

OBTENÇÃO POR *ELECTROSPINNING* DE FIBRAS ULTRAFINAS DE ZIRCÔNIA PARA PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE USO ODONTOLÓGICO

AUTORES:

L. Moreira, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Faculdade de Odontologia, Departamento de Odontologia Conservadora,
leti.moreira@ig.com.br

F. M. Collares, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de
Odontologia, Departamento de Odontologia Conservadora

A. K. Alves, Universidade do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia,
Departamento de Materiais

S. M. W. Samuel, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de
Odontologia, Departamento de Odontologia Conservadora

C. P. Bergmann, Universidade do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia,
Departamento de Materiais

RESUMO:

O objetivo do trabalho foi produzir fibras ultrafinas de zircônia por electrospinning e testar seu potencial como reforço em compósitos odontológicos. Partículas de zircônia ultrafinas foram obtidas através da cominuição de fibras produzidas por electrospinning, usando óxido de zircônio como precursor em solução de PVP. A microestrutura das fibras e partículas foi caracterizada por microscopia eletrônica. As partículas foram usadas nas proporções de 0%, 2,5% e 5,0% em peso, em um adesivo odontológico experimental. Os compósitos

odontológicos foram fotoativados e testados quanto ao grau de conversão (GC) e ao amolecimento em etanol. O grau de conversão aumentou significativamente nos compósitos contendo partículas de zircônia. Após a imersão em etanol a dureza diminuiu nas amostras, mas não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre os grupos. Através da adição de partículas de zircônia obtidas por electrospinning foi possível produzir compósitos odontológicos com maior grau de conversão sem influenciar na degradação por solvente.

Palavras-chave: zircônia, *electrospinning*, compósitos odontológicos, partículas ultrafinas

INTRODUÇÃO

Os avanços na área de compósitos odontológicos restauradores são focados na melhoria da resistência ao desgaste, nas propriedades de processamento, biocompatibilidade e também na redução da contração de polimerização. As pesquisas baseiam-se principalmente no desenvolvimento de novos monômeros e componentes produzidos com objetivo de uso como materiais de enchimento, tais como iniciadores ou cargas ^[1].

Em Odontologia, zircônia é conhecida por propriedades mecânicas e seu uso como cerâmica dental tem sido descrito ^[2, 3]. Comumente é usada para revestir estruturas metálicas ou para produzir restaurações dentárias livres de metal ^[4, 5].

Partículas de óxido de zircônio (zircônia) atualmente são usadas como material de carga em compósitos de resina dentários para melhorar as propriedades mecânicas da resina após a polimerização ^[6, 7]. Fibras de zircônia podem ser obtidas a partir de uma suspensão zircônia e uma solução de polímeros ^[8, 9] e íons de zircônio podem ser incorporados em diversos tipos de biocerâmicas com a intenção de induzir o aumento da estabilidade mecânica e das propriedades biológicas ^[10].

Electrospinning tem sido reconhecido como um método simples e versátil usado para produção fibras através de forças elétricas ^[11, 12]. Fibras obtidas por *electrospinning* tem um grande potencial para melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência ao impacto, resistência à flexão e propriedades de fadiga de materiais compósitos ^[13, 14], incluindo em compósitos odontológicos ^[14].

Partículas podem ser obtidas através da cominuição das fibras, calcinação completa ou remoção térmica seletiva do polímero, gerando fibras com estruturas porosas que podem ser subsequentemente fracionadas ^[15, 16].

As resinas compostas são comumente utilizadas em odontologia e podem ser compostos nanoparticulados ou microhíbridos, compreendendo partículas de carga que variam de 20 a 600 nm ^[17], incluindo neste intervalo de materiais com granulação ultrafina (menores que 1 micrômetro).

O objetivo deste estudo foi produzir fibras ultrafinas de zircônia para produção de partículas por *electrospinning* para aplicação em materiais de uso odontológico e avaliar as propriedades como carga em compósitos odontológicos.

MATERIAIS E METÓDOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Faculdade de Engenharia e no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) da Faculdade de Odontologia da UFRGS.

Preparação da solução precursora

Os materiais foram usados como recebidos. Uma solução polimérica foi preparada dissolvendo 15 g de polivinil pirrolidona pó (PVP, PM = 1.300.000, Aldrich, St. Louis, MO, USA) em 100 mL de etanol absoluto, sob agitação constante. Óxido de zircônio em pó (VP óxido de zircônio PH, Evonik Industries AG, Essen, Alemanha), foi utilizado como precursor, foram dissolvidos 0,3 g de ZrO₂ em 0,75 mL de etanol. A solução precursora foi preparada adicionando 6 mL de solução de 15% em peso de PVP na solução de óxido de zircônio.

