



**COPPE / UFRJ**

**INFLUÊNCIA DA FOTOATIVÇÃO NO GRAU DE CONVERSÃO, CONTRAÇÃO  
DE POLIMERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO EM DOIS  
COMPÓSITOS.**

Fernanda Peçanha Pitta

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro

Junho de 2010

INFLUÊNCIA DA FOTOATIVAÇÃO NO GRAU DE CONVERSÃO,  
CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO  
MECÂNICO EM DOIS COMPÓSITOS.

Fernanda Peçanha Pitta

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

---

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

---

Prof. Hélio Rodrigues Sampaio Filho , D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
JUNHO DE 2010

Pitta, Fernanda Peçanha

Influência da Fotoativação no Grau de Conversão, Contração de Polimerização e Comportamento Mecânico em dois Compósitos / Fernanda Peçanha Pitta – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XXII, 112 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 83-94.

1. Fotoativação 2. Grau de conversão. 3. Contração de polimerização 4. Propriedades mecânicas. 5. Compósitos odontológicos.

I. Bastian, Fernando Luiz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Pedras no caminho...

Guardo-as todas...

Um dia construirei um castelo”

**Fernando Pessoa**

## DEDICATÓRIA

A **Deus**, sem Ele nada sou.

Ao meu marido **Fabio**, por todo o amor, apoio, cumplicidade, por dividir os momentos difíceis e por me encorajar nas diversas vezes em que pensei em desistir.

Aos meus maravilhosos pais **José Carlos e Rita Beatriz**, meus grandes exemplos de que com amor, caráter, estudo, muito trabalho e determinação podemos alcançar nossos sonhos. Devo a vocês tudo o que sou e conquistei até hoje!

Aos meus queridos irmãos **Rafa, Jú e Peter** pelo carinho e por vibrarem sempre com minhas vitórias.

Aos meus queridos sogros **Ritto e Nazareth**, por me acolherem nessa nova família que estamos construindo e por me tratarem como filha. Também, por todo o exemplo intelectual.

Ao meu querido **Tio Ricardo**, por me trazer para a COPPE, me incentivar e vibrar tanto com minhas pesquisas. Vou sentir saudades dos almoços nas quartas-feiras. Amo muito você!

À minha **família, tios, tias, primos e amigos** por entenderem as minhas ausências e por estarem sempre presentes na minha vida.

**Aos pacientes, razão de tudo isso !!!**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE por me proporcionarem essa oportunidade de conhecimento.

Ao meu orientador de mestrado Professor Doutor Fernando Luiz Bastian, por todos os ensinamentos sobre compósitos e ensaios mecânicos, por me orientar ativamente durante estes dois anos e meio de trabalho, e por conduzir nosso laboratório de maneira séria e harmoniosa.

Às professoras e ao pesquisador do Instituto de macromoléculas (IMA-UFRJ) Maria Inês Bruno Tavares, Leila Léa Yuan Visconte e Eduardo Miguez pela ajuda na caracterização dos compósitos estudados.

Aos meus amigos do Laboratório de Compósitos: Ledjane, Camila Mayworm, Sânia, Miguel, Marcelo, Letícia, Carol, Camila Lorenção e todos os outros alunos. Também, à amiga de mestrado Maria Eugênia. Obrigada pela amizade e pela troca de experiências e ajuda no laboratório.

Aos técnicos da Faculdade de Engenharia de Materiais – COPPE/UFRJ- Laércio, Nelson, Robson e Flávio. Obrigada pela ajuda, pela imensa disponibilidade e pela amizade.

À instituição MARINHA DO BRASIL, onde trabalho e que, por todos os lugares que passei, tive, através de meus Comandantes e Diretores, apoio para prosseguir com meus estudos.

Ao meu professor, da equipe de Dentística da Marinha, o Capitão-de-Fragata e Doutor Márcio Antônio Paraizo Borges pela ativa co-orientação neste trabalho, contribuindo sempre com um olhar não somente de pesquisador, mas também clínico-odontológico, para que a pesquisa em materiais dentários traga benefícios valiosos no

desenvolvimento da Odontologia. Obrigada pela sua amizade, disponibilidade e por acreditar em mim sempre.

Aos cirurgiões-dentistas do Corpo de Saúde da Marinha, Capitão-de-Mar-e-Guerra Eduardo de Menezes Vaz e Capitã-de-Fragata Helena Campos Rabang, agradeço a imensa ajuda no início do meu mestrado, sempre acreditando que com ele poderei colaborar ainda mais com a Odontologia na Marinha.

À Capitã-de-Corveta (CD) Irma pela infinita ajuda com os ensinamentos sobre grau de conversão de compósitos e bibliografias.

À Primeiro-Tenente (CD) Marcela Medeiros por toda a ajuda neste e em outros trabalhos de Dentística e Materiais Dentários, pelas injeções de ânimo durante esses dois anos e meio de trabalho, e principalmente, pela amizade.

A todos da clínica de Dentística da Marinha. Obrigada pelo apoio.

Aos meus mestres da UERJ Professora Doutora Nilda de Barros Soares, Professor Doutor Marcelo Daniel, Professor Doutor Hélio Sampaio, Professor Doutor Antônio Monneratt, Professor Doutor Hugo, Professor Bruno Pinto, Professora Thessia, Professora Márcia, Professor Doutor Luiz Mota Mendes. Obrigada por todos os ensinamentos.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (FN) Arquimedes da Fonseca, Diretor do Centro de Reparos do Corpo de Fuzileiros Navais, Organização Militar onde sirvo atualmente, pelo enorme apoio e incentivo em meus estudos e por entender que esse investimento na carreira de um profissional do Corpo de Saúde da Marinha renderá frutos para a instituição. Obrigada por acreditar em mim. ADSUMUS!

Ao Vice-Diretor deste Centro, o Capitão-de-Fragata (FN) Albuquerque e a todos os demais oficiais. Obrigada pela ajuda com as trocas de serviço, pelo incentivo e amizade.

À equipe de Saúde, também deste Centro, os enfermeiros Farias, Rocha, Ferreira, Johnny e Queiroz, obrigada pelo apoio e pela paciência nos momentos de aflição.

Às amigas Marcela Medeiros, Glauce, Livia Lima, Chris, Ceci, Fe Justo, Mayara, Juru, Aylin, Paula Q, Fabiana, Renata R., Flavinha, Thais, Xis, Maria, prima Ana Helena, Raquete, AP, obrigada apenas...POR EXISTIREM.....amo vocês!!!

DEVO A TODOS VOCÊS, DE DIFERENTES MANEIRAS, ESSA VITÓRIA!

MUITO OBRIGADA!!!

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

INFLUÊNCIA DA FOTOATIVAÇÃO NO GRAU DE CONVERSÃO, CONTRAÇÃO  
DE POLIMERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO EM DOIS  
COMPÓSITOS.

Fernanda Peçanha Pitta

Junho/2010

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente estudo teve como objetivo avaliar *in vitro* a influência da fotoativação com lâmpadas halógena (QTH) e lâmpadas de emissão de diodo (LED) utilizadas no modo de ativação de início suave (soft-start), no grau de conversão, contração de polimerização e comportamento mecânico de um compósito microíbrido e outro nanoparticulado. Foi realizada caracterização dos compósitos através de: análise termogravimétrica e Ressonância Magnética Nuclear. Em seguida, a avaliação do grau de conversão do compósito foi feita por RAMAN e a contração de polimerização por picnometria à água. Para avaliação do comportamento mecânico foi utilizado teste de microdureza Vickers e Compressão Diametral. Os resultados de RMN não detectaram a presença do monômero TEGDMA na matriz do compósito nanoparticulado. Os testes de conversão mostraram diferença estatística entre as diferentes resinas, além de alto grau de conversão dos compósitos. Os testes de contração não assinalaram diferença estatística, porém, houve um percentual baixo de contração considerando resultados de literatura. Os testes de Microdureza e compressão diametral indicaram alta resistência dos materiais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

INFLUENCE OF PHOTOACTIVATION ON THE DEGREE OF CONVERSION,  
POLYMERIZATION SHRINKAGE AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF TWO  
COMPOSITES.

Fernanda Peçanha Pitta

June/2010

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of the present study was to evaluate, *in vitro* the influence of the photoactivation with halogen light and LED, both of them using the same activation mode (soft-start) to measure the degree of conversion, polymerization shrinkage and mechanical behavior of a microhibrid Z 250® and a nanofiller composite Z 350®. First, characterization of the composites were done by Termogravimetric Analysis and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Then, RAMAN spectrophotometer was used to measure the degree of conversion of the monomers of the different groups. After that, Polymerization Shrinkage Analysis was measured by Water Picnometry. The mechanical behavior of the composites was tested by Vickers Microhardness and Diametral Compression. Characterization results of RMN did not find TEGDMA monomer in nanoparticulate composite matrix. Conversion tests pointed out statistical difference between different composites and high conversion value. Shrinkage tests showed no statistical difference. However, composites had a low shrinkage. Microhardness and Diametral compression tests showed high values of resistance for all groups.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	04
2.1. Materiais Compósitos	04
2.1.1. Matrizes	05
2.1.2. Fases de Reforço	06
2.2. Compósitos Odontológicos	07
2.2.1. Classificação	10
2.2.1.1. Compósitos reforçados com Nanopartículas	11
2.2.2. Composição	11
2.2.2.1 Matriz	12
2.2.2.2 Fase dispersa	14
2.2.2.3 Agente de união	14
2.2.2.4 Iniciadores de polimerização	15
2.3. Fotopolimerização e Aparelhos fotopolimerizadores	15
2.4. Caracterização dos materiais compósitos	18
2.4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	18
2.4.2. Espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	20
2.5. Grau de conversão polimérica	21
2.6. Contração de polimerização	25
2.7. Propriedades mecânicas dos materiais	27
2.7.1. Dureza do material	27
2.7.2. Compressão do material	31
2.7.2.1. Compressão diametral	31

3. PROPOSIÇÃO	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Materiais	38
4.1.1. Compósitos Odontológicos	38
4.1.1.1. Compósito microíbrido	38
4.1.1.2. Compósito nanoparticulado	39
4.1.3. Fotopolimerizadores	41
4.1.3.1. Aparelho de luz halógena	41
4.1.3.2. Aparelho de luz emissão de diodo (LED)	42
4.4.2. Metodologia para preparação das amostras	44
4.4.2.1. Grau de conversão	44
4.4.2.2. Contração de polimerização	45
4.4.2.3. Microdureza Vickers	45
4.4.2.4. Compressão Diametral	47
4.3. Metodologia para os ensaios	48
4.3.1. Caracterização dos compósitos	48
4.3.1.1. Análise termogravimétrica	48
4.3.1.2. Espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear	49
4.3.2. Grau de Conversão Polimérica	50
4.3.3. Contração de Polimerização	52
4.3.4. Microdureza Vickers	53
4.3.5. Ensaio de Resistência por Compressão Diametral	55
5. RESULTADOS E DISCUSÃO	57
5.1. Caracterização dos compósitos	57
5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	57
5.1.2. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	61

5.2. Grau de Conversão Polimérica	63
5.2.1. Gráficos do grau de conversão	63
5.2.2. Tabelas com valores utilizados para cálculo do grau de conversão.	65
5.2.3. Percentual do grau de conversão monomérica	67
5.2.4. Testes para avaliar o Grau de conversão	70
5.3. Contração de Polimerização	71
5.4. Ensaio mecânicos	73
5.4.1. Microdureza Vickers	73
5.4.2. Compressão Diametral	77
6. CONCLUSÕES	80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço	7
Figura 2 - Monômeros utilizados em compósitos odontológicos	13
Figura 3 - Esquema de ligação da molécula do silano	15
Figura 4 – Representação das duplas ligações alifáticas (C=C) (setas) que reagem para a formação das cadeias poliméricas	23
Figura 5 - Indentador da Microdureza Vickers	29
Figura 6 - Esquema do deslocamento da Igreja	32
Figura 7 - Ensaio de tração por compressão diametral e distribuição de tensões ao longo do diâmetro do corpo de prova	33
Figura 8 - Método de elementos finitos demonstrando a distribuição de tensões no ensaio de compressão diametral	33
Figura 9 - Relação entre altura e diâmetro do corpo de prova	34
Figura 10 - Relação entre tração direta e tração indireta (compressão diametral)	35
Figura 11- compósito microíbrido	38
Figura 12 - compósito nanoparticulado	39
Figura 13 – Unidade de ativação por luz halógena	41
Figura 14 – Unidade de diodos emissores de luz - LED	42
Figura 15 - Radiômetro específico para luz halógena	43
Figura 16 - Radiômetro para Led (SDI).	43
Figura 17- Matriz bipartida – ensaios de grau de conversão (4mm X 2mm)	44
Figura 18 - Matriz bipartida - ensaios de contração (7mm X 5mm).	45
Figura 19 - Molde dos corpos de prova para os ensaios de dureza	45
Figura 20 - Molde de corpos de prova para os ensaios de compressão	46
Figura 21 -Aparelho analizador termogravimétrico	48

Figura 22 - Aparelho de Ressonância Magnética Varian Mercury	49
Figura 23 - Aparelho Raman Station 400	50
Figura 24 - Picnômetro de 25 ml	51
Figura 25 - Balança analítica de precisão	52
Figura 26 - Microdurômetro para o ensaio de dureza	53
Figura 27 - Máquina EMIC	54
Figura 28 - Esquema do ensaio de compressão diametral	55
Figura 29 - Amostra posicinada para teste de resistência à compressão diametral	55
Figura 30 - Análise termogravimétrica da amostra de compósito microíbrido	57
Figura 31 - Análise termogravimétrica da amostra de compósito nanoparticulado	57
Figura 32 - Espectro da análise de RMN do compósito microíbrido	60
Figura 33 - Espectro da análise de RMN do compósito nanoparticulado	61
Figura 34 - Figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 1	63
Figura 35 - Figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 2	63
Figura 36 - Figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 3	63
Figura 37 - Figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 4	64
Figura 38 - Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito microíbrido polimerizado com LED (Grupo 1)	72
Figura 39- Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito nanoparticulado polimerizado com LED (Grupo 2)	73
Figura 40: Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito microíbrido polimerizado com luz halógena QTH (Grupo 3).	73

Figura 41: Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de 74  
microdureza Vickers realizado no compósito nanoparticulado polimerizado com  
luz halógena QTH (Grupo 4).

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Microdureza Vickers	30
Equação 2 - Grau de Conversão	50
Equação 3 – Contração de Polimerização	52
Equação 4 – índice de Microdureza (HV)	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnicas de ensaios de dureza	29
Tabela 2 - Tabela comparativa dos resultados da Análise Termogravimétrica	58
Tabela 3 – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 1	63
Tabela 4 – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 2	65
Tabela 5 – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 3	65
Tabela 6 – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 4	65
Tabela 7- Média e desvio-padrão de cada grupo	66
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de contração de polimerização: a média e o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4	71
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de dureza: a média e o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4.	75
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de compressão diametral: a média, o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4.	77

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Descrição do grupo experimental e modos de polimerização	37
Quadro 2 – tipo e composição dos compósitos de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante	40

## ANEXOS

ANEXO I – Espectros da Ressonância Magnética Nuclear Detalhada	95
ANEXO I I– Gráficos do grau de conversão das amostras separados por grupo	99
ANEXO III – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de grau de conversão polimérica	103
ANEXO IV – RESULTADOS ESTATÍSTICOS –Teste de contração de polimerização	108
ANEXO V – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de microdureza Vickers	110
ANEXO VI – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de Compressão Diametral	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
ANOVA	Análise de Variância
ATR	<i>attenuated total reflection</i> – reflexão total atenuada
Bis-GMA	bisfenol A glicidil metacrilato
Bis-EMA	bisfenol A – polietileno glicol diéter dimetacrilato
°C	graus Celsius
cm	centímetro
cm <sup>2</sup>	centímetro quadrado
DP	desvio padrão
EGDMA	dimetacrilato de etileno glicol
FTIR	<i>fourier transform infrared</i> - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GC	grau de conversão
GPC	<i>gel permeation chromatography</i> – cromatografia de permeação em gel
h	hora
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> – cromatografia líquida de alta resolução
IR	espectrometria no infravermelho
mJ/cm <sup>2</sup>	milijoule por centímetro quadrado
KBr	brometo de potássio
KH	Knoop hardness = valor de dureza Knoop
kV	kilovolts
LED	“light-emitting diode”
MEV	Microscopia eletrônica de varredura ou Microscópio eletrônico de varredura.
MV	teste de dureza
MHV	teste de microdureza
mg	miligrama
min	minuto
mm	milímetro
mW	miliWatts
mW/cm <sup>2</sup>	miliWatts por centímetro quadrado
n°	número
nm	nanômetro

N	Newton
NMR	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> - espectroscopia de ressonância magnética nuclear
np	amostra não polimerizada
p	nível de significância
pol	amostra polimerizada
PAC	plasma and curing (fotopolimerização por arco de plasma)
QTH	quartz tungsten halogen (lâmpada halógena de quartzo de tungstênio)
seg	segundos
TEGDMA	dimetacrilato de trietileno glicol
TGA	<i>thermogravimetric analysis</i> - análise termogravimétrica
THF	<i>tetrahydrofurane</i> - tetrahidrofurano
µm	micrômetro
UDMA	uretano dimetacrilato
UV	luz ultravioleta
VH	Vickers hardness = valor de dureza Vickers
W	Watts
°C	grau Celsius
%	Porcentagem

## 1) INTRODUÇÃO

A introdução do primeiro compósito resinoso no mercado aconteceu em 1958, e foi produzido e elaborado por Bowen. Nessa época, o Bis-GMA, um monômero com alto peso molecular foi modificado, diacrilatos foram desenvolvidos e esses materiais puderam então ser caracterizados por seus sistemas de composição, incluindo o tamanho e a forma das partículas.

Os compósitos ativados por luz foram introduzidos no mercado somente nos anos 70. A partir dessa época, o conteúdo inorgânico desses materiais foi sendo modificado, com diferentes quantidades de carga e tamanhos de partículas a fim de se adequarem às diferentes necessidades de utilização. A composição dos compósitos odontológicos fotopolimerizáveis baseava-se em uma matriz polimérica onde eram adicionadas partículas inorgânicas de carga com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do material.

O desenvolvimento dos compósitos ativados pela luz foi um marco para o início de um período de rápido progresso no campo das restaurações estéticas. Apesar da sua grande popularidade e vasta melhoria, os compósitos usados atualmente ainda apresentam várias falhas que limitam suas aplicações, como contração e “estresse” na polimerização, conversão incompleta dos polímeros, entre outras. (ASMUSSEN *et al*, 1982, ASMUSSEN & PEUTZFELDT, 2003).

No final dos anos 90, junto ao lançamento de diferentes fontes de luz para polimerização dos compósitos, foram desenvolvidas diferentes técnicas de ativação da luz, que modulavam a polimerização e tinham como objetivo encontrar uma forma de diminuir a contração de polimerização sem afetar o grau de conversão monomérica. Observou-se esta diminuição na contração de polimerização ao prolongar a fase pré-gel da resina composta, utilizando uma fotoativação inicial com uma baixa intensidade de

luz, seguida por alta intensidade, denominada polimerização *soft-start* (MEHL *et al*, 1997) Esse tipo de polimerização, também chamado de gradual ou início suave foi testado e aprovado por muitos pesquisadores, que alegaram uma melhora na integridade marginal das restaurações; (ASMUSSEN *et al*, 1982; CAUGHMAN, W. F. *et al*, 1990; ASMUSSEN e PEUTZFELDT, 2003; CALHEIROS F C *et al*, 2006).

Com o advento da nanotecnologia na odontologia, houve a criação de novos materiais, dentre eles compósitos resinosos contendo em sua fase dispersa nanopartículas de sílica e quartzo. Os pesquisadores acreditavam que a presença das nanopartículas na matriz resinosa permitiria uma maior incorporação de cargas no material, e assim melhorariam suas propriedades mecânicas.

Atualmente, as resinas compostas são utilizadas como materiais restauradores devido às vantagens, que incluem excelentes características estéticas, insolubilidade nos fluidos orais e baixa condutibilidade térmica (MAYWORM *et al*, 2009).

Os materiais compósitos restauradores devem possuir requisitos físicos, químicos, biológicos, mecânicos e estéticos, os quais incluem adequada resistência mecânica, resiliência, tenacidade, resistência à abrasão, coeficiente de expansão térmica próximo ou igual ao dente, estabilidade dimensional durante o processamento e subsequente uso, contração mínima durante a polimerização, opacidade/translucência apropriadas, boa estabilidade de cor, radiopacidade, resistência à saliva, aos alimentos, tolerância aos tecidos bucais e baixa toxicidade.

Atualmente, os compósitos odontológicos fotopolimerizados, por suas características estéticas excelentes, facilidade de uso e baixo custo tem sido um dos materiais mais estudados e utilizados na Odontologia. Várias modificações são propostas, tanto nas unidades fotopolimerizadoras, nos tipos de ativação, quanto na composição da matriz polimérica e também na fase dispersa (carga) do material, no intuito de diminuir problemas clínicos como a fratura do material e do dente, perda de

adesão do compósito com o dente, desenvolvimento de cáries secundárias, sensibilidade pós-operatória, descoloração, contração de polimerização, desgaste superficial da restauração e outros (MAYWORM *et al*, 2009).

Assim, este estudo teve como objetivo comparar dois compósitos dentais odontológicos de diferentes composições, sendo um deles com sua parte inorgânica composta de 100% de nanopartículas (Z 350<sup>®</sup>) e o outro composto de partículas microíbridadas (Z 250<sup>®</sup>). Esses compósitos foram polimerizados por diferentes fontes ativadoras (Luz Halógena e LED), ambos utilizando-se do modo de ativação de início suave. Para os dois materiais foram realizadas caracterização do material através de análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria por ressonância magnética nuclear (NMR). Em seguida, foram realizados testes de grau de conversão polimérica, contração de polimerização e testes mecânicos de dureza e compressão diametral.

## **2) REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1) Materiais Compósitos**

Os materiais compósitos são materiais multifásicos – metal, polímero ou cerâmica – que exibam uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, fazendo, assim, com que o material melhore o seu desempenho mecânico (CALISTER JR.,2001). Embora a associação do termo compósito esteja ligada às chamadas tecnologias de ponta, onde peças desse tipo de material são empregadas em componentes utilizados em satélites, aeronaves, helicópteros, implantes ortopédicos e odontológicos biocompatíveis, veículos de Fórmula 1, plataformas marítimas de petróleo, pontes, telescópios, instrumentos musicais e estruturas inteligentes em geral, a utilização desta classe de materiais remonta a milhares de anos, uma vez que as madeiras, os ossos, os tecidos musculares são exemplos notáveis em termos de eficiência estrutural dos chamados compósitos naturais (HULL, 1996). Nestes materiais, pode-se distinguir uma fase de reforço (carga) e outra fase aglutinante (matriz), a qual permite que os reforços transfiram esforços mecânicos entre si e trabalhem de forma integrada.

Segundo CHAWLA (1997), compósitos são materiais que satisfazem às seguintes condições:

1. Eles são fabricados;
2. Consistem em dois ou mais materiais distintos física ou quimicamente, convenientemente arranjados ou distribuídos em fases, com uma interface de separação;

3. Possuem características que não podem ser retratadas por nenhum dos componentes em separado.

Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases: a já citada fase da matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. Assim, as propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, ou seja, o tamanho, a forma, a distribuição e a orientação da mesma (CALLISTER, 2002).

Comparando-se os materiais compósitos com os materiais estruturais isotrópicos tradicionais (materiais metálicos), pode-se perceber que os materiais compósitos apresentam um grau de complexidade inerente significativamente maior. Os materiais metálicos apresentam propriedades bem definidas, repetitivas e previsíveis a partir de processos clássicos de fabricação já consolidados ao longo de muitas décadas. Por outro lado, as propriedades dos compósitos são significativamente influenciadas por um número de fatores e variáveis. Assim, se por um lado isso torna o compósito um material de modelamento matemático do seu comportamento mecânico mais difícil e trabalhoso, por outro lado, pode possibilitar a liberdade de ajuste da manufatura deste material, dotando-o de propriedades únicas, de forma a atender aos requisitos de projetos específicos exigidos (NETO E PARDINI, 2006).

### **2.1.1) Matrizes;**

A matriz envolve a fase de reforço, formando uma unidade estrutural, que transfere e distribui a carga aplicada para as fibras, e, em diversos casos, contribui com algumas propriedades essenciais como ductilidade, tenacidade ou isolamento

elétrico. Os materiais utilizados como matriz em compósitos são polímeros, metais e cerâmicas, dependendo das exigências específicas.

Os polímeros são, indubitavelmente, os mais utilizados como matriz em compósitos modernos (GIBSON, 1994). Segundo CHAWLA (1997), os polímeros são estruturalmente materiais muito mais complexos que os metais ou as cerâmicas e, normalmente são mais baratos e fáceis de processar do que esses. No entanto, apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, além de não terem indicação de uso a altas temperaturas.

Estruturalmente, os polímeros são macromoléculas constituídas por átomos de carbono ligados covalentemente formando o corpo da cadeia, que possui unidades menores repetitivas. O processo pelo qual estas grandes moléculas são formadas, a partir de outras menores, é chamado polimerização. Polimerização é o processo pelo qual vários monômeros se unem a fim de formar o polímero.

### **2.1.2) Fases de Reforço**

CALISTER JR. (2002) classifica os compósitos em três categorias principais: reforçados por fibras, reforçados por partículas e estruturais. No presente estudo serão utilizados os compósitos reforçados por partículas. Esses compósitos são subdivididos em dois grupos: compósitos com partículas grandes (partículas acima de  $0,1\mu\text{m}$ ) e compósitos com partículas menores, que são os chamados reforçados por dispersão (partículas menores que  $0,1\mu\text{m}$ ). A distinção entre eles está baseada no mecanismo de reforço ou aumento da resistência.

Nos compósitos com partículas grandes, as interações partícula-matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz, o que tende a restringir

o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas (CALLISTER 2002).

No caso do outro grupo de compósitos, os reforçados por dispersão, analisa-se a interação matriz/fase dispersa a nível atômico ou a nível molecular, garantindo melhora nas propriedades mecânicas destes materiais. A figura 1 abaixo resume a classificação supracitada.



**Figura 1** - Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço

## 2.2) Compósitos odontológicos:

Os materiais compósitos utilizados em restaurações dentárias pertencem ao grupo dos chamados biomateriais. Os biomateriais são substâncias que podem ser utilizadas por qualquer período de tempo como parte de um sistema, que tem como objetivo o tratamento ou a reposição de qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Assim, os materiais dentários se enquadram perfeitamente nessa definição, e sua biocompatibilidade em relação aos tecidos orais deve ser sempre um parâmetro muito importante a ser considerado para a formulação e uso desses materiais na cavidade bucal. (ANUSAVICE, 1998)

Os conceitos de estética do mundo atual também atingem a odontologia moderna e guiam o desenvolvimento de novos materiais restauradores. A cada ano, cresce a busca por materiais que substituam restaurações metálicas e amálgamas, de maneira a reconstituir o elemento dental devolvendo não somente a função mastigatória, mas também o brilho e a cor dos elementos dentais. Essas necessidades levaram à utilização dos compósitos poliméricos em aplicações odontológicas.

Os compósitos odontológicos caracterizam-se por uma mistura de matriz resinosa orgânica macia com partículas inorgânicas duras, que são as chamadas cargas. Outros componentes são também incluídos para aumentar a eficácia dessa combinação e dar início à polimerização. A matriz resinosa é composta por monômeros, um sistema iniciador, estabilizadores e pigmentos. A parte inorgânica é formada por partículas de vidro, quartzo, sílica, entre outros. O agente de união que une as partículas de carga à matriz é um organossilano. O desempenho dos compósitos resinosos depende destes componentes básicos, quantidades e dispersão dos mesmos.

Os compósitos poliméricos são empregados como materiais dentários desde os anos 50 por serem insolúveis, fáceis de manipular e estéticos. Contudo, eram vistos com ceticismo, porque apesar de apresentarem similaridade da cor e brilho com a estrutura dental, apresentavam alta taxa de contração de polimerização, alto coeficiente de expansão térmica e, ainda, baixas propriedades mecânicas se comparadas aos materiais não estéticos.

