 65-70.

LEINFELDER K.F., BAYNE, S.C., SWIFT JR., E.J., 1999 "Packable composites: overview and technical considerations". *Journal Esthetic Dentistry*, v.11, pp.234-249.

LIM, B.S., et al., 2002, "Effect of filler fraction surface treatment on wear of microfilled composite". *Dental Materials*, v.18, pp.1-11.

LUTZ, F., PHILLIPS, R.W., 1983 "A classification and evolution of composite resin systems". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v.50, n.4, pp.480-488.

MANHART J., KUNZELMANN KH, CHEN, H.Y., 2000, "Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resin". *Dental Materials*, v.16, pp.33-40.

MAYWORM, C.D., 2009, *Síntese e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com partículas de nanoargila para aplicação odontológica*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MAYWORM, C.D., CAMARGO JR., S.S., BASTIAN, F.L., 2008 "Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles". *Journal of Dentistry*, v. 36, pp. 703-710.

MAYWORM, C.D., 2005, *Comparação in vitro das propriedades mecânicas de dois compósitos odontológicos com partículas nanométricas*. Tese de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MOSZNER, N., KLAPDOHR S., 2004, "Nanotechnology for dental composites". *International Journal of Nanotechnology*, v. 1, pp. 130-156.

MOSZNER, N., ULRICH, S., 2001, "New developments of polymeric dental composites". *Progress in Polymer Science*, v. 26, pp. 535-576.

NISHIDA, T., HANAKI, Y., PEZZOTTI, G., 1990, "Effect of notch-root radius on the fracture toughness of a fine-grained alumina". *Journal of American Society*, v. 77, pp. 606-608.

OKESON, J.P., 1992, *Fundamentos de Oclusão e Desordens temporo-mandibulares*, 2ª edição, Editora Artes Médicas.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1992. *J. Mater. Res*, v. 7, pp. 1564.

PARK, S. *et al.*, 2008, "Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth. *J. Mater. Sci: Mater Med*, v. 19, pp. 2317-2324.

PHILLIPS, R.W. 1984, *Materiais Dentários de Skinner*. 8º edição, São Paulo, Editora Interamericana.

RALPH, B., YUEN, H.C., LEE, W.B., 1997, "The processing of metal matrix composite – na overview". *Journal of Materials Processing Technology*, v. 63, pp. 339-353.

RODRIGUES, S. A. J., FERRACANE, J. L., DELLA BONA, A., 2008, "Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and nanofill composites evaluated by 3-and 4-point bending tests." *Dental Materials*, v. 24, pp. 426-431.

SABBAGH, J., *et al.*, 2004, "Characterization of the inorganic fraction of resin composites". *Journal Oral Rehabil.*, v.21, pp. 1090-101.

SHI, G., *et al.*, 2004, "Sliding wear behavior of epoxy containing nano- Al_2O_3 particles with different pretreatments". *Wear*, v. 256, Issue 11-12, pp. 1072-1081.

SHAH, M.B., FERRACANE, J.L., KRUZIC, J.J., 2009a, "R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites". *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 2, pp. 502-511.

SHAH, M.B., FERRACANE, J.L., KRUZIC, J.J., 2009b, "R-curve behavior and toughening mechanisms of resin-based dental composites: Effects of hydration and post-cure heat treatment". *Dental Materials*, v. 25, pp. 760-770.

SHAHDAD, S. A., McCABE, J.F., BULL, S., *et al.*, 2007, "Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods". *Dental Materials*, v. 23, p. 1079-1085.

SØRENSEN, B.F., BRETHER, P., SKOV-HANSEN, P., 1996 "Controlled crack growth in ceramics: The DCB specimen loaded with pure moments". *Journal of the European Ceramic Society*, v.16, pp.1021-1025.

SØRENSEN, B.F., HORSEWELL, A., JORGESEN, O., *et al.*, 1998 "Fracture resistance measurement method for *in situ* observation of crack mechanisms". *Journal of American Ceramic Society*, v. 81, pp. 661-669.

TANTBIROJN, D., VERSLUIS, A., CHENG, Y. -S., *et al.*, 2003 "Fracture toughness and microhardness of a composite: do they correlate?" *Journal of Dentistry*, v. 31, pp. 89-95.

URENÃ *et al.*, 2005, "Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by nanoindentation technique". *Composites Science and Technology*, v. 65, pp. 2025-2038.

VEIGA, B.C., 2007, *Caracterização microestrutural e comportamento mecânico in vitro de três compósitos odontológicos utilizados em restaurações indireta*. Tese de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WELLINGHOFF, S.T., 2003, "New polymer composite could replace traditional dental restorative materials". www.swri.edu/3pubs/ttoday/spring98/bite.htm. Acessado em 23/04/2010.

WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M. Q., 2003, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance". *Composites Science and Technology*, v. 63, pp. 2055-67.

WETZEL *et al.*, 2006, "Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms". *Engineering and Fracture Mechanics*, v. 73, pp. 2375-2398.

WILLEMS, G., LAMBRECTHS, P., BRAEM, M., 1992, "A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics". *Dental Materials*, v.8, pp. 310-319.

WILSON, N.H.F., DUNNE, S.M., GAINSFORD, I.D., 1997, "Current materials and techniques for direct restorations in posterior teeth. Part 2: resin composites systems". *International Dentistry Journal*, v.47, pp. 185-193.

XU *et al.*, 2002, "Dental resin composite containing silica-fused whiskers – effect of whisker-to-silica ration on fracture toughness and indentation properties." *Biomaterials*, v.23, pp. 735-742.

YAP, A.U.J., TEOH, S.H., 2003, "Comparison of flexural properties of composite restoratives using ISO and mini-flexural testes". *Journal of Oral Rehabilitation*, v.30, pp.171-177.

ZHANG, M., SINGH, R.P., 2004, "Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al₂O₃ nanoparticles" *Materials Letters*, v. 58, pp. 408-12.

ZHOU, M., DRUMMOND, J.L., HANLEY, L., 2004, "Barium and strontium leaching from aged glass particle/resin matrix dental composite". *Dental Materials*.

8

Apêndice 1

Tabela1. Valores-p para resistência à flexão (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4
1 - Z350		0,46	0,04	0,42
2 - CA	0,46		0,19	0,94
3 - TPH3	0,04	0,19		0,21
4 - FS	0,42	0,94	0,21	

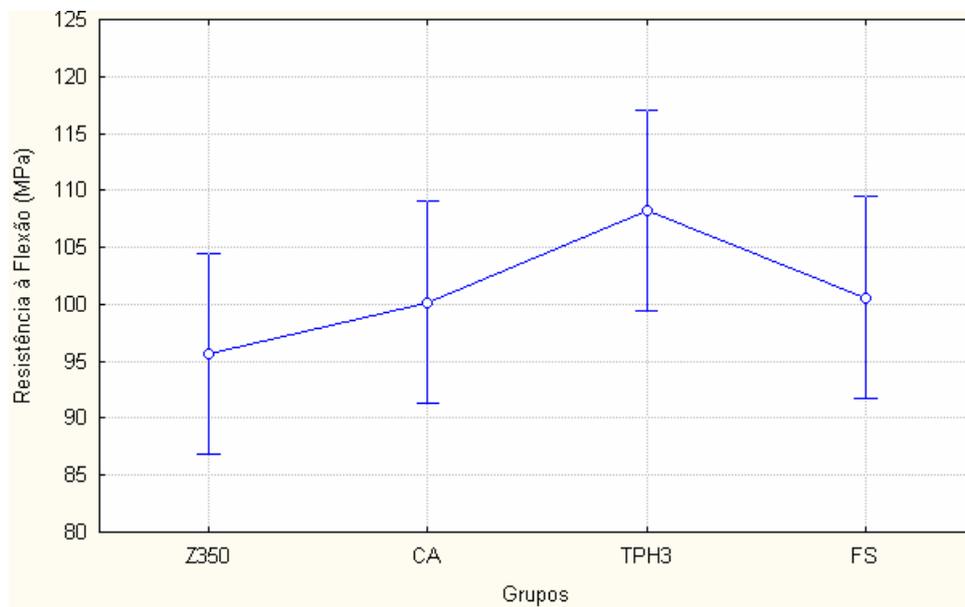


Figura 1. Gráfico dos resultados de resistência à flexão gerado pelo ANOVA da diferença estatística entre os grupos de compósitos estudados, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 2. Valores-p para módulo de elasticidade em flexão (tabela LSD-Fisher).

