



COPPE/UFRJ

COMPORTAMENTO MECÂNICO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
UM CIMENTO RESINOSO AUTOADESIVO POLIMERIZADO POR DIFERENTES
MODOS DE ATIVAÇÃO

Letícia Esquivel Silva Pimentel

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

Janeiro de 2010

COMPORTAMENTO MECÂNICO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
UM CIMENTO RESINOSO AUTOADESIVO POLIMERIZADO POR DIFERENTES
MODOS DE ATIVAÇÃO

Letícia Esquivel Silva Pimentel

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 EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. George Miguel Spyrides, D.Sc.

Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JANEIRO DE 2010

Pimentel, Letícia Esquivel Silva

Comportamento Mecânico e Caracterização Microestrutural de um Cimento Resinoso Autoadesivo Polimerizado por Diferentes Modos de Ativação/ Letícia Esquivel Silva Pimentel – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIV, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

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

Referências Bibliográficas: p. 82-89.

1. Cimento Compósito Odontológico. 2. Propriedades mecânicas. 3. Grau de Conversão. I. Bastian, Fernando Luiz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

À **Deus** sempre presente nas minhas conquistas.

Aos meus pais, **Ismael e Teresa**, pelo amor, estímulo e carinho que me dedicaram em todos os momentos da minha vida.

Ao meu marido, **Anderson**, grande incentivador dessa jornada, com seu apoio e firmeza me fez acreditar na minha vitória.

À minha filha **Maria Luiza** que cresce em mim, durante a conclusão desse projeto, me forçando a cumprir os prazos.

Vocês são os pilares que sustentam essa conquista. Obrigada por existirem em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Fernando Luiz Bastian, pela dedicação incansável e compreensão das dificuldades individuais, orientando a todos com firmeza e paciência. Obrigada por fazer-nos acreditar que somos capazes.

Aos meus irmãos Ulisses, Fabio e Laís, à minha cunhada Francinara, ao meu sobrinho Enzo, à minha avó Elza e a toda a minha família que me apoiaram em momentos difíceis.

Aos Professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela dedicação e compreensão durante o curso.

À amiga Ledjane Lima Sobrinho pelo seu estímulo nos momentos difíceis, doçura e companheirismo que tornaram mais fácil concluir esse projeto.

Aos amigos do Laboratório de Compósitos: Camila, Carolina, Daniel, Fernanda, Luiz, Marcelo, Marta Cléa, Miguel, Otávio, Rafael, Sânia e muitos outros pela amizade, compreensão e ajuda diante de tantas dificuldades.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Robson A. dos Santos, Nelson S. Aguiar, Francisco de Assis, João Gomes e João Silva por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) do programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ em especial à pesquisadora Deborah Vargas César pela realização dos ensaios de espectroscopia Raman de grau de conversão.

Ao laboratório de prótese dentária RHB pela confecção das restaurações cerâmicas em Empress.

A todos, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização dessa pesquisa, o meu carinho e gratidão.

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

COMPORTAMENTO MECÂNICO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
UM CIMENTO RESINOSO AUTOADESIVO POLIMERIZADO POR DIFERENTES
MODOS DE ATIVAÇÃO

Letícia Esquivel Silva Pimentel

Janeiro/2010

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente estudo tem como objetivo avaliar a influência do modo de ativação e da fonte de luz no grau de conversão e em propriedades mecânicas de um cimento resinoso dual auto-adesivo polimerizado sob uma restauração simulada de cerâmica. Foram realizadas análise microestrutural do cimento, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, ensaios de microdureza Vickers, resistência à flexão e módulo flexural em amostras com diferentes modos de ativação: químico, dual com luz halógena com e sem interposição da restauração cerâmica, dual com luz LED com e sem a interposição da restauração cerâmica. A análise dos resultados indicou que o modo de ativação dual produziu maiores valores de grau de conversão e melhores propriedades mecânicas que o modo de ativação químico sozinho. O tipo de aparelho fotoativador não influenciou nas propriedades do cimento. A presença da restauração simulada de cerâmica influenciou negativamente o grau de conversão, a microdureza e o módulo de elasticidade do cimento.

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

MECHANICAL BEHAVIOR AND MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF AN
AUTO-ADHESIVE RESIN CEMENT CURED BY DIFFERENT ACTIVATION
PROTOCOLS

Letícia Esquivel Silva Pimentel

January/2010

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of the present study is to investigate the effect of activation protocols and different light sources, conventional quartz tungsten halogen light (QTH) and light emitting diodes (LED), on the degree of conversion and mechanical behavior of a resin cement submitted to direct and indirect irradiation through a ceramic restoration. Scanning electronic microscopy, Raman spectroscopy (degree of conversion), micro hardness and flexural strength tests were carried out on composite specimens with different activations protocols. The results indicated that dual cure mode produced higher values of degree of conversion and better mechanical properties than chemical activation mode alone. The light curing units did not influence the evaluated properties. Moreover, the interposing of a ceramic restoration during irradiation decreased the degree of conversion, micro hardness and flexural modulus of the resin cement.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. Materiais Compósitos	03
2.1.1. Matriz	04
2.1.2. Fase Dispersa	05
2.2. Compósitos Odontológicos	06
2.2.1. Análise dos Constituintes	07
2.2.2. Processo de Polimerização	12
2.3. Cimentos Resinosos	15
2.4. Fontes de Luz Polimerizadora	23
2.5. Cerâmicas em Odontologia	27
2.6. Propriedades Mecânicas	30
2.6.1. Resistência à Flexão	31
2.6.2. Módulo de Elasticidade	33
2.6.3. Dureza	34
3. MATERIAIS E MÉTODO	36
3.1. Preparação dos Materiais	36
3.1.1. Cimento Resinoso	36
3.1.2. Material Cerâmico	38
3.1.3. Aparelhos Fotoativadores	39
3.2. Metodologia para Confecção das Amostras	42

3.3. Metodologia do Ensaio	46
3.3.1. Caracterização Microestrutural	46
3.3.1.1. Análise Microestrutural Quantitativa	46
3.3.1.2. Análise Microestrutural Qualitativa	51
3.3.2. Análise do Grau de Conversão	52
3.3.3. Ensaio de Dureza	53
3.3.4. Flexão em Tres Pontos	54
3.3.5. Módulo de Elasticidade em Flexão	56
4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Caracterização Microestrutural Qualitativa	58
5.1.1. MEV	58
5.1.2. EDS	60
5.2. Caracterização Microestrutural Quantitativa	62
5.3. Grau de Conversão	63
5.3.1. Microdureza Vickers	70
5.4. Resistência à Flexão	73
5.4.1. Análise Fractográfica	75
5.5. Módulo de Elasticidade em Flexão	77
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
9. ANEXO	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de classificação dos compósitos (CALLISTER, 2002)	04
Figura 2	Monômeros mais utilizados em compósitos odontológicos (3M ESPE, 2008)	08
Figura 3	Esquema de ligação da molécula do silano (POWER CHEMICAL CORPORATION, 2008)	11
Figura 4	Esquema do ensaio de resistência flexão em três pontos (CALLISTER, 2002)	31
Figura 5	Esquema do indentador da microdureza Vickers (CALLISTER, 2002)	35
Figura 6	Apresentação comercial do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008)	36
Figura 7	Representação esquemática do monômero do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008)	37
Figura 8	Representação esquemática do processo de adesão do RelyX™U100	38
Figura 9	Ilustração dos aparelhos fotopolimerizadores	39
Figura 10	Esquema da faixa espectral dos fotopolimerizadores (a) Radi Call (SDI) e (b) Optilux 501 (Kerr Dental)	41
Figura 11	Molde para confecção dos corpos de prova	42
Figura 12	(a) Pastas base e catalisadora, (b) Manipulação do cimento	43
Figura 13	(a) Inserção do cimento no molde, (b) Posicionamento da matriz cerâmica no molde	44
Figura 14	Foto do corpo de prova após polimento	45

Figura 15	Picnometro na balança analítica de precisão	47
Figura 16	Microdurometro Ernest Leitz Wetzlar – Germany	54
Figura 17	Máquina de ensaios universais EMIC DL 10.000	55
Figura 18	(a) Corpo de prova em ensaio de flexão, (b) corpo de prova após a fratura	56
Figura 19	Micrografia RelyX™U100 polido 5.000x (a) e 10.000x (b)	58
Figura 20	Micrografia RelyX™U100 após eliminação da matriz polimérica	59
Figura 21	Análise EDS da superfície de fratura	60
Figura 22	Análise EDS após a remoção da matriz polimérica	61
Figura 23	Espectroscopia Raman do cimento não polimerizado	64
Figura 24	Espectroscopia Raman representativa do cimento polimerizado com modo de ativação químico	65
Figura 25	Espectroscopia Raman representativa do cimento polimerizado com modo de ativação dual (LED + cerâmica)	65
Figura 26	Espectroscopia Raman representativa do cimento polimerizado com modo de ativação dual (LED + vidro)	66
Figura 27	Espectroscopia Raman representativa do cimento polimerizado com modo de ativação dual (halógena + cerâmica)	66
Figura 28	Espectroscopia Raman representativa do cimento polimerizado com modo de ativação dual (halógena + vidro)	67
Figura 29	Micrografia MEV da superfície de fratura	75
Figura 30	Micrografia MEV da superfície de fratura	76
Figura 31	Gráfico tensão de flexão X deformação	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos compósitos odontológicos	11
Tabela 2	Composição qualitativa do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008)	37
Tabela 3	Aparelhos fotoativadores, radiômetros, intensidade da luz aferida e dose de energia fornecida por 20s de fotoativação.	40
Tabela 4	Quantidades e dimensões dos corpos de prova	42
Tabela 5	Grupos experimentais com combinações de aparelho fotoativador, cobertura cerâmica e modo de ativação	43
Tabela 6	Dados coletados para cálculo da fração volumétrica e densidade dos compósitos	48
Tabela 7	Valores de densidade da água	49
Tabela 8	Valores médios percentuais de partículas	62
Tabela 9	Valores médios de grau de conversão	68
Tabela 10	Valores médios de dureza	70
Tabela 11	Valores médios de resistência a flexão	73
Tabela 12	Valores médios de modulo de elasticidade flexural	77
Tabela 13	Análise estatística do grau de conversão	89
Tabela 14	Análise estatística da microdureza	89
Tabela 15	Análise estatística da resistência à flexão	90
Tabela 16	Análise estatística do modulo de elasticidade em flexão	90
Tabela 17	Dados para cálculo das frações volumétricas	91
Tabela 18	Dados para cálculo da densidade	91

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Resistência a flexão para corpos de prova de secção reta	32
Equação 2	Resistência a flexão para corpos de prova de secção circular	32
Equação 3	Módulo de elasticidade em flexão	33
Equação 4	Microdureza Vickers (HV)	34
Equação 5	Fração volumétrica	49
Equação 6	Fração em peso	50
Equação 7	Lei das Misturas Direta	50
Equação 8	Grau de Conversão	53

1 – INTRODUÇÃO

A crescente busca por estética em odontologia tem resultado no aumento do uso de materiais restauradores que se assemelhem aos dentes naturais. As restaurações de cerâmica pura, sem um substrato metálico, apresentam além da excelência estética, estabilidade de cor, resistência à abrasão e compatibilidade biológica que estimulam sua utilização (CRAIG & POUSERS, 2004; LEE *et al.*, 2008). O uso dos cimentos resinosos para cimentação destas restaurações é preconizado, pois a capacidade adesiva dos destes à superfície cerâmica proporciona a formação de um corpo único entre a cerâmica e a estrutura dental remanescente, resultando em restaurações protéticas com retenção e resistência à fratura superiores (LEE *et al.*, 2008; BOTTINO, 2001; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

A utilização dos cimentos resinosos é muito difundida devido à sua resistência, insolubilidade no meio bucal, características estéticas, a sua capacidade de aderir a vários substratos como dentina e esmalte e unir-se quimicamente aos materiais restauradores compósitos e à porcelana. Os cimentos resinosos são materiais compósitos constituídos de uma matriz resinosa com cargas inorgânicas unidas por um silano (ANUSAVICE, 2005). Eles diferem dos compósitos restauradores, sobretudo pelo menor conteúdo de carga e pela menor viscosidade (BOTTINO, 2001; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

Esses cimentos podem ser classificados quanto ao seu modo de cura em quimicamente ativado, fotoativado e de ativação dupla (dual). Os cimentos duais são os mais utilizados, pois conciliam as características favoráveis dos cimentos quimicamente ativados e dos fotoativados. Eles oferecem um melhor controle do procedimento de cimentação e também a polimerização em áreas que a luz não consegue penetrar (BRAGA *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2008).

O modo de cura é um fator importante nas propriedades mecânicas do cimento resinoso dual já que ele é uma mistura de diferentes proporções de iniciadores químicos e fotoativadores. Estudos comprovam que os cimentos resinosos duais necessitam da fotoativação para alcançar um grau de conversão ótimo (BRAGA *et al.*, 2002, ARRAYS *et al.*, 2008), esta dependência está relacionada aos componentes dos cimentos sendo uns mais afetados que outros. Torna-se importante o fato de que a intensidade da luz que alcança o cimento para promover a fotopolimerização diminui exponencialmente com o aumento da espessura da restauração cerâmica que está sendo cimentada (ARRAYS *et al.*, 2008). Dessa forma, o grau de conversão e as propriedades mecânicas de cimentos resinosos duais podem ser também alterados

pela presença de uma restauração cerâmica interposta entre o cimento e a fonte luminosa (LEE & UM, 2001).

A alteração no tempo de exposição da luz e o emprego de diferentes fontes de luz podem ser recomendados para diminuir os efeitos da atenuação da luz que alcança o cimento resinoso. Aparelhos fotopolimerizadores mais utilizados são os de lâmpada halógena de quartzo-tungstênio e os aparelhos LEDs (diodos emissores de luz). Uma vez que a fonte de luz utilizada deve apresentar o comprimento de onda específico para excitação do fotoiniciador presente no cimento torna-se importante avaliar o emprego dessas duas fontes (BRAGA *et al.*, 2002; SCHATTENBERG *et al.*, 2008).

Recentemente foi lançado no mercado um cimento compósito dual auto-adesivo que dispensa a utilização prévia do condicionamento ácido e de adesivo dentinários para promover sua adesão à estrutura dental. Para obtenção de propriedades mecânicas ótimas e de um desempenho clínico satisfatório é fundamental uma adequada polimerização com um elevado grau de conversão do cimento resinoso (BRAGA *et al.*, 2002).

Com as diversas opções de marcas de cimentos resinosos e variáveis que podem influenciar no grau de conversão e nas propriedades mecânicas dos cimentos, o presente estudo tem por objetivo avaliar *in vitro* a influência do modo de ativação e da fonte de luz no grau de conversão e nas propriedades mecânicas de um cimento resinoso dual auto-adesivo RelyXTMU100 polimerizado sob uma restauração cerâmica simulada. Será realizada análise microestrutural do cimento, assim como ensaios de dureza e flexão a três pontos correlacionando-os aos resultados de grau de conversão obtidos pela espectroscopia Raman.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Materiais Compósitos

A necessidade de combinações incomuns de propriedades, que não podem ser encontradas nos materiais convencionais, estimula o uso e desenvolvimento contínuo dos materiais compósitos. Os compósitos são formados pelas mais variadas combinações de dois ou mais materiais diferentes em uma estrutura única formada no nível macroscópico (GIBSON, 1994). Segundo CALLISTER (2002), o compósito é um material multifásico que exibe uma proporção das propriedades das suas fases constituintes. Ele é artificialmente fabricado, com as suas fases constituintes quimicamente diferentes e separado por uma interface distinta.

CHAWLA (1997) apresenta um conceito mais amplo salientando que os materiais compósitos satisfazem as seguintes condições:

1. São fabricados;
2. Consistem de 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.

O desenvolvimento dos compósitos possibilita obter uma combinação única de propriedades num material. Essas propriedades podem variar continuamente de acordo com seus componentes e com a quantidade individual de cada componente, resultando algumas vezes em propriedades físicas com valores que não são intermediários aos valores dos componentes isolados (CHOU, 1993).

Muitos compósitos são formados por duas fases: uma fase chamada matriz que é contínua e envolve a outra fase chamada dispersa. Além das propriedades das fases constituintes e de suas quantidades relativas, as propriedades dos compósitos dependem também da geometria da fase dispersa. Entende-se por geometria da fase dispersa o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação da mesma (CALLISTER, 2002).

Uma forma simples de classificar os materiais compósitos divide-os em três categorias principais: os reforçados por partículas; os reforçados com fibras e os compósitos estruturais (Figura 1). A principal diferença entre estes tipos de compósito está na fase dispersa, sendo que uma é partícula e a outra é fibra. A partícula tende a ser equivalente em suas dimensões, não possuindo nenhum eixo predominante. As fibras possuem uma razão elevada entre o seu comprimento e o seu diâmetro (CALLISTER, 2002).



Figura 1 – Esquema de classificação para os compósitos (CALLISTER, 2002).

2.1.1 – Matriz

A fase matriz pode ser formada por metais, cerâmicas ou polímeros, a depender da aplicação a que se destina o compósito específico. Ela envolve a fase de reforço formando uma unidade estrutural, transfere e distribui a carga aplicada às fibras e contribui com algumas propriedades essenciais como a ductilidade e tenacidade (GIBSON, 1994). Além disso, a matriz desempenha funções no material compósito como proteger a fase de reforço ou dispersa contra danos externos superficiais e prevenir a propagação de trincas frágeis entre as fibras ou partículas, já que separa umas das outras em virtude da sua baixa viscosidade e alta flexibilidade (CALLISTER, 2002).

Para que o compósito tenha pleno funcionamento, a matriz e a fase dispersa devem estar intimamente ligadas pela sua interface, seja química ou fisicamente. Uma interface adesiva forte entre a matriz e a fase dispersa é desejável para que a transferência de tensão de uma matriz fraca para o reforço mais forte seja maximizada. Além disso, deve existir compatibilidade química entre estas duas fases para que não ocorram reações indesejáveis na interface (GIBSON, 1994).

Apesar de qualquer material poder ser utilizado como matriz, em geral nos compósitos modernos, os polímeros são os mais empregados (GIBSON, 1994). Para CHAWLA (1997), os polímeros são materiais estruturalmente muito mais complexos que os metais ou as cerâmicas e, normalmente, são mais baratos e fáceis de processar. No entanto, apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, além de não serem indicados para o uso a altas temperaturas.

Os polímeros são estruturalmente moléculas gigantes em forma de cadeia (macromoléculas) constituídas por átomos de carbono ligados covalentemente formando o corpo da cadeia. Como as ligações intramoleculares são predominantemente covalentes, os polímeros são fracos condutores de calor e eletricidade, porém são quimicamente mais resistentes que os metais (CALLISTER, 2002).

2.1.2 – Fase Dispersa

Como já visto, os materiais compósitos podem ser classificados em três categorias principais: reforçado por partículas, reforçados por fibras ou compósitos estruturais. Os compósitos abordados neste estudo são os reforçados por partículas.

A fase dispersa em forma de partícula não é usada apenas para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, mas também por uma variedade de razões como redução do peso, redução do custo e prevenção da degradação por raios ultravioleta (GIBSON, 1994).

Os compósitos reforçados por partículas são subdivididos em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. Essas duas classes de compósito diferem no mecanismo de reforço ou aumento da resistência (CALLISTER, 2002).

Nos compósitos reforçados por partículas grandes a interação matriz/partícula não pode ser tratada do ponto de vista atômico ou molecular. As partículas “grandes” podem ter várias geometrias, porém devem possuir dimensões similares em todas as direções. Para que corra um reforço eficaz, as partículas devem ser pequenas e devem estar distribuídas ao longo de toda matriz. Para maioria desses compósitos a fase particulada é mais dura e mais rígida, restringindo o movimento da matriz circunvizinhança à partícula, e são responsáveis por suportar uma fração da carga (CALLISTER, 2002).