A grande revolução no campo de compósitos odontológicos começou com Bowen em 1962, quando ele desenvolveu, juntando uma resina epóxica com uma resina acrílica, um monômero com alto peso molecular que é utilizado até hoje como o principal componente da matriz da resina composta, é o chamado Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato). A partir dessa época, esses compósitos resinosos puderam então ser

caracterizados pelos sistemas de composição, incluindo o tamanho e a forma das partículas. (BARATIERI, 1992; BOWEN, 1962)

Os compósitos odontológicos atuais ainda são baseados na formulação de Bowen, com algumas modificações. A matriz resinosa é a parte quimicamente ativa e possui monômeros que irão estabelecer ligações cruzadas no momento da polimerização conferindo resistência ao material. Essa matriz é comumente constituída pelo Bis-GMA ou UDMA (uretano dimetacrilato). Existem ainda diluentes como o TEG-DMA (Trietileno glicidil dimetacrilato) ou EDMA (Etileno glicol dimetacrilato) que reduzem a viscosidade. Ainda há um inibidor de polimerização com a finalidade de garantir maior vida útil ao material, o mais utilizado é a hidroquinona. No entanto, a evolução dos materiais resinosos é tão rápida e em volume altíssimo, devido à constante busca por materiais melhores, que surgem, a cada dia, novos compósitos com novos tipos de componentes de matriz e também a utilização de novos materiais como carga. (ANUSAVICE *et al* 2005)

O uso desses materiais para restauração dos elementos dentais tem aumentado significativamente nos últimos anos. Porém, no início de sua utilização, o uso de compósitos teve seu sucesso limitado, devido às insuficientes propriedades mecânicas, possibilidade de infiltração marginal devido à alta contração de polimerização, pigmentação do material, entre outras falhas. Esses defeitos têm sido superados nos últimos anos, trazendo ao mercado materiais com melhores propriedades mecânicas, assim como performances clínicas positivas.(MANHART *et al* 2000).

As partículas de carga são elementos importantes presentes nos compósitos, já que melhoram as propriedades mecânicas do material, porém com um limite máximo de incorporação para que a estética do material não seja prejudicada.

O tamanho dessas partículas de carga vem sendo alvo de atenção maior. De acordo com o tipo de partículas presentes e sua distribuição, estudos mostram comportamentos diferentes do material. Em 2000, MANHART *et al* demonstraram em

seus estudos que quanto maior a fração volumétrica das partículas de carga, maior será a resistência mecânica, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura do material.

Além do tipo e distribuição de partículas, o agente de união (silano) utilizado na adesão entre carga e matriz também exerce uma função fundamental na melhora das propriedades mecânicas do material, melhorando a adesão entre a fase orgânica (polimérica) e a inorgânica, possibilitando uma melhor transferência de esforços entre as duas fases (LIM *et al*, 2002).

O silano mais utilizado em compósitos dentários é o  $\gamma$ -metacrilóil-oxipropil-trimetoxi-silano. E a adesão da superfície da partícula inorgânica ocorre via reações de condensação entre os grupos silanol e as moléculas de silano hidrolizadas (LIM *et al*, 2002; SÖDERHOLM & SHANG, 1993).

Os compósitos resinosos têm, atualmente, vasta aplicação no campo da Odontologia. Esses materiais são empregados principalmente em: restauração de estruturas dentárias perdidas por cárie, fechamento de diastemas, facetas estéticas, núcleos de preenchimentos, fixação de dispositivos ortodônticos e até cimentação. Para esta última, são utilizados os cimentos resinosos. (HENOSTROSA, 2003).

### **2.2.1) Classificação**

Segundo CONCEIÇÃO (2002), as resinas compostas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de cargas que apresentam em:

- 1- Macroparticuladas: possuem partículas com tamanho entre 15 e 100  $\mu\text{m}$ . Foram os primeiros compósitos dentais que surgiram.
- 2- Híbridas: possuem macro e micropartículas com tamanho entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ .
- 3- Microhíbridas: combinam micropartículas de 0,04  $\mu\text{m}$  e partículas maiores, com tamanho médio de 0,6 a 0,8  $\mu\text{m}$  e de, no máximo, 2  $\mu\text{m}$ .

### **2.2.1.1) Compósitos reforçados com Nanopartículas**

As nanopartículas estão sendo cada vez mais utilizadas na fase dispersa em compósitos poliméricos. Segundo a literatura ( SHI *et al*, 2004), a presença desse tipo de partículas nos compósitos melhoram as propriedades elétricas, óticas e térmicas, sendo benéfico tanto para as propriedades mecânicas, como para a processabilidade e aparência do produto final.

Em materiais compósitos de matriz polimérica, as partículas variam de 1-10µm ou até mais micrômetros, fato que aumenta a dureza do material e sua resistência sob certas condições de tensão. Porém, a adição de partículas maiores pode levar a efeitos negativos em propriedades importantes, como resistência ao impacto. Assim, a adição de partículas nanométricas na fase dispersa dos compósitos é apontada na literatura como uma provável solução do problema.

Porém, a questão é de que maneira as nanopartículas devem ser inseridas para que se tenha pleno desempenho das mesmas, e como elas alteram as propriedades desses compósitos (WETZEL *et al*, 2003; BAUER *et al*, 2003; ZHANG *et al.*, 2002).

Segundo SHI *et al* (2004), é extremamente importante que as nanopartículas recebam tratamento prévio à inserção da matriz polimérica para que a tendência à aglomeração seja atenuada, e assim, um desempenho pleno do produto final seja alcançado.

### **2.2.2) Composição**

Os compósitos modernos são formados basicamente por: matriz resinosa (polímero) e fase de reforço (partículas inorgânicas). Além desses principais componentes, há também a presença de um agente de união de matriz/carga (silano), um

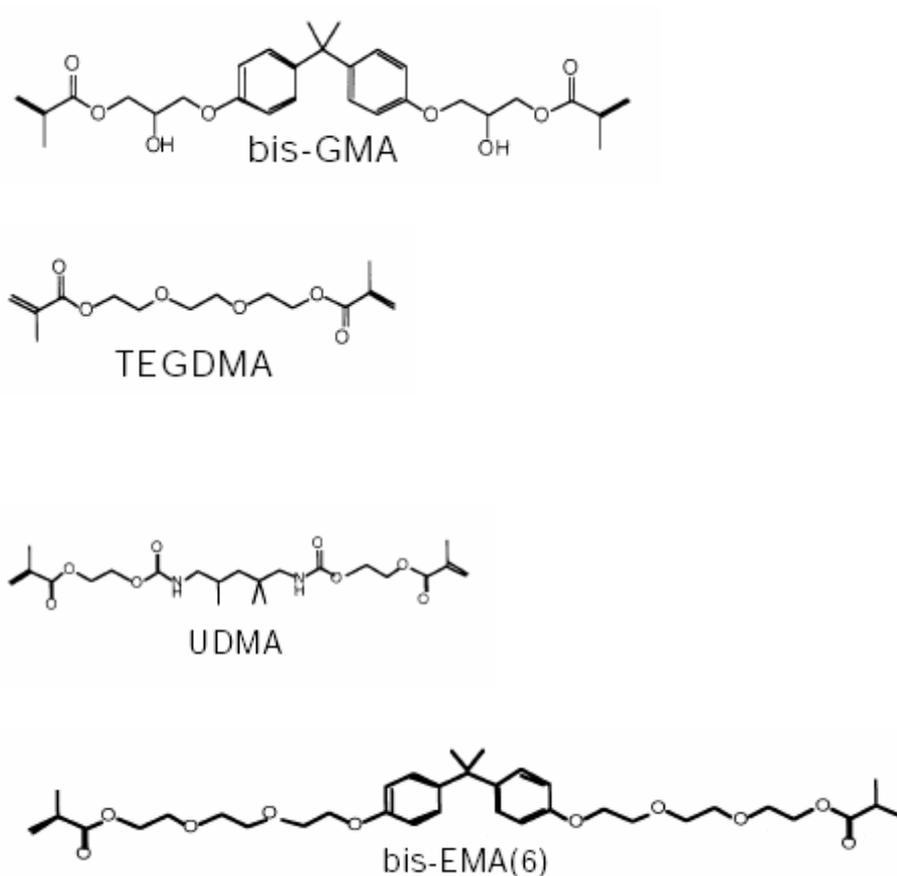
ativador/inibidor para promover a polimerização, óxidos que funcionam como agentes de pigmentação do material e ainda aditivos para a estabilização da cor ( PEYTON, 1975; CHAIN *et al* 2001).

### **2.2.2.1) Matriz**

A Matriz Resinosa dos compósitos odontológicos é constituída de monômeros diacrilatos alifáticos ou aromáticos. O Bis-GMA, um monômero de altíssimo peso molecular é o mais utilizado deles, presente em praticamente todas as composições de matrizes de compósitos. Este monômero apresenta dois anéis aromáticos em sua composição, o que o confere características de baixa molhabilidade e alta viscosidade, e com isso, reduz muito a capacidade de incorporação de partículas, assim como o grau de conversão dos monômeros nos materiais que possuem essa molécula em sua composição (MONTE ALTO *et al*,2006). Assim, monômeros de baixo peso molecular (como o TEGDMA – trietileno glicol dimetacriato) são adicionados à matriz de Bis-GMA no intuito de reduzir essa viscosidade e permitir o aumento da concentração de partículas no material. Outras matrizes orgânicas, como o UDMA (uretano dimetacrilato), estão sendo desenvolvidas a fim de atentar para a melhoria das propriedades desses materiais. O UDMA é um monômero que apresenta uma cadeia linear longa, sem anéis aromáticos, o que lhe confere uma maior flexibilidade e conseqüentemente, um maior grau de conversão monomérica (RUYTER & OYSAED, 1987; MONTE ALTO *et al*, 2006). Para reduzir a sorção de água pela matriz orgânica, melhorando assim, as propriedades mecânicas do material, são introduzidos monômeros não hidroxilados como o Bis-EMA (bisfenol A – polietileno glicol diéter dimetacrilato).

A introdução de moléculas de baixo peso molecular como o TEGDMA, na matriz tenderá a aumentar a contração de polimerização do material, pois as macromoléculas passam a se formar a partir de muitas ligações cruzadas. Por isso, a utilização do TEGDMA é limitada nos materiais dentários. Apesar de desvantagens relevantes, como a citada acima, o TEGDMA , possui importantes vantagens como:

- baixa viscosidade, permitindo uma maior incorporação de carga ao material;e;
- alto número de duplas ligações por unidade de peso na cadeia principal, podendo haver um alto grau de conversão da cadeia durante a polimerização.



**Figura 2:** Monômeros utilizados em compósitos odontológicos (3M ESPE, 2008)

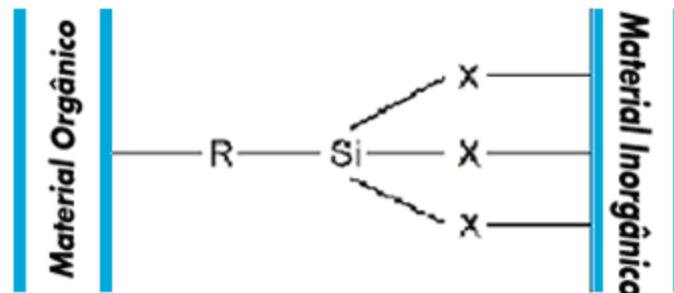
### **2.2.2.2) Fase dispersa**

A fase dispersa ou inorgânica dos compósitos pode ser formada de diferentes tipos de materiais, formatos, tamanhos e composições. Estas partículas têm a função de reduzir a contração de polimerização, a sorção de água e o coeficiente de expansão térmica e aumentam a resistência à compressão, à tração e à abrasão, assim como aumenta o módulo de elasticidade do material (ANUSAVICE 2005; KUGEL & GARCIA-GODOY, 2003). Os principais materiais utilizados são a sílica, o quartzo e o vidro. As partículas de sílica são consideradas micropartículas e apresentam o tamanho médio de aproximadamente 0,04  $\mu\text{m}$ , podendo ser obtidas através de processos pirolíticos (queima) e de precipitação (sílica coloidal). As partículas, juntamente com a matriz polimérica, são o principal objeto de investigação dos fabricantes para a evolução e desenvolvimento de materiais.

### **2.2.2.3) Agente de união**

O agente de união ou silano, como já foi citado, é o material responsável pela união entre as partículas de carga e a matriz. Assim, a incorporação de carga à matriz polimérica melhora a propriedade mecânica do material, desde que haja união entre as fases. Se essa união de fases não acontece as cargas funcionarão como defeitos ou impurezas, causando concentrações de tensão e enfraquecendo o material. Por isso, o emprego de um agente de união é de extrema importância para o sucesso de um compósito.(ANUSAVICE, 1998). Os agentes de cobertura permitem a transferência de tensões da matriz, que se deforma mais, às partículas, que são mais rígidas e dificilmente se deformam. Além disso, o silano também previne a penetração da água na interface resina/carga promovendo uma estabilidade hidrolítica (CHAIN *et al*, 2001). A ligação da molécula de silano com as fases do compósito é realizada da seguinte maneira: a molécula de silano é formada por um átomo de silício no centro, contendo

um grupo funcional orgânico e um segundo grupo funcional. Assim, o grupo funcional orgânico liga-se à resina orgânica, enquanto que o outro grupo funcional liga-se ao material inorgânico.



**Figura 3:** Esquema de ligação da molécula do silano (POWER CHEMICAL CORPORATION, 2008).

#### 2.2.2.4) Iniciadores de polimerização

Os iniciadores de polimerização são agentes químicos que quando ativados dão início ao processo de polimerização. O principal agente iniciador presente nos compósitos fotopolimerizáveis é a canforoquinona. Esta e também, outras diquetonas, quando excitadas por uma luz visível de comprimento de onda variando entre 420 e 550 nanômetros (nm), iniciam o processo de polimerização.

### 2.3) Fotopolimerização e aparelhos fotopolimerizadores

O desenvolvimento dos compósitos ativados pela luz foi um marco para o início de um período de rápido progresso no campo das restaurações estéticas. Apesar da sua grande popularidade e vasta melhoria, os compósitos usados atualmente ainda apresentam várias falhas que limitam suas aplicações, como contração e estresse de polimerização, conversão incompleta dos polímeros, entre outras. (TEDESCO, 2002; TEDESCO, 2008).

Os primeiros materiais eram polimerizados por luz ultravioleta (UV) e as compósitos odontológicos atuais são polimerizadas por luz visível (RODRIGUES NETO *et al*, 2007). Os compósitos resinosos dependem de uma intensidade de luz suficiente para atingir uma polimerização adequada. Quando a luz passa através do material, esta luz é absorvida e dispersada, atenuando a intensidade e diminuindo a sua efetividade, quando a restauração aumenta. A profundidade de polimerização das resinas compostas fotopolimerizáveis depende de fatores, dentre eles a composição e partícula de carga, cor e translucidez do material, a intensidade da unidade de luz e a quantia de exposição de irradiação, como também da concentração do monômero e a concentração dos catalizadores de polimerização (RODRIGUES NETO E. *et al*,2007).

Atualmente, existem disponíveis no mercado vários tipos de dispositivos para a fotopolimerização de resinas compostas. Pode-se citar como os mais utilizados para polimerização de resinas compostas: unidade de ativação por luz halógena com lâmpada de quartzo de tungstênio (QTH- quartz tungsten halogen); e unidade de fotopolimerização por diodos emissores de luz (LED – light emitting diode).

A fotoativação por luz halógena é a mais antiga e ainda a mais utilizada até hoje. As lâmpadas de quartzo de tungstênio produzem luz quando a energia elétrica aquece um pequeno filamento de tungstênio a altas temperaturas. Assim, a maior parte da energia é transformada em calor e uma pequena porção é transformada em luz. Filtros seletores difundem os outros comprimentos de onda de modo que apenas a luz azul é emitida. Moléculas fotoiniciadoras, normalmente a canforoquinona, sensíveis a essa luz são ativadas, criando radicais livres que iniciam o processo de polimerização. As desvantagens dessa unidade de ativação são bem conhecidas e podemos citar como principais o tempo de vida útil limitado da lâmpada (aproximadamente 100 horas) e o seu alto aquecimento.

A tecnologia do LED foi desenvolvida em 1955, quando foi proposto o uso de unidades de diodos emissores de luz. Esse sistema, diferentemente dos filamentos quentes do sistema anterior, utiliza-se de junções de semicondutores para gerar luz. Assim, o sistema de LED tem como vantagens o baixo consumo de energia, vida útil de mais de dez mil horas, resistência a vibrações, não requer filtros para produzir luz azul e não aquece (RODRIGUES NETO *et al*, 2007; SANTOS *et al*, 2007). No entanto, algumas pesquisas mostram ainda que resultados inconsistentes têm sido encontrados relacionando a polimerização às propriedades de cura do compósito como profundidade de polimerização, dureza, aumento de temperatura, tensão física e grau de conversão. Nesses trabalhos, tanto a composição dos compósitos quanto a cura pela luz de LED mostram ter influenciado os resultados (ARAVAMUDHAN *et al*, 2006).

Existem ainda outros tipos de aparelho, como o arco de plasma (PAC – plasma and curing) e o laser de argônio. Porém, esses aparelhos devido ao alto custo, tamanho, dificuldade de transporte, dentre outros motivos específicos ainda não estão sendo utilizados em larga escala na odontologia.

No final dos anos 90, paralelamente ao lançamento de diferentes fontes emissoras de luz, foram desenvolvidas diferentes técnicas de ativação da luz, que modulavam a polimerização e tinham como objetivo encontrar uma forma de diminuir a contração de polimerização sem, contudo, afetar o grau de conversão monomérica. Observou-se esta diminuição na contração de polimerização ao prolongar a fase pré-gel do compósito resinoso, utilizando uma fotoativação inicial com uma baixa intensidade de luz, seguida por alta intensidade, denominada polimerização *soft-start* por Mehl *et al*. em 1997. Este método de fotoativação permite o prolongamento da fase pré-gel do compósito fotopolimerizável, assim como ocorre nas resinas autopolimerizáveis. O uso da polimerização gradual, mediante a redução da intensidade inicial de luz, seguida por uma fotoativação com alta intensidade final melhora a integridade marginal de

restaurações com compósitos resinosos odontológicos e tem sido comprovada por diversos autores. (FEILZER *et al* ,1995; SOARES, LIPORINI & MARTIN, 2007; TEDESCO , 2002; TEDESCO, 2008).

Quando se utiliza uma fotoativação convencional com alta intensidade de luz, um número bem maior de moléculas de canforoquinona será excitado, o que provavelmente resultaria numa maior extensão de polimerização quando comparada à fotoativação com baixa intensidade. Nesta situação, no entanto, em função da rápida formação da rede polimérica, ocorre uma formação de cadeias pequenas, com baixo peso molecular e menor número de cadeias cruzadas (SANTOS G.B.*et al*, 2007). Como inúmeras propriedades físicas do material estão relacionadas ao peso molecular e à reticulação das cadeias poliméricas, uma redução nas propriedades pode ser esperada nos compósitos submetidos a uma polimerização de alta intensidade (RUEGGERBERG, 1993; CRAIG,1998 ; RUEGGERBERG E CAUGHMAN,1993)

Assim, apesar do enorme avanço dos compósitos odontológicos e das fontes ativadoras nos últimos anos, ainda nos deparamos com antigos problemas com restaurações fotopolimerizáveis. Alguns desses principais problemas são: a alta tensão de contração e a baixa conversão do monômero resinoso o que pode resultar em diminuição da resistência mecânica do material. Desse modo, o presente estudo vem contribuir com esse avanço, analisando dois tipos diferentes de compósitos odontológicos, sendo submetidos a duas diferentes fontes de luz para polimerização, comparando, assim, composição, contração de polimerização, grau de conversão monomérica e resistência mecânica sob os aspectos de compressão e dureza.

## **2.4) Caracterização dos materiais compósitos**

### **2.4.1) Análise Termogravimétrica (TGA)**

LUCAS, SOARES e MONTEIRO (2001) relataram que a análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, processo dinâmico, ou em função do tempo a uma temperatura constante, sendo nesse, caso um processo isotérmico. Nesta técnica, pode-se aquecer ou resfriar a amostra a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidade na faixa de 5 a 10°C/min. O registro da análise é um gráfico bidimensional onde a abscissa representa a temperatura ou o tempo, enquanto a ordenada indica o percentual em massa, perdido ou ganho. Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a perda. Na curva de degradação são identificadas as temperaturas de início e término de degradação, representadas como  $T_i$  e  $T_f$ , respectivamente. A  $T_i$  indica a menor temperatura onde é detectado o início da variação de massa, enquanto a  $T_f$  é a menor temperatura na qual o processo de variação de massa é concluído, considerando uma determinada condição experimental. Instrumentos equipados com sistemas de aquisição de dados permitem acompanhar as alterações na amostra durante a análise. Na atualidade, os instrumentos permitem determinar a derivada da curva, sendo possível avaliar a velocidade de variação de massa em função da temperatura e do tempo,  $dm/dT$  e  $dm/dt$ , respectivamente. Este recurso é denominado termogravimetria derivativa (DTG). A curva de DTG é importante quando o registro de TGA apresenta sobreposições decorrentes do processo de degradação da amostra ou de condições experimentais.

Existem alguns fatores que podem afetar os resultados obtidos por TG. Dentre os fatores que afetam as curvas de degradação, podem ser citados: fatores relativos à amostra (massa, volume e forma física), sonda (forma e natureza da sonda), atmosfera

da câmara (tipo, natureza e pressão do gás de arraste e gás ao redor da amostra), condições operacionais ( velocidade de variação da temperatura, tamanho e geometria do cadinho e posicionamento do sensor), entre outros. Assim, se existirem variações nas condições de análise, as curvas de TG podem apresentar resultados que não serão reprodutíveis (LUCAS, SOARES E MONTEIRO).

A termogravimetria tem uma vasta utilização, principalmente nas áreas de química e biologia. Assim, suas principais aplicações específicas são: decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas de baixa massa molar e de polímeros; pirólise de diversas substâncias; determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas; estudos de degradação e higroscopicidade; oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas; estudos cinéticos de reações; e; curvas de adsorção e dessorção (LUCAS, SOARES E MONTEIRO).

#### **2.4.2) Espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (NMR)**

SILVERSTEIN & WEBSTER (2000) relataram que a espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR) é uma outra forma de espectrometria de absorção, semelhante à espectrometria no infravermelho. Em condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma determinada frequência característica da estrutura da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. O registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra as intensidades resulta em um espectro de NMR. O núcleo do átomo é constituído por prótons (partícula com carga elétrica positiva) e nêutrons (partícula com carga elétrica nula). Em alguns casos, a carga gira em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético e conseqüentemente um momento angular, o qual pode ser descrito em termos de número de spin ( $I$ ) do núcleo. A soma do número de prótons e nêutrons

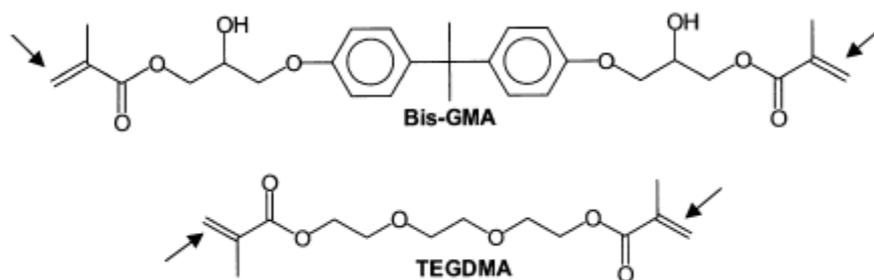
pode ser relacionada ao número de spin do núcleo. Se a soma for um número ímpar, I tem um valor fracionário e poderá assumir orientação quando submetido à ação de um campo magnético externo, uniforme. O nível de energia assumido é função da magnitude do dipolo magnético e da força do campo magnético externo. A frequência eletromagnética está diretamente relacionada com a força do campo. Sob ação do campo, o próton executa um movimento de rotação ao redor do campo magnético externo. A velocidade angular é quantizada, gerando uma diferença de velocidade entre o estado fundamental e o estado excitado que corresponde a uma certa energia. Com a introdução de uma radiação de frequência eletromagnética apropriada ocorre absorção da energia que resulta na excitação do spin do núcleo para um nível de energia mais alto. Esta energia é detectada e registrada como um pico de absorção e pode ser avaliado qualitativamente ou quantitativamente. Isto ocorre quando o componente magnético da frequência eletromagnética entra em ressonância com o campo magnético gerado pelo ímã do equipamento. Quanto maior o campo magnético externo maior é a resolução dos espectros, pois permite o aumento da separação dos sinais de NMR da amostra. Normalmente, a análise é feita utilizando-se uma substância de referência. A diferença de absorção entre o carbono ou próton da substância a ser identificada e o da amostra de referência é chamado de deslocamento químico, medido em partes por milhão (ppm).

## **2.5) Grau de conversão polimérica**

A extensão de polimerização dos materiais pode produzir um efeito em quase todas as propriedades físicas dos compósitos, tais como solubilidade, estabilidade dimensional, mudança de cor e biocompatibilidade. Desta maneira, o grau de conversão das moléculas do material será decisivo para o sucesso da restauração (FERRACANE *et al*, 1985). A análise do processo de cura de materiais resinosos deve ser feita sempre em

conjunto com um estudo para a verificação molecular das alterações durante o processo, permitindo assim uma avaliação quantitativa de ligações C=C alifáticas que não reagiram durante a polimerização, sendo esta, a parte não polimerizada do material restaurador, ou seja, não convertida em polímeros.( RODRIGUES NETO *et al*, 2007).

Idealmente, os compósitos deveriam ter todos os seus monômeros convertidos em polímeros durante a reação de polimerização. Entretanto, os monômeros dimetacrilatos exibem uma quantidade considerável de monômeros residuais não reagidos após o completo endurecimento do material, com um grau de conversão variando entre 35% a 75%. (RUYTER e OYSAED, 1982; VANKERCKHOVEN *et al.*, 1982; FERRACANE, 1985; FERRACANE e GREENER, 1986; ELIADES, VOUGIOUKLAKIS, CAPUTO, 1987; CHUNG, 1990). Durante a fotopolimerização, as duplas ligações alifáticas (C=C) existentes nos monômeros (Bis-GMA e TEGDMA ) são convertidas para ligações simples (C-C) resultando na formação das cadeias poliméricas. O tempo de cura, a composição da matriz (quantidade de diluente – TEGDMA), a intensidade da luz fotopolimerizadora, a quantidade e o tamanho das partículas, a concentração de iniciador e de inibidor e a pós-cura interferem diretamente no grau de conversão polimérica (ELIADES *et al.*, 1987, YOSHIDA e GREENER, 1994, KIM e JANG, 1996, SIDERIDOU *et al.*, 2002, TURSSI *et al.*, 2005, OGUNYINKA *et al.*, 2007).



**Figura 4** – Representação das duplas ligações alifáticas (C=C) (setas) que reagem para a formação das cadeias poliméricas (MOSZNER *et al.*, 2001).

O monômero TEGDMA apresenta maior grau de cura do que o Bis-GMA, por ter uma estrutura mais flexível. Quanto maior o tempo de cura, maior a conversão. Assim também ocorre com a pós-cura. Maiores concentrações de iniciadores resultam em maior cura, bem como menores quantidades de inibidores. Além disso, as amostras com maior grau de conversão polimérica apresentam maiores valores de dureza e de compressão diametral.

O inadequado grau de conversão dos materiais resinosos está associado a propriedades físico-mecânicas inferiores, tais como baixa resistência ao desgaste, baixa resistência de união, instabilidade de cor, redução da dureza e da resistência à flexão, microinfiltração marginal, aumento dos índices de sorção de água e maior solubilidade (VANKERCKHOVEN, 1982; FERRACANE, 1985; RUEGGEBERG e CRAIG, 1988; DARR e JACOBSEN, 1995; PETSFELDT, 1995; FERRACANE *et al.*, 1997; ROSENSTIEL, LAND, CRISPIN, 1998; EL-MOWAFY, RUBO, EL-BADRAWY, 1999; RASETTO, DRISCOLL, VON FRAUNHOFER, 2001).