Síntese das fibras e partículas

A solução precursora foi colocada em uma seringa de 5 mL acoplada a uma agulha de diâmetro interno 1mm (19G). O aparato para *electrospinning* consiste em uma fonte de alta tensão, uma bomba de infusão (KDS-100, Kd Scientific Inc., Holliston, MA) e um coletor. O terminal positivo da fonte de alta voltagem foi ligado na agulha metálica e o outro eletrodo ligado ao coletor rotativo coberto com uma

folha de alumínio. O experimento foi realizado mantendo uma distância de 12 cm entre a ponta da agulha e o coletor ^[17]. A vazão da solução foi 1,3 mL/h, e a tensão elétrica gradualmente aumentada até 8 kV. O experimento foi realizado em condições de temperatura e umidade ambiente. As fibras obtidas por *electrospinning* receberam tratamento térmico, sendo aquecidas com uma taxa de 1,5 °C/min a partir da temperatura ambiente até atingir 550 °C e esta temperatura foi mantida por 30 minutos. Após o tratamento térmico as fibras tratadas foram resfriadas naturalmente até à temperatura ambiente. As partículas de zircônia foram obtidas por cominuição das fibras tratadas termicamente.

Formulação do compósito odontológico

As partículas de zircônia foram silanizadas e empregadas como material de reforço (0%, 2,5% e 5% em peso) em uma resina experimental a base de metacrilatos (50% BISGMA, HEMA 25%, TEGDMA 25% em peso, 1% mol de canforoquinona e EDAB como fotoiniciadores). A silanização tem como objetivo formar ligações na interface entre os componentes inorgânicos e orgânicos e foi feita adicionando nas partículas de zircônia uma solução 5% em peso de gama-methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPTS; Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, EUA) em acetona (Labsynth Ltda, Diadema, SP, Brasil). Após a mistura dos componentes, a pasta formada foi armazenada em estufa a 110 ° C durante 24 horas para assegurar a completa remoção do solvente ^[18].

Métodos de Caracterização

Caracterização das fibras e partículas: A morfologia das fibras obtidas por *electrospinning*, antes e após o tratamento térmico, bem como a morfologia das partículas foram analisadas utilizando microscópio eletrônico de varredura-MEV (JSM-6060, JEOL, Japão), com um feixe de elétrons de 10 kV. O diâmetro médio das fibras foi determinado usando um *software* de processamento de imagem (ImageJ 1,45, Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA), através da medida de 20 fibras selecionadas aleatoriamente ^[8].

Caracterização do compósito odontológico: Para a caracterização dos compósitos odontológicos o grau de conversão (GC) será analisado através da espectroscopia no infravermelho (FTIR) com um espectrômetro Vetrex 70 (Bruker Optics, Ettingen, Alemanha) equipado com um dispositivo de reflectância total atenuada, composto de um cristal horizontal de diamante e com ângulo no espelho de 45 graus. Um suporte será acoplado ao espectrômetro para fixar o fotopolimerizador (Radii; SDI, Bayswater, Austrália), com irradiância de 1200 mW/cm² e padronizar a distância entre a ponta do fotopolimerizador e a amostra em 5mm ^[19]. A amostra (compósito não polimerizado) será diretamente dispensada (3 µL) na parte superior do cristal de diamante e fotopolimerizada por 20 segundos (n = 3). O programa Opus (Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) será utilizado na monitorização em modo de varredura, com apodização Blackman-Harris 3-Term no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹. Com esta configuração, será obtido um espectro antes e um imediatamente após a fotopolimerização. O grupo controle será calculado com base na intensidade correspondente estiramento da ligação dupla carbono-carbono (altura do pico) a 1635 cm⁻¹, e estiramento do anel simétrico em 1610 cm⁻¹ da amostra não polimerizada e polimerizada como padrão interno ^[20, 21].

Para a análise de amolecimento em etanol foram produzidas três amostras (5 mm de diâmetro, 2 mm de espessura). As amostras de compósito foram compósitos fotoativadas por 20 segundos com uma distância entre a ponta do fotopolimerizador e a amostra de 5 mm. A microdureza Knoop foi medida usando uma carga de 10 g durante 10 segundos (HNV-2, Shimadzu, Tóquio, Japão). As medições foram realizadas em três locais na área central do corpo de prova, com uma distância de 100 µm entre elas, e o valor médio foi registrada como o número inicial dureza Knoop (KHN) para cada amostra. As amostras foram imersas em etanol absoluto durante 2 horas à temperatura ambiente e resubmetidas ao ensaio de microdureza ^[22].