Nos compósitos reforçados por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores com diâmetros entre 0,01 μ m e 0,1 μ m (10 e 100nm). A interação partícula-matriz, que leva ao aumento da resistência, ocorre no nível atômico ou molecular. Enquanto a matriz suporta a maior parte da carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas restringem a deformação plástica de modo que o limite de escoamento e o limite de resistência a tração bem como a dureza são melhorados (CALLISTER, 2002).

2.2 – Compósitos Odontológicos

Os conceitos estéticos têm particular importância na direção do desenvolvimento de materiais dentários nos últimos anos. Cada vez mais dentistas e pacientes buscam materiais restauradores que possam substituir amalgamas e outros metais enquanto mantêm a cor e o brilho tão próximo quanto possível dos dentes naturais. Isso levou ao uso e crescente desenvolvimento dos compósitos poliméricos em odontologia (ORÉFICE *et al.*, 2003).

A criação de compósitos, com a incorporação de partículas de carga, inertes, às resinas acrílicas a base de polimetacrilato de metila (PMMA), reduziu o problema da contração de polimerização, da expansão térmica e da resistência ao desgaste das primeiras resinas restauradoras utilizadas em odontologia. Porém, estes compósitos não foram bem sucedidos devido, em parte, à ausência de união entre as partículas de carga e o polímero formado. O desenvolvimento de um novo tipo de compósito odontológico por L. Bowen (1962), com o uso de bisfenol A-glicidil metacrilato (bis-GMA) e um agente de ligação composto por um silano orgânico para unir as partículas de carga à matriz resinosa, gerou um avanço significativo na utilização de compósitos em odontologia (BOWEN, 1962; BARATIERI, 1992).

A evolução desse compósito resultou em materiais com maior resistência ao desgaste e à fratura, com combinações aceitáveis de cor, além de alto polimento e brilho. Associado a isso, a utilização do condicionamento ácido proposto por Buonocore e de adesivos possibilitou a eliminação das retenções tradicionais, favorecendo preparos dentários menos invasivos (BARATIERI, 1992).

Os compósitos odontológicos poliméricos atuais ainda são baseados na formulação de Bowen, com algumas modificações. Eles são formados por três componentes estruturais: a matriz resinosa plástica que forma uma fase contínua e se une às partículas de carga; a carga em forma de partículas e/ou fibras que se encontram dispersas na matriz; um agente de união que promove a adesão entre a carga e a matriz resinosa (ASMESSEN & PEUTZFELDT, 1998; ANUSAVICE, 2005).

2.2.1 – Análise dos Constituintes

Matriz Resinosa

Em geral, a matriz resinosa dos compósitos poliméricos odontológicos é uma mistura de monômeros dimetacrilatos aromáticos e/ou alifáticos como o bisfenol A-glicidil metacrilato (bis-GMA), o trietilenoglicol dimetacrilato (TEG-DMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA) que vão estabelecer ligações cruzadas no momento da polimerização, conferindo resistência ao material (PALIN, 2003). Os monômeros são compostos químicos susceptíveis de reagir para formar polímeros (Figura 2).

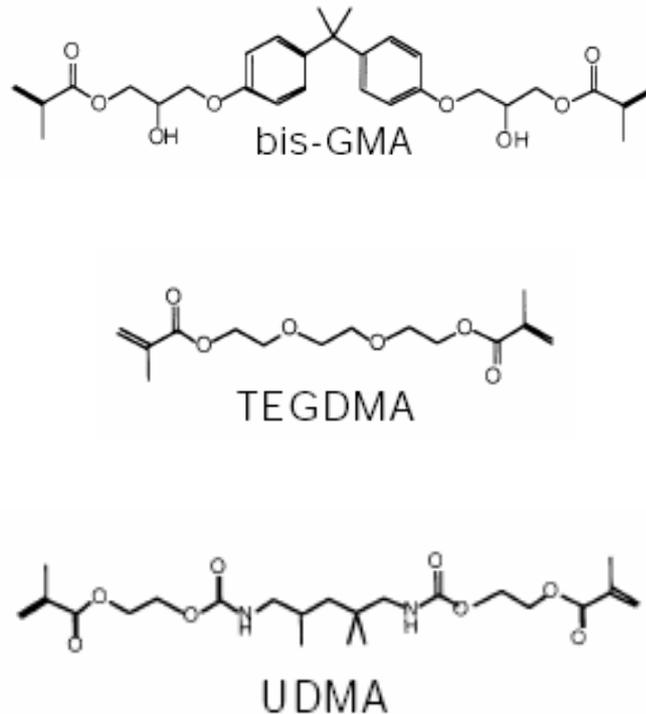


Figura 2: Monômeros utilizados em compósitos odontológicos (3M ESPE, 2008)

A resina bis-GMA foi um dos primeiros metacrilatos multifuncionais utilizados em odontologia. Ela é um éster aromático de um dimetacrilato, sintetizado a partir de uma resina epóxi (etileno glicol do bis-fenol A) e metacrilato de metila. Em virtude do bis-GMA possuir dois grupos hidroxila ($-OH$) que formam ligações de hidrogênio entre os monômeros, este material é extremamente viscoso e de difícil mistura e manipulação. Além disso, o núcleo rígido de grupamentos aromáticos restringe a capacidade rotacional da molécula durante a polimerização, dificultando sua participação eficientemente no processo de polimerização (ANUSAVICE, 2005).

O trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) é um dimetacrilato, de baixa viscosidade, utilizado como diluente do Bis-GMA. No entanto, seu baixo peso molecular provoca maior contração de polimerização no material, devido ao aumento do número de duplas ligações carbono ($C=C$) e, além disso, um aumento no grau de conversão (ASMUSSEN & PEUTZFELDT, 1998; PALIN *et al.*, 2003).

O uretano dimetacrilato (UDMA) é comumente utilizado para substituir o Bis-GMA ou para complementar a composição da matriz polimérica. O UDMA pode ser descrito como qualquer cadeia de monômeros que contenha um ou mais grupos uretano e dois grupos metacrilato finais. A estrutura da espinha dorsal flexível do UDMA reduz a viscosidade e aumenta o grau de conversão em várias combinações de resina de dimetacrilato que têm sido pesquisadas (ANUSAVICE, 2005).

Atualmente, uma variedade de monômeros multifuncionais vem sendo incorporada nas matrizes dos compósitos como o hidroxietil metacrilato (HEMA), metacriloxietilfenil ou 4-metacriloxietil-trimetílico anidro (4-META) e organofosfatos, como o ácido fosfórico 10-metacrilóiloxidecametileno (MDP). O Bis-EMA (Bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato) vem substituindo em grande parte o TEGDMA por possuir maior peso molecular e reduzir a contração de polimerização (CHAIN, 2001; CRAIG & POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005). Diferentes monômeros podem ser combinados a fim de produzir uma matriz resinosa com propriedades mecânicas que atendam às necessidades específicas ao qual o compósito será aplicado (ASMUSSEN & PEUTZFELDT, 1998).

Partículas de Carga

A incorporação de partículas de carga na matriz resinosa tem como objetivo principal fortalecer o compósito e reduzir a quantidade de matriz resinosa. De modo geral, propriedades como resistência flexural ou resistência compressiva, resistência ao desgaste, dureza e módulo de elasticidade melhoram com o aumento do conteúdo volumétrico de partículas. Além disso, a incorporação de partículas inorgânicas reduz a contração de polimerização, a expansão e contração térmicas. Essas melhorias somente são alcançadas quando as partículas de carga encontram-se fortemente unidas à matriz. (ANUSAVICE, 2005; BAROUDI, 2007)

A carga de reforço, normalmente de vidro ou sílica coloidal, contribui para o aumento da resistência marginal, entretanto também aumenta a viscosidade do compósito, reduzindo o escoamento e elevando a espessura da película (BOTTINO, 2001). As partículas de carga são geralmente produzidas por moagem do quartzo ou vidro gerando partículas com tamanhos de 0,1 a 100 μ m (MASOURAS, 2008; ANUSAVICE, 2005).

Nos compósitos restauradores poliméricos cada vez mais são incorporadas nanopartículas (5-100nm). Essas partículas submicrométricas de tamanho coloidal ($\sim 0,04\mu\text{m}$) são obtidas por processo pirolítico ou de precipitação (sílica coloidal). Como resultado obtém-se materiais com propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas únicas que são induzidas pela presença física das nanopartículas, pela interação dessas partículas com a matriz polimérica e pelo seu estado de dispersão. Essas melhorias podem ser alcançadas mesmo com uma concentração relativamente baixa da fase dispersa, beneficiando tanto as propriedades mecânicas quanto a processabilidade e a aparência do produto final. No entanto, partículas muito pequenas tendem a se aglomerar e formar agregados de aproximadamente $0,04-0,4\mu\text{m}$ (SHI *et al.*, 2004).

Atualmente, os compósitos odontológicos mais utilizados são os chamados microhíbridos e nanohíbridos, que possuem, geralmente, distribuição bimodal de partículas, variando entre 5 a 100nm e 1 a $2,5\mu\text{m}$ respectivamente, somando por volta de 70% em peso do total do compósito. No total, as partículas de carga inorgânica respondem por 30-70% em volume ou 50-85% em peso de um compósito. A fração de compactação teórica máxima para estruturas altamente compactadas é de 74% em volume (ANUSAVICE, 2005).

Para a caracterização dos compósitos, um dado importante é a proporção das duas fases matriz/partícula. A maioria dos fabricantes de compósitos odontológicos fornece a porcentagem em peso das partículas. Este dado não é tão preciso, pois existem partículas de diversas composições, que apresentam densidades distintas, as quais variam de material para material. Por esta razão, a informação ideal é a porcentagem volumétrica dos componentes do compósito (JONES, 1998).

A fração volumétrica das fases é apenas um dos fatores que afetam as propriedades do compósito. O tipo, forma, distribuição dos tamanhos, índice de refração, radiopacidade e dureza das partículas de carga, assim como a adesão eficiente da partícula à matriz resinosa determinam as propriedades e as aplicações clínicas desses compósitos (MASOURAS, 2008).

A classificação mais usada para os compósitos odontológicos é baseada no tamanho médio das partículas de carga encontradas em maior número (Tabela 1) (MANHART *et al.*, 2000; CONCEIÇÃO *et al.*, 2002; ANUSAVICE, 2005).

Tabela 1: Classificação dos compósitos odontológicos (ANUSAVICE, 2005).

Categoria	Média do Tamanho das Partículas (µm)
Compósito tradicional	8,0 – 12 podendo chegar a 50
Partículas de cargas pequenas (finas)	0.5 – 1.0
Micropartículas	0.04 – 0.4
Compósito Híbrido	0.06 e 0.6 – 1.0

Agente de União

A utilização de um agente de união é essencial para que as partículas de carga sejam ligadas à matriz resinosa. Isso permite que a matriz polimérica mais flexível transfira as tensões para as partículas de carga de maior módulo de elasticidade (mais resistente). Organossilanos como o γ -metacriloxipropil trimetoxissilano são os materiais mais comumente utilizados como agentes de união. A molécula do silano é formada por um átomo de silício no centro contendo um grupo funcional orgânico (ex: vinil amino, cloro, etc.) e um segundo grupo funcional (metoxi, etoxi, etc.). Em presença de água os grupamentos metoxi (OCH_3) são hidrolisados e se unem às partículas de carga; estas partículas tornam-se reativas e podem ligar as partículas de carga à matriz resinosa por copolimerização (Figura 3) (ANUSAVICE, 2005).

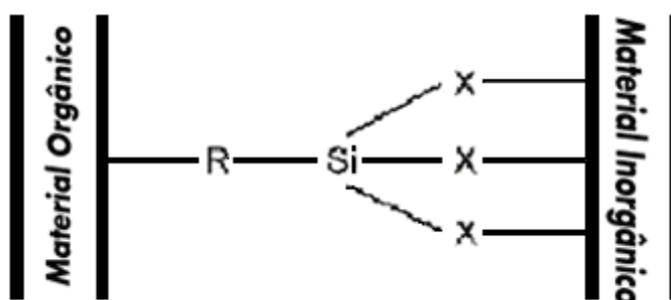


Figura 3: Esquema de ligação da molécula do silano (POWER CHEMICAL CORPORATION, 2008).

Além dos componentes estruturais, várias substâncias são incorporadas aos compósitos odontológicos para melhorar sua eficácia e durabilidade. Pequenas quantidades de aditivos melhoram a estabilidade de cor, inibidores como a hidroquinona previnem a polimerização prematura do material e pigmentos conferem as diversas matizes de cor dos dentes. Tem-se também um sistema iniciador/ativador para promover a polimerização do polímero (CHAIN, 2001; ANUSAVICE, 1998).

2.2.2 – Processo de Polimerização

A formação da matriz polimérica, com moléculas de alto peso molecular, ocorre pelo processo de polimerização. Essa é uma reação intermolecular repetitiva na qual unidades de um composto químico de baixo peso molecular (monômero) são ligadas covalentemente e convertidas em cadeias de polímeros (CHAWLA, 1997; ANUSAVICE, 1998; MANO, 1999).

Durante a polimerização, as duplas ligações alifáticas (C=C) existentes nos monômeros são convertidas para ligações simples (C–C) resultando na formação das cadeias poliméricas. Nos compósitos odontológicos esse processo ocorre através de uma reação de adição iniciada por radicais livres, ou seja, os monômeros necessitam de um agente iniciador (radical livre ou íon) para que seja criado um centro ativo que vai adicionando, rápida e sucessivamente, outras moléculas de monômero.

O radical livre com seu elétron não emparelhado, ao encontrar o monômero com uma dupla ligação de alta densidade de elétrons, extrai um elétron e liga-se ao elétron $R\bullet$ para formar uma ligação entre o radical e a molécula do monômero, deixando o outro elétron da ligação dupla livre desemparelhado para o surgimento de uma cadeia em crescimento com o centro ativo em uma de suas extremidades. Esse tipo de reação se inicia em vários locais da matriz orgânica, havendo numerosas cadeias poliméricas se formando simultaneamente. A presença de no mínimo uma dupla ligação no monômero e uma boa fonte de radicais livres é essencial para que a polimerização por adição ocorra (ANUSAVICE, 1998; MANO, 1999; CANEVAROLO Jr. 2002).

Com a propagação da polimerização, ocorre um empacotamento das moléculas, as cadeias moleculares tornam-se maiores, as ligações cruzadas começam a predominar e o material atinge o ponto de gel, a partir do qual a mobilidade das cadeias é bastante reduzida. Por fim, alguns monômeros permanecem não reagidos ou com algumas ligações não reagidas, a viscosidade da mistura aumenta e a reação entra no estágio final quando alcança seu maior módulo de elasticidade e o material torna-se rígido (PALIN *et al.* 2003, POSKUS, 2003).

É importante ressaltar que a estrutura molecular da matriz polimérica formada é capaz de apresentar configurações e conformações diversas. O comprimento, a extensão das ramificações e das ligações cruzadas, bem como a organização das cadeias são características fundamentais que determinam suas propriedades (MANO, 1999; ANUSAVICE, 2005). A formação de polímeros com uma alta densidade de ligações cruzadas resulta numa matriz com um número suficiente de pontes entre as diversas cadeias formando uma rede tridimensional que aumenta a rigidez, a resistência à deformação, ao amolecimento e à degradação por calor ou solventes, além de diminuir a sorção de água e a solubilidade (ANUSAVICE, 2005; LI *et al.*, 2009).

Para a formação dos radicais livres, os compósitos odontológicos são comumente ativados por fontes de energia química ou pela luz. A ativação química consiste em pelo menos dois componentes, uma pasta base e uma pasta catalisadora, que quando misturados reagem e geram radicais livres. Esses componentes devem ser mantidos separados uns dos outros sendo o sistema ativador-iniciador mais utilizado constituído por uma amina terciária aromática e o peróxido de benzoíla, respectivamente. As aminas formam um complexo com o peróxido de benzoíla, que reduz a energia térmica necessária para quebrar o iniciador em radicais livres na temperatura ambiente (ANUSAVICE, 2005).

Na ativação por luz, fótons de uma fonte de luz produzem um estado de excitação no fotoiniciador que produz uma concentração crítica de radicais livres que, por sua vez, desencadeiam o processo de polimerização por adição. A canforoquinona (CQ) é o fotoiniciador comumente utilizado nos compósitos odontológicos e é ativada na presença da luz com comprimento de onda em torno de 470nm, sendo levada a um estado de excitação *triplet*. Neste estado, a CQ interage com duas moléculas da amina terciária, formando um complexo foto-excitado que, em seguida, remove um próton de cada molécula de amina e se quebra em radicais livres (POSKUS, 2003; ANUSAVICE, 2005; NEUMANN *et al.*, 2005).

Diferentes tipos de fotoiniciadores têm sido acrescentados à matriz orgânica dos compósitos poliméricos odontológicos para atuarem sozinhos ou em sinergismo com a CQ. Dentre eles estão os derivados de óxido de acilfosfino (MAPO ou óxido de monoacilfosfina e BAPO ou óxido de bis-acilfosfina) e de α -diquetona (PPD ou fenilpropanediona). Diferentemente da CQ o pico de absorção desses componentes está próximo da região ultravioleta (UVA) e se estende ligeiramente para a região da luz visível.

Um aumento no grau de conversão é observado com a associação de diferentes fotoiniciadores à canforoquinona do que quando utilizados isoladamente, sendo esse aumento atribuído à maior faixa espectral de absorção da luz conseguida (NEUMANN *et al.*, 2005; PRICE & FELIX, 2009).

Para produzir a quantidade radicais livres necessária para uma polimerização adequada além de fornecer suficiente densidade de energia (Joules) é importante que essa energia esteja num comprimento de onda adequado para excitar o fotoiniciador (PRICE & FELIX, 2009). O número e a reatividade dos radicais iniciadores modulam a cinética da polimerização e o grau de conversão final dos polímeros. Se um número suficiente de moléculas de fotoiniciador não for levado ao estado “*triplet*”, a resina não será adequadamente polimerizada. Portanto, a densidade de energia utilizada para a polimerização pode afetar a extensão e velocidade da reação de polimerização, estando a criação dos radicais livres diretamente relacionada com o comprimento de onda, potência e o tempo de exposição à luz, o ângulo de iluminação e a distância da fonte de luz (POSKUS, 2003; ANUSAVICE, 2005).

Para quantificar a eficiência da polimerização pode-se utilizar o grau de conversão ou grau de polimerização que estima, de forma porcentual, o quanto de monômero é convertido em polímero, através da determinação de grupos metacrilato não reagidos antes e depois da polimerização. O grau de conversão polimérica é um fator importante que influencia as propriedades físicas dos compósitos odontológicos, como desgaste, dureza, resistência à flexão, compressão e outras. Geralmente, quanto maior o grau de polimerização melhores são as propriedades do material (ANUSAVICE, 2005; TEIXEIRA *et al.* 2008, LI *et al.*, 2009).

O grau de conversão típico para as resinas compósitas a base de Bis-GMA é de 50 a 70% e depende de vários fatores como a composição da matriz resinosa; tipo, tamanho e quantidade de partícula de reforço; transmissão de luz através do material; a concentração de iniciadores e inibidores; intensidade e tipo da lâmpada fotopolimerizadora, assim como pela interposição de qualquer estrutura entre a lâmpada e o dente e a pós-cura (PALIN *et al.*, 2003, CRAIG & POWERS, 2004; OBICI *et al.* 2006; MENG, 2008).