Entretanto, Chung (1990) e Chung e Greener (1990) não encontraram correlação entre o grau de conversão e qualquer propriedade mecânica nos compósitos avaliados, tais como resistência à tensão diametral, dureza Knoop e Barcol e rugosidade após escovação simulada de cinco anos.

Monômeros não reagidos podem ser liberados no meio oral podendo causar reações biológicas adversas (CAUGHMAN et al., 1990). Em razão disso, o estudo das condições de polimerização dos diferentes compósitos encontrados no mercado precisa ser realizado, visando diminuir seus efeitos adversos. Caughman et al. (1990) mostraram que a citotoxicidade de cimentos resinosos fotoativados é inversamente proporcional ao tempo de exposição à luz e, portanto, uma polimerização deficiente leva a uma maior possibilidade desta situação ocorrer. SÖDERHOLM e MARIOTTI (1999) demonstraram que reações alérgicas ou efeitos estrogênicos podem ser causados por impurezas ou produtos de degradação de compósitos. Embora estes efeitos pareçam ser insignificantes em curto prazo, os autores sugerem que os efeitos em longo prazo da liberação lenta e gradual destes produtos de degradação, tais como do bisfenol A, precisam ainda ser investigados.

Sabe-se que o grau de conversão dos compósitos está relacionado à densidade de energia luminosa emitida pela fonte de luz (expressa em  $J/cm^2$ ), que por sua vez é um produto da intensidade da luz (expressa em  $mW/cm^2$ ) pelo tempo de exposição (em segundos). Assim, alguns autores concluíram que seria possível obter diferentes graus de conversão por meio da combinação destes dois parâmetros (intensidade e tempo) (BRAGA e FERRACANE, 2002; OZYESIL, USUMEZ, GUNDUZ, 2004). Alguns autores verificaram que um aumento da intensidade de luz e um maior tempo de exposição levam a uma maior extensão de polimerização (MATSUMOTO *et al*, 1986; DARONCH, RUEGGEBERG E DE GÓES; 2005). No entanto, essa densidade luminosa tem um limite. Se o tempo de exposição e a intensidade de luz forem demasiadamente altos, não haverá tempo suficiente para que haja uma efetiva reação de polimerização. Assim, o que ocorre é que somente um pequeno número de quebras das duplas ligações carbônicas ocorrerá, acarretando uma conversão de monômeros insuficiente para que se forme um polímero com características mecânicas ideais.

Um exemplo desse ocorrido é o estudo de DUARTE *et al* (2004), onde foi observado que com a polimerização dos monômeros com arco de plasma, no mesmo tempo que a polimerização por LED e luz halógena, o grau de conversão dos materiais resinosos foi mais baixo com o arco de plasma, exatamente devido à demasiada densidade de energia desse tipo de aparelho, impedindo assim, uma polimerização eficaz do compósito. No presente estudo, o tempo de polimerização e a intensidade de energia foram padronizados de maneira que a densidade de energia fosse equivalente em todos os grupos ( de 24500 mJ/cm<sup>2</sup> a 25000 mJ/cm<sup>2</sup>).

Segundo Rueggeberg (1993) e Santos *et al* (2004), a densidade de energia mínima para a polimerização de um compósito na profundidade de 2mm seria de 24000 mJ/cm<sup>2</sup>. Assim, baseado nesses estudos, foi estabelecida a densidade de energia utilizada na presente pesquisa.

## **2.6) Contração de polimerização**

Os monômeros que compõem a matriz resinosa de um compósito odontológico sofrem polimerização por adição. Durante as reações por adição, ocorre uma significativa contração volumétrica por diferentes motivos. O principal deles está relacionado à formação de uma rede macromolecular, a partir de monômeros e pré-polímeros, que envolve a conversão de ligações intermoleculares secundárias de Van der Waals, cujas distâncias variam entre 3Å e 4Å, em ligações covalentes primárias, com distâncias de aproximadamente 1,5Å (THOMPSON *et al.*, 1979; PEUTZFELDT, 1997). Por isso, quanto maior o grau de conversão polimérica, ou seja, número de unidades monoméricas que são convertidas para polímero, e a densidade de ligações cruzadas, maior será a contração de polimerização. Além disso, o volume livre relativo,

determinado pelo empacotamento das moléculas, existente no monômero e no polímero, também interfere na intensidade da contração (THOMPSON *et al.*, 1979).

Fatores como a composição química da matriz, o conteúdo de carga inorgânica, as características de cura, a quantidade de fotoiniciador e a intensidade de luz, nos casos de fotoativação, também afetam a contração de polimerização. Resinas mais fluidas, isto é, com menor peso molecular e cadeias com maior mobilidade, apresentam maior grau de cura e, portanto, maior contração de polimerização. No caso dos compósitos particulados, maior volume de carga inorgânica significa menor quantidade de matriz resinosa, implicando uma menor contração durante a polimerização (MUNKSGAARD *et al.*, 1987, IGA *et al.*, 1991, KREJCI e LUTZ, 1991, UNO e ASMUSSEN, 1991, FEILZER *et al.*, 1995, UNTERBRINK e MUESSNER, 1995, CONDON e FERRACANE, 1998).

A contração de polimerização é um grande problema no uso de compósitos em restaurações dentárias. Fendas poderão ser formadas na interface dente/restauração quando a força da contração for maior que a adesividade do material à parede do dente, possibilitando o desenvolvimento de cáries secundárias e sensibilidade pós-operatória. No entanto, se a força da adesão do compósito à parede dentária superar a força da contração, surgirão tensões que poderão induzir a deflexão das cúspides dentárias, além de microfraturas no esmalte (DAVIDSON e DE GEE, 1984, McCULLOCK e SMITH, 1986, STANINEC *et al.*, 1986, FEILZER *et al.*, 1987, LUTZ *et al.*, 1991, SAKAGUCHI *et al.*, 1991, CARVALHO *et al.*, 1996, ABBAS *et al.*, 2003, FLEMING *et al.*, 2007, BORKOWSKI *et al.*, 2007).

De acordo com vários autores, os compósitos odontológicos apresentam contração de polimerização entre 2 a 5%, chegando a 7% em compósitos com pouca carga e a 12% em resinas puras (PUCKETT e SMITH, 1992, PRICE *et al.*, 2000,

BAROUDI *et al.*, 2007, ELLAKWA *et al.*, 2007, RÜTTERMANN *et al.*, 2007, SUN e LIN-GIBSON, 2008).

## **2.7 ) Propriedades mecânicas dos materiais:**

As propriedades mecânicas são medidas de resistência do material à deformação ou fratura sob uma força aplicada. As propriedades mecânicas dos compósitos são influenciadas pelo tipo e composição da matriz resinosa, diferenças na qualidade e quantidade da fase inorgânica, bem como da eficiência do seu mecanismo de polimerização (HOFMANN *et al.*, 2001).

### **2.7.1) Dureza do material:**

A dureza é uma medida de resistência de um material a uma deformação plástica localizada. Considerando testes mecânicos de materiais, a dureza significa a resistência à penetração de um material por outro mais duro.

Os primeiros testes de dureza se baseavam em mineiras naturais, com uma escala construída em função da possibilidade de um material em riscar um outro mais macio. Assim, foi então desenvolvida uma escala de Mohs, que varia entre 1 para os materiais mais macios e 10 para o diamante (CALLISTER JR, 2002).

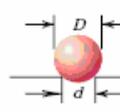
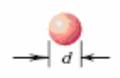
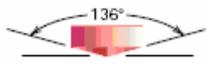
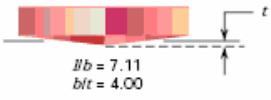
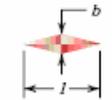
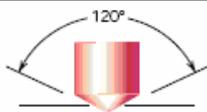
Ao longo dos anos, foram evoluindo as técnicas para medição de dureza. Nessas técnicas, pequenos penetradores são forçados contra a superfície do material a ser testado, sob condições de carga e taxa de aplicação pré-determinadas. A medida da profundidade da impressão é associada, então, a um número índice de dureza. Sendo assim, quanto mais macio for o material, maior e mais profunda será a penetração e menor será o seu índice de dureza. As durezas aferidas são medições relativas, não podendo ser comparadas a valores obtidos por técnicas diferentes.

São três os tipos de dureza: dureza ao risco, dureza dinâmica e dureza à penetração, que será a realizada no presente estudo.

Dentre as escalas que podem ser utilizadas na dureza à penetração encontradas hoje, as mais utilizadas são:

- Dureza Rockwell – método mais comumente utilizado, onde diversas escalas podem ser utilizadas a partir de diferentes combinações entre penetradores e cargas. Dentre os penetradores, encontramos esferas de aço com diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 polegada, e um penetrador cônico de diamante, usado para os materiais mais duros. Cada escala é representada por uma letra do alfabeto. Pode-se utilizar Rockwell ou Rockwell superficial.
- Dureza Brinell – nesta, um penetrador de aço esférico e duro de 10 mm de diâmetro é forçado contra a superfície a ser testada. As cargas padrões variam de 500 a 3000 kg, em incrementos de 500 kg. Nesta técnica emprega-se apenas uma escala.
- Microdureza Knoop e Vickers – nesta técnica, para cada ensaio é utilizado um penetrador de diamante piramidal muito pequeno. Este é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas são muito menores que para os dois ensaios anteriores, variando de 1 a 1000g. A impressão resultante é observada em um microscópio, é medida e esta medição é convertida em um número índice de dureza. Nessas técnicas, faz-se necessário um bom polimento superficial, para que a impressão seja bem definida e a medida seja feita com precisão.

**Tabela 1:** Técnicas de ensaios de dureza (CALLISTER JR., 2002)

Ensaio	Identador	Forma do Identador		Carga	Fórmula numérica de Dureza
		Visão lateral	Visão de topo		
Brinell	Esfera de Aço ou Carbeto de Tungstênio-10mm			$P$	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Vickers	Diamante Piramidal			$P$	$HV = 1.854P/d_1^2$
Knoop	Diamante Piramidal			$P$	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell	Cone de Diamante			60 kg 100 kg 150 kg 15 kg 30 kg 45 kg	Rockwell Rockwell Superficial

O teste de dureza Vickers é um teste de dureza à penetração que utiliza como penetrador um diamante de forma piramidal de base quadrada. O ângulo interno entre as faces opostas da pirâmide é de 136°.



**Figura 5:** Identador da Microdureza Vickers (CALLISTER, 2002).

O índice que mede a dureza deste método é o chamado DPH ( *diamond-pyramid hardness number*) ou HV. Esse número é determinado através da divisão entre a carga utilizada para provocar a indentação (variando entre 1 e 1000g) e a área de superfície da

mesma. Na prática, esta área é calculada a partir das medidas do comprimento das diagonais da impressão analisada em microscópio.

No presente estudo será utilizado o ensaio de microdureza Vickers, no qual o número de dureza é calculado a partir da Equação 1:

**Equação 1:**

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}(\theta/2)}{L^2} = \frac{1,854P}{L^2}$$

Onde:

P – carga aplicada;

L – comprimento médio das diagonais

$\theta$  – ângulo entre as faces opostas do diamante (136°)

É obtida, então, a impressão no corpo de prova e sua superfície preparada cuidadosamente com lixamento (acabamento) e polimento, a fim de assegurar uma impressão bem definida, que possa ser observada sob microscópio e assim medida com precisão (CALLISTER 2002).

A dureza do compósito é um bom indicador do grau de conversão do material (FERRACANE, 1985; HOFMANN *et al.*, 2001; BRAGA *et al.*, 2002). Porém o grau de conversão não é o único fator que influencia nas propriedades mecânicas do material; o conteúdo de partículas e o tipo de monômero também influenciam (BRAGA *et al.*, 2002). Alguns estudos mostram a relação de morfologia de partículas com a microdureza Vickers, mostrando que compósitos constituídos por partículas esféricas apresentam melhor resultado do que os constituídos por partículas irregulares (KIM *et al.*, 2002).

Uma das propriedades físicas mais importantes para os materiais compósitos odontológicos é o teste de dureza superficial, pois esta se relaciona com a abrasão e com a resistência à compressão (OKADA et al, 2000).

Os ensaios de dureza são realizados com muita frequência, pois são considerados ensaios simples, baratos e não-destrutivos. Também, a partir dos dados obtidos nesse ensaio, podem ser estimadas outras propriedades como limite de resistência à tração (CALLISTER 2002).

### **2.7.2) Compressão do material:**

A propriedade de resistência à compressão do material indica a capacidade do material de suportar cargas verticais, o que consiste em uma característica vital do material para sua utilização em áreas de grande esforço, como em dentes posteriores. (WILLENS *et al* 1992).

No ensaio de compressão, o corpo é colocado sob a ação de uma carga que tende a comprimí-lo. A tensão de compressão é sempre acompanhada de uma deformação por compressão. Assim, através desse ensaio, pode-se determinar o módulo de elasticidade e a tensão de fratura em compressão (ANUSAVICE, 1998).

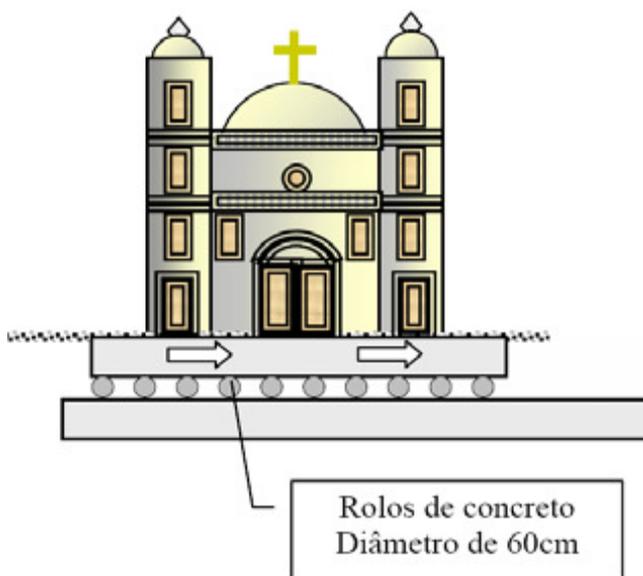
O módulo de elasticidade é uma medida de rigidez do material. Assim, quanto maior o módulo, mais rígido será o material.

#### **2.7.2.1) Compressão Diametral**

O ensaio de compressão diametral ou também chamado de ensaio de tração indireta foi criado pelo Prof. Fernando Luiz Lobo Carneiro durante a abertura da Avenida Presidente Vargas, na cidade do Rio de Janeiro, em 1943, quando houve necessidade de deslocamento da Igreja de São Pedro – 1732, que se localizava bem no centro desta avenida, a fim de preservá-la (BRESCIANI *et al.*,2004).

Assim, a solução imaginada foi deslocá-la para o lado utilizando rolos de concreto com 60 cm de diâmetro.

Este ensaio é conhecido como o ensaio brasileiro e tem sido adotado oficialmente pela American Society of Testing (ASTM), pelo Research Laboratories for Materials and Structures (RILEM), e também pela International Standardization Organization (ISO) (MORILLHA, 2004).



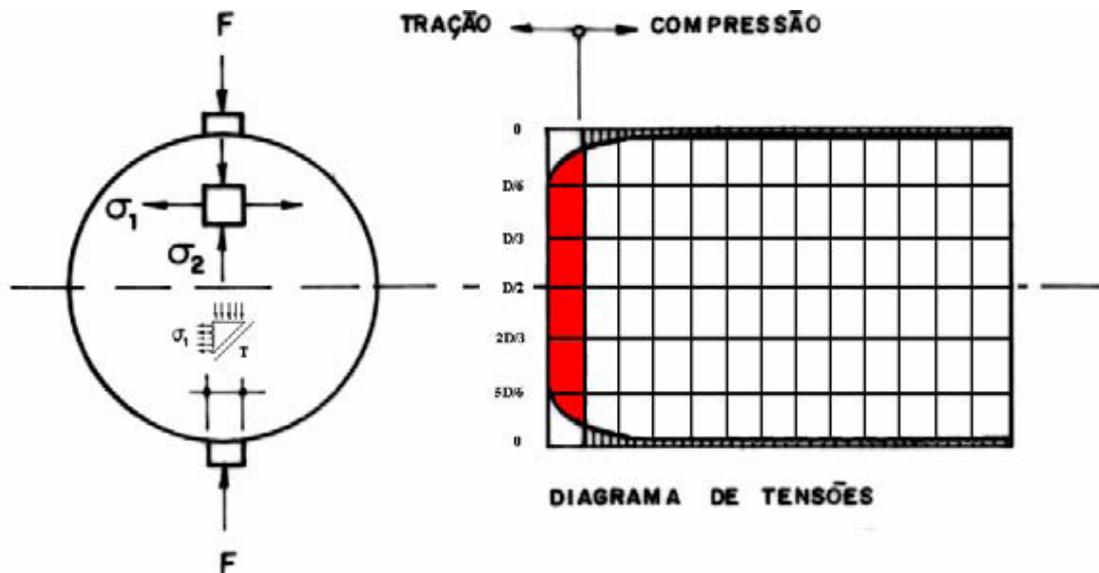
**Figura 6:** Esquema do deslocamento da Igreja (BRESCIANI *et al.*, 2004).

Assim, quando os rolos de concreto foram colocados na máquina de ensaio, fraturaram de uma maneira diferente dos de aço. A fratura obtida com rolos de concreto foi uma fissura vertical, fazendo o corpo abrir-se em dois.

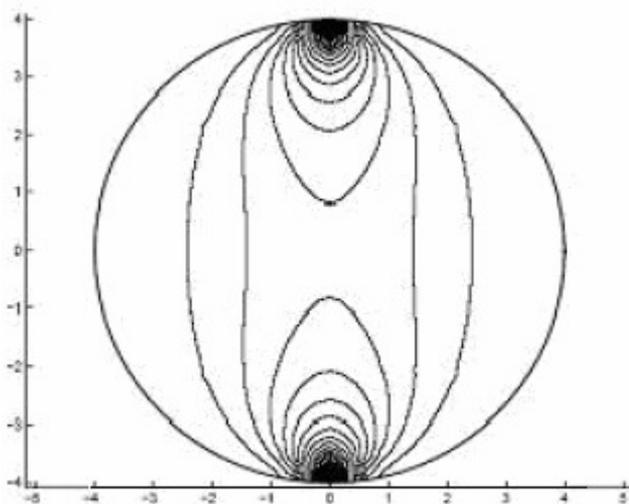
Devido a este modo de fratura, pôde-se concluir que a aplicação vertical de tensão provoca ruptura do corpo de prova ao longo do diâmetro vertical por tração. A partir de então tornou-se possível estimar o comportamento tensão-deformação desta classe de materiais.

A explicação para isso é que há um estado de tensão mais complexo que na compressão uniaxial, uma vez que surgem tensões tangenciais entre os topos dos corpos

de prova e os pratos da prensa (LIMA, 1999). Sendo a ruptura da amostra provocada por tensões derivadas da tensão de compressão principal, que agem no sentido transversal, em direção às laterais do cilindro.



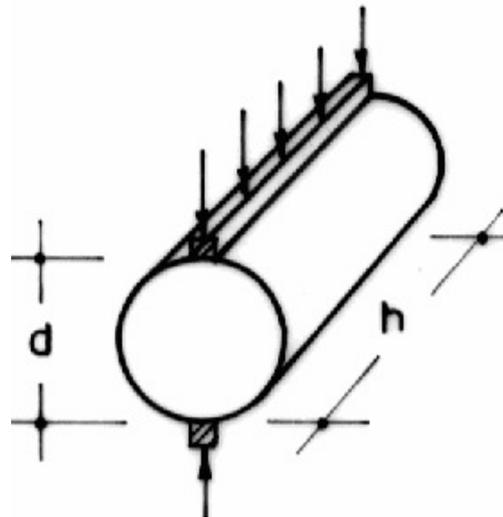
**Figura 7:** Ensaio de tração por compressão diametral e distribuição de tensões ao longo do diâmetro do corpo de prova.



**Figura 8:** Método de elementos finitos demonstrando a distribuição de tensões no ensaio de compressão diametral.

Existem, na área da Engenharia Civil, alguns estudos de materiais frágeis que comprovam que a relação  $h=2d$  (onde  $h$  é a altura e  $d$  é o diâmetro) é a mais adequada

(Figura 8). Assim, com base na minimização do efeito do topo do corpo de prova, aproxima-se do ensaio de uma compressão uniaxial, vindo direcionando também para os corpos de prova cilíndricos, que oferecem também menos influência dos topos além de distribuição mais uniforme de tensões num plano transversal (LIMA, 1999)



**Figura 9:** Relação entre altura e diâmetro do corpo de prova (LIMA, 1999)

A tensão de compressão gera uma tensão transversal uniforme ao longo do diâmetro, e cada elemento, submetido a um estado duplo de tensões, não romperá por compressão, mas quando as tensões nestes locais superarem a resistência do material, o corpo de prova romperá por tração – ruptura por separação, de valor fornecido pela equação abaixo:

$$\sigma_t = 2P/\pi DL$$

**Onde:**

$\sigma_t$  - resistência à tração indireta (ou compressão diametral);

P - força máxima;

D - diâmetro do corpo de prova;

L - altura do corpo de prova.

O processo de ruptura, tanto no ensaio de compressão diametral, como no ensaio de tração direta, se dá pela formação e progressão de microfissuras, fornecendo a relação entre ambas. Na prática, em estudos anteriores, o aumento da resistência à compressão leva o aumento da resistência à tração a uma razão decrescente. Isto porque a resistência à tração aumenta mais lentamente que a resistência a compressão.



**Figura 10 :** Relação entre tração direta e tração indireta (compressão diametral).

De acordo com as normas da Engenharia Civil para materiais frágeis, como o concreto – CEB-FIP (1990) – a relação existente entre o ensaio de tração direta e o ensaio de compressão diametral, para a obtenção de **resistência à tração** desses materiais é:

$$f_{td} = 0,9 f_{cd}$$

**Onde:**

$f_{td}$  - resistência à tração direta;

$f_{cd}$  - resistência à compressão diametral ou tração indireta.

Essa relação é aceita somente para corpos de prova cilíndricos com relação de  $h=2d$ .

A Norma da Engenharia Civil traz também a relação entre o ensaio de tração direto com o ensaio de resistência à flexão, que como vimos anteriormente também é utilizado para prever o comportamento em tração de materiais frágeis:

$$f_{td} = 0,7f_f$$

**Onde:**

$f_{td}$  – resistência à tração direta;

$f_f$  – resistência à flexão.

O ensaio de compressão diametral mede indiretamente a tração e tornou-se popular para determinar essa propriedade nos materiais dentários. Esse teste apenas deve ser feito em materiais que exibem predominantemente deformação elástica e pouca, ou nenhuma, deformação plástica (ANUSAVICE, 2005).

O referido ensaio começou a ser realizado em materiais dentários por volta da década de 70 para testes em cimentos, como o cimento de óxido de zinco e eugenol. Mais tarde outros materiais também foram testados como os ionômeros de vidro e, hoje em dia, praticamente todas as classes de materiais dentários já foram testados quanto a sua resistência à compressão diametral, inclusive compósitos resinosos, para restauração e para cimentação (JENDRESEN e TROWBRIDGE, 1972, COURY *et al.*, 1981, PENN *et al.*, 1987, MATHIS e FERRACANE, 1989, WHITE e YU, 1993, AGUIAR *et al.*, 2005).

## 2) PROPOSIÇÃO

Este estudo teve como objetivo determinar se as diferentes unidades de polimerização e os diferentes tipos de compósitos influenciam nas seguintes propriedades dos materiais:

- Grau de Conversão
- Contração de polimerização
- Microdureza
- Compressão Diametral

O quadro abaixo identifica a divisão dos grupos que foram testados:

**QUADRO 1 – Descrição do grupo experimental e modos de polimerização.**

Grupos	Resina composta	Unidade de polimerização	Tipo de ativação	Tempo (segundos)	Intensidade de energia (mW/cm <sup>2</sup> )	Densidade de energia (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	Z 250 <sup>®</sup>	LED	Início suave	5 15	0-1400 1400	24500
2	Z 350 <sup>®</sup>	LED	Início suave	5 15	0-1400 1400	24500
3	Z 250 <sup>®</sup>	QTH	Início suave (modo R)	10 45	0 -500 500	25000
4	Z 350 <sup>®</sup>	QTH	Início suave (modo R)	10 45	0 -500 500	25000

## 4) MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1) Materiais

Para o presente estudo foram utilizados dois compósitos odontológicos resinosos de cor A2, sendo um composto de partículas microíbridadas e o outro composto de partículas nanométricas.

#### 4.1.1) Compósitos Odontológicos

##### 4.1.1.1) Compósito microibrido

De acordo com a 3M ESPE Filtek™ Z 250®, é um material restaurador fotopolimerizável, desenvolvido para uso em restaurações de dentes anteriores e posteriores. As partículas inorgânicas do material são de tamanho de 0,01-3,5 $\mu$  e são cargas de zircônia e sílica. Segundo o fabricante, as partículas de carga ocupam 60% em volume do material. Como matriz, esse compósito contém Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA e o iniciador é a canforoquinona.

O compósito resinoso 3M ESPE Filtek™ Z 250® é indicado para utilização em:

1. Restaurações anteriores e posteriores diretas (incluindo superfícies oclusais);
2. Confeção de núcleo de preenchimento;
3. Ancoragem de dentes (“Splinting”);
4. Restaurações indiretas incluindo a confecção de onlays, inlays e veneers.



**Figura 11** : apresentação comercial do compósito microíbrido.

#### 4.1.1.2) Compósito Nanoparticulado

De acordo com a 3M ESPE Filtek™ Z 350® é um material restaurador fotopolimerizável, desenvolvido para uso em restaurações de dentes anteriores e posteriores. As partículas inorgânicas são combinações de cargas de nanopartículas de sílica não-aglomerada/ não-agregada de 20 nm e nanoaglomerados de zircônia/sílica com cargas de tamanho entre 5-20nm. O tamanho da partícula aglomerada varia entre 0,6 e 1,4 microns . A quantidade de partículas segundo o fabricante é de cerca de 78,5% em peso, o que corresponde a 59,5% em volume. Como matriz, esse compósito contém resinas Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA e o iniciador é a canforoquinona.

O compósito resinoso 3M ESPE Filtek™ Z 350® é indicado para utilização em:

- 1- Restaurações anteriores e posteriores diretas (incluindo superfícies oclusais);
- 2- Confeção de núcleo de preenchimento;
- 3- Ancoragem de dentes (“Splinting”);
- 4- Restaurações indiretas incluindo a confecção de onlays, inlays e veneers.



**Figura 12** : apresentação comercial do compósito nanoparticulado.

O quadro abaixo mostra resumidamente as informações fornecidas pelo fabricante.

**QUADRO 2 – tipo e composição dos compósitos de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante.**

Material	Tipo	Composição	Partículas em volume	Tamanho de Partículas
Filtek Z 250 <sup>®</sup>	Resina Microfibrada	Matriz Orgânica: Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA e canforoquinona Matriz Inorgânica: Zircônia, Sílica	60%	0,01-3,5μ
Filtek Z 350 <sup>®</sup>	Resina Nanoparticulada	Matriz Orgânica: Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e pequenas quantidades de TEGDMA Matriz Inorgânica: Nanopartículas não-aglomeradas de sílica e nanoaglomerados de partículas de zircônia/sílica	59,5%	Partículas de 5 a 20 nm e aglomerados de 0,6 a 1,4 μ

#### **4.1.3) Fotopolimerizadores**

**4.1.3.1) Unidade de ativação por luz halógena com lâmpada de quartzo de tungstênio – QTH Optilux<sup>TM</sup> 501 - Demetron<sup>®</sup> ( Kerr, United States of America,USA).**

Modo de ativação R: início suave. A intensidade de luz nos primeiros 10 segundos aumenta suavemente (de 0 mW/cm<sup>2</sup> até 500 mW/cm<sup>2</sup>) e os outros 45 segundos com intensidade constante de 500 mW/cm<sup>2</sup>. A polimerização foi

realizada num tempo total de 55 segundos e uma densidade de energia de 25000 mJ/cm<sup>2</sup>.