Grupos	1	2	3	4
1 - Z350		0,00	0,11	0,67
2 - CA	0,00		0,00	0,00
3 - TPH3	0,11	0,00		0,23
4 - FS	0,67	0,00	0,23	

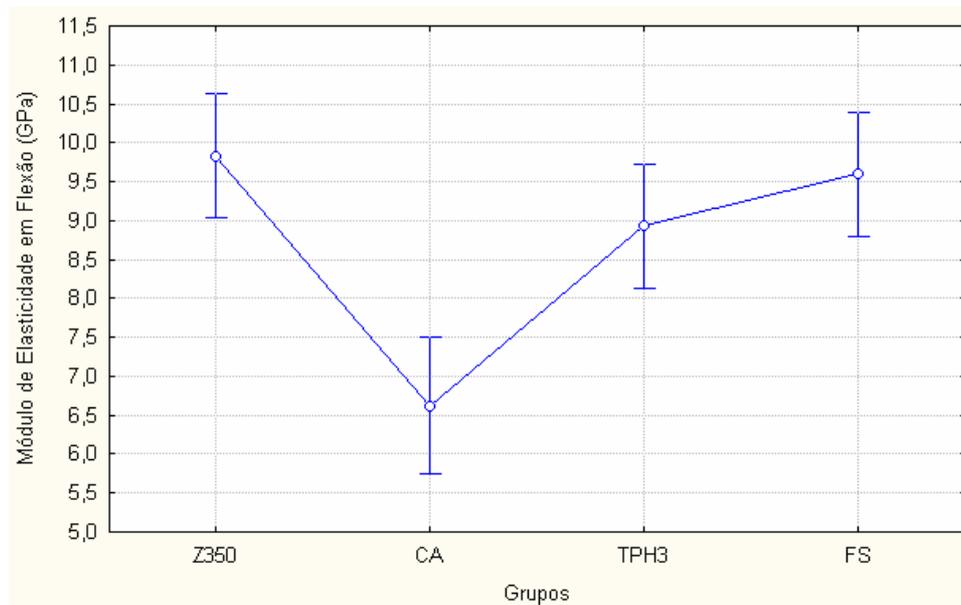


Figura 2. Gráfico dos resultados de módulo de elasticidade em flexão gerado pelo ANOVA da diferença estatística entre os grupos de compósitos estudados, com intervalo de confiança de 95%).

Tabela 3. Valores-p para dureza (tabela LSD-Fisher)

Grupos	Força (µm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1 - Z350	2500		0,29	0,17	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,12	0,06
2 - Z350	5000	0,29		0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,22	0,00	0,00
3 - Z350	7500	0,17	0,01		0,47	0,0	0,0	0,00	0,00	0,45	0,18	0,09	0,03	0,00	0,21	0,85	0,64
4 - Z350	10000	0,03	0,00	0,47		0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,52	0,33	0,16	0,00	0,04	0,59	0,79
5 - CA	2500	0,00	0,00	0,00	0,00		0,16	0,11	0,30	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
6 - CA	5000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16		0,85	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7 - CA	7500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,85		0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8 - CA	10000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,72	0,58		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9 - TPH3	2500	0,52	0,08	0,45	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00		0,03	0,01	0,00	0,00	0,61	0,35	0,22
10 - TPH3	5000	0,00	0,00	0,18	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03		0,73	0,45	0,00	0,01	0,24	0,37
11 - TPH3	7500	0,00	0,00	0,09	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,73		0,67	0,00	0,00	0,13	0,22
12 - TPH3	10000	0,00	0,00	0,03	0,16	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,67		0,00	0,00	0,05	0,10
13 - FS	2500	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00
14 - FS	5000	0,89	0,22	0,21	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	0,01	0,00	0,00	0,00		0,15	0,08
15 - FS	7500	0,12	0,00	0,85	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,24	0,13	0,05	0,00	0,15		0,77
16 - FS	10000	0,06	0,00	0,64	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,37	0,22	0,10	0,00	0,08	0,77	

Tabela 4. Valores-p para módulo de elasticidade em dureza (tabela LSD-Fisher)

Grupos	Força (µm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1- Z350	2500		0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,51	0,40	0,11	0,73	0,00	0,00
2- Z350	5000	0,16		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,03	0,03	0,02	0,85	0,07	0,00	0,00
3 - Z350	7500	0,00	0,00		0,07	0,80	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,86
4- Z350	10000	0,00	0,00	0,07		0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,10
5 - CA	2500	0,00	0,00	0,80	0,04		0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,67
6 - CA	5000	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05		0,06	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
7 - CA	7500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06		0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8 - CA	10000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,29		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9 - TPH3	2500	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00
10 - TPH3	5000	0,46	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,92	0,92	0,02	0,68	0,00	0,00
11- TPH3	7500	0,51	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92		0,85	0,02	0,75	0,00	0,00
12 - TPH3	10000	0,40	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,85		0,01	0,61	0,00	0,00
13 - FS	2500	0,11	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,02	0,02	0,01		0,05	0,00	0,00
14 - FS	5000	0,73	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	0,75	0,61	0,05		0,00	0,00
15 - FS	7500	0,00	0,00	0,76	0,13	0,57	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,89
16 - FS	10000	0,00	0,00	0,86	0,10	0,67	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	