O grau de polimerização de um compósito polimérico odontológico pode ser estudado por métodos indiretos através de propriedades mecânicas como dureza e resistência à flexão ou através de métodos diretos que são mais sensíveis como a espectroscopia infravermelho (FT-IR) e o Raman que se baseiam nas vibrações moleculares (TEIXEIRA *et al.*, 2008, ARRAIS *et al.*, 2009).

2.3 – Cimentos Resinosos

Os compósitos poliméricos odontológicos também são utilizados como cimentos para fixação de restaurações indiretas em metal, compósito ou cerâmica. Os cimentos resinosos têm composição semelhante à das resinas compósitas restauradoras, ou seja, uma matriz resinosa com partículas de carga inorgânica tratadas com silano. Eles diferem dos compósitos restauradores, sobretudo pelo menor conteúdo de carga e pela menor viscosidade. A principal função da cimentação é promover retenção, selamento do espaço entre a restauração e o dente e favorecer adequadas propriedades óticas especialmente para restaurações cerâmicas e compósitas (ANUSAVICE, 2005; EDELHOFF & ÖZCAN, 2007).

Os cimentos resinosos são largamente empregados em função da possibilidade de serem aderidos a vários substratos como dentina e esmalte, através da associação com os sistemas adesivos, e unir-se quimicamente aos materiais restauradores compósitos e à porcelana silanizada (BOTTINO, 2001; ANUSAVICE, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Outras vantagens de sua utilização é que eles são praticamente insolúveis nos fluidos bucais, possuem adequada radiopacidade, boa resistência flexural e apresentam diferentes opções de cores que maximizam a obtenção de um resultado estético mais favorável (ATTAR *et al.*, 2003; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A fim de acompanhar os diversos cimentos produzidos e a sua aplicabilidade, várias classificações têm sido propostas. Segundo CONCEIÇÃO *et al.* (2007), os cimentos resinosos podem ser classificados de acordo com o tamanho das partículas inorgânicas em cimento resinosos microparticulado ou em cimento resinosos micro-híbridos.

- Cimentos resinosos microparticulados: apresentam partículas inorgânicas com tamanho médio de 0,04 μ m e percentual inorgânico de aproximadamente 46-48% em volume.
- Cimentos resinosos micro-híbridos: constituídos por partículas com tamanho médio de 0,04 μ m e por partículas inorgânicas maiores. O tamanho da carga inorgânica varia de 0,6 a 2,4 μ m e percentual em torno de 52-60% em volume.

Os cimentos resinosos podem ser classificados ainda em convencionais ou em cimentos resinosos auto-adesivos ou auto-condicionantes (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

- Cimentos resinosos convencionais: representam a maioria dos cimentos resinosos que requerem o condicionamento ácido da dentina e uso de um sistema adesivo para promover a adesão à estrutura dentária;
- Cimentos resinosos auto-adesivos ou auto-condicionantes: combinam, na sua formulação, componentes do cimento de ionômero de vidro e do cimento resinoso convencional para obter união química ao substrato dentário, eliminando a necessidade do tratamento prévio da dentina e do uso de um sistema adesivo.

O emprego dos cimentos auto-adesivos simplifica o procedimento de cimentação, tornando a técnica menos sensível do que quando os sistemas de três passos são utilizados (CANTORO *et al.*, 2008). Algumas limitações quanto ao potencial de adesão desses materiais ao esmalte e a dentina tem surgido. Em avaliação morfológica realizada por MUNCK *et al.* (2004) foi constatado que o RelyX Unicem interage apenas superficialmente com o esmalte e com a dentina. Além disso, deve sempre ser aplicada alguma pressão para assegurar que o cimento, que possui uma viscosidade relativamente alta, se adapte intimamente às paredes da cavidade.

Em estudo realizado por CANTORO *et al.* (2008) foi observado um enfraquecimento no potencial adesivo dos cimentos auto-adesivo RelyX Unicem e no cimento auto-condicionante PanaviaF 2.0 quando sua temperatura antes da polimerização era de 4°C. Isto foi atribuído à maior viscosidade e baixa conversão do monômero que pode limitar sua profundidade de penetração na dentina resultando numa interação apenas superficial. Além disso, a diminuição da viscosidade pela redução do conteúdo de carga do cimento pode afetar suas propriedades mecânicas.

Uma das classificações mais difundidas é a utilizada pela ISO 4049 que classifica os cimentos resinosos em:

- Classe I ou quimicamente ativados;
- Classe II ou fotopolimerizados;
- Classe III ou de ativação dupla (dual).

Os cimentos resinosos quimicamente ativados são utilizados para cimentação de restaurações que impedem parcial ou totalmente a passagem da luz, já que não necessitam da mesma para desencadear a sua polimerização. Eles são tipicamente sistemas de duas pastas que quando misturadas, reagem formando os radicais livres e iniciando a reação de polimerização (ANUSAVICE, 2005). Esses cimentos têm longo período de cura e um tempo de trabalho de difícil controle para o profissional assentar e remover os excessos do cimento (CRAIG & POWERS, 2004; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). A grande desvantagem desse sistema é a incorporação de bolhas de ar durante a manipulação das pastas, que enfraquece a estrutura e apreende oxigênio que inibe a polimerização e podem deteriorar suas propriedades (HOFMANN *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2008).

Os cimentos fotopolimerizados são apresentados sob a forma de uma pasta única com o sistema de iniciação composto por um fotoiniciador (canforoquinona) e uma amina iniciadora. Os sistemas fotoativados possibilitam uma fácil manipulação e possuem um tempo de trabalho bastante longo, pois a polimerização que só se inicia com a exposição do material à luz azul comprimento de onda em torno de 470nm. Porém, a estrutura do material restaurador pode atenuar a passagem da luz, não ocorrendo a polimerização completa do cimento (HOFMANN *et al.*, 2001; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). O tempo necessário de exposição à luz para polimerizar o cimento resinoso depende da intensidade da luz transmitida através da restauração e da camada de cimento, porém o tempo de exposição nunca deve ser menor que 40s (ANUSAVICE, 2005).

Os cimentos resinosos de presa dual são sistemas de dois componentes que conciliam as características favoráveis dos cimentos quimicamente ativados e dos fotoativados. Eles oferecem um melhor controle do procedimento de cimentação e também a polimerização em áreas em que a luz não consegue penetrar (BRAGA *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2008). A reação de polimerização deste tipo de cimento resinoso inicia-se imediatamente com a mistura das pastas base e catalisadora; com a fotoativação há uma conversão maior dos monômeros em polímero (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). A estabilidade de cor dos cimentos é um fator que deve ser considerado já que a amina presente nos cimentos duais pode levar à modificação cromática ao longo do tempo, o que já não acontece com os cimentos fotoativados.

De acordo com TANOUE *et al.* (2003), o modo de polimerização dos cimentos duais pode afetar suas propriedades como a absorção de água, a solubilidade e a estabilidade de cor; esse efeito pode ser variável de um material para outro. Os cimentos polimerizados sem a exposição à luz mostraram uma mudança na coloração mais severa que os cimentos polimerizados no modo dual; nenhuma relação entre modo de cura e absorção de água foi evidente; os resultados de solubilidade foram claramente relacionados ao modo de cura, sendo que os cimentos polimerizados no modo dual apresentaram valores mais baixos de solubilidade que quando apenas quimicamente ativados. O efeito da fotopolimerização na estabilidade de cor dos cimentos duais ficou evidente após 24 semanas, não sendo a alteração de cor visível em períodos curtos como 1 semana.

A adequada polimerização do cimento resinoso, com um elevado grau de conversão, é um fator fundamental para obtenção de propriedades mecânicas ótimas e de um desempenho clínico satisfatório (FERRANCE *et al.*, 1997; BRAGA *et al.*, 2002). Nos cimentos duais é esperado que a polimerização em áreas profundas ou onde a luz não consegue penetrar, devido à maior espessura do material restaurador, seja promovida pela porção quimicamente ativada do cimento (HOFMANN *et al.*, 2001; MENG *et al.*, 2008).

No entanto, como a quantidade dos componentes auto- e foto-polimerizável dos seus cimentos duais é determinada pelo fabricante do produto, diferenças na cinética de polimerização dos cimentos duais (grau de conversão e razão de polimerização máxima) têm sido encontradas ao utilizar a autopolimerização em diferentes produtos (ARRAIS *et al.*, 2009). Estudos mostraram (EL-BADRAWY & EL-MOWAFY, 1995, BRAGA *et al.*, 2002; ARRAIS *et al.*, 2008 LEE *et al.* 2008; MENG *et al.*, 2008; ARRAIS *et al.*, 2009) que a porção química sozinha não é suficiente para garantir elevado grau de conversão do cimento resinoso dual, sendo necessária a fotoativação de cimentos duais para obter melhor grau de conversão.

Adicionalmente, o material restaurador a ser cimentado provoca atenuação da intensidade da luz fotopolimerizadora, podendo levar a um menor grau de conversão do cimento compósito (LEE & UM, 2001; LEE *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2008).

A dureza de cimentos duais ativados quimicamente ou com ativação dupla (química e foto) pode variar largamente, dependendo de como esses cimentos foram formulados. Se o componente químico for suficiente, a polimerização será efetiva mesmo em áreas onde a luz não consegue alcançar (EL-BADRAWY & EL-MOWAFY, 1995; HOFMANN *et al.*, 2001). ARRAIS *et al.* (2008) afirmaram que apesar da atenuação da luz de 92% produzida por discos de compósito pré-polimerizados não foi constatada diferença no grau de conversão para a maioria dos cimentos de quarta geração combinados com seus agentes adesivos quando comparados com os valores dos grupos de irradiação direta.

Em 1995, EL-BADRAWY e EL-MOWAFY avaliaram a dureza de sete cimentos resinosos comerciais, ativados no modo químico ou no modo dual, sendo a medida feita em intervalos de 1 hora, 1 dia e 1 semana. Avaliaram também o efeito da espessura da inlay cerâmica ou de compósito de 1 até 6 mm na dureza de cimentos polymerizados no modo dual. Os resultados indicaram que quando os cimentos eram polymerizados apenas quimicamente apresentavam valores de dureza mais baixos que quando polymerizados no modo dual. Foram observados dois padrões distintos para os cimentos estudados: no primeiro, um relativo alto grau de dureza foi alcançado pelas amostras polymerizadas quimicamente com redução da dureza em uma semana, que alcançou 2-6% comparada às amostras polymerizadas no modo dual; no segundo, observou-se uma relativamente baixa dureza das amostras polymerizadas quimicamente, equivalente a 25% ou menos da dureza das amostras polymerizadas no modo dual no intervalo de 1 semana. Essa diferença foi atribuída às diferenças na composição dos cimentos e a proporção de ativadores químicos. Em relação à interposição da inlay, os mesmos padrões de dureza foram observados, sendo constatada também diminuição da dureza com o aumento da espessura da restauração.

HOFMANN *et al.* (2001) investigaram a eficiência da ativação química de cimentos resinosos duais comparando-a com a ativação dual e com a fotoativação. A polimerização foi avaliada indiretamente através da resistência flexural e módulo de elasticidade (seguindo as normas da ISO 4049) e pela dureza superficial Vickers. Os cimentos avaliados foram: Variolink II, Cerec Vita DuoCement, SonoCem e Nexus, com polimerização dual, e o Panavia 21 autopolimerizável. Os cimentos duais foram polymerizados nos seguintes modos: ativação química; ativação química mais irradiação direta da luz; ativação química mais irradiação da luz através de 2,5mm de

vitrocerâmica; fotopolimerização direta, fotopolimerização através de 2,5mm de vitrocerâmica. Os resultados mostram que para todos os materiais e parâmetros a polimerização dual produziu melhores propriedades mecânicas que a fotopolimerização sozinha. A presença da vitrocerâmica entre a fonte de luz e o cimento resultou na redução dos valores para maioria dos parâmetros e materiais estudados. Com a auto-polimerização a resistência flexural foi de 68,9-85,9%, o módulo de 59,2-94,5% e a dureza Vickers de 86,1-101,4% dos valores correspondentes obtidos pelo modo de polimerização dual com irradiação direta.

LEE & UM (2001) usando análise térmica, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que a velocidade de cura pela exposição à luz foi 5 a 20 vezes mais rápida que a cura química em cimentos resinosos duais. A espessura dos discos cerâmicos interpostos entre o cimento resinoso e a fonte de luz reduziu a taxa de polimerização. Além de que, os cimentos resinosos diferiram na sua sensibilidade para a cura química ou foto.

BRAGA *et al* (2002) avaliaram a dureza, a resistência flexural e o módulo flexural de quatro cimentos resinosos: um autopolimerizável (C&B), um no modo dual e autopolimerizável (RelyX ARC), e dois cimentos nos modos dual, auto e fotopolimerizável (Enforce e Variolink II). Foram confeccionados corpos de prova e com as dimensões de 10mm x 2mm x 1mm, que foi preenchido com o cimento e recoberto por um espaçador em compósito na cor A3. As amostras foram polimerizadas na face superior com um fotopolimerizador de luz halógena por 60s e armazenada em recipientes opacos a 37°C por 24h até realização do teste. Os resultados mostraram que o RelyX ARC em modo dual apresentou maior valor de resistência flexural que os outros grupos. RelyX ARC e Variolink II dependem da fototativação para alcançarem altos valores de dureza. Enforce mostrou dureza similar para o modo de polimerização dual e foto. Não foi encontrada correlação entre a resistência flexural e a dureza, indicando que outros fatores além do grau de conversão afetam a resistência flexural dos compósitos. Não foi encontrada diferença estatística na resistência flexural dos diferentes grupos.

LU *et al.* (2005) analisaram o influência de diferentes modos de polimerização nas propriedades flexurais de dez cimentos resinoso. Appeal, Calibra, Illusion, Lutec-It e Variolik-II foram testados no modo dual, auto e fotopolimerizável; os cimentos Bistite-II-DC, Cement-It-C&B, Clearfil-DC-Cement, Linkmax e Nexus2-Dual-Syring foram testados no modo dual e autopolimerizável. Foram confeccionados cinco corpos de prova (2mmx2mmx25mm), para cada modo de polimerização de cada cimento estudado, que foram submetidos a ensaio de resistência à flexão a três pontos, numa velocidade de 0,5mm/min. O mais alto valor de resistência à flexão foi obtido pelo cimento Nexus2-Dual-Syring no modo de polimerização dual (155MPa) e o mais baixo valor foi do Bistite-II-DC autopolimerizável (56MPa) e do Appeal fotopolimerizável (63MPa). Os resultados mostraram que o modo de polimerização influencia significativamente a resistência à flexão e o módulo flexural, sendo esta influência específica para cada agente cimentante. Os cimentos compósitos polimerizados na forma dual tiveram resistência à flexão mais alta ou igual quando comparada ao modo autopolimerizável.

Utilizando teste de nanoindentação CEBALLOS *et al.* (2007) analisaram o comportamento mecânico de cimentos resinosos para cimentação de núcleos de fibra. A influência do modo de polimerização (auto, foto e dual) foi estudado indicando que cimentos quando fotopolimerizados exibiram alta dureza com marcante tendência a falhas frágeis. Os cimentos que foram quimicamente polimerizados apresentaram alta capacidade de suportar deformação apesar da dureza e módulo de elasticidade significativamente baixos. Os cimentos polimerizados na forma dual foram os que apresentaram melhor combinação de propriedades.

TANGO *et al.* (2007) avaliaram a dureza Knoop de cimentos resinosos polimerizados de forma dual ou apenas fotopolimerizados diretamente ou através de material restaurador cerâmico ou compósito com a utilização de duas fontes de luz polimerizadora (LED ou halógena). Foram observados diferentes comportamentos dos cimentos para os diferentes materiais restauradores com as diferentes unidades de fotoativação. Em geral, maiores valores de dureza foram alcançados para os cimentos fotopolimerizados com o LED que para os cimentos fotopolimerizadas com luz halógena.

Em estudo feito por ARRAIS *et al.* (2008) para avaliar o efeito do modo de polimerização nas características de cimentos resinosos duais, foi constatado que o modo de polimerização interfere no grau de conversão, a depender do produto e do período de avaliação. Todos os grupos exibiram maior grau de conversão para análises feitas após 10 min do que nas obtidas após 5min da polimerização. A utilização da fotopolimerização direta de um dado sistema de cimentação resinoso dual promove um maior grau de conversão de que quando o mesmo sistema é

deixado polimerizar apenas pelo modo químico, sem a aplicação da luz. O baixo conteúdo de material autopolimerizável nos materiais de quinta geração não foi capaz de compensar a diminuição na intensidade da luz provocada pelos discos de compósito.

LEE *et al.* (2008) investigaram o efeito da espessura de discos cerâmicos (IPS Empress II) na contração de polimerização e na velocidade de cura de seis cimentos resinosos duais comerciais (RelyX ARC, Bistite II, Duolink, Panavia F, VariolinkII e Choice) em condições de polimerização foto ou química. Os resultados obtidos demonstraram que a intensidade da luz polimerizadora que atravessava os discos cerâmicos decresceu exponencialmente com o aumento da espessura dos mesmos. A polimerização química resultou em 0,07-0,66% a menos na contração de polimerização que o fotopolimerizável. A velocidade de cura foi dependente do modo de cura, da espessura da cerâmica e da composição do cimento resinoso. Os autores concluíram que certos cimentos não polimerizam adequadamente na ausência de luz sendo, portanto a polimerização adequada dos cimentos resinosos duais é dificilmente alcançada pela polimerização química sozinha. Neste estudo os cimentos resinosos duais apresentam diferentes cinéticas de polimerização dependendo das condições de polimerização. Quando a espessura da cerâmica é maior que 2 mm, a exposição à luz deve ser aumentada além da recomendada pelo fabricante.

MENG *et al* (2008) avaliaram a influência do aumento da espessura da cerâmica nas propriedades mecânicas (resistência flexural, módulo de elasticidade e dureza Knoop) de três cimentos resinosos duais. Amostras foram polimerizadas com uma unidade de luz halógena, em cinco diferentes condições de irradiação e em três tempos de exposição de 40 segundos (irradiação direta; irradiação através da cobertura com blocos de cerâmica nas espessuras 1, 2 ou 3mm; sem irradiação). Os resultados mostraram que a resistência à flexão decresceu com o aumento da espessura da cerâmica para os três cimentos analisados. Para todos os cimentos duais, os corpos de prova diretamente irradiados mostraram módulo de elasticidade mais alto e os sem irradiação mostraram módulo de elasticidade mais baixo. A atenuação da luz provocada pelo aumento da espessura da cerâmica resulta numa contínua diminuição da dureza do cimento resinoso dual fotopolimerizado, não sendo o componente químico do cimento resinoso dual capaz de produzir uma compensação significativa nesta dureza. A dureza do cimento armazenado em etanol por 24h (associada à densidade de ligações cruzadas) tem uma relação linear positiva com a dureza dos cimentos armazenados em água por 24h (associada ao grau de conversão) indicando uma correlação entre densidade de ligações cruzadas e grau de

conversão. As propriedades mecânicas e a estrutura dos polímeros dos cimentos resinosos duais são dependentes da intensidade da irradiação da luz.

De acordo com LI *et al.* (2009), ao estudarem um compósito experimental em diferentes condições de fotopolimerização, encontraram correlação linear entre valores de microdureza Knoop, módulo de elasticidade e viscosidade. Os autores afirmaram que tal correlação pode ser aplicável a outros materiais como resinas sem reforço e materiais compósitos.

Como visto, o tempo de fotoativação, tipo de aparelho gerador da fonte de luz e o modo de ativação podem influenciar no grau de conversão dos compósitos e suas propriedades mecânicas. Além disso, a presença de material restaurador a ser cimentado provoca a atenuação da luz polimerizadora, podendo influenciar nos fatores acima relacionados.