**Figura 13** – Unidade de ativação por luz halógena com lâmpada de quartzo de tungstênio- QTH Optilux<sup>TM</sup> 501 - Demetron® (Kerr, United States of America,USA);

#### **4.1.3.2) Unidade de diodos emissores de luz - LED Radium-cal® (SDI,Victoria, Australia, AU).**

Modo de ativação: início suave. A intensidade de luz nos primeiros 5 segundos aumenta gradualmente (com intensidade de luz de 0 até 1400 mw/cm<sup>2</sup>). Os outros 15 segundos com intensidade constante de 1400 mw/cm<sup>2</sup>. A polimerização foi realizada num tempo total de 20 segundos e uma densidade de energia de 24500 mJ / cm<sup>2</sup>.



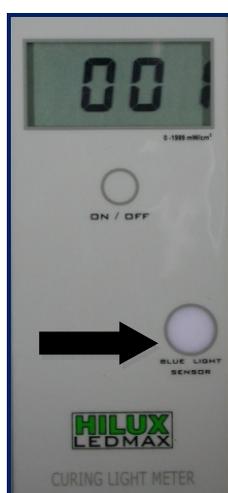
**Figura 14** – Unidade de diodos emissores de luz - LED Radium-cal® (SDI, Victoria, Australia, AU).

A densidade de energia é calculada pela multiplicação da intensidade de luz em  $\text{mW/cm}^2$  pelo tempo de ativação em segundos. Segundo Rueggeberg (1999) e Santos et al (2002), a densidade de energia mínima para a polimerização de um compósito na profundidade de 2mm seria de  $24000 \text{ mJ/cm}^2$ .

A intensidade de luz emitida foi aferida inicialmente, e após cada ativação, com o auxílio de radiômetros específicos para luz halógena (Demetron) e para Led (SDI), de acordo com as figuras abaixo.



**Figura 15** - Radiômetro específico para luz halógena acoplado ao aparelho de fotopolimerizador (Demetron); b) radiômetro para Led (SDI).

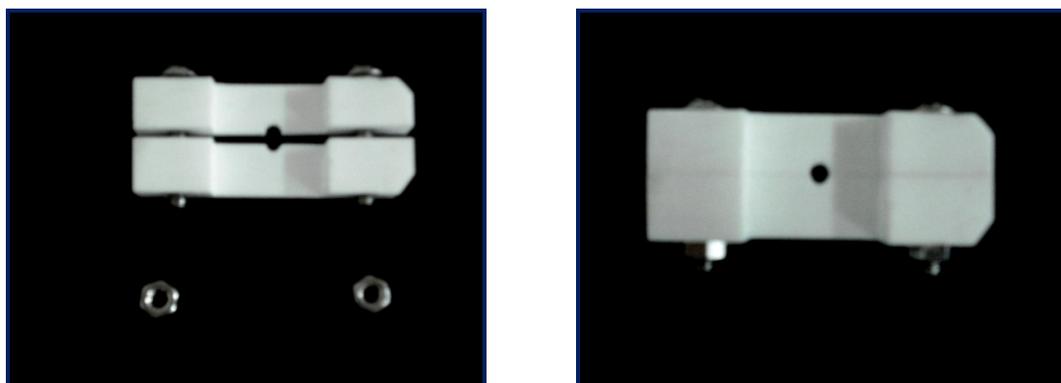


**Figura 16** - Radiômetro para Led (SDI).

#### **4.4.2) Metodologia para preparação das amostras**

##### **4.4.2.1) Grau de conversão**

Para a confecção dos corpos de prova para medir grau de conversão foi utilizada uma matriz bipartida de teflon branca com parafusos de estabilização contendo uma perfuração central de 4 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.



**Figura 17-** matriz bipartida com aparatos de estabilizaçãopara ensaio de grau de conversão (4mmX2mm)

A matriz foi apoiada numa placa de vidro e o compósito inserido no interior de sua perfuração em um único incremento, acomodado com o auxílio de uma espátula do tipo Suprafill (Duflex<sup>®</sup>). O compósito foi coberto na sua superfície superior com uma tira de poliéster a fim de impedir o contato do material com o oxigênio, e com isso, permitir que toda a reação química ocorra.

A ponta do aparelho fotopolimerizador foi apoiada perpendicularmente sobre a tira de poliéster e o compósito foi fotoativado, segundo o conceito de energia estabelecido por Rueggeberg (1999) e Santos et al (2002), já citado acima.

#### **4.4.2.2) Contração de polimerização**

Para a confecção dos corpos de prova para medir a contração de polimerização foi utilizada uma matriz bipartida de teflon branca com parafusos de estabilização contendo uma perfuração central de 7 mm de diâmetro e 5 mm de altura.



**Figura 18:** matriz bipartida com aparatos de estabilização para confecção dos corpos de prova para os ensaios de contração (7mm X 5mm).

#### 4.4.2.3) Microdureza Vickers

Os corpos de prova para ensaios de dureza foram obtidos utilizando-se uma matriz de teflon com uma abertura central de 7mm de diâmetro e 5 mm de altura, com aparatos de estabilização.



**Figura 19:** matriz bipartida com aparatos de estabilização para confecção dos corpos de prova para os ensaios de dureza (7mm X 5mm).

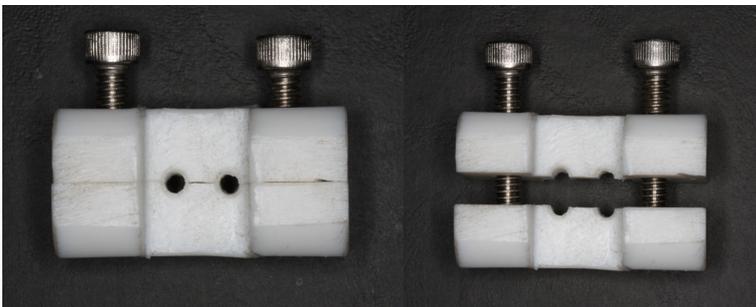
Foram realizadas três amostras para cada grupo. A matriz foi apoiada numa placa de vidro e o compósito inserido no interior de sua perfuração em três incrementos em uma quantidade de aproximadamente 1/3 da altura total da matriz, acomodado com o auxílio de uma espátula do tipo Suprafill (Duflex<sup>®</sup>). O compósito foi coberto na sua superfície superior com uma tira de poliéster a fim de impedir o contato do material

com o oxigênio, e com isso, permitir que toda a reação química ocorresse. A ponta do aparelho fotopolimerizador foi apoiada perpendicularmente no material coberto e foi realizada a polimerização segundo o conceito de energia estabelecido por RUEGGERBERG (1999) & SANTOS et al (2002).

Após a polimerização, os aparatos de estabilização da matriz de teflon foram afrouxados, abrindo o dispositivo para a retirada da amostra, sem alteração dimensional da mesma. Após a cura total e remoção das amostras de seus respectivos moldes, foi realizado acabamento e polimento com lixas 400 (3M), 600 (3M), 2400 (3M) e polidas com suspensão de Alumina  $QM$  n° 1 (granulometria  $1 \mu\text{m}$ ) com água destilada na proporção de 1:4, utilizando uma politriz *Prazis APL-4*. Após polimento final, os corpos de prova foram expostos a ultra-som por 3 minutos, para remoção de resíduos.

#### 4.4.2.4) Compressão Diametral

Os corpos de prova para os ensaios de compressão diametral foram obtidos em matriz de teflon com duas aberturas centrais de 3 mm de diâmetro e 6 mm de altura com aparatos de estabilização, onde o material foi inserido em dois incrementos



**Figura 20** – Molde para confecção de corpos de prova para os ensaios de compressão (3mm X 6mm).

Foram produzidas seis amostras para cada grupo. A matriz foi apoiada numa placa de vidro e o compósito inserido no interior de sua perfuração em dois incrementos em uma quantidade de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  da altura total da matriz, acomodado com o auxílio de uma espátula do tipo Suprafill (Duflex<sup>®</sup>). O compósito foi coberto na sua superfície superior com uma tira de poliéster a fim de impedir o contato do material com o oxigênio, e com isso, permitir que a reação química ocorra. A ponta do aparelho fotopolimerizador foi apoiada perpendicularmente no material coberto e foi realizada polimerização segundo o conceito de energia estabelecido por Rueggeberg (1999) e Santos et al (2002).

Após cura e remoção das amostras, as mesmas permaneceram estocadas por 24 h em água destilada na temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , antes da realização dos ensaios.

### **4.3) Metodologia para os ensaios**

#### **4.3.1) Caracterização dos compósitos resinosos utilizados**

A caracterização dos compósitos resinosos utilizados na presente pesquisa foi efetuada no intuito de verificar se as características dos materiais utilizados fornecidos pelo fabricante atendiam às especificações dos mesmos.

##### **4.3.1.1) Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de comparar os compósitos em relação ao perfil de degradação e à quantidade de carga inorgânica, tendo como principal objetivo observar se o percentual de carga inorgânica presente no material estava conforme indicado nas informações do fabricante.

Esta análise é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. Com o aquecimento, ocorre a queima dos componentes orgânicos do material por faixa de temperatura.

Nesta dissertação, a análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi conduzida em analisador termogravimétrico TGA-Q-500/TA instruments (New Castle, Delaware, USA). O equipamento, com varredura de 30-700°C, atuou a 20°C/min utilizando-se atmosfera de nitrogênio, com vazão de N<sub>2</sub> na balança de 40 ml/min e vazão de N<sub>2</sub> na amostra, também de 40 ml/min.



**Figura 21:** Aparelho analisador termogravimétrico TGA-Q-500/TA instruments (New Castle, Delaware, USA).

#### **4.3.1.2) Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)**

A análise de ressonância magnética nuclear de carbono (<sup>13</sup>C NMR) foi realizada com o objetivo de qualificar os monômeros constituintes dos compósitos.

Neste estudo, a análise qualitativa de <sup>13</sup>C NMR das amostras foi conduzida em equipamento Varian Mercury, modelo VX-300 (Palo Alto, Califórnia, USA), na frequência de 75 MHz. As amostras dos compósitos resinosos foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, analisadas a temperatura de 25°C.



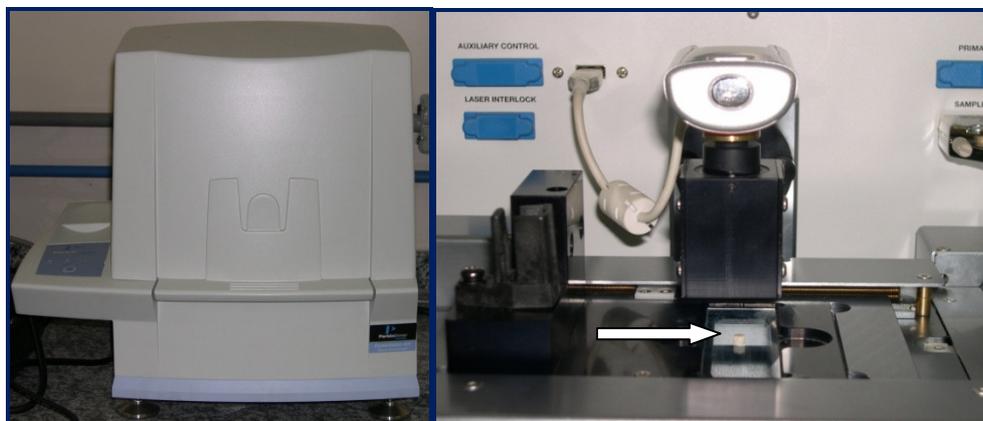
**Figura 22** :Aparelho de Ressonância Magnética Varian Mercury, modelo VX-300 (Palo Alto, Califórnia, USA)

#### **4.3.2) Grau de Conversão Polimérica**

Para medir o grau de conversão polimérica dos compósitos foi utilizado o aparelho Raman Station 400 – Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, USA), operando com o laser numa frequência de 100%. O material a ser medido foi colocado numa lâmina de vidro e introduzido no aparelho.

Através do programa de computação Raman Spectra, a amostra foi focalizada e, assim, foi possível escolher uma área homogênea e sem bolhas superficiais. Escolhida a área a ser avaliada, o aparelho fez quatro exposições de 20 segundos passando um fio de laser de Hélio-Neônio nessa área para medir o espectro de frequência (intensidade), numa faixa de comprimento de onda anteriormente estipulada, de 1500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Com as quatro exposições, o programa Raman Spectra fez uma média das medidas e esta aparece num gráfico.



**Figura 23:** Aparelho Raman Station 400 (Perkin Elmer, United States, USA). A seta mostra como foi posicionada a amostra.

O cálculo do grau de conversão foi realizado com os valores das absorbâncias a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , representando a absorção da ligação dupla de carbono alifático, e do valor correspondente a absorção da ligação dupla de carbono aromático, a cadeia aromática, no pico de  $1610\text{ cm}^{-1}$ . ( das amostras polimerizadas e não-polimerizadas).

Estes valores foram lançados na equação abaixo descrita de modo a se obter o grau de conversão monomérica dos grupos estudados.

**Equação 2:**

$$\text{Grau de conversão} = 100 - \left( \frac{1640\text{ np}}{1610\text{ np}} \right) \times 100 = \left( \frac{1640\text{ pol}}{1610\text{ pol}} \right)$$

**Onde :**

**1640np** = valor do pico das cadeias alifáticas (em  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) da amostra não polimerizada.

**1610np** = valor do pico das cadeias aromáticas (em  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) da amostra não polimerizada.

**1640p** = valor do pico das cadeias alifáticas (em  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) da amostra polimerizada.

**1610p** = valor do pico das cadeias aromáticas (em  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) da amostra não polimerizada.

### 4.3.3) Contração de Polimerização

A picnometria é uma técnica laboratorial utilizada para fazer a determinação da massa específica e da densidade de líquidos e também de materiais sólidos. Assim, para realização desta técnica utiliza-se um picnômetro, que é uma vidraria especial que possui baixo coeficiente de dilatação. A substância padrão utilizada na picnometria é a água, a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). (MAYWORM,2009).



**Figura 24:** Picnômetro de 25 ml - marca:Laborglass.

Para se calcular a alteração dimensional sofrida pelos materiais durante a polimerização, foi determinada a massa específica dos mesmos antes e após a cura. Os

valores iniciais de massa do material não polimerizado foram determinados em balança de precisão de quatro casas decimais, medindo-se por, no mínimo, 3 vezes consecutivas.



**Figura 25:** Balança analítica de precisão *GEHAKA – AG200*.

A alteração dimensional ou contração de polimerização foi então determinada por meio da relação entre os valores médios da massa específica dos materiais não polimerizados e polimerizados (COOK *et al.*, 1999), utilizando-se a equação 3:

**Equação 3:**

$$CP\% = \left( \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p} \right) \times 100$$

Onde:

- $CP\%$  é a contração de polimerização;
- $\rho_n$  é a massa específica dos materiais não polimerizados;
- $\rho_p$  é a massa específica dos materiais polimerizados.

#### **4.3.4) Microdureza Vickers**

Para o ensaio de microdureza foram utilizados 3 corpos de prova para cada grupo. Foram feitas dez impressões em cada amostra na superfície do compósito, fornecendo um valor médio para cada amostra. Estes valores foram submetidos à análise estatística.

A microdureza Vickers foi o método escolhido e os ensaios foram realizados no microdurômetro da marca Ernest Leitz Wetzlar– Germany, com carga estática de 25g e tempo de carregamento de 30 segundos.

Cada impressão feita foi observada em microscópio óptico (MO) *Olympus BX60M*. As imagens das impressões de dureza (em um aumento de 200 X ), assim como a escala de tamanho foram fotografadas e arquivadas no computador através do programa *Gerenciador de Fotos Video Snap Shop* (Programa Snappy). Após, com o auxílio do programa *Image Pró-Plus 6.0*, os comprimentos das diagonais das impressões de dureza feitas puderam ser medidas, convertendo o tamanho de cada pixel em micron.

Para que se pudesse chegar aos valores reais de dureza – índice de dureza HV, fez-se uso da Equação abaixo, a partir das diagonais previamente dimensionadas.

**Equação 4:**

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}(\theta/2)}{L^2} = \frac{1854,4P}{L^2}$$

Onde:

- **P** – carga aplicada (mg)
- **L** – comprimento médio das diagonais (microns)
- **θ** – ângulo entre as faces opostas do diamante (136°)



**Figura 26:** Microdurômetro para o ensaio de dureza

#### 4.3.5) Ensaio de Resistência por Compressão Diametral

O ensaio de resistência por compressão diametral foi realizado de acordo com parâmetros encontrados na literatura corrente (BRESCIANI *et al.*, 2004). Foram utilizadas 6 amostras de 6mm de altura e 3mm de diâmetro ( $h=2d$ ) para cada formulação de compósito experimental.

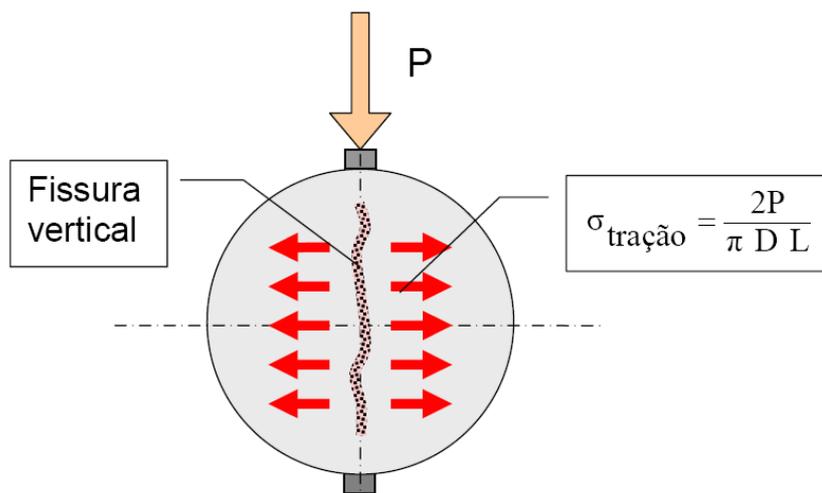
O ensaio de compressão foi realizado em uma máquina de ensaios universal *EMIC DL 10.000*, com velocidade do travessão de 1 mm/min e fundo de escala de 5 kN.

(Figura 27)



**Figura 27:** Máquina EMIC onde foram realizados os ensaios de resistência à compressão diametral.

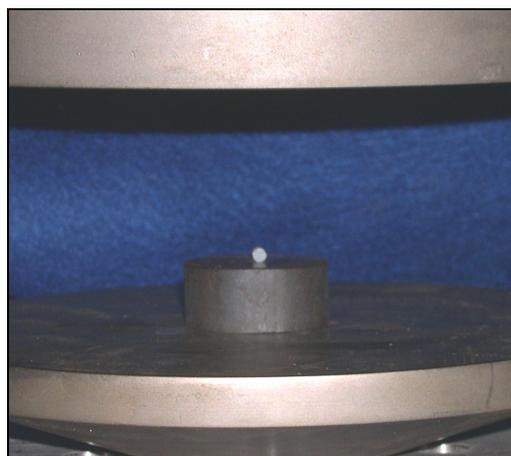
Foram ensaiados seis corpos de prova de cada grupo, os quais receberam aplicação de carga uniaxial compressiva no sentido transversal, caracterizando a compressão diametral, como mostra a figura 28.



**Legenda:**

- $\sigma_t$  - resistência à compressão diametral ou tração indireta;
- $P$  - força máxima;
- $D$  - diâmetro do corpo de prova;
- $L$  - altura do corpo de prova.

**Figura 28** - Esquema do ensaio de compressão diametral (CLAESSON e BOHLOLI, 2002)



**Figura 29:** Amostra posicinada para teste de resistência à compressão diametral.

## **5) RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este item apresenta os resultados de acordo com os métodos expostos anteriormente e discute os achados do presente estudo, contrapondo-os aos achados da literatura.

### **5.1) Caracterização dos compósitos**

A caracterização dos compósitos microíbrido e nanoparticulado foi realizada por meio de Análise Termogravimétrica (TGA) e espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e os seus resultados encontram-se bem condizentes com as informações dadas pelos fabricantes.

#### **5.1.1) Análise Termogravimétrica (TGA)**

Os polímeros, quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principal e laterais. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com evolução de produtos voláteis (LUCAS, SOARES & MONTEIRO, 2001).

Na análise Termogravimétrica o resultado é demonstrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura e a ordenada mostra o percentual em massa perdido. Pelos gráficos encontrados pode-se notar que as curvas térmicas dos dois materiais são bastante parecidas, indicando composições semelhantes.

Os resultados da análise das amostras dos compósitos microíbrido e nanoparticulado são mostrados nos gráficos das figuras 30 e 31, a seguir:

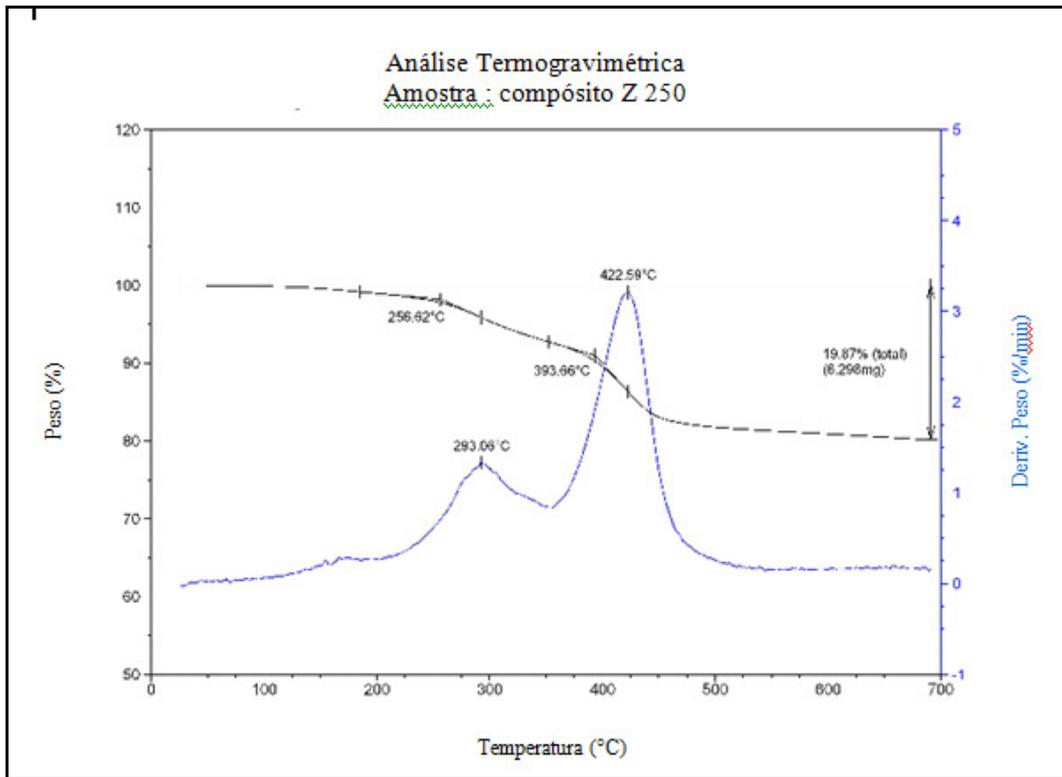


Figura 30: Análise termogravimétrica da amostra de compósito microibrido.

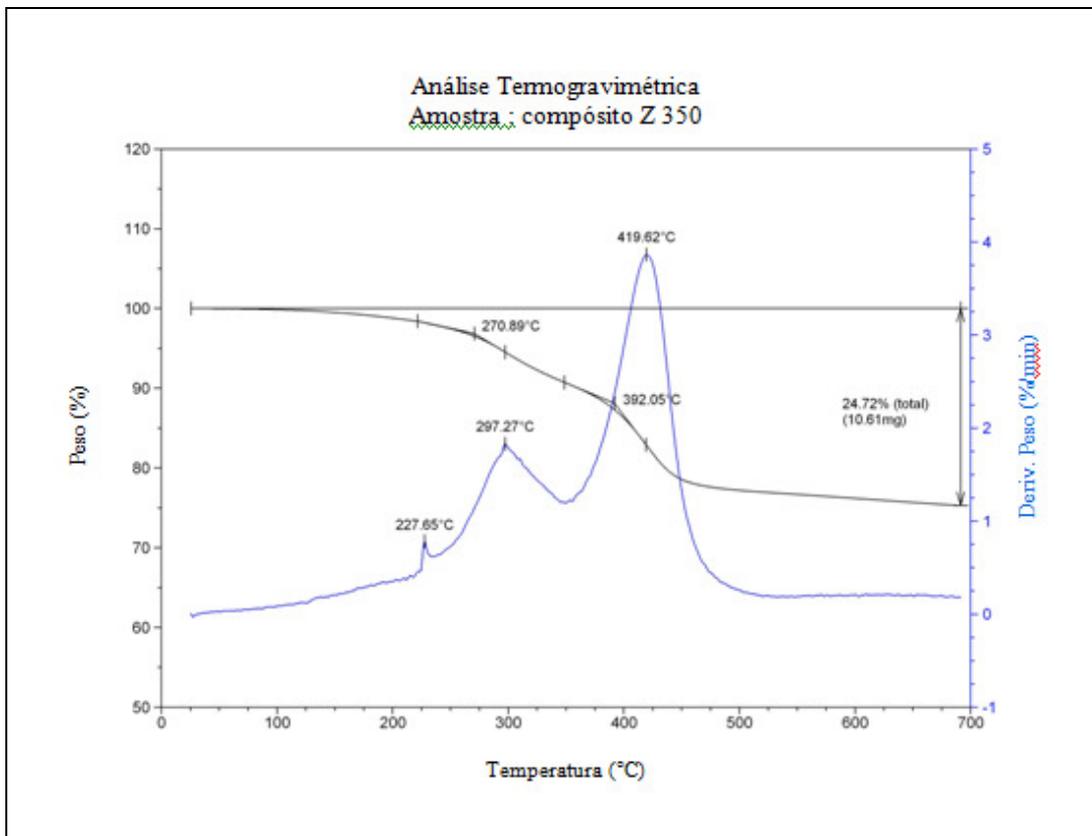


Figura 31: Análise termogravimétrica da amostra de compósito nanoparticulado.

A decomposição térmica do compósito Z 250<sup>®</sup> acontece em dois estágios, que se iniciam respectivamente em 256 °C e 393 °C. A temperatura inicial de degradação foi de 256°C e, no primeiro estágio, o material se decompôs até 393 °C. A partir desta temperatura se iniciou o segundo estágio de degradação. De acordo com o gráfico, o percentual da amostra que volatilizou foi de 19,87% (6,298 mg), que é o percentual referente à porção orgânica da amostra. Pode-se, então, verificar o percentual de inorgânicos da amostra diminuindo do total o percentual da amostra que foi volatilizada - matriz orgânica.(100% - 19,87%).O percentual em massa de fase inorgânica do compósito foi de 80,13%.

Em relação ao material compósito Z 350<sup>®</sup>, o gráfico de análise termogravimétrica também apresenta dois estágios de decomposição, que se iniciam em 271 °C e 392,05 °C. A temperatura inicial de degradação foi de 271 °C e no primeiro estágio o material se decompõe até 393 °C. A partir desta temperatura se inicia o segundo estágio de decomposição. De acordo com o gráfico, o percentual da amostra que volatilizou foi de 24,72% (10,61 mg), que é o percentual referente à porção orgânica da amostra. Pode-se, então, verificar o percentual de inorgânicos da amostra diminuindo do total o percentual da amostra que foi volatilizada (100% - 24,71%).Assim,o percentual em massa de fase inorgânica do compósito Z 350<sup>®</sup> medido foi de 75,29%.