A análise estatística foi realizada utilizando-se ANOVA (concentração de partículas de zircônia) e teste de Tukey ao nível de significância de 0,05.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia das fibras é mostrada na Fig. 1. Após o tratamento térmico a superfície antes lisa e uniforme passa a apresentar estrutura rugosa e porosa. O diâmetro médio das fibras após *electrospinning* foi de $1,09 (\pm 0,34) \mu\text{m}$ e, as fibras tratadas termicamente apresentam diâmetro de $490 (\pm 59) \text{nm}$. Estas características pós tratamento térmico, aumento da rugosidade superficial e diminuição do diâmetro das fibras, se deve provavelmente, à remoção do veículo polimérico (PVP). De conhecimento dos autores, esta é a primeira vez que as fibras de zircônia foram produzidas por *electrospinning* utilizando partículas de ZrO_2 nanométrico como precursor. Outros estudos normalmente utilizam oxiclreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)^[9, 23] ou propóxido (IV) de zircônio^[24, 25] como precursor.

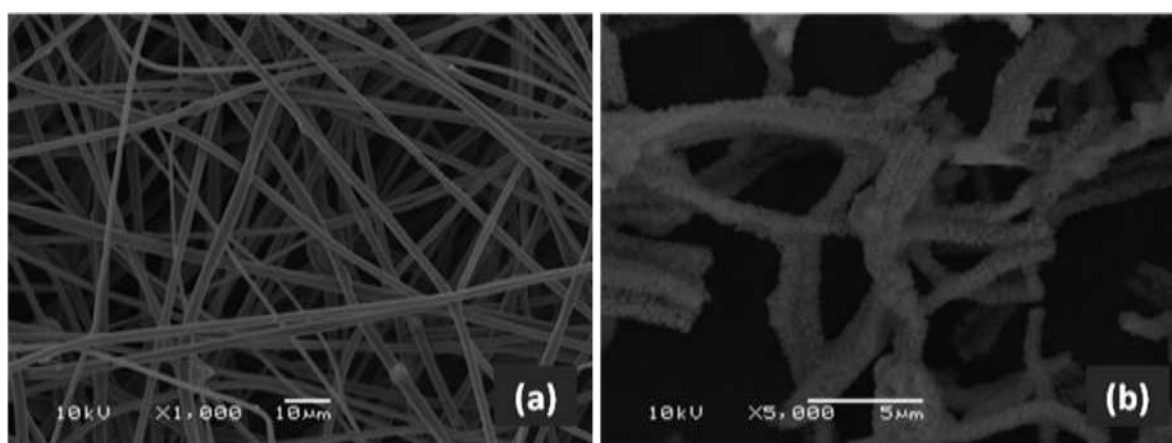


Fig. 1 Imagens (MEV) de fibras de ZrO_2/PVP após *electrospinning* em ampliação: (a) 1000X, e após o tratamento térmico: (b) 5000X.

Na Fig. 2 são mostradas fibras calcinadas com uma ampliação de 10.000X, onde pode-se observar a superfície porosa, gerada pelo tratamento térmico, que também pode ser notada no interior da fibra. Pode-se esperar que a criação de poros diminua as propriedades mecânicas das fibras. No entanto, a existência de superfícies microporosas podem facilitar a difusão interna de vários materiais^[16], tais como resinas poliméricas. É possível que os compósitos poliméricos com interface interpenetrante entre polímeros e fibras apresentem melhores propriedades, tais como propriedades mecânicas^[16].