2.4 – Fontes de Luz Polimerizadora

A maioria dos aparelhos fotopolimerizadores são dispositivos manuais que contém uma fonte de luz e são equipados com um guia rígido para a luz, feito de fibras óticas fundidas. Estes aparelhos geralmente emitem luz apenas na região do comprimento de onda entre 400 e 500nm, que combina com a faixa de fotoabsorção da canforoquinona (460nm) que é o fotoiniciador mais utilizado nos compósitos poliméricos odontológicos (ANUSAVICE, 2005). Alguns compósitos poliméricos odontológicos apresentam outros fotoiniciadores, os quais requerem energia em comprimentos de onda menores (<430nm) para a ativação (CONCEIÇÃO, 2007). Atualmente, as fontes de luz mais utilizadas são a lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) e os diodos emissores de luz (LED). Outras fontes como os polimerizadores de arco de plasma (PAC) e laser, também estão disponíveis e apresentam vantagens e desvantagens em relação à luz halógena e ao LED.

As lâmpadas halógenas de quartzo-tungstênio têm um bulbo de quartzo com um filamento de tungstênio, em um ambiente halógeno, que irradia tanto luz UV quanto luz branca e deve ser filtrada para remover o calor e todos os comprimentos de onda, exceto os da faixa do azul-violeta (400 a 500nm). Seu largo espectro de emissão possibilita que esses aparelhos sejam utilizados na ativação de produtos com diferentes tipos de iniciadores. Os fotopolimerizadores QTH geralmente emitem uma densidade de potência de aproximadamente 400 a 1.200 miliwatts/cm² (ANUSAVICE,

2005; CONCEIÇÃO, 2007). Uma grande desvantagem desse sistema é que a intensidade da luz diminui com o uso, devido à deterioração do bulbo da lâmpada, do refletor ou do filtro, sendo necessário um radiômetro para medir a intensidade da luz produzida (CRAIG & POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005).

As lâmpadas de LED emitem radiação apenas no comprimento de onda azul do espectro de luz visível entre 440 e 480nm, utilizando um processo eletrônico de estado sólido, e não necessita de filtros. Por possuírem uma faixa espectral mais estreita, que concentra toda energia liberada próxima ao pico de absorção da canforoquinona (470nm), podem ser mais eficientes na polimerização de compósitos que possuem a canforoquinona como fotoiniciador. Entretanto, sua utilização com outros fotoiniciadores como o Lucrin, Irgacure 640 e PPD que absorvem luz num comprimento de onda mais curto que 450nm pode ser ineficiente. Os LEDs necessitam de baixa voltagem, sendo seu gasto de energia menor que das outras fontes de luz; eles não produzem calor, são mais leves e silenciosos e podem ser operados por baterias (JUNG, 2006).

Outra vantagem do LED em relação às lâmpadas halógenas é sua vida útil que pode alcançar milhares de horas de funcionamento enquanto que as lâmpadas QTH duram de 30 a 100 horas. Seu grande problema é menor intensidade de radiação que produzem. No entanto, os aparelhos de última geração utilizam LEDs de 3 a 5 watts de potência, equiparando a energia emitida àquela dos aparelhos halógenos (ANUSAVICE, 2005; CONCEIÇÃO, 2007).

As lâmpadas de arco de plasma utilizam o gás xenônio para produzir um plasma. Quando uma corrente elétrica passa através do gás, este é ionizado e produz um plasma com um número igual de partículas carregadas positivamente e negativamente (OZTURK & USUMEZ, 2004). A luz branca de alta intensidade produzida deve ser filtrada para remover o calor e permitir que apenas a luz azul (400 a 500nm) seja emitida. A luz gerada é de alta intensidade, sendo o tempo de exposição necessário para polimerização muito menor. Com a alta potência, altos níveis de ozônio podem ser gerados além de muita radiação infravermelha e ultravioleta que exigem muito cuidado em relação à filtragem e manutenção, que elevam seu custo (CRAIG & POWERS, 2004; OZTURK & USUMEZ, 2004; ANUSAVICE, 2005).

As lâmpadas de laser de argônio possuem maior intensidade e emitem um comprimento de onda único, geralmente 490nm, não sendo necessária sua filtragem. Apesar de o laser de argônio emitir radiação colimada e energia coerente, ao atingir a superfície do compósito, o espalhamento e refletância que ocorre nas partículas de carga fazem com que a sua colimação e coerência sejam perdidas. As lâmpadas de arco de plasma e de laser argônio têm seu uso limitado devido ao seu alto custo e dificuldade de manutenção do aparelho (CONCEIÇÃO, 2007).

A dose de energia ou densidade de energia emitida pelo fotopolimerizador (potência x tempo de exposição) tem papel fundamental na polimerização do compósito. O tempo de exposição de 40s tem sido considerado o tempo padrão para polimerização de um incremento de 2mm de um compósito restaurador, devendo as unidades de fotoativação emitir luz com intensidade mínima de $400\text{mW}/\text{cm}^2$ (SCHATTENBERG *et al.*, 2008). Para que uma camada de 2mm de compósito alcance polimerização máxima, ou seja, 50-60% de conversão de monômeros, é necessária uma quantidade de energia radiante de aproximadamente $16\text{ J}/\text{cm}^2$. Esta energia pode ser fornecida por 40s de exposição a uma fonte de luz emitindo $400\text{mW}/\text{cm}^2$ ($40\text{s} \times 400\text{mW}/\text{cm}^2 = 16\text{J}/\text{cm}^2$). Dessa forma, profundidades de polimerização equivalentes às alcançadas com uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio com $500\text{mW}/\text{cm}^2$ (2mm em 40s) têm sido obtidas com um tempo de exposição de 10s com certas lâmpadas de arco de plasma e 5s com laser de argônio (CRAIG & POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005; PEUTZFELDT & ASMUSSEN, 2005).

Existem grandes diferenças na faixa de comprimento de onda e na potência da luz produzida entre os vários modelos e tipos de lâmpadas existentes no mercado. É importante estar atento ao fato de que o aumento da densidade da energia, aumenta a velocidade e o grau de polimerização do compósito. Dessa forma, o aumento na potência da luz irá permitir ou a redução do tempo de polimerização para uma determinada profundidade de polimerização ou uma maior profundidade de polimerização para um determinado tempo de exposição. Para maximizar o grau de polimerização e a durabilidade clínica deve-se ajustar o tempo de exposição e a técnica de polimerização de acordo com a potência da fonte de luz empregada (ANUSAVICE, 2005).

Apesar de em estudo realizado por SCHATTENBERG *et al.* (2008) não ter sido encontrada uma correlação linear entre potência e potencial de polimerização dos aparelhos fotopolimerizadores avaliados, os autores alertam que diferentes compósitos necessitam de diferentes tempos de exposição para polimerizar suficientemente e este tempo de exposição mínimo pode ser reduzido para 20 ou 10

segundos a depender da combinação entre um compósito específico e o aparelho fotopolimerizador utilizado.

A intensidade da luz e a profundidade de polimerização estão também relacionadas com a distância da fonte de luz à superfície do compósito. Quanto maior a distância menor a intensidade de luz que chega ao compósito e conseqüentemente menor a profundidade de polimerização. Porém, a proporção de decréscimo vai depender do aparelho fotopolimerizador (ARAVAMUDHAN, 2006).

O monitoramento periódico da densidade de potência da luz dos aparelhos fotopolimerizadores pode ser feito com o auxílio de radiômetros manuais, equipamentos que captam a tensão proporcional à potência da luz incidente num determinado intervalo de comprimento de onda. Atualmente, muitos aparelhos fotopolimerizadores já apresentam radiômetros incorporados à sua estrutura, além disso, existem radiômetros para luz LED e para luz halógena especificamente (CONCEIÇÃO, 2007).

PEREIRA *et al.* (2009) analisaram o desempenho de radiômetros manuais comerciais RD-7 (ECEL) na opção halógena e na opção LED, Radiômetro LED (Kondortech) e Gnatus LED e Gnatus Halógena (Gnatus), Curing Radiometer (Demetron) em aferir aparelhos fotopolimerizadores de lâmpada LEDs, e halógena. Os resultados das médias de intensidade de luz obtidas com os aparelhos fotopolimerizadores revelaram diferenças significativas entre todos os radiômetros manuais, inclusive os radiômetros com o mesmo sistema de luz dos fotopolimerizadores registraram valores diferentes entre si. Ao comparar o desempenho dos radiômetros para lâmpada halógena e LED, os resultados indicaram não haver relação entre os intervalos de sensibilidade dos radiômetros manuais e dos aparelhos fotopolimerizadores. Os autores concluíram que radiômetros manuais não devem ser utilizados como parâmetro de comparação entre diferentes aparelhos fotopolimerizadores, mas sim como forma de monitorar o equipamento.

Os aparelhos QTH têm grande aceitação clínica apesar da possibilidade da polimerização insatisfatória por flutuações na voltagem, deterioração do bulbo da lâmpada, do refletor ou do filtro. Os aparelhos LED têm se tornado a escolha de muitos dentistas devido ao seu menor custo e a sua maior vida útil. É importante ressaltar que os aparelhos LEDs possuem uma faixa espectral mais estreita que os QTH podendo isso também influenciar na fotopolimerização a depender de qual o fotoiniciador é utilizado no compósito.

2.5 – Cerâmicas em Odontologia

As cerâmicas odontológicas são estruturas não-metálicas e inorgânicas que contêm, principalmente, compostos de oxigênio com um ou mais elementos metálicos ou não-metálicos. Elas se destacam entre os materiais restauradores pela sua excelência estética, aliado a isso sua biocompatibilidade, resistência à compressão, resistência à abrasão, condutibilidade térmica similar a dos tecidos dentais e estabilidade química e de cor, as tornam a principal alternativa restauradora. Embora as cerâmicas sejam resistentes mecanicamente, elas são frágeis e podem sofrer fratura quando flexionadas ou expostas seguidamente ao calor e ao frio (ANUSAVICE, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

As diversas cerâmicas odontológicas diferem uma das outras pelo tipo e quantidade de fase de reforço, modo de processamento, propriedades mecânicas e translucidez. A quantidade de fase cristalina presentes nas cerâmicas pode resultar no aumento da sua opacidade, já que a quantidade de luz refletida e transmitida depende da quantidade de cristais presentes na matriz vítrea das cerâmicas, da natureza química dos cristais e do tamanho da partícula comparado ao comprimento de luz incidente (CRAIG & POUSERS, 2004; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

HEFFERNAN *et al.* (2002), em estudo com espectrofotometria, ordenou as cerâmicas de infra-estrutura das mais translúcidas para as mais opacas na seguinte forma: IPS Empress, In-Ceram Spinell, IPS Empress 2, Procera e In-Ceram Alumina e In-Ceram Zircônia. O profissional deve selecionar o melhor material para determinada situação clínica.

Na classificação proposta por ANUSAVICE (2005), as cerâmicas podem ser agrupadas em: cerâmicas de silicato, cerâmicas de óxidos, cerâmicas sem óxidos (não indicadas para uso em odontologia) e vidros ceramizados.

As cerâmicas de silicato são caracterizadas por uma fase vítrea amorfa com uma estrutura porosa que apresentam partículas cristalinas dispersas numa grande proporção de matriz. A porcelana odontológica tradicional se encaixa nessa categoria que é composta basicamente por dois minerais: feldspato e quartzo. O quartzo é à base das porcelanas (fase cristalina) e quando misturado com vários óxidos metálicos e fundidos a altas temperaturas forma-se a fase vítrea da porcelana. Seus componentes principais são o SiO_2 com uma pequena adição de Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 e outros óxidos (BOTTINO, 2001).

As cerâmicas de óxidos contém principalmente uma fase cristalina (Al_2O_3 , MgO , ThO_2 ou ZrO_2) com pequena fração de fase vítrea. As fases cristalinas destas cerâmicas atuam como agentes de reforço e representam até 90% do seu volume. A natureza, quantidade e distribuição de tamanhos de partículas da fase cristalina influenciam diretamente nas propriedades mecânicas e ópticas deste material (CRAIG & POUSERS, 2004; CONCEIÇÃO, 2005).

O surgimento da odontologia adesiva associado às cerâmicas reforçadas, com fases cristalinas contendo partículas de leucita, alumina, zircônia ou magnésio que aumentam a resistência à propagação de fratura, possibilitou a confecção de restaurações em cerâmicas livres de metal (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). A cerâmica para núcleo de alumina é um exemplo típico do aumento de resistência pela dispersão de fase cristalina (cerâmica de óxidos). Essas porcelanas de alumina para núcleo são sinterizadas diretamente num troquel refratário e possuem resistência flexural de aproximadamente 145 MPa (CRAIG & POUSERS, 2004). A zircônia é de grande importância odontológica em virtude da sua alta tenacidade à fratura, podendo uma mistura de multicomponentes ou mistura de óxidos também ser utilizada na odontologia. Ex: $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (spinell) $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$.

A cerâmica de vidro ceramizado é outro material muito utilizado para confecção de restaurações livres de metal como inlays, onlays, facetas e próteses parciais fixas. Este material é feito no formato desejado como vidro e submetido a um tratamento térmico para induzir nucleação e crescimento de cristais na fase vítrea da matriz. As partículas cristalinas formadas durante o processo servem para interromper a propagação de trincas no material, aumentando assim sua resistência (ANUSAVICE, 2005). A resistência flexural dessas cerâmicas vai de 120MPa (reforçadas por leucita) até 350 MPa (reforçadas por dissilicato de lítio) (CRAIG & POUSERS, 2004).

O processamento da vitrocerâmica pode ser realizado através da prensagem a quente, a qual utiliza a aplicação de uma pressão externa para conformar a cerâmica à alta temperatura no interior do molde, onde a peça esfria e endurece no formato desejado. Essa técnica promove boa dispersão da fase cristalina dentro da matriz vítrea e minimiza a criação de grandes poros. As propriedades mecânicas desses sistemas são maximizadas com os cristais de alta densidade e de tamanho pequeno (CRAIG & POUSERS, 2004).

As vitrocerâmicas apresentam vantagens como ausência de metal, translucidez do núcleo cerâmico, excelente adaptação e excelente estética. Com este material pode-se produzir coroas, inlays, onlays, facetas e próteses parciais fixas. A sua desvantagem é que sua resistência à flexão e tenacidade à fratura são de baixas até moderadamente altas.

A IPS Empress e a IPS Empress 2 são os produtos representativos dos vidros ceramizados reforçados por leucita e por dissilicato de lítio, respectivamente (ANUSAVICE, 2005). A IPS Empress contém cerca de 35% em volume de cristais de leucita (KAlSi_2O_6). A cerâmica vítrea IPS Empress 2 consiste de 60% de cristais de dissilicato ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) alongados, como fase cristalina principal, dispersos numa matriz de vidro, resultando em um material com maior resistência flexural e maior tenacidade após prensagem, sendo ampliadas sua aplicabilidade. Uma cerâmica de cobertura com cristais de leucita ou cristais de apatita matriz vítrea são utilizadas sobre o núcleo cerâmico do IPS Empress e do IPS Empress 2 respectivamente (BOTTINO, 2001; CRAIG & POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005).

Para a cimentação dos vidros ceramizados é recomendado o uso de sistemas de cimentação resinosos, acompanhados pela microretenção mecânica, através do condicionamento da superfície interna com ácido fluorídrico e silanização, devendo a infra-estrutura ter espessura mínima de 0,8mm (BOTTINO, 2001; ANUSAVICE, 2005). Além do aumento na retenção da restauração, a escolha do cimento pode influenciar na carga necessária para a fratura das restaurações cerâmicas. A cimentação adesiva pode limitar a propagação de microtrincas através da matriz vítrea, que levam a falha das restaurações totalmente cerâmicas, por meio da união das trincas pelo agente resinoso na interface de união com a porcelana (BOTTINO, 2001; FLEMING *et al.*, 2006). De acordo com DEJAK & MLOTKOWSKI (2008), a cimentação adesiva de inlays com cimento resinoso reforça a estrutura do dente preparado aumentando sua resistência à fratura.

Segundo CONCEIÇÃO *et al.* (2007), o aumento da resistência à fratura das restaurações cerâmicas ocorre pois a cimentação adesiva proporciona a formação de um corpo único entre a cerâmica e a estrutura dental remanescente, evitando a concentração das forças mastigatórias no corpo da cerâmica e permitindo a transmissão de tais forças para a estrutura do dente subjacente, reduzindo a possibilidade de fratura da restauração.

Em estudo realizado por GOOD *et al.* (2008) não foi encontrada diferença significativa na carga de fratura de coroas totais cerâmicas (Empress II) cimentadas com cimento fotopolimerizável ou com cimento dual, com 1 ou 30 dias de armazenamento. Porém, uma vez que a opacidade do material cerâmico pode influenciar na transmissão da luz necessária para polimerização do cimento resinoso compósito (LEE *et al.*, 2008; LEE & UM, 2001; MENG *et al.*, 2008), este é um dos fatores que deve ser considerado quando a cimentação adesiva for adotada. Muitos estudos já mostram que a espessura do material cerâmico também influencia na polimerização. Deve-se atentar para espessura mínima que o material deve possuir

para manter uma resistência adequada, sem prejudicar a polimerização do cimento resinoso empregado. Para a cerâmica de vidro ceramizado, a subestrutura do IPS Empress 2 dever ser de no mínimo 0,8mm, sendo aplicada uma cerâmica de cobertura com 1,2mm para uma excelência estética.

2.6 – Propriedades Mecânicas

Os compósitos odontológicos podem se diferenciar em tipo de matriz, polimerização e preenchimento. A estrutura molecular e quantidade dos diferentes monômeros, bem como a quantidade e tipo de fase dispersa usada, afetam as propriedades destes materiais. Alguns podem ser mais resistentes mecanicamente, outros podem permitir que sua superfície seja mais bem polida, ou até possuir baixos coeficientes de expansão térmica. Todas essas nuances fazem com que se tenha no mercado uma imensa gama de produtos, deixando ao profissional a escolha e julgamento do melhor material para seu uso, baseado em suas performances laboratoriais (LAMBRECHTS *et al.*, 1987; ASMUSSEN & PEUTZFELDT, 1998;).

As propriedades mecânicas são medidas de resistência do material à deformação ou fratura sob uma força aplicada. Os cimentos odontológicos diferem consideravelmente com relação às propriedades mecânicas e essas podem ser influenciadas pelo tipo e composição da matriz resinoso, diferenças na qualidade e quantidade da fase inorgânica, bem como da eficiência do seu mecanismo de polimerização (LI & WHITE, 1999; HOFMANN *et al.*, 2001, LI *et al.*, 2009). Os compósitos que alcançam alto grau de conversão geralmente apresentam também boas propriedades mecânicas (BRAGA *et al.*, 2002).

2.6.1 – Resistência à Flexão

O ensaio de resistência à flexão é um teste de resistência mecânica de um corpo de prova em forma de barra, com secção reta ou circular, apoiada em suas extremidades. Quando a carga é aplicada, utilizando uma técnica de carregamento de três ou quatro pontos, o corpo de prova flete até sua fratura, (Figura 4).

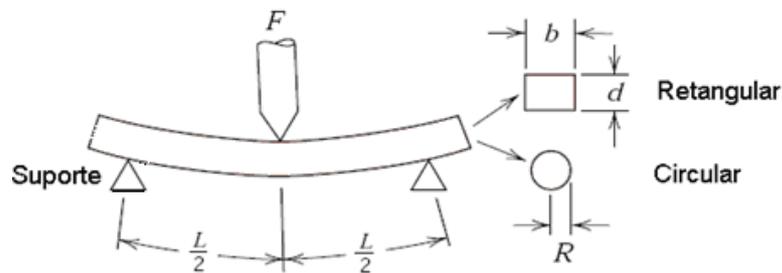


Figura 4: Esquema do ensaio de resistência à flexão em três pontos (CALISTER, 2002).