**Tabela 2:** Tabela comparativa dos resultados da análise Termogravimétrica.

<b>Compósito</b>	<b>T. inicial de degradação (°C )</b>	<b>% de carga inorgânica em massa - TGA</b>	<b>% em massa - FABRICANTE</b>
microíbrido	271 °C	80,13%	---
nanoparticulado	256 °C	75,29%	78,5%

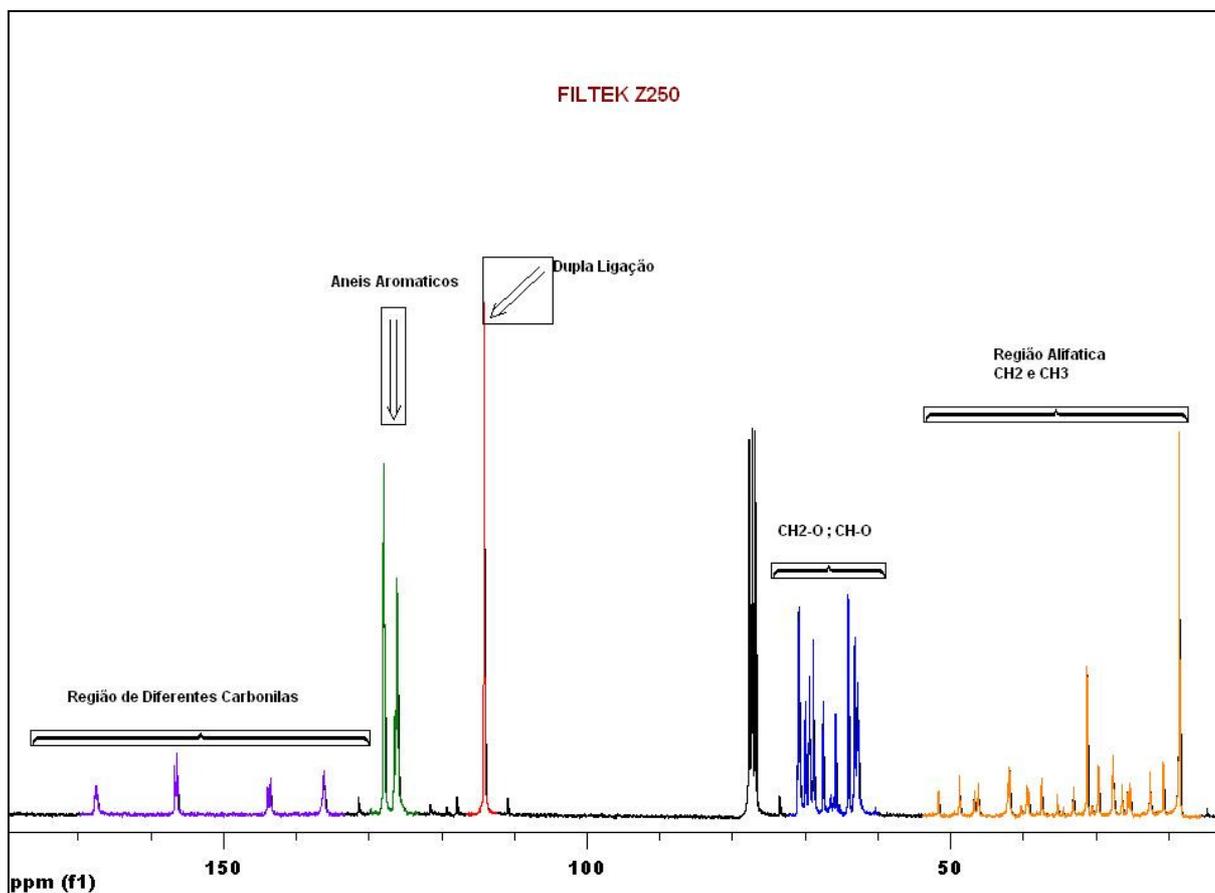
Um primeiro ponto a ser observado nos resultados acima é a diferença de temperatura inicial de decomposição (Ti) dos compósitos. O material Z 350<sup>®</sup> apresentou Ti de 270,89 °C, maior que a temperatura inicial apresentada pelo compósito Z 250<sup>®</sup> que apresentou uma Ti de 256,62 °C . De acordo com os estudos de análise termogravimétrica, como já foi citado anteriormente nesta dissertação, existem alguns fatores que podem afetar as curvas de degradação. Dentre esses fatores, a forma física da amostra pode afetar as curvas de TG. Verifica-se, em literatura, que existem diferenças nítidas na temperatura que o material começa a sofrer decomposição e no processo de decomposição propriamente dito. Assim, quanto menores forem as partículas do material, maior será a sua área de superfície e, assim, necessitam de uma temperatura maior para sofrer decomposição. Este fator pode explicar as diferentes temperaturas iniciais de decomposição dos materiais compósitos estudados, já que o compósito Z 250<sup>®</sup> apresenta em sua composição partículas maiores (de 0,01µm a 3,5µm) do que o compósito Z 350<sup>®</sup>, que apresenta partículas nanométricas ( de 5 a 20 nm), iniciando sua decomposição primeiro. Apesar dessas partículas (fase inorgânica do material) não se decomporem, o fato de serem maiores ou menores podem influenciar na disseminação do calor dentro do material. No caso das partículas nanométricas (Z 350<sup>®</sup>), por serem menores, e, assim, apresentam uma maior área superficial de transferência de calor necessitando de mais calor para decomposição do material. Isso que acarreta em uma Ti mais alta. Já o material microíbrido (Z 250<sup>®</sup>), por apresentar partículas maiores, mesmo elas não se decompondo (fase inorgânica), permitem uma transferência de calor mais rápida já que a área de superfície a percorrer é menor, assim a sua Ti é de 256,62 °C.

Em relação ao percentual de carga, apenas o compósito Z 350<sup>®</sup> apresenta nas informações do fabricante o percentual em massa do compósito. Assim, comparando-se o percentual dado pelo fabricante (78,5%) com o percentual encontrado em TGA

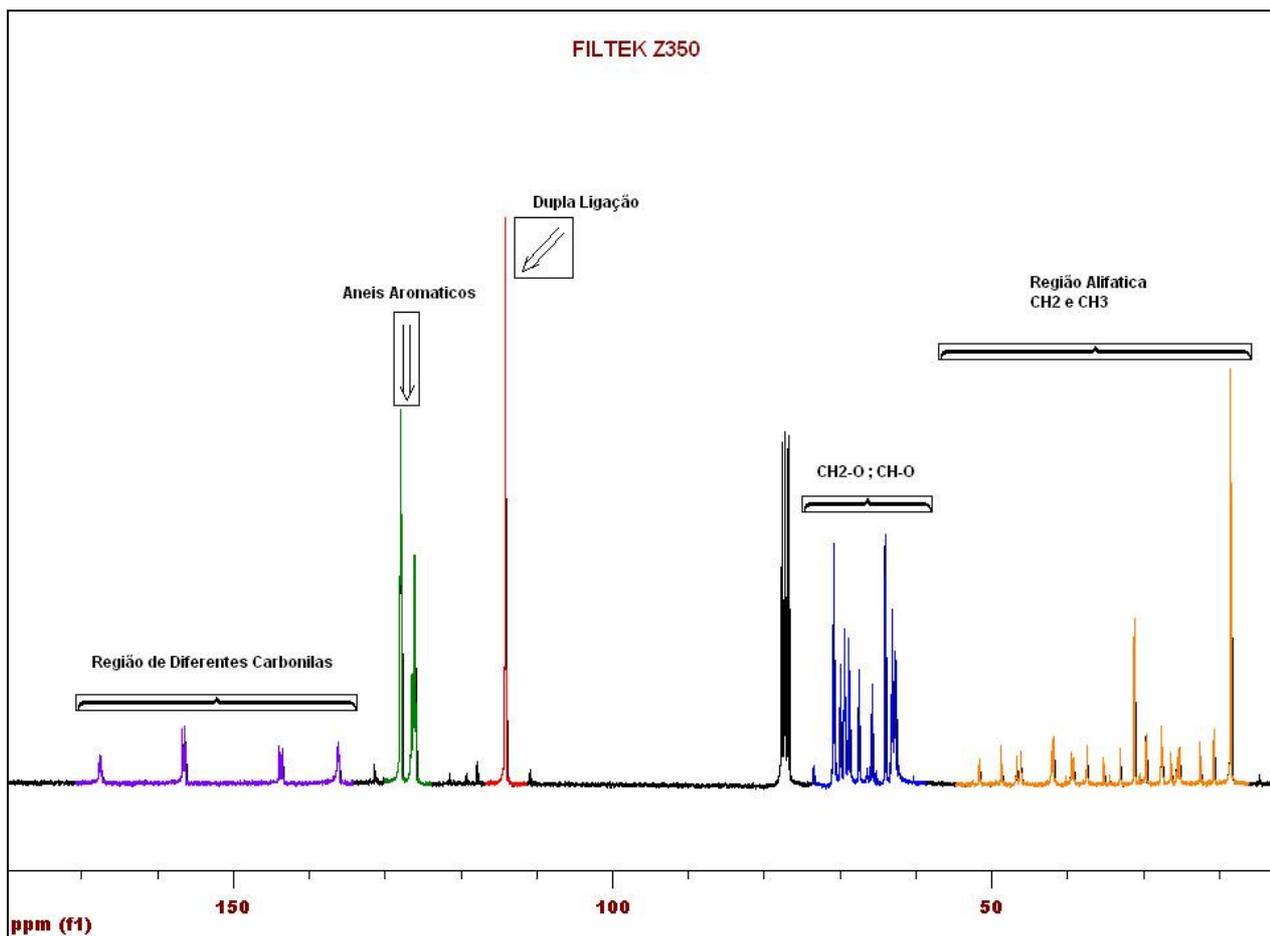
(75,29%), tem-se uma diferença de 3,21% de percentual inorgânico a mais que o encontrado no presente estudo, o que estatisticamente não representa diferença significativa, considerando as variáveis dos testes executados.

### 5.1.3) Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Através dos registros da análise abaixo, pôde-se comparar os resultados de RMN dos compósitos Z 250<sup>®</sup> e Z 350<sup>®</sup>. Assim, as estruturas dos monômeros foram identificadas e observou-se que havia em ambos os espectros, as mesmas regiões com as mesmas quantidades de carbonilas, anéis aromáticos, duplas ligações, regiões com CH<sub>2</sub> e CH ligados ao oxigênio e região alifática (CH<sub>2</sub> e CH), com ínfima diferença de densidade das moléculas. As devidas regiões estão demarcadas nas figuras abaixo, nos dois compósitos.



**Figura 32:** Espectro da análise de RMN do compósito microibrido.



**Figura 33:** Espectro da análise de RMN do compósito nanoparticulado.

Assim, devido à similaridade da cadeia dos monômeros utilizados nos compósitos Z 250<sup>®</sup> e Z 350<sup>®</sup>, não foi possível distinguir-se as moléculas de cada estrutura monomérica presente nos compósitos. O fator altamente relevante nessa análise é que a presença do TEGDMA no compósito Z 350<sup>®</sup> não foi detectada pela análise de RMN, já que ambos os espectros dos materiais foram considerados idênticos. Assim, o que pode-se afirmar é que se há TEGDMA neste compósito, como diz o fabricante, a presença deste monômero no material Z 350<sup>®</sup> é menor do que 1% , já que este é o limite de detecção da técnica de espectrometria por RMN.

O ANEXO I mostra a análise mais detalhada, com os deslocamentos químicos de cada material quantificados e as suas áreas correspondentes.

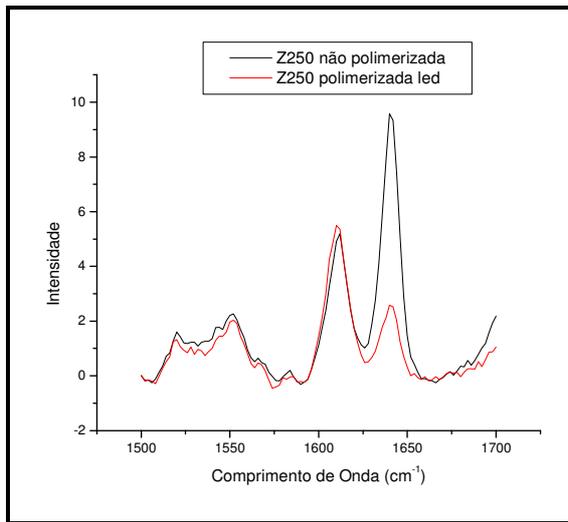
A literatura (RUYTER & OYSAED, 1987; MONTE ALTO *et al*, 2006), como já foi mencionado anteriormente, atribui ao TEGDMA características vantajosas como baixa viscosidade, permitindo uma maior incorporação de carga ao material e alto número de duplas ligações por unidade de peso na cadeia principal, podendo haver um alto grau de conversão da cadeia durante a polimerização. No entanto, a introdução de moléculas de baixo peso molecular como o TEGDMA na matriz tenderá a aumentar a contração de polimerização do material, pois as macromoléculas passam a se formar a partir de muitas ligações cruzadas. Por isso, a utilização do TEGDMA é limitada nos materiais dentários.

No caso do compósito Z 350<sup>®</sup>, ao estudar mais profundamente os compósitos odontológicos resinosos e suas composições, pode-se afirmar que a principal função do TEGDMA neste compósito nanoparticulado é a de maior incorporação de carga, já que a área superficial de partículas deste material é alta (contém nanopartículas de sílica de tamanho de 5 a 20 nm) , necessitando de alta molhabilidade de sua matriz orgânica.

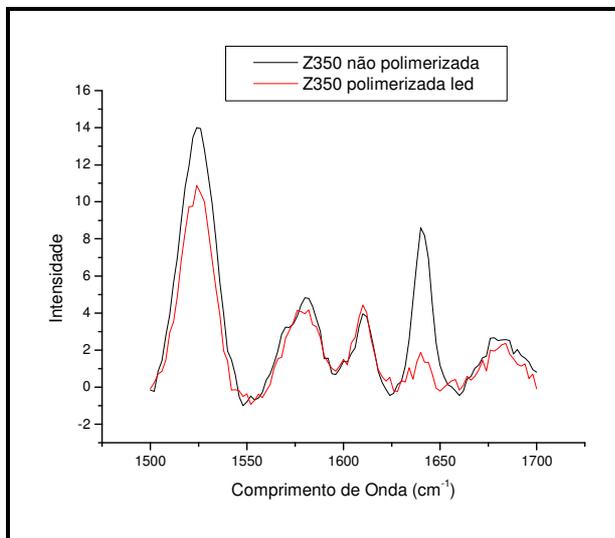
## **5.2) Grau de Conversão Polimérica**

### **5.2.1) Gráficos do grau de conversão**

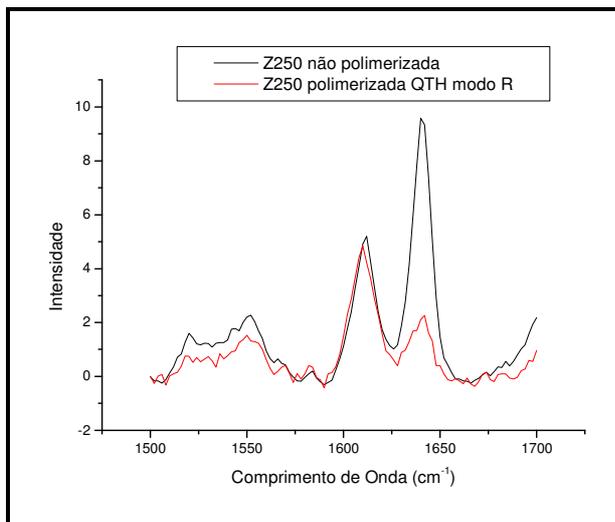
A seguir, estão dispostos os gráficos representativos de cada grupo estudado, mostrando a comparação das curvas de conversão das amostras polimerizadas (vermelho) e não-polimerizadas (preto).



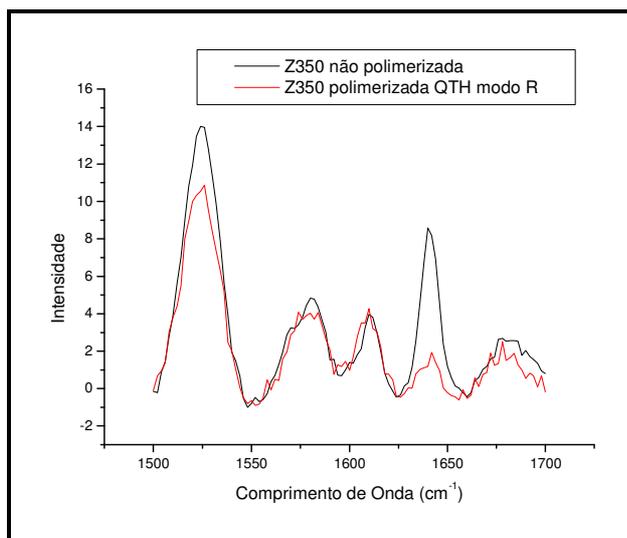
**Figura 34:** figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 1.



**Figura 35:** figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 2.



**Figura 36:** figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 3.



**Figura 37:** figura mostrando o gráfico representativo do Grupo 4.

Os demais gráficos utilizados para o cálculo do grau de conversão de cada amostra são apresentados no ANEXO I.

### 5.2.2) Tabelas com valores utilizados para cálculo do grau de conversão.

Nas Tabelas de 1 a 4 estão apresentados os valores da intensidade utilizados no cálculo do grau de conversão, segundo a **Equação 1**, descrita no capítulo de Materiais e Métodos.

**Tabela 3** – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 1.

Amostra	1640np	1610np	1640p	1610p
a	9,58	5,2	2,13	4,34
b	9,58	5,2	2,1	3,97
c	9,58	5,2	1,95	4,12
d	9,58	5,2	1,78	3,81
e	9,58	5,2	2,59	5,5

**Tabela 4** – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 2.

Amostra	1640np	1610np	1640p	1610p
a	8,59	3,97	1,87	4,42
b	8,59	3,97	1,9	3,72
c	8,59	3,97	1,9	3,74
d	8,59	3,97	1,82	3,92
e	8,59	3,97	3,13	5,12

**Tabela 5** – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 3.

Amostra	1640np	1610np	1640p	1610p
a	9,58	5,2	2,26	4,28
b	9,58	5,2	2,22	4,39
c	9,58	5,2	1,89	3,99
d	9,58	5,2	1,9	3,92
e	9,58	5,2	2,54	4,71

**Tabela 6** – Valores de intensidade das amostras referentes ao Grupo 4.

Amostra	1640np	1610np	1640p	1610p
a	8,59	3,97	1,94	4,28
b	8,59	3,97	1,66	3,77
c	8,59	3,97	1,36	3,43
d	8,59	3,97	1,96	4,26
e	8,59	3,97	2,76	5,45

### 5.2.3) Percentual do grau de conversão monomérica

Na Tabela 7 estão representados os valores referentes à média e desvio-padrão percentuais do grau de conversão monomérica das amostras correspondentes aos quatro grupos estudados.

**Tabela 7-** Média e desvio-padrão de cada grupo .

	Gr 1	Gr 2	Gr 3	Gr 4
Média	73,8	77	73,2	79,4
Desvio-padrão	1,923	3,391	1,483	1,817

A extensão de polimerização dos materiais pode produzir um efeito em quase todas as propriedades físicas dos compósitos, tais como solubilidade, estabilidade dimensional, mudança de cor e biocompatibilidade. Desta maneira, o grau de conversão das moléculas do material compósito resinoso será decisivo para o sucesso da restauração ( CHUNG & GREENER, 1990).

Idealmente, os compósitos deveriam ter todos os seus monômeros convertidos em polímeros durante a reação de polimerização. Entretanto, os monômeros dimetacrilatos exibem uma quantidade considerável de monômeros residuais não reagidos após o completo endurecimento do material, com um grau de conversão variando entre 35% a 75% ( CHUNG & GREENER, 1990 ; COOK *et al*, 1982).

O inadequado grau de conversão dos materiais resinosos está associado a propriedades físico-mecânicas inferiores, tais como baixa resistência ao desgaste, baixa resistência de união, instabilidade de cor, redução da dureza e da resistência à flexão, microinfiltração marginal, aumento dos índices de sorção de água e maior solubilidade (CHEN *et al*, 2006; CHUNG & GREENER, 1990; DARONCH *et al* , 2005; DARR & JACOBSEN 1995; DeWALD & FERRACANE, 1987; DUARTE *et al* 2004; DUKE , 2001; DUNN & BUSH, 2002).

Também é importante ressaltar que monômeros não reagidos podem ser liberados no meio oral, podendo causar reações biológicas adversas. Em razão disso, o

estudo das condições de polimerização dos diferentes compósitos encontrados no mercado precisa ser realizado, visando diminuir seus efeitos adversos.

Em relação à natureza química dos monômeros, mais especificamente à parte inorgânica do material, o autor cita que a distribuição e o tamanho das partículas podem exercer forte influência na polimerização do monômero, assim como conteúdo orgânico, que também exerce influência na cura do material. O Bis-GMA, com sua estrutura de dois anéis aromáticos, tem sido o principal constituinte das resinas, e é considerado um monômero rígido e de alta viscosidade, sendo que o grau de conversão desse material puro gira em torno de 39% ( EL-MOWAFY & RUBO, 2000). Assim, para que esse material tenha uma viscosidade adequada, capaz de incorporar as cargas necessárias, ele é misturado a outros monômeros metacrilatos diluentes, que normalmente são o TEGDMA e o EGDMA ( COOK, 1982 ; FEILZER, 1995).

O limite de conversão do TEGDMA puro é de cerca de 76%, quase o dobro do Bis-GMA. Segundo FERRACANE & GREENER (1984), o aumento da concentração de diluente conduz a um maior grau de conversão devido a maior mobilidade das espécies reativas numa resina mais fluida.

Os dois compósitos selecionados para este estudo foram Filtek Z 250<sup>®</sup> e Filtek Z350<sup>®</sup>. Em relação à composição da parte orgânica, a resina Z250<sup>®</sup> contém Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA. Já a resina Filtek Z 350<sup>®</sup> apresenta uma matriz orgânica com Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e ainda, pequenas quantidades de TEGDMA. Existem alguns estudos na literatura (FERRACANE & GREENER, 1984) nos quais foi observado maior grau de conversão com o aumento do conteúdo de TEGDMA na composição dos compósitos. Assim, os resultados do presente estudo vão de encontro aos achados da literatura em quase todos os grupos estudados. Se forem comparados os grupos de diferentes resinas, pode-se observar que houve uma diferença estatística significativa, obtendo-se os melhores resultados de grau de conversão exatamente nas resinas Z 350<sup>®</sup>,

que são as que contêm TEGDMA. Porém, o grupo 2, que utilizou a resina Z350<sup>®</sup> com a fonte de ativação LED, não apresentou diferença estatística significativa, porém mostrou uma diferença numérica alta, em que o valor de p encontrou-se muito próximo de sinalizar uma diferença estatística ( $p=0,051$ ).

Em relação à composição inorgânica do material, segundo o fabricante, o compósito Z250<sup>®</sup> é composto de partículas de tamanho de 0,01-3,5 $\mu$ m de zircônia e sílica, enquanto o compósito Z350<sup>®</sup> tem em sua composição nanopartículas de sílica de tamanho de 5 a 20 nm e nanoaglomerados de partículas de zircônia/sílica de 0,6 a 1,4  $\mu$ m. Segundo a literatura, apesar das partículas inorgânicas dos compósitos resinosos estarem muito mais ligadas às propriedades de resistência ao desgaste e às características de radiopacidade do material, muitos autores fazem uma correlação entre o grau de conversão e o tamanho e heterogeneidade das partículas. De acordo com RUYTER & OSAYED (1982), a dispersão de luz que ocorre dentro dos compósitos causada pelas partículas de carga é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e diretamente proporcional aos seus índices de refração. Outro autor (ASMUSSEN,1982) confirmou esses achados onde partículas de pequeno diâmetro de carga levam a menor profundidade de cura, maior número de duplas ligações e, portanto menor grau de conversão. No entanto, alguns autores como SHOLZ JR *et al.* (1996) ao avaliarem o grau de conversão através do teste de dureza de sete compósitos com conteúdo de carga diferente, observaram não haver relação entre alto conteúdo de carga e maiores valores de dureza, mostrando que não existe apenas um, mas sim muitos fatores que interferem nas propriedades finais das resinas compostas. Se considerarmos apenas o tamanho das partículas de carga das resinas, pode-se observar que o resultado encontrado no presente estudo contradiz a idéia de que os compósitos com menores partículas de carga apresentam um menor grau de conversão. Nesta pesquisa, se forem comparados grupos de diferentes compósitos resinosos, pode-se observar que o material

Z350<sup>®</sup>, composto de cargas nanométricas, ou seja, as menores partículas, foi o que apresentou o maior grau de conversão.

#### **5.2.4 ) Testes para avaliar o Grau de conversão**

A qualidade de polimerização dos compósitos fotopolimerizáveis pode ser avaliada através de uma série de testes como: microdureza, grau de conversão com espectroscopia por FTIR/ATR, grau de conversão com espectroscopia por RAMAN, microscopia ótica e por escavação, entre outros. Cada teste apresenta maiores ou menores dificuldades técnicas de execução, no entanto, apresentam qualidade de resultados semelhantes.

Estudos de DEWALD & FERRACANE (1987) compararam diferentes metodologias para observar qualidade de polimerização dos monômeros. Assim, realizaram teste de dureza, espectroscopia no infravermelho, microscopia ótica e escavação. Os autores observaram que os resultados dos testes de microscopia ótica e de escavação pareciam superestimar a profundidade de polimerização, fazendo com que à medida que a profundidade de medição fosse aumentada, o grau de conversão diminuísse mais do que o observado com outros testes.

A partir dessa época diversos estudos foram publicados mostrando as vantagens e desvantagens das técnicas de avaliação do grau de conversão ( SILVA et al, 2007, SILVA et al, 2008 , SANTOS et al 2004, SANTOS et al, 2007, MAYWORM, 2009 ).

Assim, os estudos comparativos indicaram a análise de FTIR como o teste mais sensível para a determinação da profundidade de polimerização dos compósitos dentários, apesar de ser um teste caro e que requer tempo.

No entanto, na comparação da polimerização final de um compósito frente a diferentes fontes luminosas em diferentes modos de ativação, observa-se a literatura muito dividida em termos de escolha do teste para avaliar o grau de polimerização.

Alguns autores optam pela análise de microdureza (ARAVAMUDHAN *et al*, 2006; CALHEIROS *et al*, CHEN *et al*, 2006; DUARTE *et al*, 2004; DUNN & BUSH, 2002; SANTOS JR *et al* 2004.), outros pelo método de infra-vermelho - FTIR (BRAGA & FERRACANE, 2002; DARONCH, RUEGGERBERG & DE GOES, 2005; OZYESIL, USUMEZ & GUNDUZ, 2004; RUEGGERBERG & CAUGHMAN, 1993; TURSI, FERRACANE & VOGEL, 2005)

Os estudos mais atuais trazem um novo método de análise de grau de conversão monomérica que é a espectroscopia por RAMAN (SANTOS *et al*, 2007; SILVA, POSKUS & GUIMARÃES, 2007; SILVA *et al*, 2008; MAYWORM, 2009). Este método vêm mostrando ser tão ou mais sensível do que todos os métodos anteriores de avaliação da conversão, apresentando uma técnica muito mais simples, rápida e eficaz, não necessitando de formatos específicos de amostras além de não haver necessidade de destruí-las para medição da conversão ( SILVA *et al*, 2007, SILVA *et al*, 2008, SANTOS *et al* 2004, SANTOS *et al*, 2007 ).

### **5.3) Contração de Polimerização**

A contração durante a polimerização ainda é um fator que limita o uso dos compósitos odontológicos pelos diversos motivos já discutidos anteriormente em revisão de literatura. Vários autores (PUCKETT e SMITH, 1992, PRICE *et al.*, 2000, RUTTERMANN, *et al.*, 2007, ELLAKWA *et al.*, 2007, SIMON *et al.*, 2008, MUCCI *et al.*, 2009) encontraram em seus estudos valores médios de contração de polimerização entre 2 e 5% para compósitos odontológicos comerciais, valores esses compatíveis com o que foi encontrado nesta pesquisa.

Assim, através dos dados obtidos nos ensaios de contração, foi realizada uma análise estatística das médias, onde as variáveis independentes foram os diferentes materiais e as diferentes fontes polimerizadoras e a variável dependente foi a

propriedade analisada, ou seja, a contração de polimerização. O teste estatístico adotado foi o ANOVA fator único, seguido de teste Post Hoc de Tukey, com nível de significância de 95%.

**Tabela 8** - Resultados dos ensaios de contração de polimerização: a média e o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4.