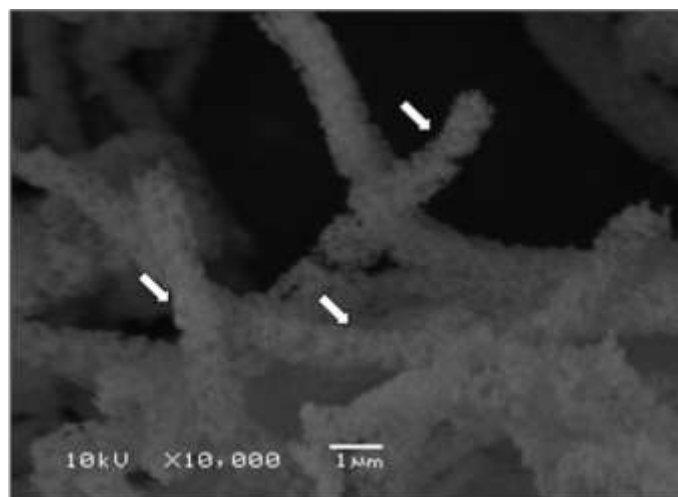


Fig. 2 Imagem (MEV) das fibras zircônia calcinadas com uma ampliação de 10.000X

Para melhor incorporação à resina polimérica odontológica, as fibras tratadas termicamente foram cominuídas manualmente e após silanizadas. A morfologia das partículas de zircônia após cominuição, mostrada na Fig. 3 a, apresenta-se homogênea. A Fig. 3 b mostra que a estrutura não foi afetada pelo tratamento com silano.

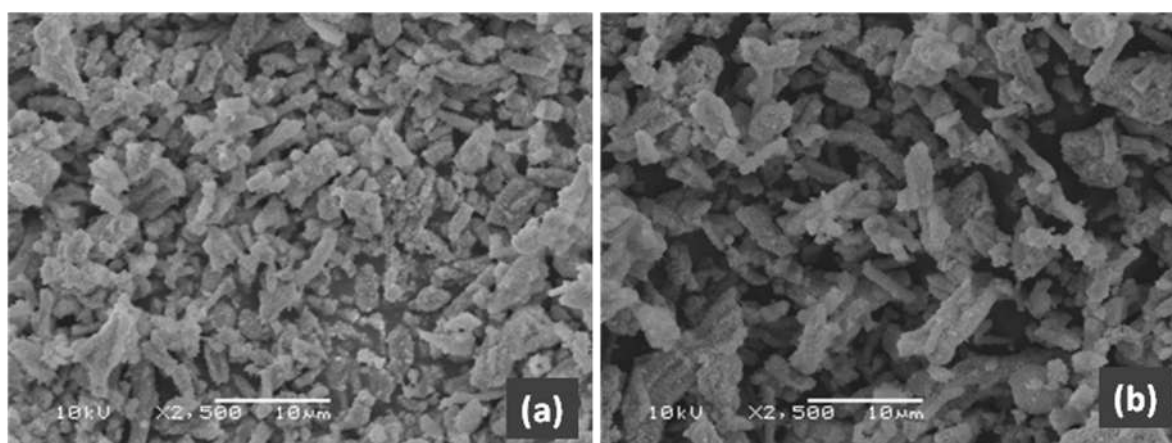


Fig. 3 Imagens (MEV) de partículas ultrafinas de zircônia antes silanização em ampliação: (a) 2500X, e após a silanização (b) 2500X.

As partículas cominuídas e silanizadas foram, então, adicionadas à resina polimérica odontológica nos teores de 2,5 e 5 % em peso. As partículas ultrafinas de zircônia sintetizadas aumentaram ($p < 0,05$) o grau de conversão (GC) da resina

odontológica. Na ausência das partículas de zircônia o GC foi de 60,6 % (G0% = 60,6 %). Formulações contendo 2,5% de ZrO_2 apresentaram GC de 63,1%, enquanto as formulações contendo 5 % apresentaram um GC de 64,4 % (G2,5% = 63,1 % e G5% = 64,4 %), como mostrado na Fig. 4. Considerando que para monômeros de uso odontológico o GC aceitável varia de 55 a 75 % em condições de irradiação convencionais ^[26], acredita-se que a adição de ZrO_2 sintetizada nestas condições é benéfica e está consistente com dados da literatura.