No local de carregamento, a superfície superior da barra é colocada em um estado de compressão e a superfície inferior em tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da secção reta (CALISTER, 2002).

A tensão de tração máxima ocorre na superfície inferior do corpo de prova levando a uma fratura neste local. A tensão no momento da fratura é conhecida como resistência à flexão ou tensão de fratura.

A resistência à flexão ($\sigma_{\text{flexão}}$) pode ser calculada pelas equações 1 e 2. A expressão para o cálculo da resistência à flexão para corpos de prova de secção reta é apresentada abaixo:

Equação 1

$$\sigma_{flexão} = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Onde:

F – carga no momento da fratura (N);

L – distância entre os pontos de suporte (mm);

b – base (mm);

h – altura (mm).

A expressão para o cálculo da resistência à flexão para os corpos de prova de secção circular é a seguinte:

Equação 2

$$\sigma_{flexão} = \frac{FL}{\pi R^3}$$

Onde:

F – carga no momento da fratura (N);

L – distancia entre os pontos de suporte (mm);

R – raio do corpo de prova (mm).

O ensaio de resistência à flexão é um importante parâmetro mecânico para materiais frágeis como os cimentos compósitos. Os cimentos com componente resinoso exibem um comportamento marcadamente frágil em testes de flexão quando comparados a outros tipos de cimento (LI & WHITE, 1999). De acordo com a norma ISO 4049 a resistência à flexão mínima requerida para os cimentos compósitos odontológicos é de 50MPa.

Em estudo realizado por ATTAR *et al.* (2003) os resultados mostraram que os cimentos resinosos apresentavam valores de resistência à flexão mais elevados que dos cimentos a base de fosfato de zinco e de ionômero de vidro. Outros estudos mostram fatores que podem alterar a resistência flexural dos cimentos resinosos como o envelhecimento em ambiente aquoso por 60 dias ou a não fotopolimerização de cimentos duais (WALKER *et al.*, 2003).

2.6.2 – Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade descreve a rigidez relativa de um material, medida pela inclinação da reta da região elástica do diagrama tensão – deformação. O módulo de elasticidade de um material é constante e não é afetado pela intensidade da tensão aplicada.

Nos cimentos odontológicos, o módulo de elasticidade está relacionado à transmissão da tensão entre a restauração cimentada e a estrutura dentária. Ele indica a habilidade do cimento resistir elasticamente às deformações que podem afetar a integridade da interface adesiva dente/restauração e criar falhas marginais que podem permitir microinfiltração de bactérias (LI & WHITE, 1999; BRAGA, 2002; ATTAR *et al.*, 2003).

É desejado que o cimento possua módulo de elasticidade de valor intermediário entre o da estrutura dentária e o do material restaurador, uma vez que isso pode reduzir a concentração de tensão interfacial. Alto limite de proporcionalidade e alta resiliência também são desejados, pois podem estar diretamente relacionados à formação de micro fendas e conseqüente infiltração bacteriana (LI & WHITE, 1999).

O módulo de elasticidade em flexão ($E_{flexão}$) pode ser calculado pela equação 3 abaixo:

Equação 3

$$E_{flexão} = \left(\frac{\Delta FL^3}{4bh^3 \Delta \gamma} \right)$$

Onde:

ΔF – variação em força (N)

$\Delta \gamma$ - variação de deflexão do centro da amostra (mm);

L – distância entre os suportes (mm);

b – base da barra (mm);

h – altura da barra (mm).

2.6.3 – Dureza

A dureza, em geral, implica na resistência à deformação plástica ou permanente localizada. Os ensaios de dureza são realizados com mais frequência do que qualquer outro ensaio mecânico, pois além de serem ensaios simples e baratos também são testes não-destrutivos (CALLISTER, 2002).

Existem três tipos gerais de medidas de dureza: a dureza ao risco, a dureza à penetração e a dureza dinâmica ou de rebote. A dureza ao risco é medida de acordo com a escala de Mohs que consiste na padronização de 10 minerais ordenados de acordo com sua capacidade de serem riscados (DIETER, 1981; CALISTER, 2002). Nas medidas de dureza dinâmica, uma bilha é lançada na superfície e a dureza é expressa como a energia de impacto. O escleroscópio de Shore, aparelho mais comum para medir a dureza dinâmica, mede a dureza em termos da altura do rebote da bilha (DIETER, 1981).

Nos testes de dureza à penetração um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, que é relacionada com o número “índice de dureza” (CALISTER, 2002).

Existem diversos testes para determinação da dureza à penetração e os mais utilizados são a dureza Rockwell, a dureza Brinel e a microdureza Vickers e Knoop. Estes testes não são baseados no mesmo tipo de medida e, portanto seus valores devem ser avaliados dentro das suas escalas específicas (DIETER, 1981).

Os testes de microdureza Vickers e Knoop são amplamente utilizados para a medida da dureza de pequenas áreas e de materiais relativamente duros, como os compósitos odontológicos. O teste de dureza Vickers usa como penetrador um diamante de forma piramidal de base quadrada, com ângulo interno entre as faces opostas da pirâmide de 136° (Figura 5). O número de dureza Vickers é definido como a carga dividida pela área superficial de penetração. Essa área é calculada a partir de medidas microscópicas do comprimento das diagonais da impressão. Este teste é amplamente aceito em trabalhos científicos, pois fornece uma escala de dureza contínua para uma dada carga. Uma vez que as impressões feitas com um penetrador piramidal são geometricamente similares, não importando qual o seu tamanho, o número de dureza Vickers independe da carga aplicada. As cargas normalmente usadas estão na faixa de 1 a 120 kg (DIETER, 1981).

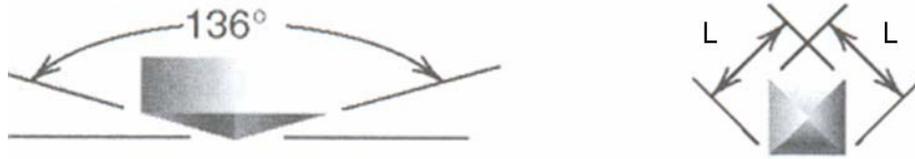


Figura 5: Esquema do indentador da Microdureza Vickers (CALLISTER, 2002).

No ensaio de microdureza Vickers o número de dureza é calculado a partir da equação 4:

Equação 4

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

Onde:

P – carga aplicada (kgf);

L – comprimento médio das diagonais (mm)

θ – ângulo entre as faces opostas do diamante (136°)

A microdureza é um parâmetro versátil que é um bom indicador do grau de conversão do material (FERRACANE, 1985; HOFMANN *et al.*, 2001; BRAGA *et al.*, 2002; TEIXEIRA *et al.*, 2008), podendo ser relacionado ao módulo de elasticidade e à resistência à fratura do material. A densidade de ligações cruzadas também pode ser indiretamente estimada pela medida de dureza do polímero após amolecimento em etanol (BRAGA *et al.*, 2002; MENG *et al.*, 2008). 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; LI *et al.*, 2009).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação dos Materiais

3.1.1 – Cimento Resinoso

O cimento compósito resinoso escolhido para este estudo foi o RelyX™U100 na cor A2 (Figura 6). O RelyX™U100 é um cimento resinoso dual auto-adesivo designado para cimentação adesiva de restaurações indiretas em cerâmica, compósito ou metal e para fixação de pinos intra-radiculares. Segundo o fabricante (3M ESPE), este cimento promove a adesão entre a restauração e o dente sem a necessidade do uso de ácido, primer ou adesivo. Ele é apresentado em um dispensador forma de *Clicker* para dosagem das pastas base e catalisadora, sendo a proporção de mistura em volume de 1:1.



Figura 6: Apresentação comercial do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008).

A composição qualitativa do produto fornecida pelo fabricante está apresentada na Tabela 2 (3M ESPE).

Tabela 2: Composição qualitativa do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008)

<i>MATERIAL</i>	<i>COMPOSIÇÃO</i>	<i>FABRICANTE</i>	<i>LOTE</i>	<i>VALIDADE</i>
RelyX™U100	Pasta Base: fibra de vidro, ésteres ácidos fosfórico metacrilato, dimetacrilato de trietilenoglicol, sílica tratada com silano e persulfato de sódio. Pasta Catalizadora: fibra de vidro, sílica tratada com silano, p-toluenosulfonato de sódio, hidróxido de cálcio, e dimetacrilato substituído.	3M ESPE Dental Products	360575	10/2010

A matriz polimérica do RelyX™U100 é composta por monômeros metacrilatos multifuncionais modificados por grupamentos fosfatados (Figura 7). Estes monômeros possibilitam um alto grau de conversão e ligações cruzadas que geram resistência mecânica e estabilidade dimensional. Os grupos fosfatados interagem com a superfície do dente e promovendo a penetração do cimento que, depois de polimerizado, resulta na retenção micro mecânica (3M ESPE, 2008).

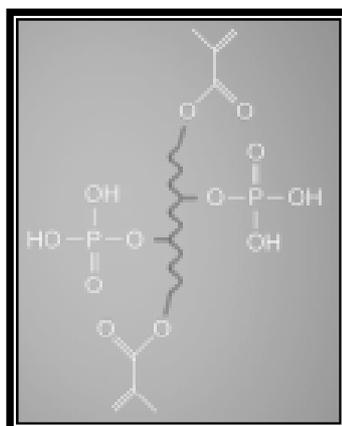


Figura 7: Representação do monômero do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008).

Segundo o fabricante o conteúdo de partículas inorgânicas é de 70% em peso e o tamanho das partículas (em 90% do conteúdo de partículas) é menor que 12,5µm. Uma porção das partículas de carga é silanizada para uni-la quimicamente aos monômeros metacrilato; a outra porção é alcalina e neutraliza os grupos fosfatados ácidos dos monômeros metacrilatos. O esquema do processo de adesão do RelyX™U100 está representado na Figura 8 (3M ESPE, 2008).

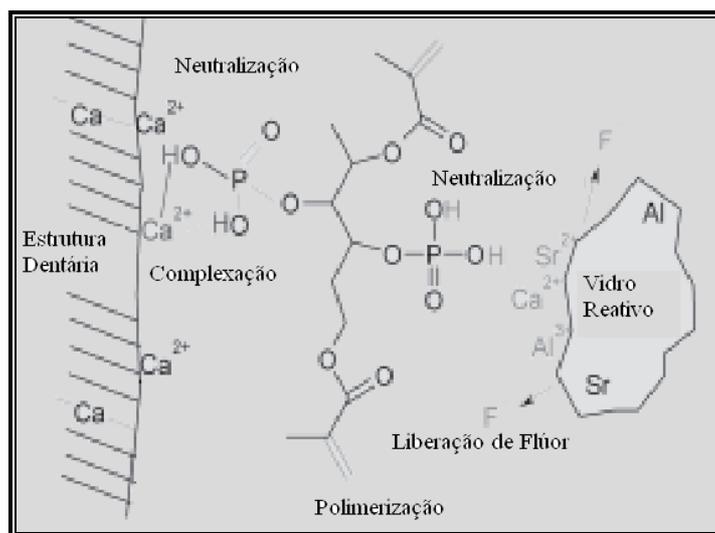


Figura 8: Esquema do processo de adesão do RelyX™U100 (3M ESPE, 2008)

3.1.2 – Material Cerâmico

Para simular a restauração cerâmica, foi confeccionada uma placa de cerâmica vítrea reforçada por dissilicato de lítio, IPS Empress Esthetic, na cor A2 (ETC1) da Ivoclar Vivadent, Lote L31146, com as dimensões 2mm de espessura x 4mm de largura x 29mm de comprimento. Esta placa cerâmica foi fabricada de acordo com as instruções do fabricante.

3.1.3 – Aparelhos Fotoativadores

Na presente pesquisa foram utilizados para a fotopolimerização dos corpos de prova um aparelho de lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) e outro de diodo emissor de luz (LED) (Figura 9). A intensidade de luz emitida por cada aparelho fotoativador foi aferida com radiômetro portátil previamente à fotoativação do cimento. Utilizou-se o tempo de exposição recomendado pelo fabricante e a quantidade de energia a ser fornecida ao compósito durante a fotopolimerização para cada aparelho foi calculada (Tabela 3).



(a)



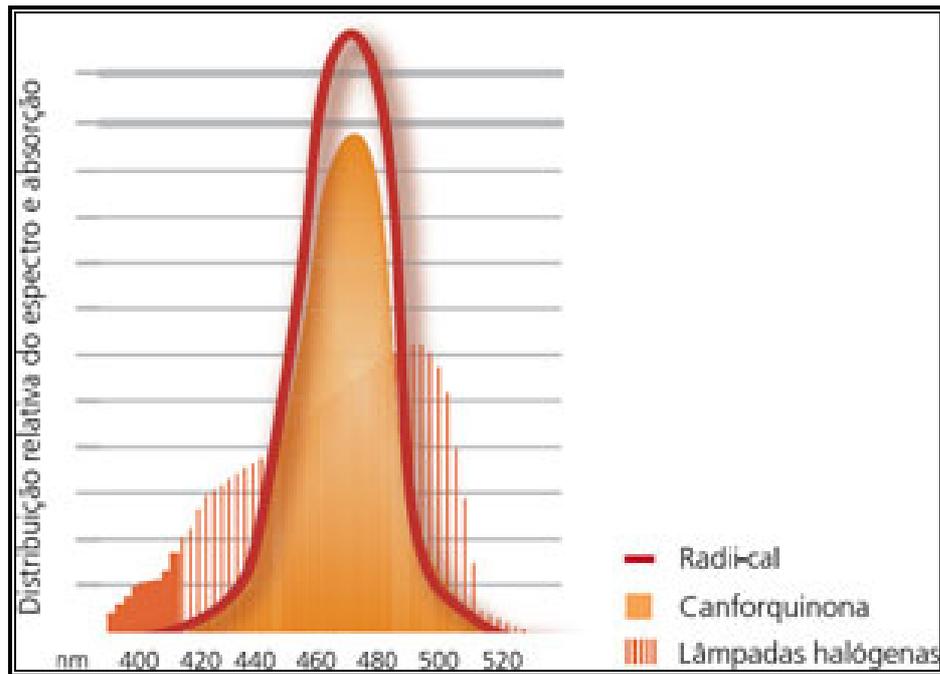
(b)

Figura 9: Aparelhos fotoativadores utilizados (a) Optilux 501, (b) Radi Call.

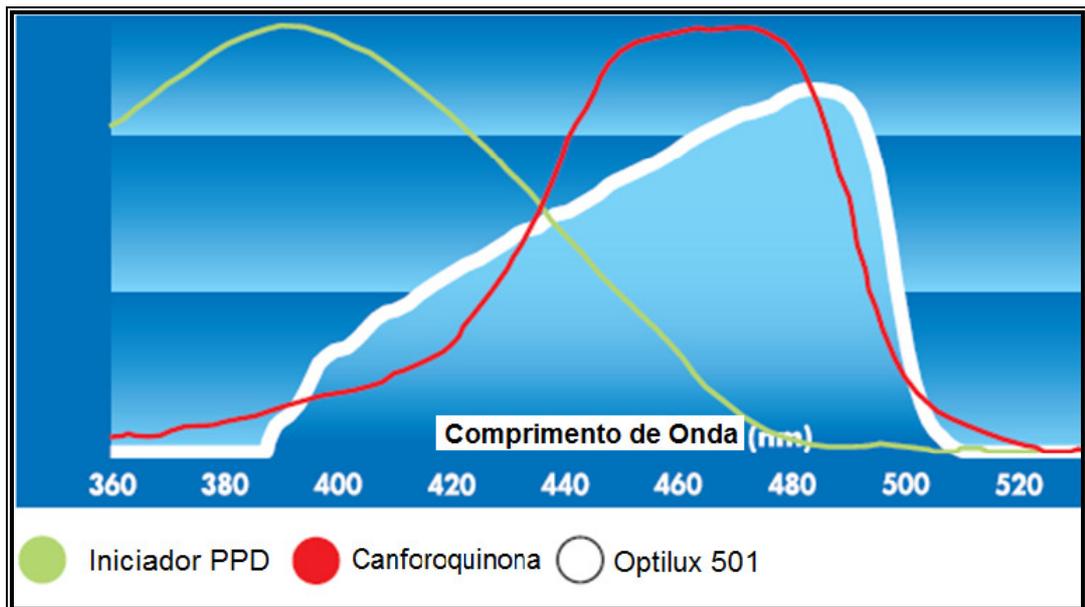
Tabela 3: Aparelhos fotoativadores, radiômetros utilizados, intensidade da luz aferida e dose de energia fornecida por 20s de fotopolimerização.

	LÂMPADA HALÓGENA QUARTZO-TUNGSTÊNIO (QTH)	DIODO EMISSOR DE LUZ (LED)
APARELHO FOTOATIVADOR	Optilux 501 (Demetron-Kerr)	Radi Call (SDI)
RADIÔMETRO	Gnatus Radiômetro	Hiluz LEDMAX Curing Light Meter SDI
DENSIDADE DE POTÊNCIA	800 (mW/cm ²)	1200 (mW/cm ²)
DENSIDADE DE ENERGIA	16(J/cm ²)	24(J/cm ²)
INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDA	390-500nm	440-480nm

A dose de energia emitida pelo fotopolimerizador é um fator importante na polimerização do compósito. O tempo de exposição recomendado pelo fabricante do RelyXTMU100 é de 20s por face a ser polimerizada, não sendo indicada qual a intensidade de luz que o aparelho fotopolimerizador deva possuir para que esse tempo seja considerado suficiente.



(a)



(b)

Figura 10: Esquema da distribuição da faixa espectral do fotopolimerizador fornecidas pelos fabricantes (a) Radi Call (SDI) e (b) Optilux 501 (Kerr Dental)

3.2 – Metodologia para Confeção das Amostras

As amostras foram produzidas nas quantidades e dimensões indicadas na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidade e dimensão das amostras para os testes realizados.

Testes	Quantidade de Corpos de Prova	Dimensão das Amostras
MEV	Mesmas amostras de flexão	-
Análise microestrutural quantitativa	Mesmas amostras de dureza	(25mm X 2mm X 2mm)
Resistência à Flexão	5	(25mm X 2mm X 2mm)
Grau de cura (RAMAN)	3	(25mm X 2mm X 2mm)
Microdureza	3	(25mm X 2mm X 2mm)

Os corpos de prova foram confeccionados pela inserção do cimento compósito em uma matriz metálica de aço inox com 25mm de comprimento, 2mm de altura e 2mm de espessura (ISO 4049) posicionado sobre uma placa de vidro opaca recoberta por uma tira de poliéster (Figura 11).

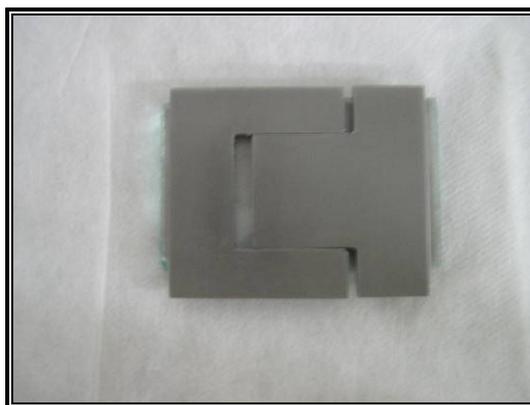


Figura 11: Molde para confecção dos corpos de prova.

O proporcionamento das pastas base e catalisadora foi obtido com o auxílio do sistema *clicker* e a quantidade exata das pastas pesada em uma balança digital de precisão. As três doses de pastas base e catalisadora utilizadas para confecção de cada amostra tinham peso médio de $0,424\text{g} \pm 0,005$ (Figura 12a). Durante a pesagem, as pastas foram protegidas da luz por um recipiente opaco. As pastas foram espatuladas em bloco de papel descartável durante 20 segundos (recomendação do fabricante) e então inseridas na matriz metálica (Figura 12b).