	Material	Média	D.P.
Contração de polimerização (%)	<b>Grupo 1</b>	1,37	0,64
	<b>Grupo 2</b>	2,07	0,36
	<b>Grupo 3</b>	1,48	1,10
	<b>Grupo 4</b>	2,61	1,30

Assim, na análise dos resultados, verificou-se que o teste de contração de polimerização não demonstrou nenhuma diferença estatística entre os grupos, na comparação de diferentes compósitos ou de diferentes fontes luminosas. Foi observado também que, apesar de os testes de grau de conversão terem apresentado alto grau de conversão dos monômeros, a média de contração de polimerização observada nos grupos foi baixa( em torno de 2%) , se comparada aos resultados de contração da literatura atual (de 2 a 5 %).

Segundo a literatura já revisada neste trabalho, este resultado pode estar ligado à fotoativação inicial com uma baixa intensidade de luz, seguida por alta intensidade, descrita por Mehl *et al* em 1997. Nesse método de polimerização, o chamado início suave ou ‘soft-start’, a polimerização é modulada e permite o prolongamento da fase pré-gel do material, diminuindo a contração de polimerização, sem contudo, afetar o grau de conversão monomérica. O uso da polimerização gradual, mediante a redução da intensidade inicial de luz, seguida por uma fotoativação com alta intensidade final melhora a integridade marginal de restaurações com compósitos resinosos odontológicos e tem sido comprovada por diversos autores. (FEILZER *et al* ,1995; SOARES, LIPORINI & MARTIN, 2007; TEDESCO , 2002; TEDESCO, 2008).

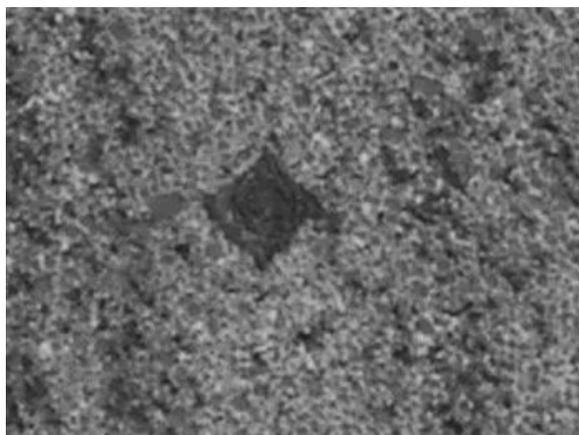
O resultado dos testes do grau de conversão apontando diferença estatística para as diferentes resinas e o resultado da contração de polimerização sem diferenças estatísticas entre grupos pode ter ocorrido devido à capacidade da ativação em modo de início suave permitir que a contração de polimerização diminua sem afetar o grau de conversão dos materiais.

#### **5.4) Ensaio mecânicos**

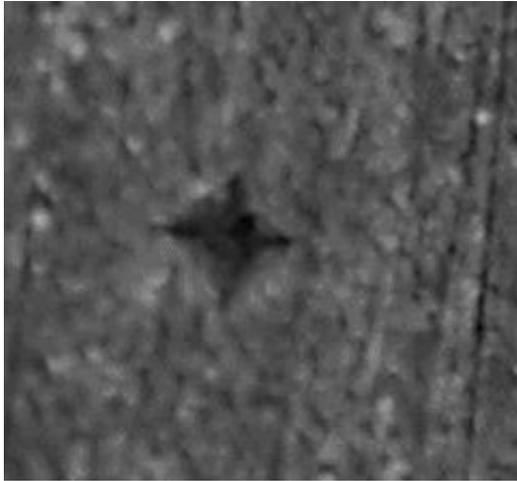
##### **5.4.1) Microdureza Vickers**

O ensaio de dureza do presente estudo teve como objetivo comparar os quatro grupos testados para avaliar se a variação no tipo de fonte polimerizadora e no tipo de compósito resinoso tem diferença significativa nessa propriedade mecânica dos materiais.

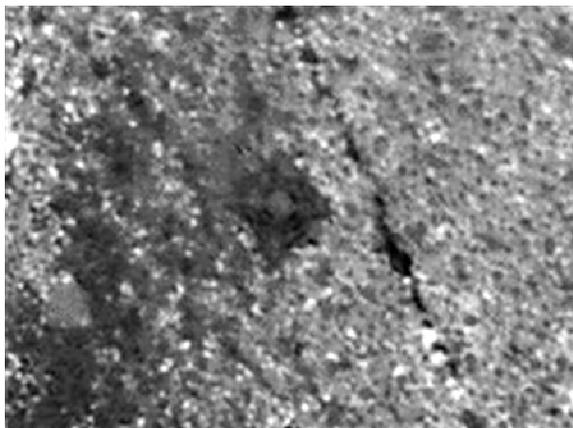
Nas figuras abaixo, podem ser observadas as imagens de impressões deixadas pelo indentador nos grupos estudados. É importante observar que as indentações estão bem demarcadas. Isso pode significar que a tensão elástica residual após a retirada do indentador foi desprezível e não influenciou de forma significativa os resultados obtidos.



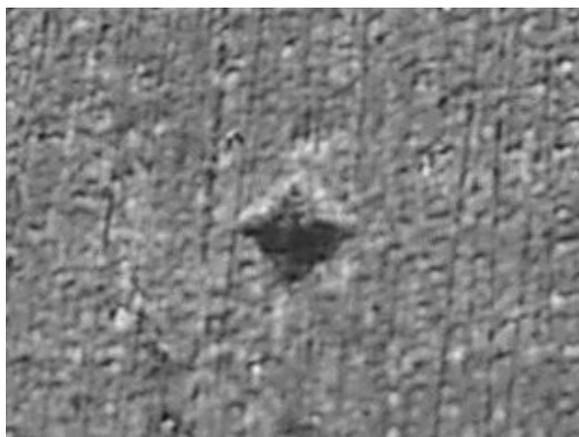
**Figura 38:** Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito microibrido polimerizado com LED (Grupo 1).



**Figura 39:** Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito nanoparticulado polimerizado com LED (Grupo 2).



**Figura 40:** Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito microibridopolimerizado com luz halógena QTH (Grupo 3).



**Figura 41:** Figura representativa de indentação observada no MO após ensaio de microdureza Vickers realizado no compósito nanoparticulado polimerizado com luz halógena QTH (Grupo 4).

Segundo YAP *et al* (2004) a dureza e o módulo de elasticidade estão entre as várias propriedades mecânicas pesquisadas a fim de determinar a resistência dos materiais às forças oclusais. A dureza também tem sido relacionada à resistência e à ductilidade dos materiais, além de estar sendo utilizada para prever a resistência à abrasão de um material e sua capacidade de desgastar ou ser desgastado pelo dente oposto ou por outros materiais (ANUSAVICE, 1998).

A microdureza oferece informações relevantes em aplicações que envolvem deformação localizada, não-uniforme ou em ponto de contato, que ocorrem em contatos oclusais com o dente oposto, desgaste superficial a três corpos durante a mastigação e atividades parafuncionais como o bruxismo (YAP, 2004).

Segundo POSKUS *et al* (2004), a dureza dos materiais compósitos odontológicos depende de vários fatores, entre eles: o grau de conversão do monômero (o qual, segundo o autor, varia com a distância do fotopolimerizador da superfície do compósito, a espessura dos incrementos e a cor do material), e, a quantidade e o tamanho das partículas. Outros autores concordam com essa afirmativa, dizendo que a dureza de um compósito odontológico está diretamente relacionada com o tamanho e a quantidade

de partículas, além do grau de polimerização da matriz. Quanto maior a quantidade e menor o tamanho de suas partículas, maior será a dureza do compósito. Assim também ocorre quanto maior for o grau de cura da resina (GREGORY *et al.*, 1992, OKADA *et al.*, 2000, POSKUS *et al.*, 2004, HEINTZE *et al.*, 2007).

Assim, devido ao fato de o grau de conversão ser diretamente proporcional à dureza do material, alguns autores (DUN & BUSH, 2002; AGUIAR *et al.*, 2005) utilizaram este teste mecânico para avaliar grau de conversão polimérica. Porém, convém lembrar que essa correlação existe, mas é um método aproximado e sem precisão. A dureza mede, de fato, a capacidade de o material suportar esforços que condizem com aquele encontrado na oclusão dentária. Para medição de grau de conversão especificamente, podem ser realizados testes como espectrometria por Raman ou espectrometria por infra-vermelho.

Através dos dados obtidos nos ensaios, foi realizada uma análise estatística das médias, onde as variáveis independentes foram os diferentes materiais e as diferentes fontes polimerizadoras e a variável dependente foi a propriedade mecânica analisada, ou seja, a microdureza do material. O teste estatístico adotado foi o ANOVA fator único, seguido de teste Post Hoc de Tukey, com nível de significância de 95%.

**Tabela 9** - Resultados dos ensaios de dureza: a média e o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4.

	Material	Média	D.P.
Microdureza Vickers (HV)	<b>Grupo 1</b>	97,67	3,75
	<b>Grupo 2</b>	117,45	11,56
	<b>Grupo 3</b>	120,29	11,27
	<b>Grupo 4</b>	89,65	10,87

Através dos testes estatísticos (ANEXO V) observou-se que não houve diferença estatística ( $p \geq 0,05$ ) entre os quatro diferentes grupos, nem na variação do tipo de compósito ou da variação da fonte polimerizadora.

Assim, como houve diferença estatística nos graus de conversão polimérica entre os grupos de diferentes compósitos, podia haver diferença entre os grupos nos ensaios de teste de resistência do material, já que muitos autores afirmam que essa relação ocorre. No entanto, no ensaio de dureza, o presente trabalho não apresentou diferença estatística entre os quatro grupos estudados.

#### **5.4.2) Compressão Diametral**

A resistência à compressão diametral é uma importante propriedade mecânica relacionada aos materiais dentários, pois a mesma nos fornece um dado de resistência à tração, ensaio que não é utilizado nos materiais compósitos odontológicos. Esta propriedade indica a habilidade do material suportar carga vertical, o que é vital em áreas de grande esforço. (WILLENS *et al.*, 1992)

Neste ensaio, um corpo é colocado sob a ação de uma carga que tende a comprimi-lo ou encurtá-lo no sentido transversal. A tensão de compressão é sempre acompanhada de uma deformação. Contudo, não é possível calcular o alongamento, nem o módulo de elasticidade em compressão diametral deste corpo de prova devido à disposição transversal do ensaio, que faz com que a sua deformação não seja uniforme em toda sua extensão.

Muitos fatores ambientais podem interferir nos resultados dos ensaios mecânicos destes materiais. Sendo assim, durante a confecção dos corpos-de-prova, estas variáveis foram observadas e padronizadas para as diferentes amostras, procurando diminuir suas interferências nos resultados.

Através dos dados obtidos nos ensaios, foi realizada uma análise estatística das médias, onde as variáveis independentes foram os diferentes materiais e as diferentes

fontes polimerizadoras e a variável dependente foi a propriedade mecânica analisada, ou seja, limite de resistência à compressão diametral, ou à tração indireta. O teste estatístico adotado foi o ANOVA fator único, seguido de teste Post Hoc de Tukey, com nível de significância de 95%.

**Tabela 10** - Resultados dos ensaios de compressão diametral: a média, o desvio padrão (D.P.) dos grupos 1,2,3 e 4.

	Material	Média (N)	D.P.
Compressão Diametral (N)	<b>Grupo 1</b>	45,7N	5,2
	<b>Grupo 2</b>	43,3N	10,7
	<b>Grupo 3</b>	42,2N	10,6
	<b>Grupo 4</b>	38,8N	10,1

Através dos testes estatísticos (ANEXO VI ) observou-se que não houve diferença estatística ( $p \geq 0,05$ ) entre os quatro diferentes grupos, nem na variação do tipo de compósito ou da variação da fonte polimerizadora.

Assim, como houve diferença estatística nos graus de conversão polimérica entre os grupos de diferentes compósitos, podia haver diferença entre os grupos nos ensaios de resistência do material, já que muitos autores afirmam que essa relação ocorre. No entanto, no ensaio de compressão diametral, o presente trabalho não apresentou diferença estatística entre os quatro grupos estudados.

Os autores ( CORRER 2005; RUYTER & OYASED, 1982; FERRACANE *et al*, 1986) defendem que para que o compósito apresente propriedades mecânicas adequadas, é necessário que ele atinja um alto grau de conversão dos monômeros. Deste modo, eles polimerizam até certa profundidade, que varia com a penetração da luz no material. A profundidade de polimerização desses compósitos fotoativados depende de muitos fatores, sendo os principais a composição do material, a cor, a translucência, a intensidade de fonte de luz e a distância da ponta do aparelho fotoativador. Assim, no

presente estudo, todas as variáveis foram observadas e padronizadas para as amostras na confecção dos corpos de prova, o que garantiu um alto grau de conversão polimérica para os quatro grupos.

Portanto, apesar de os grupos apresentarem diferença estatística no grau de conversão polimérica, com os grupos contendo a resina nanoparticulada apresentando um maior grau de conversão, todos os grupos apresentaram um alto índice de grau de conversão, se comparados com a revisão de literatura, garantindo, assim, propriedade de resistência à compressão diametral estatisticamente equivalentes. Isso pode indicar que o grau de conversão influencia as propriedades mecânicas até um certo nível de conversão. A partir de um número alto de conversão de polímeros, parece que a relação deste número com a resistência à compressão e também com a dureza tende a se estabilizar.

## 6) CONCLUSÕES

- Não foi detectada a presença do monômero TEGDMA no compósito Z350<sup>®</sup>. Assim, pode-se afirmar que, se há TEGDMA nesse material, como afirma o fabricante, essa quantidade é menor do que 1% da matéria orgânica deste material , já que este é o limite de detecção da técnica de espectrometria por RMN.
- No teste de grau de conversão, não foram encontradas diferenças estatísticas em relação às duas diferentes fontes de polimerização (LED e QTH).
- Em relação aos diferentes compósitos, houve diferença estatística no grau de conversão dos materiais, observando-se um maior grau de conversão para os grupos contendo o compósito Z 350<sup>®</sup>.
- O teste de contração de polimerização não demonstrou nenhuma diferença estatística entre os grupos, na comparação de diferentes compósitos ou de diferentes fontes luminosas.
- O resultado dos testes do grau de conversão (alto GC) apontando diferença estatística para as diferentes resinas e o resultado da contração de polimerização (baixa CP) sem diferenças estatísticas entre grupos pode ter ocorrido devido à capacidade da ativação em modo de início suave permitir que a contração de polimerização diminua sem afetar o grau de conversão dos materiais.
- Nos ensaios mecânicos considerando ambos material e fonte polimerizadora, não houve diferença estatística entre os grupos.

## 7) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparação de grau de conversão, contração de polimerização e resistência mecânica dos compósitos utilizados na presente pesquisa com o material Silorano.
- Comparação de técnicas mais antigas com técnicas mais atuais no sentido de comparar a acuidade das técnicas e apontar vantagens e desvantagens de cada uma:
  - Grau de conversão (comparar espectrometria por FTIR, dureza e espectrometria por RAMAN);e;
  - Contração de polimerização ( comparar picnometria a água, picnometria a gás, LVTD, dilatômetro de mercúrio)
- Comparação de polimerizações com modo convencional de ativação e modo em início suave.

## 8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, G., FLEMING, G. J. P., HARRINGTON, E. *et al.* “Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments”. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 6, pp. 437-444, 2003.

AGUIAR, F. H. B. *et al.*, 2005, “Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media”. **Dental Materials**, v. 21, n. 12, pp.1098-1103.

ANUSAVICE, K.J., **Phillips, Materiais Dentários**. 10<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 1998.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips, Materiais Dentários**. 11<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.

ARAVAMUDHAN, M.S. *et al.* “Light-emitting diode curing light irradiance and polymerization of resin-based composite.” **JADA**, v. 137, pp. 213-223,2006.

ASMUSSEN, E. “Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resins polymers.” **Scand J Dent Res**, v.90, pp.490-496, 1982.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A “Light-emitting diode curing: Influence on selected properties of resin composites.” **Quintessence Int**, v. 34, n.1, 2003.

BARATIERI, F. *et al.*, **Procedimentos Preventivos e Restauradores**. 2<sup>a</sup>ed., São Paulo, Quintessence, 1992.

BAROUDI, K. *et al.*, “Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction”. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 8, pp.651-655., 2007.

BAUER F.,GLASSEL H-J., DECKER U.,*et al* “Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrilate systems with excellent scratch performance”.**Progress in organic coatings**, v.47, n.2, pp 147-153, 2003.

BORKOWSKI, K. et al “ Effect of material properties of composite restoration on the strength of the restoration–dentine interface due to polymerization shrinkage, thermal and occlusal loading”. **Medical Engineering & Physics**, v. 29, n. 6, pp.671-676., 2007.

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

BRAGA, R. R.; FERRACANE, J. L “Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics.” **J Dent Res**, v. 81, n. 2, pp. 114-118.,2002..

CALHEIROS, F. C.; KAWANO, Y.; STANSBURY J.W.; BRAGA R.R. “Influence of radiance exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites.” **Dent Mater**, v.22, pp.799-803,2006.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ªed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CARVALHO, R. M., PEREIRA, J. C., YOSHIYAMA, M., PASHLEY, D. H., “ A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief”. **Operative Dentistry**, v. 21, n. 1, pp.17-24, 1996..

CAUGHMAN, W. F. et al., “Glass ionomer and composite resin cements: Effects on oral cells.” **J Prosthet Dent**, v. 63, n. 5, pp. 513-521, May 1990.

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

CHAWLA, K. K., **Composite Materials Science and Engineering**. 1ªed, New York, Springer – Verlag, 1997.

CHEN M. H. *et al.* low shrinkage light curable nanocomposites for dental restorative material. **Dent. Mater.**, v. 22, n 2, p. 138-45, Feb., 2006.

CHUNG, K.H. ,“ The relationship between composition and properties of posterior resin composites.” **J Dent Res**, v. 69, n. 3, pp. 852-856, Mar.,1990.

CHUNG, K. H.; GREENER, E. H., “Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resin.” **J Oral Rehabil**, v. 17, pp. 487-494,1990.

CONCEIÇÃO E.N. *et al.* **Dentística: Saúde e Estética**, 1º edição, São Paulo, editora Artmed , 2000.

CONCEIÇÃO, E. N. *et al.* **Dentística: Saúde e Estética**, 2º edição, São Paulo, editora Artmed, 2002.

CONDON , J. R., FERRACANE, J. L.. “Polymerization contraction stress of commercial composites.” *Journal of Dental Research*, v. 77, pp.639-644, 1998.

CORRER, A. B., Avaliação da dureza Knoop de compósitos restauradores odontológicos fotoativados por diferentes métodos. Tese de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil, 2005.

COURY, T. L. *et al.*, 1981, “The diametral tensile strengths of various composite resins“. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 45, n. 3, pp.296-299.

DARONCH, M.; RUEGGERBERG, F. A.; DE GOES, M. F. “Monomer conversion of pre-heated composite.” **J Dent Res**, v. 84, n. 7, p. 663-667, 2005.

DARR, A. H.; JACOBSEN, P. H. "Conversion of dual cure luting cements." **J Oral Rehab**, v. 22, n. 1, p. 43-47, Jan. 1995.

DAVIDSON, C. L., DE GEE, A. J. "Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites". **Journal of Dental Research**, v. 63, n. 2, pp.146-148,1984.

Assoc

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

DUARTE, J.L.; RABELLO T.B.; GARCIA M.C.;MIRANDA M.S.; PARAÍZO M."Influência de diferentes fontes de luz sobre o grau de conversão de um compósito fotoativado." **Braz Oral Res** , v. 18, Supplement ( Proceedings of the 21<sup>nd</sup> Annual SBPQO Meeting) 2004.

DUNN W.J.; BUSH A.C. "A comparinson of polymerization by light-emitting diode and halogen-besed light-curing units". **J. Am Dent**, v. 133, 335-341, 2002.

ELLAKWA, A., CHO, N., LEE, I., B. "The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites". *Dental Materials*, v. 23, n. 10, pp.1229-1235, 2007.

ELIADES, G. C.; VOUGIOUKLAKIS, G. J.; CAPUTO, A. A. "Degree of double bond conversion in light-cured composites." **Dent Mater**, v.3, n. 1, p.19-25, 1987.

EL-BADRAWY, W. A.; EL-MOWAFY, O. M. "Chemical versus dual curing of resin inl Inlay cements." **J Prosthet Dent**, v. 73, n. 6, p. 515-524, June 1995.

EL-MOWAFY, RUBO, EL-BADRAWY, 1999;

FEILZER, A. J.; et al. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. **Eur J Oral Sci**, v.103, p. 322-6, 1995.

FEILZER, A. J., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L. "Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration". **Journal of Dental Research**, v. 66, n. 11, pp.1636-1639,1987.

FERRACANE, J. L. “Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins.” **Dent Mater**, v.1, p.11-14, 1985.

FERRACANE, J. L.; GREENER, E. H. “The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins.” **J Biomed Mat Res**, v.20, p.121-131, 1986.

FERRACANE, J. L. et al. “Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure.” **J Den Res**, v. 76, n. 8, p. 1508-1516, Aug. 1997.

FLEMING, G. J. P., KHAN, S., AFZAL, O., PALIN, W. M., BURKE, F. J. T.  
“Investigation of polymerisation shrinkage strain, associated cuspal movement and microleakage of MOD cavities restored incrementally with resin-based composite using an LED light curing unit.” **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 2, pp.97-103, 2007.

GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics**, 1<sup>a</sup>ed, New York, McGraw-Hill International Editions, 1994.

HENOSTROSA, G.H., 2003. *Adhésion em Odontologia Restauradora*, 1<sup>a</sup> ed., Curitiba, Brasil, Editora Maio.

HOFMANN, N., PAPSTHART, G. *et al.* “Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness”. **J Oral Rehabil**, v.28, n. 11, pp.1022-1028, Nov, 2001.

IGA, M., TAKESHIGE, F., UI, T., TORI, M., 1991, “The relationship between polymerization shrinkage measured by a modified dilatometer and the inorganic filler content in light cured composites”. **Dental Materials Journal**, v. 10, n. 1, pp.38-45, 1991.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)4049.  
**International Standard Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials.** 2000.

JENDRESEN, M. D., TROWBRIDGE H. O., 1972, “Biologic and physical properties of a zinc polycarbylate cement“. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 28, n. 3, pp.264-271.

KREJCI, I., LUTZ, L. “Marginal adaptation of Class V restorations using different restorative techniques”. *Journal of Dentistry*, v. 19, n. 1, pp.24-32,1991.

KIM *et al.* “The effecto of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites.” **J Prosthet Dent.**, v. 87, n.6, pp. 642-649, 2002 .

KIM, S., JANG, J. “The measurement of degree of conversion for BIS-GMA/silica composites by FT-IR spectroscopy”. *Polymer Testing*, v. 15, n. 6, pp.559-571, 1996.

KUGEL, G., GARCÍA-GODOY, F. Direct and Indirect Esthetic Adhesive Restorative Materials: A Review. **YBP-HOME – Healthmantra Home.**  
<http://www.healthmantra.com/ypb/oct%2001/new%20composite%20class%20materials.htm>, 20003.

LUCAS F.E.,SOARES G.B.,MONTEIRO E. **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso molecular e Análise Térmica.**Rio de Janeiro.Editora e-papers,2001.

LIM *et al.* “Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites.” **Dental Materials**, v. 18, pp.1-11, 2002.

LIMA, J.S., **Características Mecânicas do Concreto.** Tese em Msc. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 1999.

LUTZ, F., KREJCI, I., BARBAKOW, F. “Quality and durability of marginal adaptation in bonded composite restorations”. **Dental Materials**, v. 7, n. 2, pp.107-13,1991.

MATHIS, R. S., FERRACANE, J. L., 1989, “Properties of a glass-ionomer/resin-composite hybrid material”. *Dental Materials*, v. 5, n. 5, pp.355-358.

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

MAYWORM, C. D., CAMARGO Jr, S. S., BASTIAN, F. L. “Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles.” **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 9, pp.703-710, 2008.

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

MANHART, J., KUNZELMANN, K. H., CHEN, H. Y., *et al.* “Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins”. **Dental Materials**, v. 16, pp.33-40, 2000.

MATSUMOTO, H.; *et al.* “Depth of cure of visible-light resin: clinical simulation.” **J Prosthet Dent**, v. 55, n. 5, p. 574-7, May. 1986.

McCULLOCK, A. J., SMITH, B. G. N. “*In vitro* studies of cuspal movement produced by adhesive restorative materials”. **British Dental Journal**, v. 161, n. 11, pp.405-409,1986.

MONTE ALTO *et al*,2006. “Depth of cure of dental composites submitted to different light-curing modes”. **Journal of Applied Science**, v.14, n.12, pp.71-76.

MORILHA Jr., A., 2004, “Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento de ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas de fadiga das misturas asfálticas”. Tese de M.Sc., UFSC, São Carlos, SP, Brasil.

MUNKSGAARD, E. C., HANSEN, E. K., KATO, H., 1987, “Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins versus filler content”. **Scandinavian Journal of Dental Research**, v. 95, n. 6, pp.526-531, 1987.

OGUNYINKA, A., PALIN, W. M., SHORTALL, A. C., MARQUIS, P. M.. “Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites.” **Dental Materials**, v. 23, n. 7, pp.807-813, 2007.  
OKADA, K., et al., “Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva”, *Dental Materials*, v.17, pp. 34-39, May 2000.

OZYESIL, A. G.; USUMEZ, A.; GUNDUZ, B. “The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration.” **J Prosthet Dent**, v. 91, p. 151-157, 2004.

PENN, R. W. et al., 1987, “Diametral tensile strength and dental composites“. **Dental Materials**, v. 3, n. 1, pp.46-48.

PEUTZFELDT, A. “Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing.” **Acta Odontol Scand**, v. 53, n. 1, p. 29-34, Feb. 1995.

PEUTZFELDT, A. “Resin composites in dentistry: the monomer systems”. **European Journal of Oral Sciences**, v. 105, n. 2, pp.97-116, 1997.

PEYTON, F. A. “History of resins in dentistry.” **Dental Clinics of North America**, v. 19, n. 2, pp.211-233, 1975.

PRICE, R. B., RIZKALLA, A. S., HALL, G. C. “Effect of stepped light exposure on the volumetric polymerization shrinkage and bulk modulus of dental composites and an unfilled resin.” **American Journal of Dentistry**, v. 13, n. 4, pp.176-80, 2000.

PUCKETT, A. D., SMITH, R. “Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites.” **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 68, n. 1, pp.56-8, 1992.

RASETTO, F.; DRISCOLL, C. F.; VON FRAUNHOFER, J. A. “Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers.” **J Prosthodont**, v. 10, n. 3, p. 133-139, Sep. 2001.

RODRIGUES NETO, E. et al. “Estudo comparativo de aparelhos fotopolimerizadores para determinar o grau de conversão de resinas compostas utilizando o espectrofotômetro de infravermelho.” **RGO, Porto Alegre**, v.55, n.4, p.357-361, out/dez, 2007.

ROSENSTIEL, S. F.; LAND, M. F.; CRISPIN, B. J. “Dental luting agents: a review of the current literature.” **J Prosthet Dent**, v. 80, n. 3, p. 280-301, 1998.

RUEGGERBERG, F. A.; CRAIG, R. G. “Correlation of parameters used to estimate monomers conversion in a light-cured composite.” **J Dent Res**, v. 67, n. 6, p. 932-7, June. 1988.

RUEGGERBERG, F.A.; CAUGHMAN, W.F. “The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements.” **Oper Dent**, v. 18, p. 48-55, 1993.

RUTTERMANN, S. *et al.* “Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials—A comparative study. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 10, pp. 806-813,2007.

RUYTER, I. E.; OYSAED, H. “Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials.” **Acta Odontol Scand**, v. 40, n. 3, p. 179-192, 1982.

RUYTER, I. E.; OYSAED, H. "Composites for use in posterior teeth: composition and conversion." **J Biomed Mat Res**, v.21, p.11-23, 1987.

SANTOS JR G.C.; EL-MOFAY O.; RUBO J. H.; SANTOS, M.J. "Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED cured units." **J Canad Dent Assoc**, v.70, n. 5, p. 323-328, 2004.

SANTOS, G.B. ; MEDEIROS, I.S.; FELLOWS, C.E.; MUENCH, A.; BRAGA, R.R. "Composite depth of cure obtained with QTH and LED units assessed by microhardness and micro-Raman Spectroscopy." **Operative Dentistry**, v. 31, n.1, p.79-83, 2007.