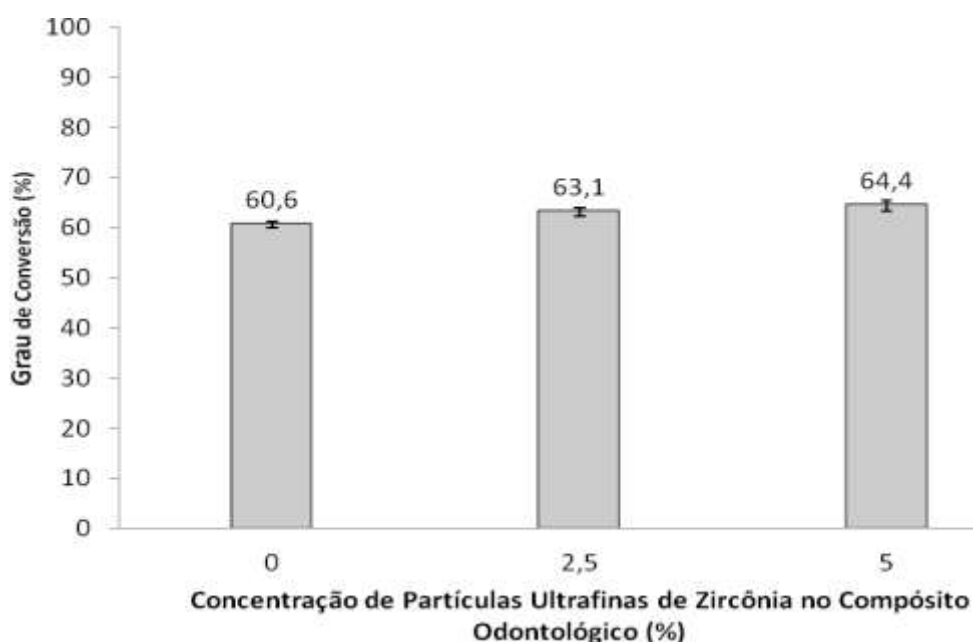


Fig. 4 Grau de Conversão médio dos Compósitos Odontológicos. Barras com letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa $p < 0.05$.

Foi avaliado também o comportamento das resinas contendo diferente teores de zircônia quanto ao amolecimento em etanol através de ensaios de microdureza Knoop. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, após a imersão em etanol os valores de dureza diminuíram para todas as formulações, variando de 47,0 % a 56,4 % para os grupos contendo 5% (G5%) e 2,5% (G2,5%) de zircônia, respectivamente. No entanto, não foram detectadas diferenças significativas entre os grupos ($p > 0,05$).

Tabela 1. Média ($\pm$ desvio padrão) da Microdureza Knoop (KHN) e percentual de redução da dureza no ensaio de amolecimento em etanol de compósitos odontológicos.

Concentração (%) de partículas Partículas de Zircônia Ultrafinas	KHN antes da imersão	KHN após 2h de imersão	% de redução KHN
0 %	19,0 ($\pm$ 0,3) ^{A,a}	8,4 ($\pm$ 1,6) ^{A,b}	55,8 ($\pm$ 9,2) ^A
2,5 %	17,0 ($\pm$ 0,8) ^{A,a}	7,4 ($\pm$ 0,5) ^{A,b}	56,4 ($\pm$ 3,2) ^A
5,0 %	16,8 ($\pm$ 0,3) ^{A,a}	8,9 ($\pm$ 2,2) ^{A,b}	47,0 ($\pm$ 12,1) ^A

Letras maiúsculas iguais indicam que não há diferença significativa nas colunas (ANOVA, $p > 0,05$).
Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa nas linhas (teste t pareado, $p < 0,05$).

Monômeros à base de metacrilatos são propensos à degradação em etanol, através da plastificação das cadeias poliméricas. O inchamento do polímero pode promover forças de atrito entre as ligações cruzadas levando à degradação da rede polimérica [27].

CONCLUSÃO

Foi possível a obtenção de fibras de óxido de zircônio através da técnica de *electrospinning*, utilizando como precursor partículas nanométricas de zircônia e polivinilpirrolidona.

Foi possível incorporar partículas de zircônia silanizadas à resinas poliméricas odontológicas após cominuição.

A adição de partículas de zircônia obtidas por *electrospinning* pode produzir compósitos odontológicos com maior grau de conversão sem influenciar significativamente a degradação por etanol deste material.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer Evonik Industries AG por fornecer o VP Óxido de zircônio PH utilizado neste estudo.