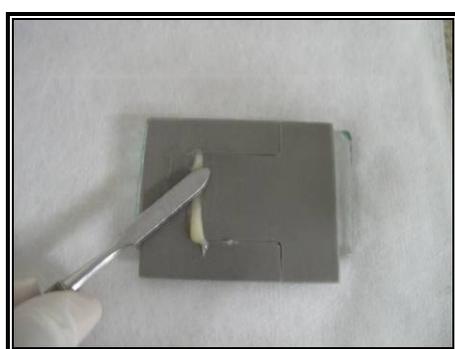
Figura 12: (a) Três doses das pastas base e catalisadora do cimento RelyX™U100 e (b) manipulação do cimento.

A polimerização dos corpos de prova foi realizada de acordo com as combinações de aparelho fotoativador (LED ou QTH), modo de ativação (químico ou dual) e presença ou não de cobertura cerâmica apresentadas na Tabela 5.

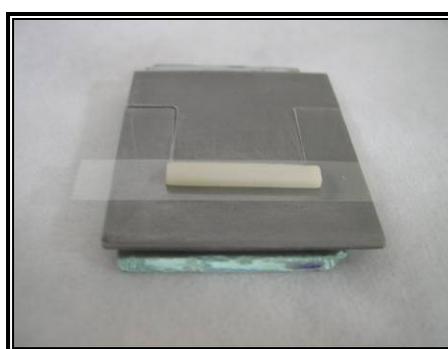
Tabela 5: Grupos experimentais com as combinações de aparelho fotoativador, cobertura cerâmica e modo de ativação.

Grupo	Modo de ativação	Aparelho Fotoativador	Cobertura cerâmica
1	Químico	-	Presente
2	Dual (foto + químico)	LED	Presente
3	Dual (foto + químico)	LED	Ausente
4	Dual (foto + químico)	Halógena	Presente
5	Dual (foto + químico)	Halógena	Ausente

No grupo 1, apenas com ativação química, após a inserção do material na matriz (Figura 13a), uma tira de poliéster (K-Dent Lote 043-0108, 10x120x0,05mm) foi posicionada sobre o cimento e sobre esta uma placa de cerâmica (2x4x29mm) para simular uma restauração (Figura 13b). Foi empregada pressão até que a superfície inferior da placa cerâmica estivesse totalmente apoiada na superfície superior do molde metálico, eliminando-se todo o excesso de cimento. Após três minutos do início da manipulação o conjunto molde cimento foi colocado em banho em água a $(37\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C})$ durante 60 minutos protegido da luz (ISO 4049).



(a)



(b)

Figura 13: (a) Inserção do cimento na matriz metálica; (b) Posicionamento da restauração cerâmica na matriz metálica.

Nos grupos 2 e 4, com presa dual e recobrimento cerâmico, após a centralização da placa cerâmica sobre o molde preenchido e remoção dos excessos de cimento foi realizada a fotopolimerização. O cimento foi fotoativado por 20 segundos (conforme orientação do fabricante) com a ponta do aparelho específico para o grupo apoiada sobre a placa cerâmica, com a luz incidindo perpendicularmente ao compósito. A fotopolimerização foi realizada em três pontos da superfície: nas duas extremidades e ao centro do molde. Esse procedimento de fotopolimerização foi repetido no lado oposto do molde com a superfície também recoberta pela placa cerâmica. Após a fotopolimerização das duas faces o conjunto molde/corpo de prova foi mantido por 15min em banho d'água a $37\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para os grupos 3 e 5 a metodologia seguida foi a mesma sendo que a placa de cerâmica foi substituída pela lamínula de vidro (Glasscyto) com 0,13-0,16mm de espessura. O cimento foi então fotoativado por 20 segundos, com a ponta do aparelho específico para o grupo apoiada sobre a lamínula de vidro, em três pontos da superfície: nas duas extremidades e ao centro do molde, com a luz incidindo perpendicularmente ao compósito. As duas faces do corpo de prova foram fotopolimerizadas e o conjunto molde/ corpo de prova mantido por 15min em banho d'água a 37 ± 1 °C.

Após o período do banho d'água a 37°C (60min polimerização química e 15min polimerização dual) conforme estabelecido pela norma ISO4049, os corpos de prova foram cuidadosamente removidos do molde e os excessos de cimento eliminados por polimento suave com lixa d'água nº 320 (ISO 4049). As dimensões foram verificadas e os corpos de prova armazenados em água destilada a 37 (± 1)°C por 24h em uma caixa opaca, até a realização dos testes. Após 24h de armazenamento, as amostras passaram por um processo de lixamento com lixas d'água com granulações de 600 e 1200 (3M), com o objetivo de remover as rebarbas e aplainá-las, além de retirar a camada superficial cuja polimerização é inibida pela presença de oxigênio (Figura 14). As mesmas foram polidas em politriz industrial Prazis APL-4 com o auxílio de um pano de polimento e pastas de diamante, para reduzir possíveis pontos de concentração de tensões e obter uma superfície isenta de riscos. Todas as amostras tiveram suas dimensões aferidas com o auxílio de um paquímetro digital.

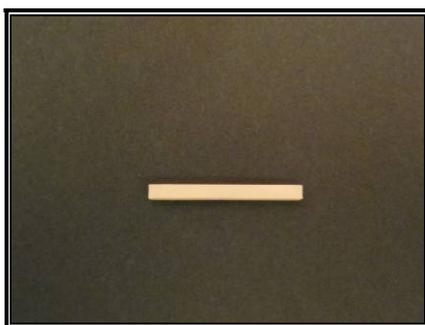


Figura 14: Corpo de prova após polimento.

3.3 – Metodologia do Ensaio

3.3.1 – Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural objetivou analisar quantitativamente o material por meio da determinação das frações volumétricas e em peso de partículas e matriz, bem como a densidade do material. Qualitativamente o material foi caracterizado através do tamanho médio, distribuição e forma das partículas analisadas através de microscópio eletrônico de varredura e obtenção de dados sobre a composição química do compósito por meio de EDS.

3.3.1.1 – Análise Microestrutural Quantitativa

Para esta análise foram utilizadas 3 amostras do ensaio de dureza do grupo I. As porcentagens em peso e em volume das partículas e polímeros foram determinadas através da utilização de uma metodologia padrão de queima ou calcinação de amostras. Esse processo permite a retirada da parte polimérica do material compósito em estudo através de sua calcinação. Com isso, consegue-se quantificar o peso e o volume das partículas em separado.

Para obter a densidade e as frações volumétricas dos materiais foi utilizado um picnômetro, que é uma peça de vidraria de precisão na forma de um pequeno frasco com tampa (Figura 15). O picnômetro tem como principal característica a garantia da manutenção do volume de material de preenchimento (líquido ou sólido e líquido) inalterável, isto é, o volume de material utilizado para preenchê-lo completamente é sempre o mesmo. Ele é usado tanto para medir densidade de líquidos, como densidade de sólidos.



Figura 15 – Picnômetro sendo pesado na balança analítica de precisão *METTLER TOLEDO*

Partindo deste princípio e com a ajuda de uma balança analítica de alta precisão *Mettler Toledo* modelo AB 204-S, com 10^{-4} g de precisão (Figura 15), foram obtidos os dados de densidade e fração volumétrica das amostras (compósito e partículas do respectivo compósito) utilizando os seguintes passos:

1. As amostras foram expostas ao ultra-som por 3 minutos a fim de remover quaisquer resíduos superficiais, secos sobre folhas de papel absorvente e finalmente levados a uma balança analítica para obtenção de seus pesos iniciais (P_0).
2. O picnômetro foi limpo com álcool e determinou-se a massa do picnômetro vazio.
3. Adicionou-se água, em temperatura ambiente conhecida ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), até preencher o picnômetro totalmente. Isto se torna necessário, para que, ao tampar o frasco, o excesso de água escorra pelo capilar e não haja formação de bolhas. A fim de garantir a temperatura ambiente da água (equilíbrio térmico), houve uma espera de aproximadamente 15 minutos com o picnômetro mergulhado parcialmente num béquer com água destilada à temperatura ambiente. Em seguida, devidamente seco externamente, o conjunto picnômetro mais água foi pesado.
4. A amostra foi colocada dentro do picnômetro e este foi preenchido novamente com água destilada até completar a sua capacidade, seguindo os mesmos passos da etapa 3. O conjunto picnômetro, amostra e água, foi então pesado.

5. Finda esta etapa, as amostras foram alojadas em cadinho e conduzidas ao forno de resistência a fim de receber tratamento térmico para a eliminação de toda a matriz orgânica. O ensaio teve início a uma temperatura ambiente de 21 °C, o forno foi aquecido gradativamente e após 51 minutos de ensaio foi atingida a temperatura de 600 °C. Esta temperatura foi mantida constante por 3 horas e então o forno foi desligado, permitindo que o conjunto resfriasse lentamente até atingir a temperatura ambiente. O material inorgânico resultante dessa queima foi analisado quanto a massa e ao volume de forma idêntica aos passos anteriores para coleta de dados e cálculo da densidade das partículas.

Os dados foram obtidos de acordo com a Tabela 6:

Tabela 6: Dados coletados para o cálculo da fração volumétrica e de densidade do compósito.

GRANDEZA	REPRESENTAÇÃO
Massa da amostra	m_A
Massa picnômetro + água	m_{pH_2O}
Massa picnômetro + amostra + água	m_{total}
Massa da água deslocada	$m_{H_2Odeslocada} = (m_{pH_2O}) + (m_A) - (m_{total})$
Volume de água deslocada	$V_{H_2Odeslocada} = \frac{m_{H_2Odeslocada}}{d_{H_2Odeslocada}}$
Volume da amostra	$V_{amostra} = V_{H_2Odeslocada}$
Densidade do material	$\rho_a = \frac{m_A}{V_{amostra}}$

Para determinar o volume, torna-se necessário o conhecimento da densidade da água destilada. Esta, por sua vez, sofre influência da temperatura, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Valores de densidade da água destilada de acordo com a sua temperatura.

T / °C	d/(g cm ⁻³)	T / °C	d/(g cm ⁻³)
16	0,998943	23	0,997538
17	0,998774	24	0,997296
18	0,998595	25	0,997044
19	0,998405	26	0,996783
20	0,998203	27	0,996512
21	0,997992	28	0,996232
22	0,99777	29	0,995944

Conhecendo a massa das fases do material, a densidade do compósito e das partículas, através da pesagem com picnômetro, e as frações em peso e volumétricas das partículas e da matriz pelas Equações 5 e 6, obteve-se a densidade da matriz através da lei das misturas direta de acordo com a Equação 7.

Equação 5

$$vp = \frac{Vp}{Vc} \qquad vm = 1 - vp$$

Onde:

vp - fração volumétrica das partículas;

vm - fração volumétrica da matriz;

Vp - volume das partículas;

Vc - volume do compósito;

Equação 6:

$$W_p = \frac{m_p}{m_c} \qquad W_m = 1 - W_p$$

Onde:

m_p - massa das partículas;

m_c - massa do compósito;

W_p - fração em peso das partículas;

W_m - fração em peso da matriz;

Equação 7:

$$\rho_c = (\rho_p \times V_p) + (\rho_m \times V_m)$$

Onde:

v_p - fração volumétrica das partículas;

v_m - fração volumétrica da matriz;

ρ_c - densidade do compósito;

ρ_p - densidade das partículas presentes no compósito;

ρ_m - densidade da matriz do compósito.

3.3.1.2 – Análise Microestrutural Qualitativa

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura um feixe de elétrons é gerado a partir de um filamento termiônico de tungstênio e acelerados por uma diferença de potencial. Este feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que vai de 1µm até 6µm, dependendo da natureza da amostra. O feixe incidente gera três fontes diferentes responsáveis pela formação de dois tipos de imagem (fonte de elétrons secundários e de elétrons retro espalhados) e pela informação de elementos químicos presentes na amostra (fonte de raio-x característico).

Na análise microestrutural em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV – Jeol JSM-6460LV) foram utilizadas as 4 amostras confeccionadas para o ensaio de resistência a flexão grupo 1 (polimerização química) e 2 amostras do ensaio de dureza do grupo 5, a fim de identificar a dispersão e o tamanho das partículas presentes no compósito, assim como a superfície de fratura. Foram realizados três tipos de preparação das amostras para observação na MEV:

1. A superfície de dois corpos de prova do ensaio de dureza foi polida com lixas d'água 1200 e 2000 e com a ajuda de um pano de polimento e suspensão de Alumina QM nº1 (granulometria de 1µm) com água destilada na concentração de 1:4 utilizando uma politriz Prazis APL-4 e então metalizadas.
2. Dois corpos de prova utilizados no teste de resistência a flexão do grupo 1 passaram por tratamento térmico, onde toda a fase polimérica foi eliminada através da queima para otimizar a visualização de suas partículas, seguindo a metodologia adotada por Mayworm (2005). O produto resultante deste tratamento térmico, ou seja, as partículas inorgânicas levemente sinterizadas foram levadas ao porta-amostra, metalizadas e analisadas em MEV através da emissão de elétrons secundários, técnica esta que evidencia o contorno das partículas.
3. Visualização em MEV das superfícies de fratura de dois corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência à flexão. A superfície de fratura da amostra foi metalizada e em seguida submetida à análise.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X é uma microanálise em conjunto com o Microscópio Eletrônico de Varredura. Ela utiliza os raios-x que são emitidos pelas amostras durante o bombardeamento pelo feixe de elétrons para caracterizar a composição química do campo que está sendo estudado. Elementos ou fases de até 100 nm, em uma concentração maior que 1%, podem ser detectados.

Foram feitas análises por Espectrometria de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS – EDX Noran System SIX Modelo 200) com o objetivo de registrar os elementos químicos que compõem as amostras, utilizando as amostras do MEV polidas e as amostras após o tratamento térmico.

3.3.2 – Grau de Conversão

O grau de conversão polimérica foi determinado por Espectroscopia Raman (RAMAN DIVISION – modelo LabRaman da marca Horiba Jobin Yvan HR800 UV), com potência do laser de 100mW e comprimento de onda de 1064nm. Os parâmetros definidos para análise foram: 100% de intensidade do feixe de raio laser, 3 medidas e intervalo espectral entre 1500 e 1700 cm^{-1} .

As leituras foram feitas a partir de amostras polimerizadas e não polimerizadas. Para análise do material não polimerizado, que serve como padrão no cálculo do percentual do grau de conversão, uma porção das pastas base e catalisador foi manipulada e imediatamente posicionada no aparelho para coleta dos espectros. Foram realizadas análises de três porções não polimerizadas.

Para as amostras polimerizadas, após o período de armazenamento em água destilada os corpos de prova tiveram suas faces laterais (voltadas para matriz metálica durante polimerização) polidas com lixa d'água 1200 e uma dessas faces escolhida para incidência do laser. Foram realizadas 3 leituras em cada uma das três amostras.

A porcentagem de duplas ligações carbono-carbono (C=C) não reagidas foi obtida através dos valores de absorvância dos grupos alifáticos C=C (pico por volta de 1640 cm^{-1}) em comparação com os grupos aromáticos C=C (pico por volta de 1608 cm^{-1}). O grau de conversão (GC) foi calculado utilizando a Equação 8 (FERRACANE, 1985; PALIN *et al.*, 2003; OBICI, 2006).

Equação 8

$$GC\% = 100\% - \left(\frac{(C = \text{Califáticas} / C = \text{Caromáticas})_{\text{Polimerizado}}}{(C = \text{Califáticas} / C = \text{Caromáticas})_{\text{não - Polimerizado}}} \times 100 \right)$$

Onde:

GC% grau de conversão polimérica;

C=Califáticas pico de absorbância das duplas ligações C=C alifáticas;

C=Caromáticas pico de absorbância das duplas ligações C=C aromáticas.

3.3.3 – Ensaio de Dureza

A microdureza Vickers foi o método escolhido. O mesmo utiliza como penetrador um diamante piramidal de base quadrada com ângulo entre as faces opostas dessa pirâmide de 136°. O número HV é definido através da divisão entre a carga utilizada para provocar a endentação (variando entre 1 e 1000g) e a área de superfície da mesma. Na prática, essa área é calculada a partir das medidas do comprimento das diagonais da impressão analisada em um microscópio.

Os ensaios das três amostras de cada grupo foram realizados no microdurímetro da marca Ernest Leitz Wetzlar – Germany (Figura 16), com carga estática de 50g e tempo de carregamento de 30segundos. Foram feitas cinco endentações na face lateral à superfície de aplicação da luz de cada corpo de prova, com as endentações centralizadas e separadas entre si por intervalos de 0,5mm. Cada impressão foi observada no microscópio ótico e o valor de microdureza calculado por meio das medidas dos comprimentos das diagonais com a equação 4, fornecendo um valor médio para cada amostra.



Figura 16: Microdurometro Ernest Leitz Wetzlar – Germany.

Equação 4

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

Onde:

P – carga aplicada (kgf);

L – comprimento médio das diagonais (mm)

θ – ângulo entre as faces opostas do diamante (136°)

3.3.4 – Flexão em Três Pontos

Para o teste de flexão os ensaios foram realizados em máquina de ensaios mecânicos universais EMIC DL 10000 (Figura 17), com célula de carga de 200kgf e com uma distância entre os suportes de 20mm. Os cinco corpos de prova foram carregados centralmente usando uma ponteira, com velocidade constante de 0,75 ±0,25 mm/min (Figura 18). A tensão flexural foi calculada a partir da equação 2:

Equação 2

$$\sigma_{flexão} = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Onde:

$\sigma_{flexão}$ – tensão flexural (MPa);

F – carga no momento da fratura (N);

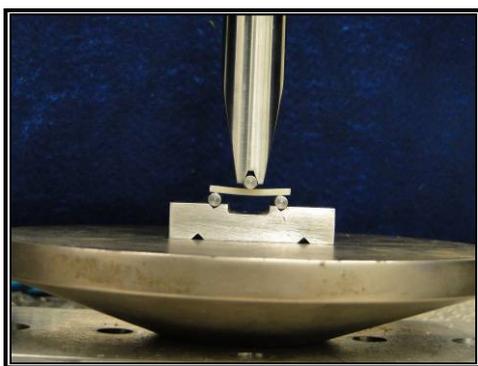
L – distância entre os suportes (mm);

b – base da barra (mm);

h – altura da barra (mm).



Figura 17: Máquina de ensaios mecânicos universais EMIC DL 10000



(a)



(b)

Figura 18: Corpo de prova em ensaio de flexão(a) e após a fratura (b).

3.3.4 – Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade foi determinado a partir dos dados de tensão e deformação gerados durante o teste de flexão em três pontos. O módulo de elasticidade em flexão ($E_{flexão}$) foi calculado pela equação 3:

Equação 3:

$$E_{flexão} = \left(\frac{\Delta FL^3}{4bh^3 \Delta \gamma} \right)$$

Onde:

ΔF – força na fratura (N);

$\Delta \gamma$ – variação de deflecção do centro da amostra (mm);

L – distância entre os suportes (mm);

b – base da barra (mm);

h – altura da barra (mm).

4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a realização da análise estatística, foi utilizado o programa Statistica 6.0. Foram calculados a média, o desvio padrão, o valor-p e o coeficiente de variação para os resultados de todos os testes realizados. Para isso, foi utilizada análise de variância *ANOVA*, com nível de confiança de 95%. O valor-p abaixo de 0,05, para cada comparação entre médias, indica haver diferença estatística significativa entre os parâmetros testados.