SAKAGUCHI, R. L., SASIK, C. T., BUNCZAK, M. A., DOUGLAS, W. H., "Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives." **Journal of Dentistry**, v. 19, n. 5, pp.312-316, 1991.

SHI *et al.* "Sliding wear behaviour of epoxy containing nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with different pretreatments." **Wear**, v. 256, n. 11-12, pp. 1072-1081, 2004..

SIDERIDOU, I.; TSEKI, V.; PAPANASTASIOU, G. "Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins." **Biomaterials**, v. 23, p. 1819-1829, 2002.

SILVA E.M., POSKUS L.T., GUIMARÃES J.G.A. Influence of light polymerization modes on the degree of conversion and mechanical properties of resin composites: a comparative analysis between a hybrid and a nanofilled composite. *Oper. Dent.*, v.32, n. 2, p. 160-5, mar-Apr, 2007.

SILVA E.M., POSKUS L.T., GUIMARÃES J.G.A., BARCELOS A.A.L.; FELLOWS C.E. Influence of light polymerization modes on degree of conversion and crosslink density of dental composites. *J Mater. Sci. Mater Med.*, v.19, 1027-1032, 2008.

SÖDERHOLM, K. J.; MARIOTTI, "A. Bis-GMA-based resins in dentistry: are they safe?" **J Am Dent Assoc**, v. 130, n. 2, p. 201-9, Feb. 1999.

STANINEC, M., MOCHIZUKI, A., TANIZAKI, K. *et al.* “Interfacial space, marginal leakage, and enamel cracks around composite resins.” **Operative Dentistry**, v. 11, n. 1, pp.14-24, 1986.

SUN,J.,LIN-GIBSON,S,“X-ray microcomputed tomography for measuring polymerization shrinkage of polymeric dental composites”. **Dental Materials**, v. 24, n. 2, pp. 228-234, 2008.

SWARTZ, M.L., PHILIPS, R.W., RHODE, B. F., “Visible light activated resins – depth of cure.”**Journal of American Dental Association**, v.106, n.5, pp. 634-637.

TEDESCO, A. D. **Avaliação do grau de conversão monomérica de compósitos de alta densidade em diferentes profundidades por espectroscopia no infravermelho.** Dissertação (Mestrado em Área de Dentística). Faculdade de Odontologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2002.

TEDESCO, A.D. **Influência na fotoativação com lâmpadas halógena e LED e dos modos soft-start e pulsátil na microdureza, grau de conversão monomérica e grau de reticulação de um compósito com nanopartículas.** Tese (Doutorado em área de Dentística). Faculdade de Odontologia da Universidade do Rio de Janeiro, 2008.

THOMPSON, V. P., WILLIAMS, E. F., BAILEY, W. J. “Dental resins with reduced shrinkage during hardening.” **Journal of Dental Research**, v. 58, n. 5, pp.1522-32, 1979.

TURSI, C.P.; FERRACANE, J.L.; VOGEL, K. “Filler features and their effect on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites.” **J Biomater**, v. 26, pp. 4932-4937, 2005.

UNO S.; ASMUSSEN, E. “Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate.” **Scand J Dent Res**, v. 99, pp. 440-4, 1991.

UNTERBRINK, G. L., MUESSNER, R..“Influence of light intensity on two restorative systems”. **Journal of Dentistry**, v. 23, n. 3, pp.183-9, 1995.

VANKERCKHOVEN, H. et al. “Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resin.” **J Dent Res**, v. 61, n. 6, p. 791-795, June 1982.

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

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

WHITE, S. N., YU, Z., 1993, “Compressive and diametral tensile strengths of current adhesive luting agents”. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 69, n. 6, pp.568-572.

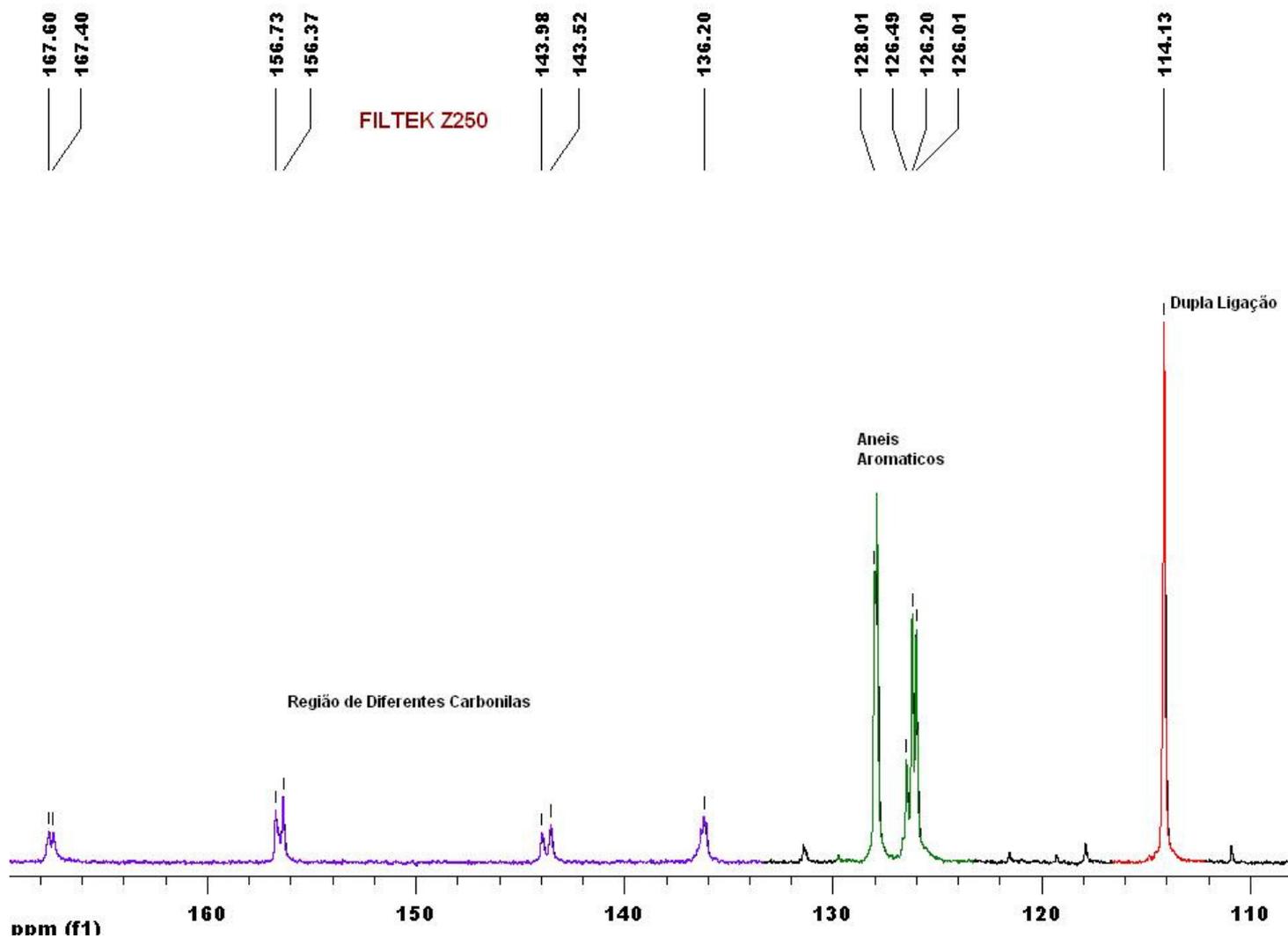
WILLENS et al. “A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics, **Dental Materials**, v.8, pp.310-319, 1992.

YOSHIDA, K., GREENER, E. H., 1994, “Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin”. **Journal of Dentistry**, v. 22, n. 5, pp.296-299, 1994.

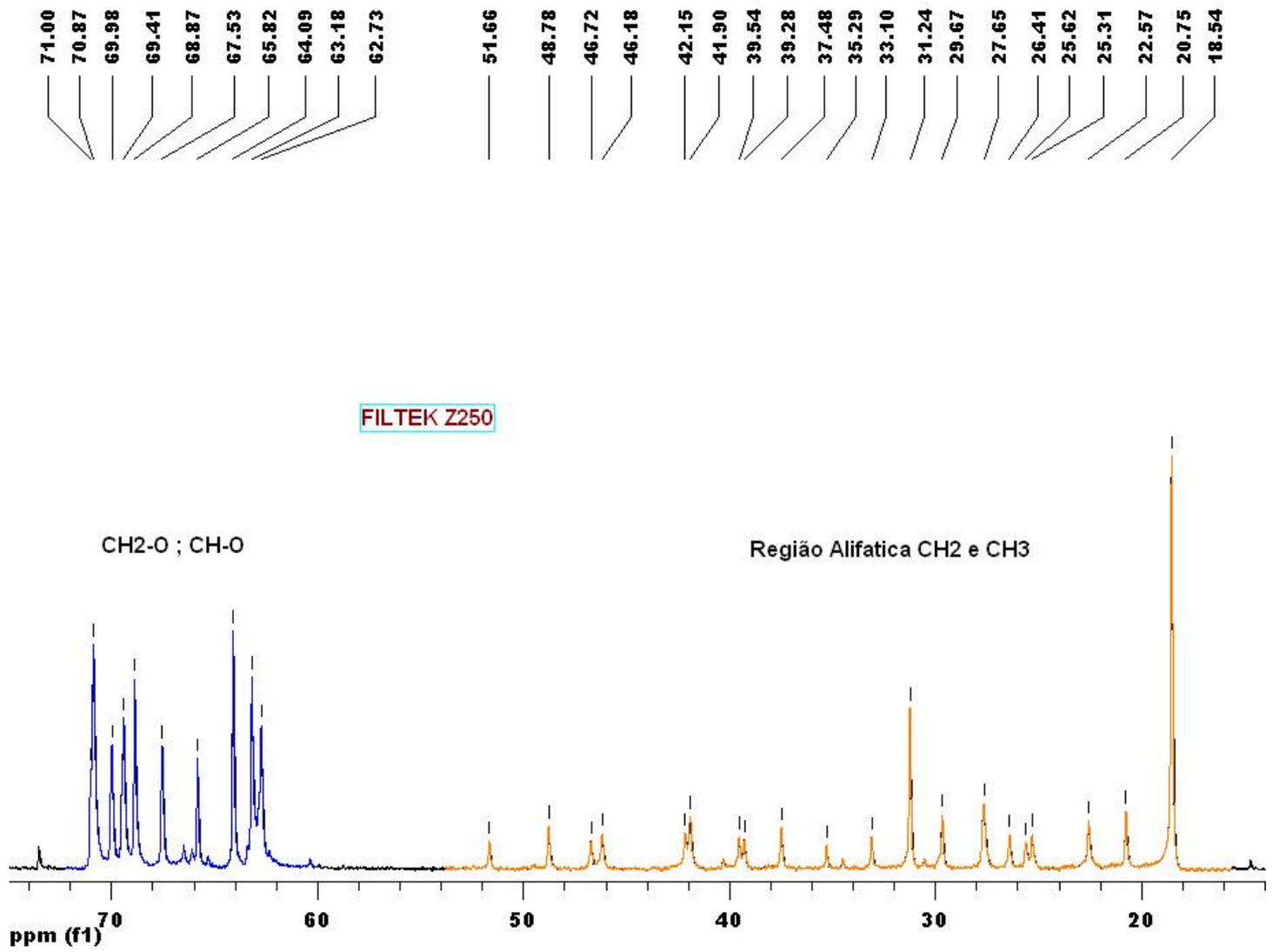
ZHANG *et al.*, 2002.Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites.” **Wear**, v. 253, pp. 1086-1093.“

# ANEXO I – Espectros da Ressonância Magnética Nuclear Detalhada .

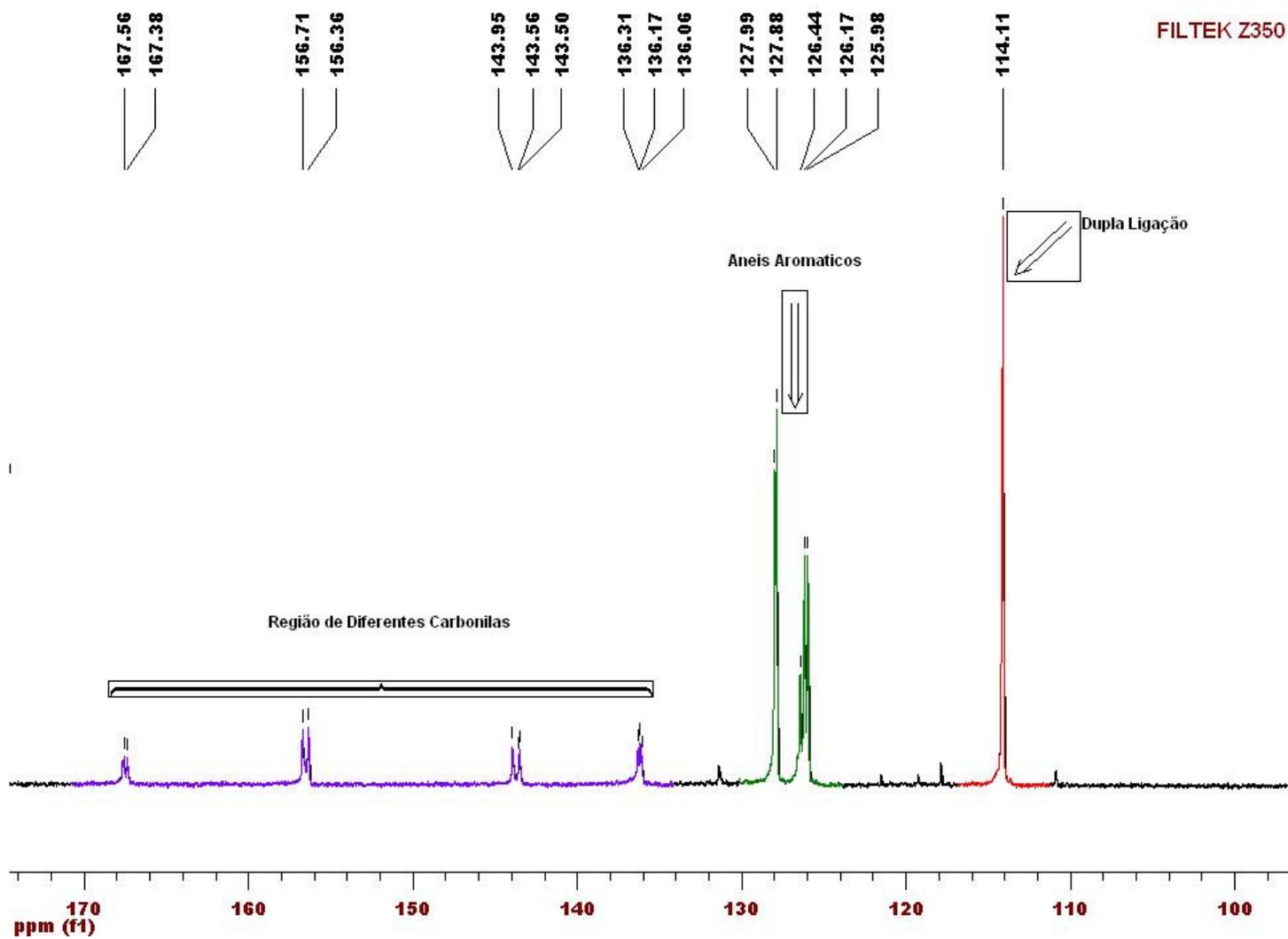
## Espectro por RMN do compósito Z250<sup>®</sup> com os deslocamentos químicos (parte A )



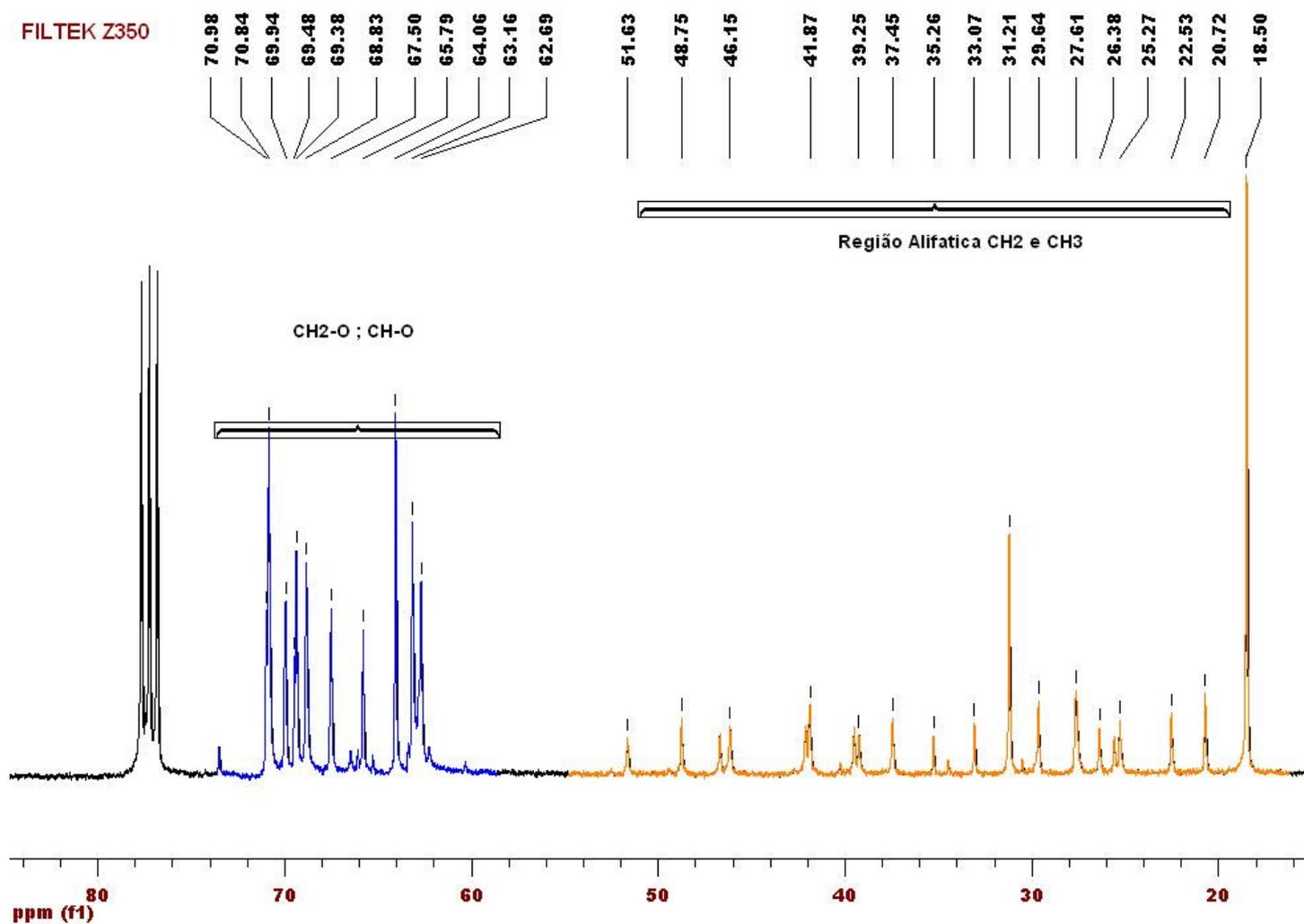
# Espectro por RMN do compósito Z250<sup>®</sup> com os deslocamentos químicos (parte B)



# Espectro por RMN do compósito Z350® com os deslocamentos químicos (parte A)



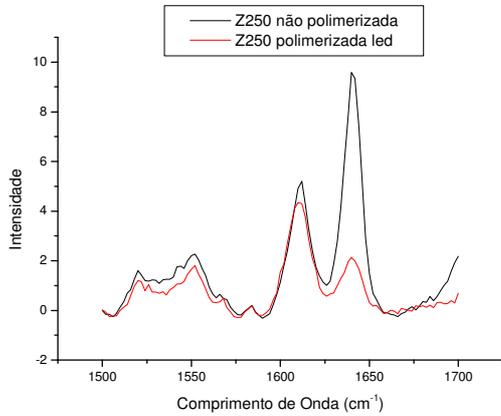
# Espectro por RMN do compósito Z350<sup>®</sup> com os deslocamentos químicos (parte B)



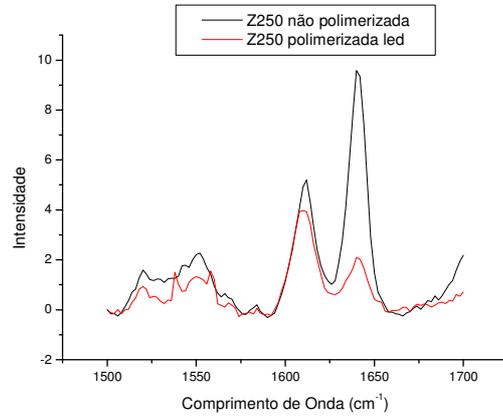
## ANEXO II- Gráficos do grau de conversão das amostras separados por grupo.