REFERÊNCIAS

1. Moszner, N. and U. Salz, *Recent developments of new components for dental adhesives and composites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2007. **292**(3): p. 245-271.
2. Denry, I. and J.A. Holloway, *Ceramics for Dental Applications: A Review*. Materials. **3**(1): p. 351-368.
3. Hisbergues, M., S. Vendeville, and P. Vendeville, *Zirconia: Established Facts and Perspectives for a Biomaterial in Dental Implantology*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2009. **88B**(2): p. 519-529.
4. Denry, I. and J.R. Kelly, *State of the art of zirconia for dental applications*. Dental Materials, 2008. **24**(3): p. 299-307.
5. Holand, W., et al., *Ceramics as biomaterials for dental restoration*. Expert Review of Medical Devices, 2008. **5**(6): p. 729-745.
6. Skovgaard, M., et al., *Shrinkage reduction of dental composites by addition of expandable zirconia filler*. Journal of Composite Materials. **45**(26): p. 2817-2822.
7. Lohbauer, U., et al., *Zirconia nanoparticles prepared by laser vaporization as fillers for dental adhesives*. Acta Biomater. **6**(12): p. 4539-4546.
8. Zhang, H.B. and M.J. Edirisinghe, *Electrospinning zirconia fiber from a suspension*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1870-1875.
9. Zhao, Y., et al., *Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers*. Fibers and Polymers. **11**(8): p. 1119-1122.
10. Zhu, Y., et al., *The effect of zirconium incorporation on the physiochemical and biological properties of mesoporous bioactive glasses scaffolds*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **143**(2-3): p. 311-319.
11. Supaphol, P., et al., *Electrospinning of biocompatible polymers and their potentials in biomedical applications*. 2012. p. 213-240.
12. Rutledge, G.C. and S.V. Fridrikh, *Formation of fibers by electrospinning*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2007. **59**(14): p. 1384-1391.
13. Huang, Z.M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
14. Zucchelli, A., et al., *Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials*. Polymers for Advanced Technologies. **22**(3): p. 339-349.
15. Friedemann, K., et al., *Facile and Large-Scale Fabrication of Anisometric Particles from Fibers Synthesized by Colloid-Electrospinning*. Small. **8**(1): p. 144-153.
16. Lee, S., et al., *Preparation of macroporous carbon nanofibers with macroscopic openings in the surfaces and their applications*. Nanotechnology, 2009. **20**(44).
17. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres*. Angewandte Chemie-International Edition, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.
18. Collares, F.M., et al., *Nanostructured hydroxyapatite as filler for methacrylate-based root canal sealers*. Int Endod J. **45**(1): p. 63-7.

19. Collares, F.M., et al., *Influence of 2-hydroxyethyl methacrylate concentration on polymer network of adhesive resin*. J Adhes Dent. **13**(2): p. 125-9.
20. Collares, F.M., et al., *Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements*. Int Endod J. **43**(9): p. 792-7.
21. Eliades, G.C., G.J. Vougiouklakis, and A.A. Caputo, *Degree of double bond conversion in light-cured composites*. Dent Mater, 1987. **3**(1): p. 19-25.
22. Schneider, L.F., et al., *Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration*. Dent Mater, 2008. **24**(2): p. 199-203.
23. Yin, L.F., et al., *Preparation and photocatalytic activity of nanoporous zirconia electrospun fiber mats*. Materials Letters. **65**(19-20): p. 3131-3133.
24. Xu, X.M., G.Q. Guo, and Y.W. Fan, *Fabrication and Characterization of Dense Zirconia and Zirconia-Silica Ceramic Nanofibers*. J Nanosci Nanotechnol. **10**(9): p. 5672-5679.
25. Qin, D.K., et al., *A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin*. Rsc Advances. **2**(4): p. 1364-1372.
26. Stansbury, J.W. and S.H. Dickens, *Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy*. Dental Materials, 2001. **17**(1): p. 71-79.
27. Ferracane, J.L., *Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks*. Dental Materials, 2006. **22**(3): p. 211-222.

OBTENTION OF ULTRAFINE ZIRCONIA FIBERS BY ELECTROSPINNING FOR PRODUCTION OF PARTICLES FOR USE IN DENTAL MATERIALS

ABSTRACT

The aim of this work was to produce ultrafine zirconia fibers by electrospinning and test their potential as reinforcement in dental composites. Ultrafine zirconia particles were obtained through the comminution of fibers produced by electrospinning, using zirconium oxide as a precursor in a PVP solution, followed by heat treatment. The microstructure of the fibers and particles were characterized by electron microscopy. Particles were used as reinforcement in proportions 2.5% and 5.0% by weight, in an experimental dental adhesive. Dental composites were photoactivated and evaluated by degree of conversion (DC) and softening in ethanol tests. The degree of conversion improved significantly in the composites containing zirconia particles. After immersion in ethanol the Knoop microhardness decreased in all samples, but no statistically significant differences were found between the

groups. It was possible to produce dental composites with higher degree of conversion without influencing the solvent degradation of the material by the addition of zirconia ultrafine particles obtained by electrospinning.

Key-words: zirconia, electrospinning, dental composites, ultrafine particles