Detalhes da análise estatística podem ser visualizados no Apêndice I.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização Microestrutural Qualitativa

5.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise em microscopia eletrônica de varredura das amostras apenas polidas (Figura 19) permite a visualização do recobrimento das partículas pela matriz e a visualização da seção do material e sua microestrutura, com a caracterização do tamanho e da dispersão das partículas em meio à matriz. É possível observar a ampla distribuição do tamanho das partículas, estando as partículas menores posicionadas de forma a preencher os espaços existentes entre as partículas maiores.

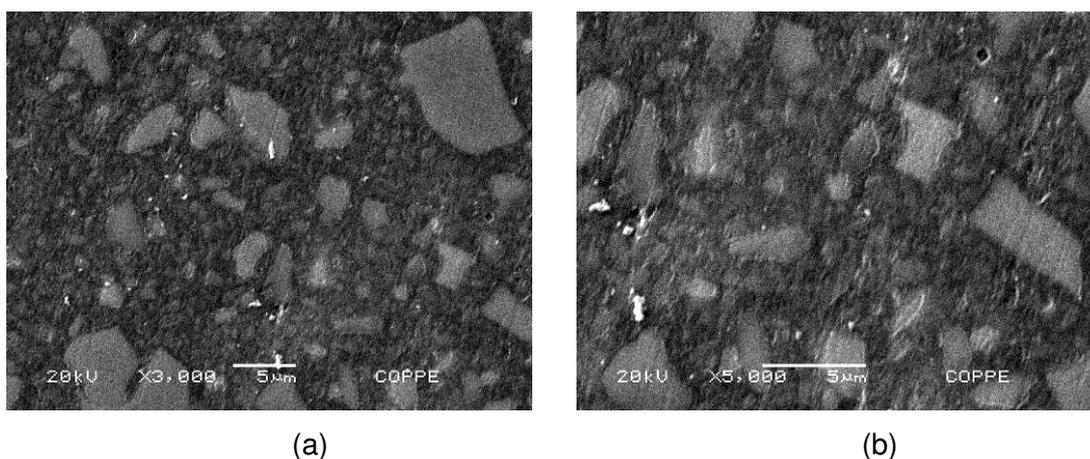
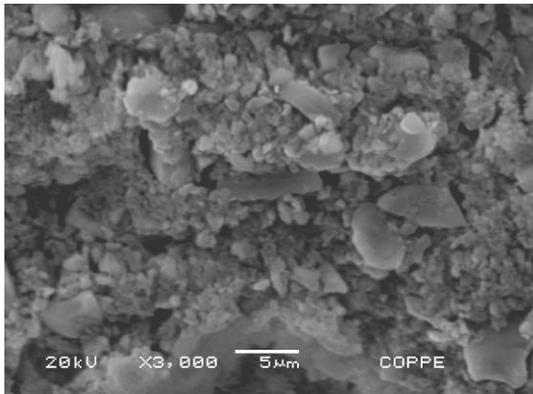


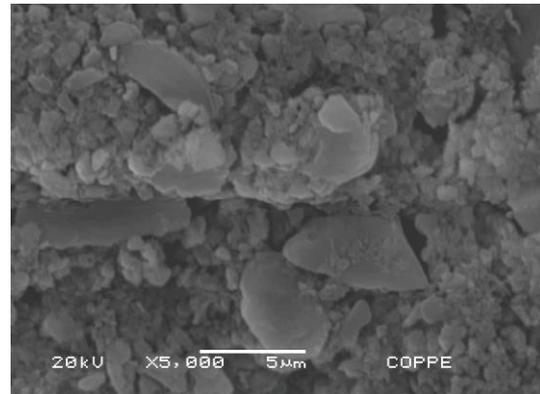
Figura 19: Micrografias do RelyX™U100 polido com aumento de 5000 (a) e 10000x (b)

A análise das amostras após a remoção da fase matriz pelo tratamento térmico (Figura 20) permite uma visualização tridimensional das partículas inorgânicas, observando-se o arranjo espacial da fase dispersa do material. Dessa forma, é possível observar mais facilmente o formato e o tamanho das partículas. As partículas possuem formato predominantemente irregular, existindo partículas arredondadas, ovais e até cilíndricas. As partículas menores na maioria das vezes são equiaxiais enquanto que as maiores são irregulares e em forma de placas, havendo a prevalência de um eixo sobre o outro.

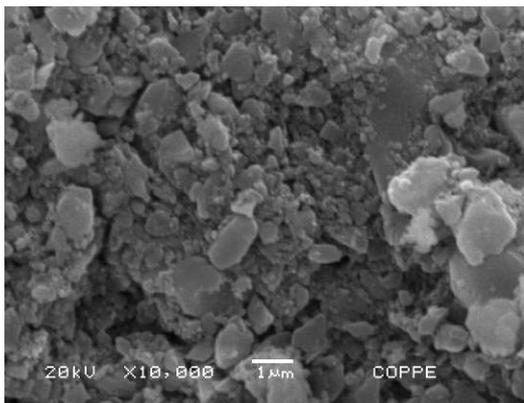
Nas imagens com aumento de 10.000x é possível observar a ampla distribuição de tamanho de partículas, chegando as maiores a alcançar valores superiores a 5 μ m. Utilizando-se o programa Guimp fez-se uma medida aproximada das menores e maiores partículas. Observam-se também partículas até menores que 0,4 μ m e a formação de aglomerados das partículas menores.



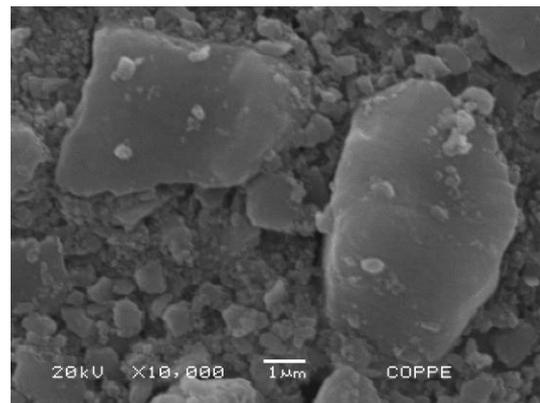
(a)



(b)



(c)



(d)

Figuras 20: Imagens em MEV do compósito RelyX™U100 após a queima da matriz polimérica em aumentos de 3.000 (a), 5.000(b) e 10.000X (c) e (d).

A combinação de relativamente pequenos e variados tamanhos de partículas promove um empacotamento mais denso, que possibilita a incorporação de uma quantidade máxima de carga na matriz resinosa e o conseqüente aumento da fração volumétrica de partículas do compósito. Além disso, a mistura de diferentes tamanhos de partículas aumenta o reforço proporcionado por elas, pois os espaços existentes entre as partículas maiores podem ser preenchidos por partículas menores, facilitando a transferência de esforços na interface matriz/partícula devido à maior área de superfície das partículas menores (ANUSAVICE, 2005; MASOURAS, 2008).

5.1.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise EDS possibilita a identificação dos elementos químicos presentes na amostra em uma profundidade de até 2 μ m e em concentrações superiores a 1%. Esta metodologia foi utilizada a fim de demonstrar presença e/ou ausência de elementos descritos pelo fabricante. A Figura 21 e 22 apresentam os gráficos com os resultados da análise em EDS da superfície de fratura de amostras submetidas a ensaio de flexão e amostras após a eliminação da matriz orgânica, respectivamente.

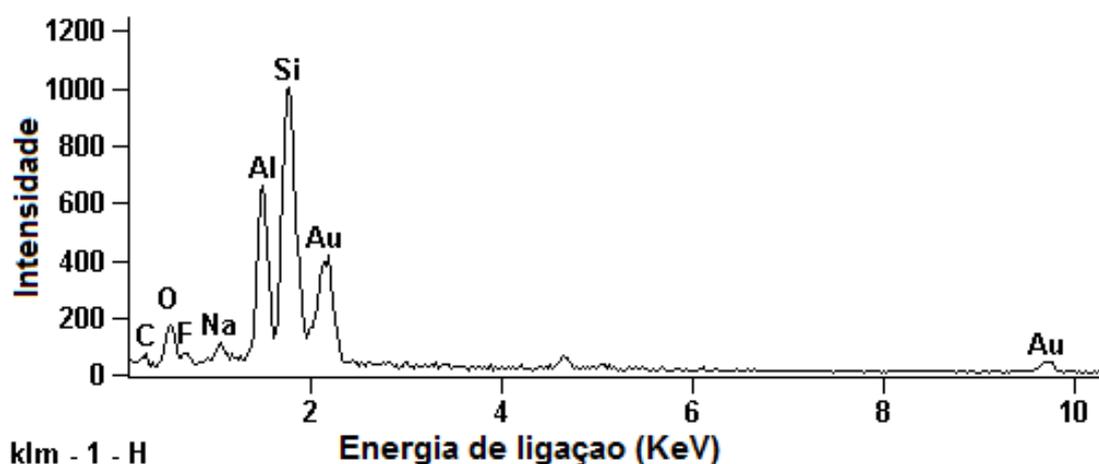


Figura 21: Gráficos com os picos dos elementos químicos presentes na superfície de fratura do compósito RelyX™U100 após ensaio de flexão.

De acordo com o fabricante, a matriz resinosa do RelyX™U100 é formada por monômeros metacrilatos multifuncionais modificados por grupamentos fosfatados (dimetacrilato de trietilenoglicol, dimetacrilato substituído, ésteres ácidos fosfórico metacrilato). No entanto, não foi possível detectar o elemento fósforo (P) na análise por EDS (Figura 21), possivelmente por sua concentração ser menor que 1%. O elemento carbono que aparece na análise por EDS é proveniente da matriz polimérica. O oxigênio não é apenas resultante dos grupamentos fosfato da matriz polimérica, mas também das partículas de reforço, pois o oxigênio combinado com o silício forma os silicatos e a sílica presentes no material.

O elemento Flúor (F) que é detectado é componente do vidro reativo e, segundo o fabricante, é liberado durante a reação de polimerização na matriz polimérica para neutralizar os grupamentos fosfato, entretanto nem sempre este elemento é detectado nas análises. O sódio pode ser explicado pelo persulfato de sódio (iniciador) presente na pasta base e pelo p-toluenosulfonato de sódio na pasta catalisadora. (3M ESPE).

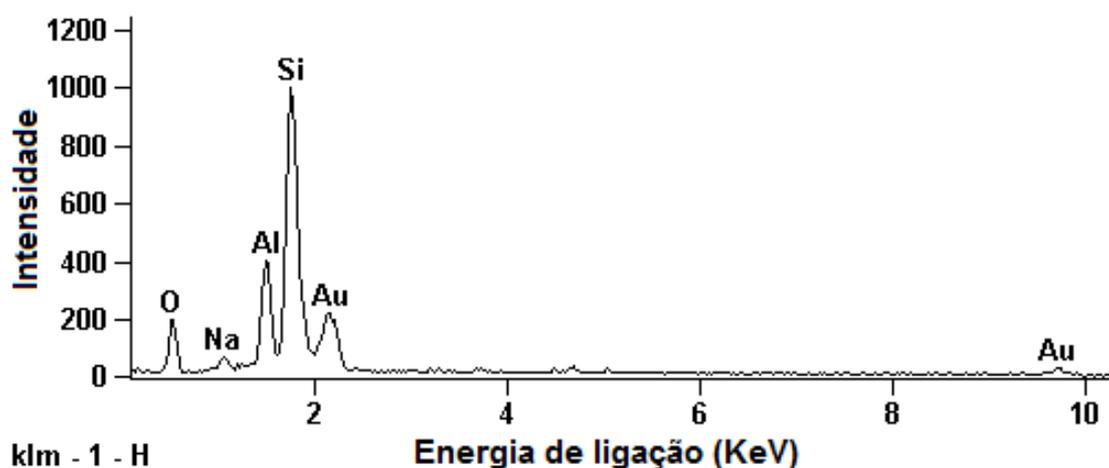


Figura 22: Gráfico com os picos dos elementos químicos presentes na amostra do compósito RelyX™U100 após eliminação da matriz orgânica.

O pico correspondente ao ouro (Au) é devido ao material que recobriu a amostra para condução dos elétrons durante a análise de MEV. Na análise da amostra após a eliminação da matriz orgânica (Figura 22), os picos com maior intensidade são os do silício e do alumínio que são os elementos formadores das partículas de reforço (fibra de vidro, sílica tratada com silano e vidro reativo).

É importante salientar que esta verificação fornecida pelo equipamento é aproximada e só pode ser levada em consideração em análises comparativas.

5.2 – Caracterização Microestrutural Quantitativa

A fração volumétrica e em peso do conteúdo de partículas foram calculadas através da utilização de metodologia padrão de calcinação das amostras. Esse processo permite a retirada da parte polimérica do material compósito através de sua queima, conseguindo-se quantificar o peso e o volume das partículas em separado. Os valores obtidos das frações em peso e volumétrica das partículas juntamente com os valores informados pelo fabricante estão especificados na Tabela 8. Na mesma tabela também são apresentados os dados calculados de densidade do cimento compósito RelyXTMU100, assim como de suas partículas e de sua matriz.

Tabela 8: Valores médios percentuais em peso e em volume de partículas do compósito RelyXTMU100 e respectivos desvios padrão obtidos experimentalmente e dados fornecidos pelo fabricante

	Fração em peso de partículas	Fração volumétrica de partículas	Densidade do compósito (g/ml)	Densidade da partícula (g/ml)	Densidade da matriz (g/ml)
Dado Experimental	65,50 ± 0,30	55,75 ± 0,25	1,75 ± 0,093	2,06 ± 0,29	1,38
Dado do Fabricante	70,0				

Ao analisar a Tabela 8, constata-se que o cimento compósito RelyXTMU100 possui quantidade de partículas, tanto em peso quanto em volume, que excede a quantidade de matriz. Esse fato além de diminuir a contração de polimerização do material aumenta a sua resistência mecânica, caso essas partículas estejam fortemente unidas à fase matriz. É importante salientar que o limite imposto de quantidade de partículas não está associado à fração de compactação teórica máxima que é de 74% em volume, mas sim ao aumento da viscosidade do material que resultaria no aumento de espessura de película, inviabilizando sua utilização como cimento.

Outro fator a ser observado é que apesar da grande fração em peso de partículas apresentada de acordo com o fabricante parte dessas partículas de carga não são silanizadas e reagem com os grupamentos fosfato do monômero metacrilato numa reação de neutralização. Portanto, uma porção das partículas pode não contribuir diretamente para o aumento da resistência do material uma vez que não tem união com a matriz resinosa.

Observa-se também uma pequena discrepância entre a fração em peso obtida no experimento e o valor especificado pelo fabricante. Isso pode ser atribuído à diferença do lote analisado ou a diferenças no método de cálculo da fração de partículas. Além disso, alguns fabricantes calculam a fração de partículas antes do processo de silanização enquanto que outros incluem o silano em seus cálculos da fase particulada (BAROUDI, 2007).

O fabricante não fornece os valores de densidade e fração volumétrica de partículas do compósito.

5.3 – Grau de Conversão

O grau de conversão (GC) ou grau de polimerização quantifica a eficiência da polimerização de forma percentual através da determinação de grupos metacrilato não reagidos antes e depois da polimerização, ou seja, do quanto de monômero é convertido em polímero. O grau de conversão polimérica é um fator importante que influencia as propriedades físicas dos compósitos odontológicos, como desgaste, dureza, resistência à flexão, compressão e módulo de elasticidade (ANUSAVICE, 2005; SILIKAS *et al.*, 2000).

Fatores como a composição da resina, tipo, tamanho e quantidade de partículas de reforço, transmissão de luz através do material, concentração de iniciadores e inibidores, intensidade e tipo da lâmpada fotopolimerizadora, assim como a interposição de qualquer estrutura entre a lâmpada e o dente podem influenciar no grau de conversão alcançado pelo compósito (ASMUSSEN & PEUTZFELDT, 1998; ANUSAVICE, 2005; TEIXEIRA *et al.* 2008, LI *et al.*, 2009).

Apesar de importante, o GC sozinho não caracteriza completamente a rede polimérica, uma vez que polímeros com mesmo GC podem apresentar diferentes densidades de ligações cruzadas, devido a diferenças na linearidade das cadeias (BRANDT *et al.*, 2008).

O método escolhido nesse estudo para a avaliação do grau de conversão foi o Raman que se baseia nas vibrações moleculares. O cálculo do grau de conversão é realizado pela comparação entre as razões da intensidade da banda de estiramento da ligação alifática, picos de absorbância em torno de 1640cm^{-1} , e das bandas de estiramento da ligação aromática, pico em 1608cm^{-1} , do compósito polimerizado e não polimerizado.

A figura 23 ilustra o gráfico de absorbância (Raman) do material não polimerizado. O pico que aparece a aproximadamente 1640cm^{-1} representa a quantidade de duplas ligações alifáticas C=C existentes no cimento compósito antes da polimerização. Observando-se as figuras 24, 25, 26, 27 e 28 representativas dos materiais polimerizados, percebe-se a diminuição do pico de 1640cm^{-1} devido à reação dessas duplas ligações durante a cura do material comparativamente com o pico de 1608cm^{-1} , representativo das ligações aromática que não são quebradas durante a polimerização. Para todos os modos de polimerização (dual ou apenas químico) ainda persiste um pequeno pico em 1640cm^{-1} indicando que a polimerização nunca é completa, havendo sempre duplas ligações remanescentes.

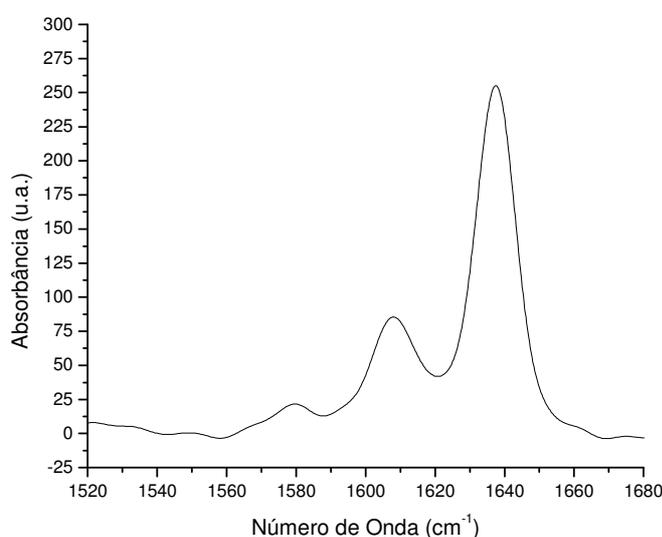


Figura 23: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 não polimerizado.