### Grupo 1

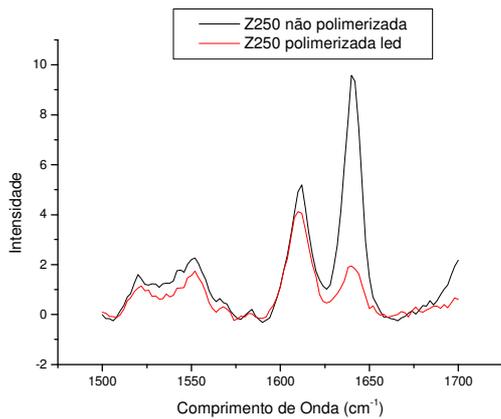
Amostra A



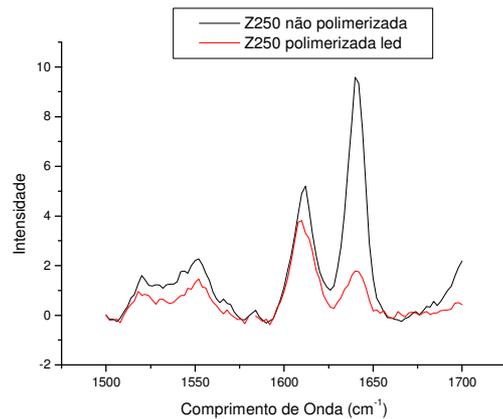
Amostra B



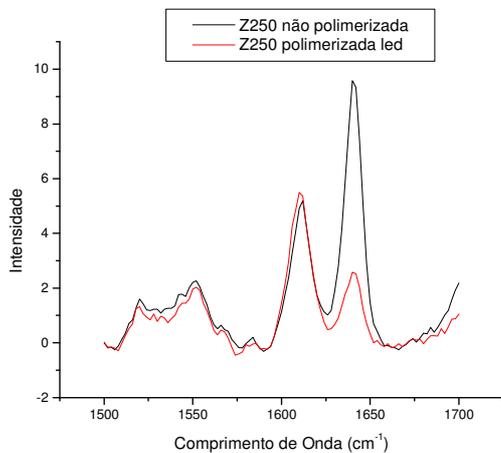
Amostra C



Amostra D

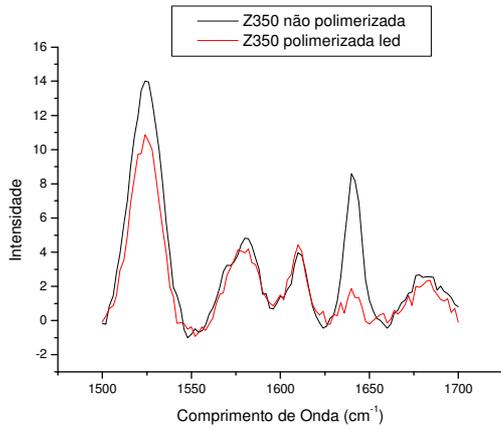


Amostra E

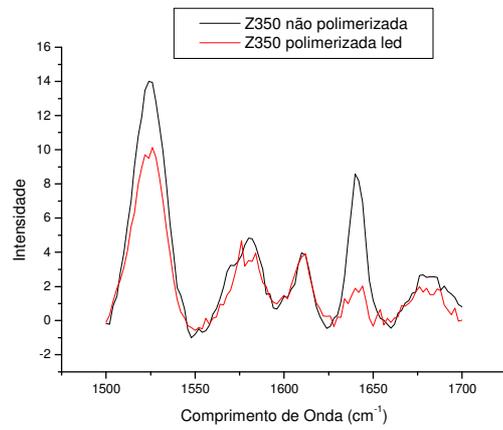


## Grupo 2

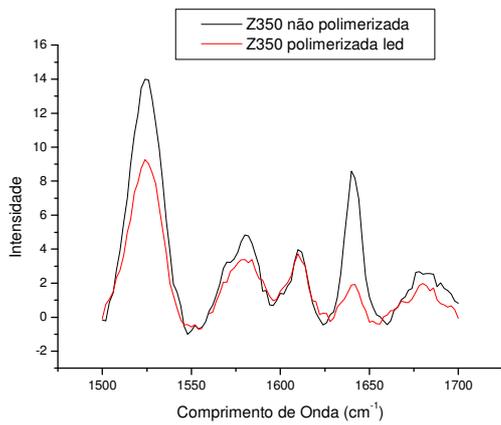
### Amostra A



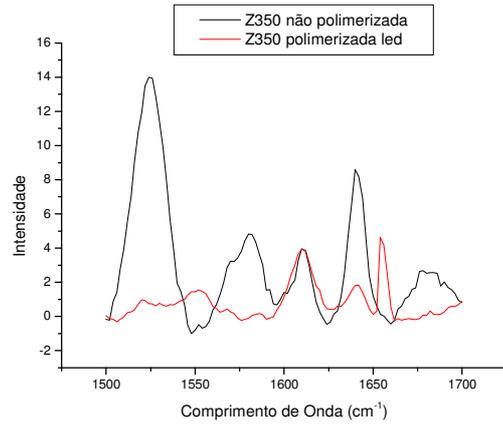
### Amostra B



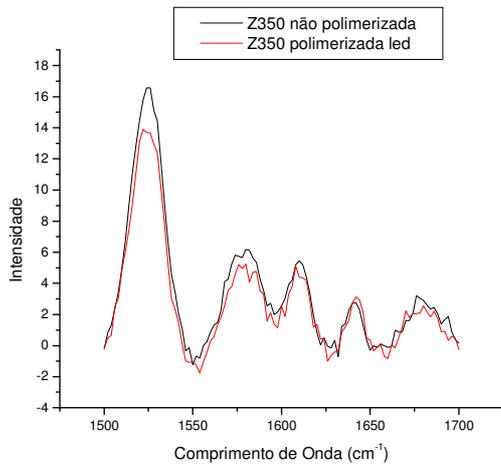
### Amostra C



### Amostra D

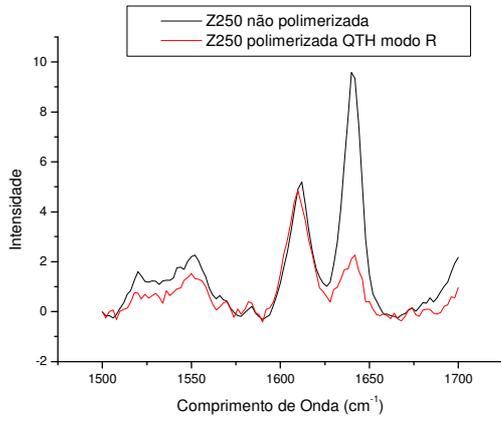


### Amostra E

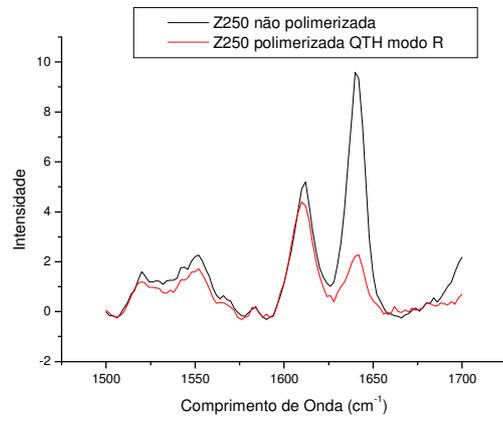


### Grupo 3

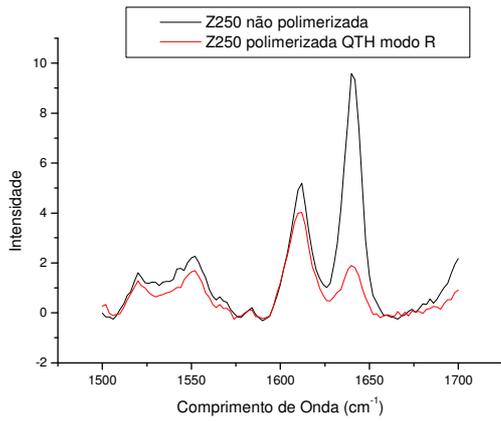
Amostra A



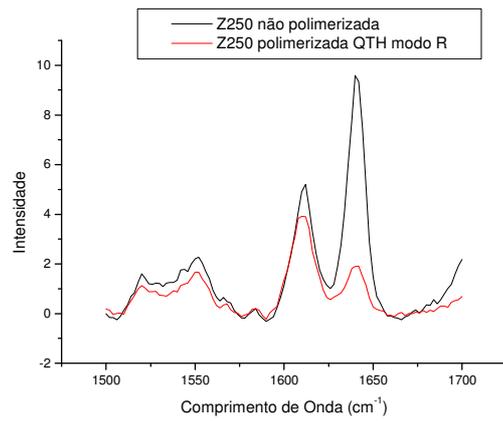
Amostra B



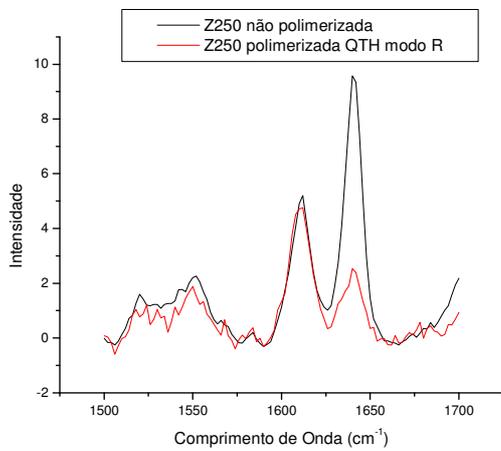
Amostra C



Amostra D

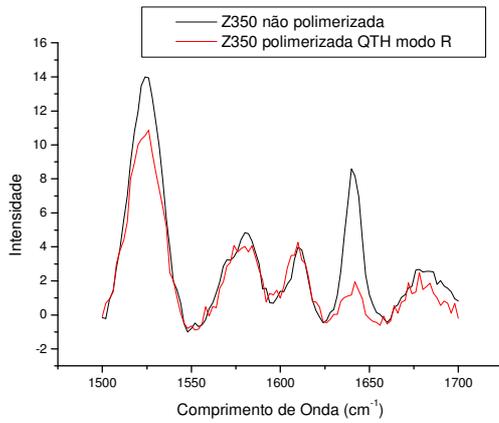


Amostra E

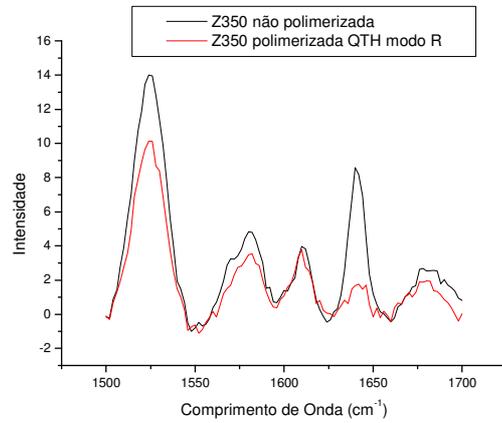


## Grupo 4

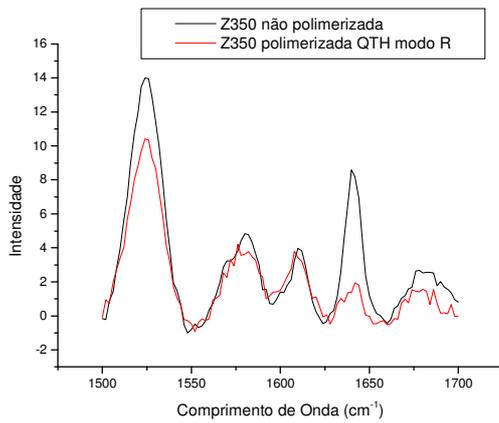
### Amostra A



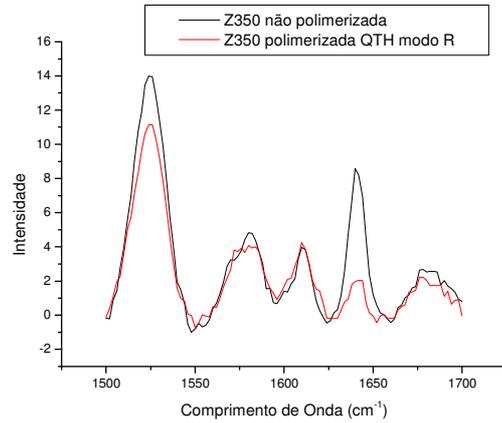
### Amostra B



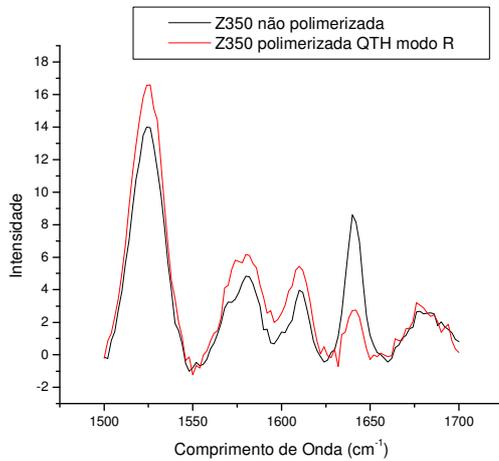
### Amostra C



### Amostra D



### Amostra E



**ANEXO III – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de grau de conversão polimérica.**

**ANOVA - Analysis of Variance ---**

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	77	3.391	1.517
3	5	73.2	1.483	0.6634
4	5	79.4	1.817	0.8124
5	5	73.4	1.673	0.7483
6	5	78.4	3.647	1.631

Source of Variation	SS	DF	Variance Est (MS)
Between Groups	188.3	5	37.65
Within Groups	147.2	24	6.133
Total	335.5	29	

$$s^2_{bet} \quad MS_{bet} \quad 37.65$$

$$F = \frac{37.65}{6.133} = 6.14 \quad P = 0.000$$

$$s^2_{wit} \quad MS_{wit} \quad 6.133$$

**--- t-test --- 1 X 2**

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	77	3.391	1.517
Difference		-3.2		1.744

95% confidence interval for difference: -7.221 to 0.8206

t = -1.835 with 8 degrees of freedom; P = 0.104

**--- t-test --- 1 X 3**

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
-------	---	------	---------	-----

1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	73.2	1.483	0.6634
Difference		0.6		1.086

95% confidence interval for difference: -1.905 to 3.105

t = 0.552 with 8 degrees of freedom; P = 0.596

--- t-test --- 1 X 4

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	79.4	1.817	0.8124
Difference		-5.6		1.183

95% confidence interval for difference: -8.328 to -2.872

t = -4.733 with 8 degrees of freedom; P = 0.001

--- t-test --- 1 X 5

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	73.4	1.673	0.7483
Difference		0.4		1.14

95% confidence interval for difference: -2.229 to 3.029

t = 0.351 with 8 degrees of freedom; P = 0.735

--- t-test --- 1 X 6

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.8	1.923	0.8602
2	5	78.4	3.647	1.631
Difference		-4.6		1.844

95% confidence interval for difference: -8.852 to -0.348

t = -2.495 with 8 degrees of freedom; P = 0.037

--- t-test --- 2 X 3

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	77	3.391	1.517
2	5	73.2	1.483	0.6634
Difference		3.8		1.655

95% confidence interval for difference: -0.01719 to 7.617

t = 2.296 with 8 degrees of freedom; P = 0.051

--- t-test --- 2 X 4

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	77	3.391	1.517
2	5	79.4	1.817	0.8124
Difference		-2.4		1.72

95% confidence interval for difference: -6.367 to 1.567

t = -1.395 with 8 degrees of freedom; P = 0.201

--- t-test --- 2 X 5

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	77	3.391	1.517
2	5	73.4	1.673	0.7483
Difference		3.6		1.691

95% confidence interval for difference: -0.2998 to 7.5

t = 2.129 with 8 degrees of freedom; P = 0.066

--- t-test --- 2 X 6

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	77	3.391	1.517

2 5 78.4 3.647 1.631

Difference -1.4 2.227

95% confidence interval for difference: -6.536 to 3.736

t = -0.629 with 8 degrees of freedom; P = 0.547

--- t-test --- 3 X 4

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
-------	---	------	---------	-----

1	5	73.2	1.483	0.6634
---	---	------	-------	--------

2	5	79.4	1.817	0.8124
---	---	------	-------	--------

Difference -6.2 1.049

95% confidence interval for difference: -8.619 to -3.781

t = -5.911 with 8 degrees of freedom; P = 0.000

--- t-test --- 3 X 5

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
-------	---	------	---------	-----

1	5	73.2	1.483	0.6634
---	---	------	-------	--------

2	5	73.4	1.673	0.7483
---	---	------	-------	--------

Difference -0.2 1

95% confidence interval for difference: -2.506 to 2.106

t = -0.200 with 8 degrees of freedom; P = 0.846

--- t-test --- 3 X 6

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
-------	---	------	---------	-----

1	5	73.2	1.483	0.6634
---	---	------	-------	--------

2	5	78.4	3.647	1.631
---	---	------	-------	-------

Difference -5.2 1.761

95% confidence interval for difference: -9.26 to -1.14

t = -2.953 with 8 degrees of freedom; P = 0.018

--- t-test --- 4 X 5

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	79.4	1.817	0.8124
2	5	73.4	1.673	0.7483
Difference		6		1.104

95% confidence interval for difference: 3.453 to 8.547

t = 5.432 with 8 degrees of freedom; P = 0.000

--- t-test --- 4 X 6

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	79.4	1.817	0.8124
2	5	78.4	3.647	1.631
Difference		1		1.822

95% confidence interval for difference: -3.202 to 5.202

t = 0.549 with 8 degrees of freedom; P = 0.598

--- t-test --- 5 X 6

Group	N	Mean	Std Dev	SEM
1	5	73.4	1.673	0.7483
2	5	78.4	3.647	1.631
Difference		-5		1.794

95% confidence interval for difference: -9.138 to -0.8621

t = -2.786 with 8 degrees of freedom; P = 0.024

## ANEXO IV – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de contração de polimerização

Comparação dos Grupos 1 e 3 - mesma resina (Z250) e diferentes fontes (LED e QTH)

LSD test, variable Contração de Polimerização (Spreadsheet1)  
Probabilities for Post Hoc Tests  
Error: Between MS = .81937, df = 4.0000

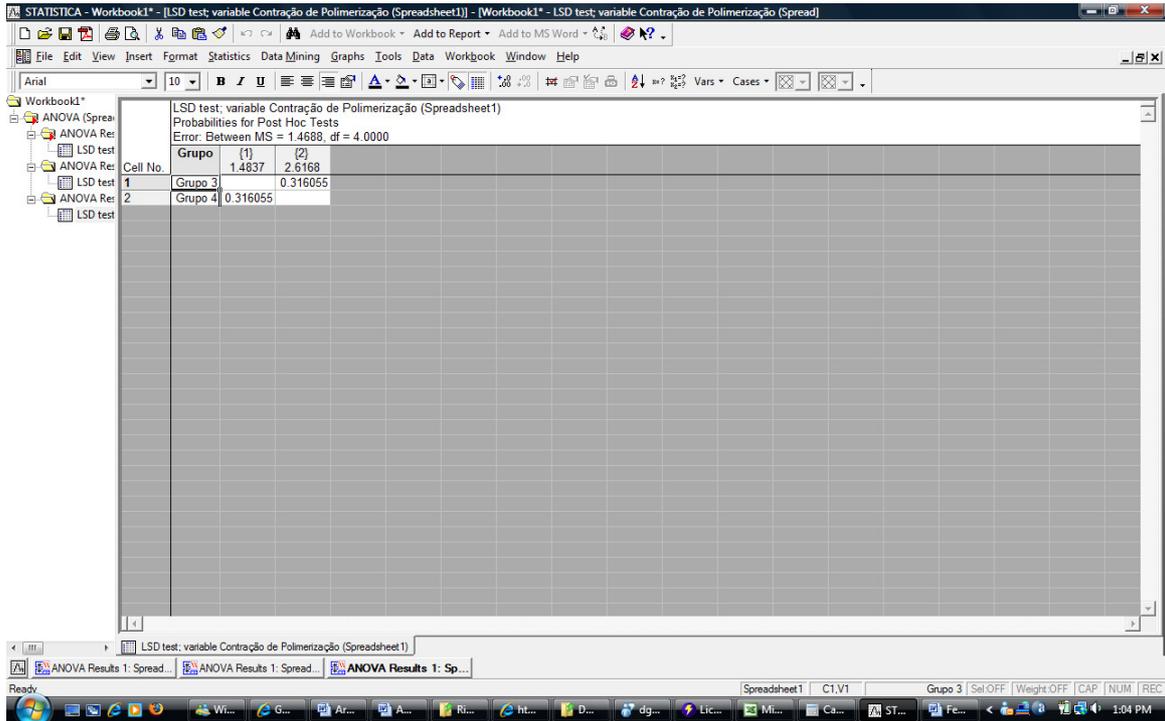
Cell No.	Grupo	{1}	{2}
1	Grupo 1	1.3768	1.4837
2	Grupo 3	0.891958	0.891958

Comparação dos Grupos 1 e 2 - mesma fonte (LED) e diferentes resinas (Z250 e Z 350)

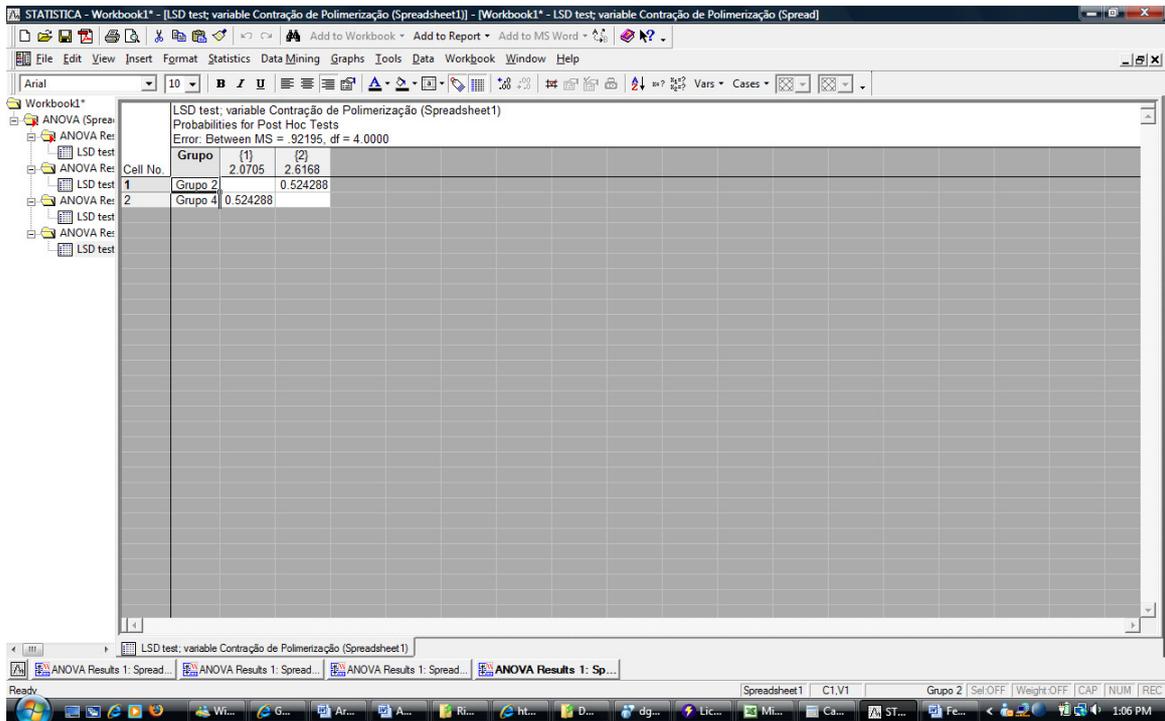
LSD test, variable Contração de Polimerização (Spreadsheet1)  
Probabilities for Post Hoc Tests  
Error: Between MS = .27248, df = 4.0000

Cell No.	Grupo	{1}	{2}
1	Grupo 1	1.3768	2.0705
2	Grupo 2	0.178938	0.178938

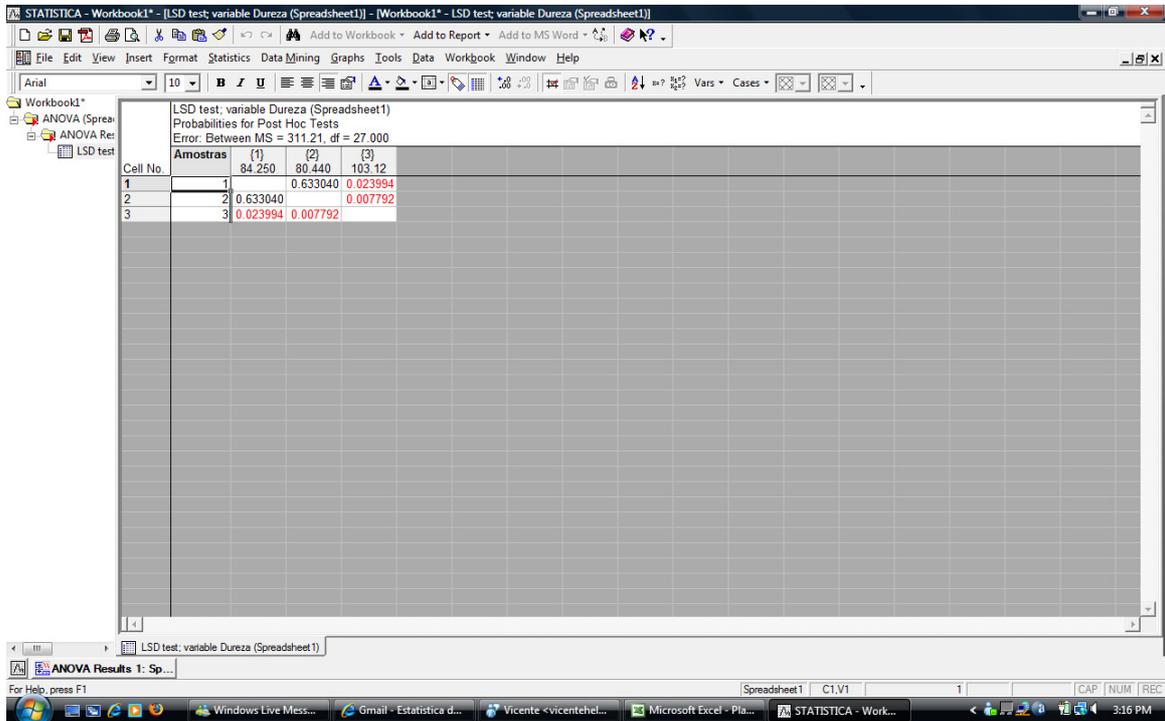
### Comparação dos Grupos 3 e 4 - mesma fonte (QTH) e diferentes resinas (Z250 e Z 350)



### Comparação dos Grupos 2 e 4 - mesma resina (Z350) e diferentes fontes (LED e QTH)



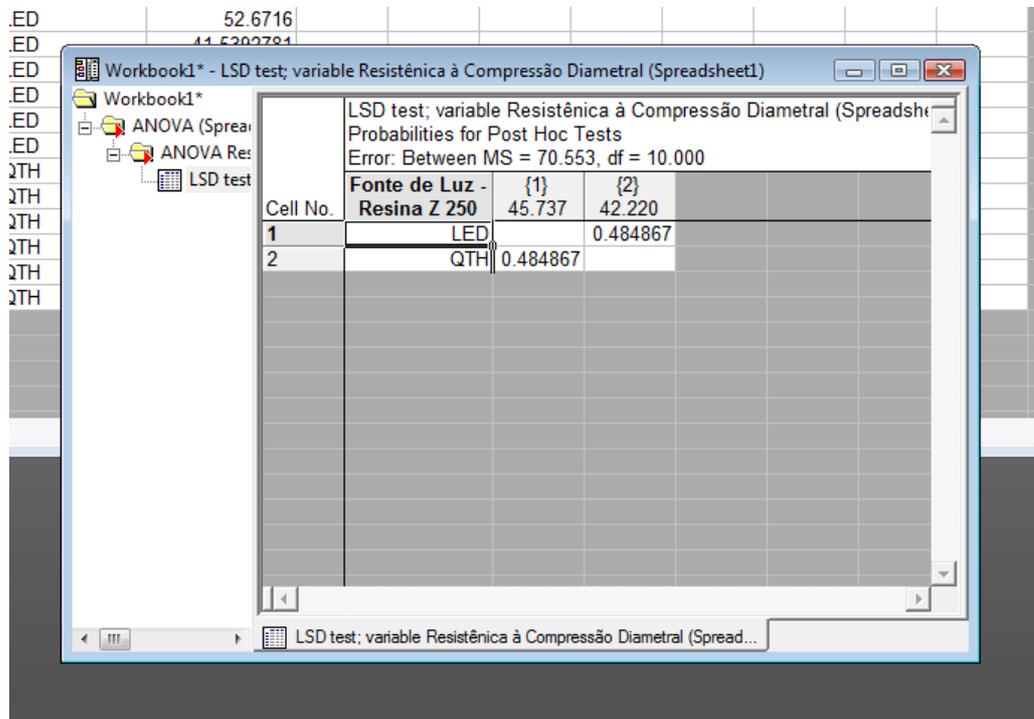
**ANEXO V – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de microdureza Vickers.**  
**Programa Estatística: Testes ANOVA E DE POST HOC .**



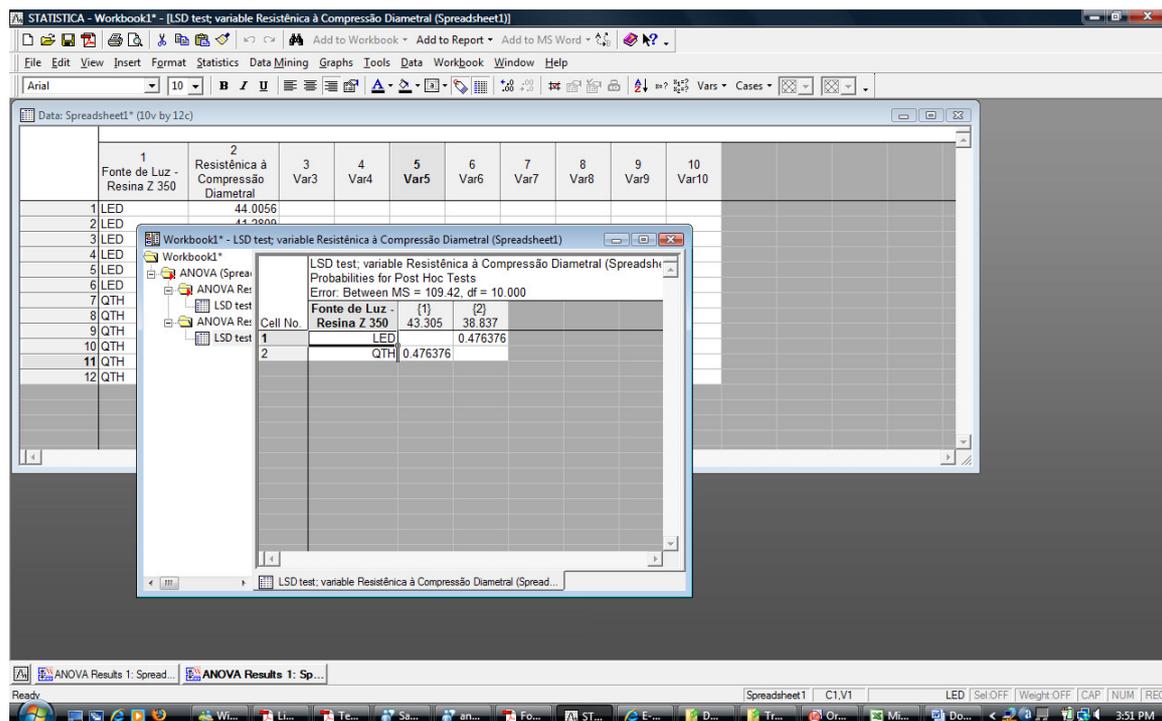
		LSD test; variable Durezza (Spreadsheet1)		
		Probabilities for Post Hoc Tests		
		Error: Between MS = 311.21, df = 27.000		
	Amostras	{1}	{2}	{3}
Cell No.		84.250	80.440	103.12
1	1		0.633040	0.023994
2	2	0.633040		0.007792
3	3	0.023994	0.007792	

**ANEXO VI – RESULTADOS ESTATÍSTICOS – Teste de Compressão Diametral.**  
**Programa Estatística: Testes ANOVA E DE POST HOC .**

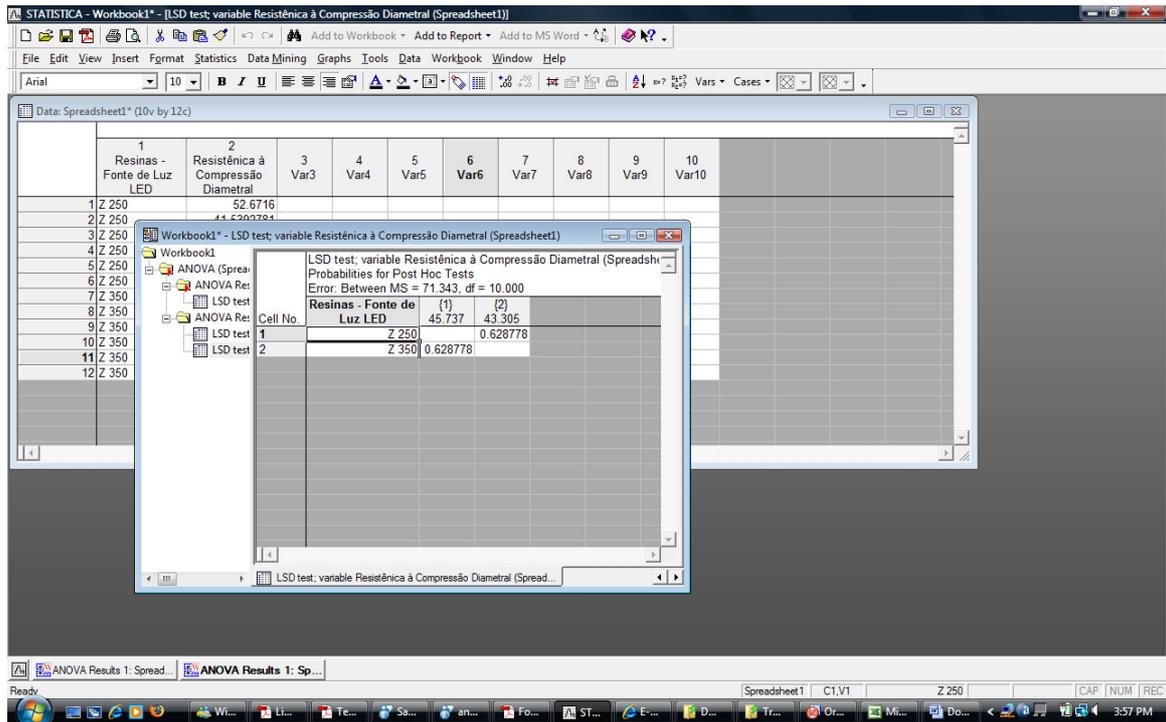
Comparação dos grupos 1 e 3.



Comparação dos Grupos 2 e 4.



## Comparação dos Grupos 1 e 2



## Comparação dos Grupos 3 e 4