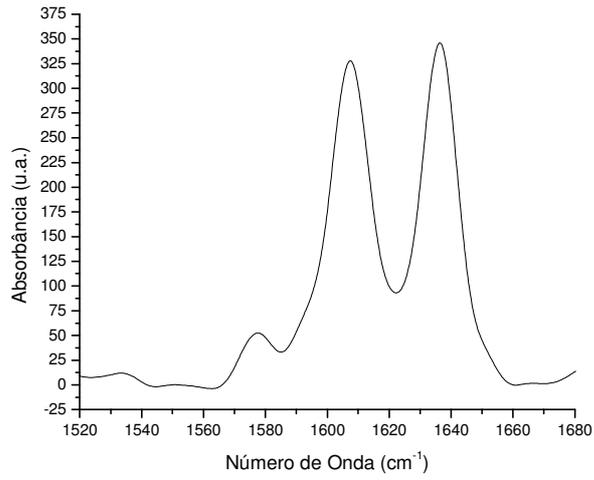


Figura 24: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 com modo de polimerização Grupo 1

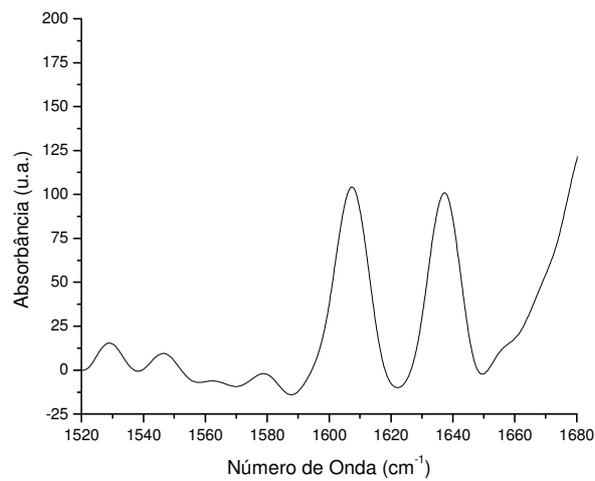


Figura 25: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 com modo de polimerização Grupo 2

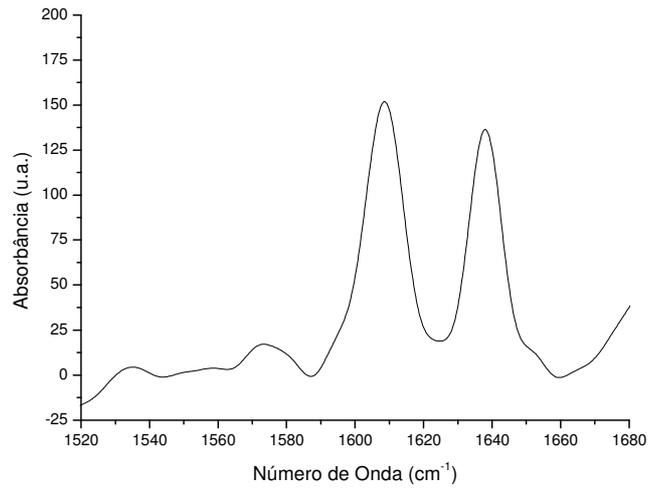


Figura 26: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 com modo de polimerização do Grupo 3

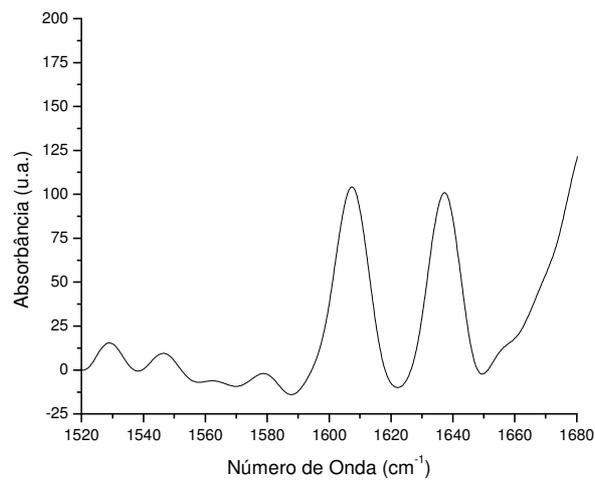


Figura 27: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 com modo de polimerização do Grupo 4

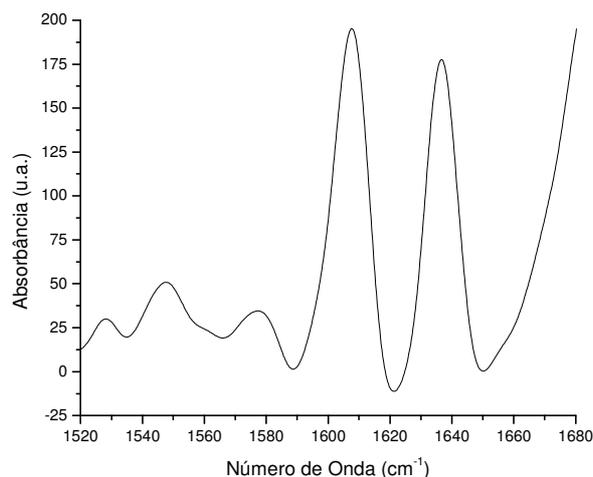


Figura 28: Espectroscopia Raman representativa do cimento RelyX™U100 com modo de polimerização do Grupo 5

A Tabela 9 apresenta a média do grau de conversão para os modos de polimerização utilizados: químico e dual, fotopolimerizado com LED ou com QTH e com ou sem a presença de cobertura cerâmica. Ao analisar os valores médios para grau de conversão de cada grupo observa-se que todos alcançaram valores superiores a 60%, estando na faixa considerada típica para os materiais compósitos a base de Bis-GMA (55-75%) sob condições convencionais de irradiação (WALKER, *et al.*, 2003; ANUSAVICE, 2005; SILIKAS *et al.*, 2000; JUNG *et al.*, 2006; BAROUDI, 2007; SANTOS *et al.*, 2007).

Era esperado que, o tamanho relativamente grande das partículas de reforço observado na microscopia eletrônica produzisse um grande espalhamento da luz do fotopolimerizador, levando a baixos valores de grau de conversão. No entanto, elevados valores de grau de conversão foram alcançados, podendo isso estar relacionado à baixa viscosidade inicial do cimento, quando comparado aos compósitos restauradores diretos, a qual permite maior difusão dos radicais livres durante a polimerização, proporcionando alto grau de conversão. Portanto, o cimento RelyX™U100 alcança, após 24 horas de armazenamento, um grau de conversão considerado satisfatório tanto no seu modo de polimerização químico quanto no modo de ativação dual seja a fonte de luz LED ou halógena.

Tabela 9 - Valores do grau de conversão para o compósito RelyX™U100, desvios padrão e coeficientes de variação nos diferentes modos de polimerização.

Grupos	GC Médio (%)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
1 – Químico	61,99a	5,58	0,09
2 – Dual (LED + Cerâmica)	66,54b	2,24	0,03
3 – Dual (LED + Vidro)	72,13c	3,55	0,05
4 – Dual (QTH + Cerâmica)	66,35b	2,42	0,04
5 – Dual (QTH + Vidro)	70,74c	3,6	0,05

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 0,05%.

Os resultados do grau de conversão do RelyX™U100 variaram de acordo com o modo de ativação utilizado, sendo que o grau de conversão das amostras quimicamente ativadas foi significativamente menor que para as amostras polimerizadas no modo dual. Resultados semelhantes foram encontrados por EL-BADRAWY & EL-MOWAFY (1995), BRAGA *et al.* (2002), ARRAIS *et al.* (2008), LEE *et al.* (2008), MENG *et al.* (2008) e ARRAIS *et al.* (2009). Verifica-se que o cimento resinoso RelyX™U100 atinge grau de conversão máximo quando ativado no modo dual sem a interposição de restauração simulada de cerâmica.

A presença da restauração simulada de cerâmica reduziu significativamente os valores de grau de conversão das amostras em que o cimento foi ativado no modo dual, porém alcançando valores que foram estatisticamente superiores ao do cimento polimerizado apenas quimicamente. Isso era esperado, pois a presença da cobertura cerâmica atua como barreira, absorvendo e espalhando a luz, e conseqüentemente reduzindo a absorção de fótons pelo sistema iniciador. Isso dificulta a formação de uma concentração crítica de radicais livres para iniciar a fotopolimerização, resultando conseqüentemente em variações no grau de conversão (LEE & UM, 2001; BRANDT *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2008; REGES *et al.*, 2008).

Diversos estudos têm relatado uma redução no grau de conversão de agentes cimentantes fotopolimerizados ou de dupla ativação quando fotoativados através de espaçadores de porcelana (EL-BADRAWY & EL-MOWAFY, 1995; TANGO *et al.*, 2007; MENG, *et al.*, 2008) RUEGGEBERG (1999) relata que aproximadamente apenas 25% da luz aplicada na superfície do compósito estará disponível a uma profundidade de 1mm e essa atenuação também pode ser produzida pela interposição do material restaurador.

Com relação ao tipo de aparelho fotoativador, não houve diferença estatisticamente significativa quanto à utilização das unidades de fotoativação LED ou QTH no grau de conversão do cimento, seja quando a exposição à luz foi direta seja quando através da restauração cerâmica ao se utilizar o tempo de fotopolimerização recomendado pelo fabricante.

Os estudos mostram que a densidade de energia (densidade de potência x tempo de exposição) da luz fotopolimerizadora influencia o grau de polimerização, a profundidade de polimerização e as propriedades mecânicas dos compósitos resinosos fotopolimerizados (CRAIG & POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005; PEUTZFELDT & ASMUSSEN, 2005). Apesar de o aparelho LED ter uma potência maior ($1200\text{mW}/\text{cm}^2$) que o aparelho QTH ($800\text{mW}/\text{cm}^2$) e o tempo de exposição ser o mesmo para os dois aparelhos, essa superioridade não se refletiu no grau de conversão do cimento.

Resultado semelhante foi encontrado por OBICI *et al.* (2006) ao analisar o grau de conversão de um compósito restaurador em diferentes profundidades utilizando seis métodos de fotoativação. No referido estudo, foram utilizadas fontes de luz LED e QTH que forneciam dose de energia diferentes (QTH $32\text{J}/\text{cm}^2$, $24\text{J}/\text{cm}^2$, QTH $21\text{J}/\text{cm}^2$, LED $14\text{J}/\text{cm}^2$), para polimerizar amostras de 5mm de espessura. Os resultados mostraram que os valores de grau de conversão na superfície e em profundidades de 1, 2 e 3mm foram estatisticamente iguais, independentemente da unidade fotoativadora e do modo de polimerização, sendo menores em profundidades maiores.

Também, em estudo realizado por SILIKAS (2000), uma redução substancial na intensidade de luz de 750 para $200\text{mW}/\text{cm}$ não induziu uma redução proporcional no grau de conversão dos materiais, para amostra com 1mm de espessura, que permite uma polimerização homogênea. Como as amostras utilizadas nesse estudo possuíam 2mm de espessura e eram polimerizadas em ambas as faces, sua espessura também permite uma polimerização homogênea. Se houver um aumento na espessura da amostra, a redução da penetração da luz provocará a redução do grau de conversão.

De acordo com PEUTZFELDT & ASMUSSEN (2005), a cinética da polimerização é muito complexa e a simples correlação entre potência e tempo de exposição não existe. O GC depende mais do tempo de exposição que da densidade de potência do aparelho fotoativador. Isso significa que para uma dada densidade, longos tempos de exposição a baixa potência levam a um mais alto GC que curtos tempos de exposição a altas potências.

Os fabricantes normalmente recomendam tempos de exposição baseados em um determinado padrão de polimerização para cada cor e tipo de resina. Os tempos recomendados são normalmente os mínimos necessários. Para maximizar o grau de polimerização deve-se ajustar o tempo de exposição e a técnica de polimerização de acordo com a intensidade da fonte de luz empregada, e essa intensidade deve ser avaliada constantemente.

5.4 - Microdureza Vickers

A dureza de um compósito está relacionada à quantidade e ao tamanho das partículas, assim como ao grau de conversão da matriz polimérica (HOFMANN *et al.*, 2001). O ensaio de dureza teve como objetivo medir e comparar a dureza do cimento RelyX™U100 quando polimerizado por diferentes modos e se o tempo de polimerização proposto pelo fabricante promove graus de dureza semelhantes, mesmo quando a irradiância do aparelho fotopolimerizador é diferente. Foi também avaliado se a diferença no grau de conversão encontrado na análise Raman se reflete no teste de dureza. As médias dos valores de dureza de cada grupo, bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Média dos valores de microdureza Vickers para os diferentes grupos, desvios padrão e coeficientes de variação.

Grupos	Microdureza Vickers Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
1 – Químico	37,58a	1,56	0,04
2 – Dual (LED + Cerâmica)	47,77b	2,39	0,05
3 – Dual (LED + Vidro)	53,99c	1,66	0,03
4 – Dual (QTH + Cerâmica)	46,42b	3,23	0,06
5 – Dual (QTH + Vidro)	54,94c	2,9	0,05

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 0,05%.

Ao analisar a Tabela 10 verifica-se que os maiores valores de dureza foram alcançados pelas amostras polimerizadas no modo dual, sem a interposição da restauração simulada de cerâmica e os mais baixos foram das amostras polimerizadas apenas no modo químico. O cimento quando ativado no modo químico apresenta o valor médio de dureza (37,58HV), que é 31% menor que a média de dureza dos corpos de prova polimerizados no modo dual sem a interposição da placa cerâmica (54,46±0,48HV).

Para o cimento polimerizado no modo dual a interposição da placa cerâmica resultou na queda significativa da dureza seja para o LED (53,99HV para 47,77HV) seja para QTH (54,94HV para 46,42HV), não existindo diferença estatisticamente significativa em relação ao tipo de aparelho fotoativador utilizado. Esse resultado é apoiado por estudos anteriores como LEE & UM (2001), JUNG *et al.* (2006), TANGO *et al.* (2007), LEE *et al.*, (2008), MENG *et al.*, (2008) no quais os valores de microdureza foram significativamente reduzidos quando utilizada uma placa cerâmica entre a fonte de luz e cimento.

Com relação ao tipo de aparelho fotoativador, não foi encontrada diferença estatisticamente significativa na dureza das amostras polimerizadas pelo LED ou pelo QTH, seja com ou sem a presença de placa cerâmica, mesmo com suas potências sendo diferentes. Resultados semelhantes foram encontrados por diversos trabalhos como: JUNG *et al.* (2006), que avaliou a profundidade de polimerização e dureza de compósitos polimerizados com tempo de aplicação e potência dos aparelhos distintos, e não encontrou diferença estatisticamente significativa entre o aparelho de lâmpada halógena Astralis 10 (1200mW/cm² por 20s) e Halógena Elipar TriLight (800mW/cm² por 40s) e nem entre o LED de alta potencia Elipar Free-Light II (1000mw/cm² por 20 s) e o de lâmpada halógena Elipar TriLight (800 por 40s).

Também SANTOS *et al.* (2007) avaliaram a profundidade de polimerização, através de testes de microdureza e de espectroscopia Raman, de um compósito odontológico fotoativado por 40s com um fotopolimerizador LED (360mW/cm²) ou por um fotopolimerizador de lâmpada halógena (550mW/cm²). Mesmo com a densidade de radiação diferentes 1.5 vezes nem o grau de conversão nem a microdureza diferiram significativamente para as duas fontes de luz polimerizadora em profundidades de até 2mm.

PICK (2007) também não encontrou diferença estatisticamente significativa ao analisar a microdureza de um cimento fotopolimerizado com aparelhos com irradiância diferentes ($277,1\text{mW/cm}^2$ e $175,6\text{mW/cm}^2$) LED e QTH respectivamente com materiais restauradores interpostos diferentes da cerâmica Empress associada à Eris. Interessante relatar que os maiores valores de resistência a flexão foram obtidos com o aparelho QTH que possui potência menor.

Os resultados de microdureza e de grau de conversão obtidos nesse estudo foram sincrônicos uma vez que os grupos que apresentaram as maiores porcentagens de polimerização foram os que apresentaram os maiores valores de dureza. Isso está de acordo com pesquisas anteriores (FERRACANE, 1984; SILIZAS, *et al.*, 2005; JUNG *et al.*, 2006) que utilizam a avaliação da dureza como uma forma indireta de medir o grau de conversão do compósito. Adicionalmente, para compósitos com o mesmo teor de partículas o grau de polimerização é um fator importante em sua dureza, havendo uma correlação direta entre grau de conversão e microdureza. Entretanto, deve-se ressaltar que um valor absoluto de dureza pode não ser indicativo do grau de conversão quando diferentes compósitos são comparados (SANTOS *et al.*, 2007; MAYWORM *et al.* 2008).

De acordo com REGES *et al.* (2008) outras características importantes da rede polimérica, como a estrutura química do monômero e o tipo e densidade das ligações cruzadas, podem afetar a dureza. A utilização da espectroscopia Raman e do teste de microdureza para análise do grau de conversão diferem quanto a sensibilidade pois enquanto o Raman é mais sensível para detectar diferenças nos primeiros estágios da reação de polimerização, o ensaio de dureza possui maior sensibilidade para detectar pequenas mudanças depois que a cadeia polimérica já está com as ligações cruzadas formadas (SANTOS *et al.*, 2007).

5.5 - Resistência à Flexão

O comportamento tensão-deformação de materiais frágeis como cerâmicas e compósitos odontológicos, geralmente, é avaliado por meio do ensaio de resistência à flexão em que a amostra sofre tensão trativa em sua extremidade inferior, compressiva na superior e o rompimento da mesma se inicia no lado trativo (ANUSAVICE, 2005).

As médias dos valores de resistência flexão obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 11. De acordo com a norma ISO 4049 a resistência flexural dos cimentos compósitos deve ser superior a 50 MPa. Neste estudo, o cimento compósito RelyX™U100 conseguiu superar esse valor, mesmo para o modo de polimerização químico que apresentou os mais baixos valores de resistência flexural, como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11: Média da resistência flexural dos diversos grupos, desvios padrão e coeficientes de variação.

Grupos	Resistência Flexural (MPa)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
1 – Químico	66,06a	5,19	0,08
2 – Dual (LED + Cerâmica)	82,91b	7,54	0,09
3 – Dual (LED + Vidro)	85,49b	7,69	0,09
4 – Dual (QTH + Cerâmica)	77,60b	7,12	0,09
5 – Dual (QTH + Vidro)	81,77b	6,64	0,08

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 0,05%.

Os resultados obtidos indicam que a polimerização do cimento apenas no modo químico produziu resistência flexural mais baixa que a polimerização dual. Em estudo realizado por LU *et al.* (2005) também foram encontrados valores de resistência flexural mais altos para corpos de prova polimerizados no modo dual.

No entanto, entre os grupos com polimerização dual, seja com a interposição ou não da restauração simulada de cerâmica, seja pela utilização do fotopolimerizador LED ou QTH não foi encontrada diferença estatisticamente significativa. Apesar de não ter havido diferença estatisticamente significativa entre esses grupos, pode-se destacar o grupo 3 (LED + Vidro) com valores de resistência numericamente superior aos grupos 2, 4 e 5.

Ao analisar os dados de grau de conversão (Tabela 9) e as médias de resistência à flexão (Tabela 11) constata-se que o aumento do grau de conversão, do compósito polimerizado no modo químico para o compósito polimerizado no modo dual com a interposição da restauração cerâmica, leva ao aumento dos valores de resistência à flexão. No entanto, o aumento do grau de conversão observado dentro dos grupos com polimerização dual (irradiação com a interposição da restauração cerâmica e irradiação direta da luz), não resultou em aumento da resistência flexão, estando os valores de resistência à flexão num mesmo patamar.

Resultados semelhantes foram encontrados por LOZA-HERRERO *et al.*, (1998) que afirmaram existir uma relação parabólica entre grau de conversão e a resistência à flexão biaxial na qual compósitos com baixo grau de conversão polimérica também apresentam baixa resistência à flexão. Entretanto, a continuidade do aumento no grau de conversão leva os valores de resistência à flexão tenderem a um patamar ou até caíram. Isso indica que uma vez atingido o limiar do grau de conversão, a resistência da rede polimérica não aumenta significativamente com uma cura adicional, podendo até diminuir como resultado do aumento da fragilidade, onde o efeito das falhas superficiais torna-se um fator significativo na resistência mecânica.

É sabido que a manipulação das duas pastas do cimento dual promove a incorporação de bolhas de ar na matriz polimérica, que além de inibir a polimerização, devido à presença do oxigênio, também fragilizam o material pela presença dos espaços vazios (HOFMANN *et al.*, 2001; LU *et al.* 2005; LEE *et al.*, 2008). Esses espaços vazios estão em quantidade maior e são de mais difícil eliminação nos corpos de prova utilizados no presente estudo pois possuem uma espessura muito maior (2mm) que a espessura desejada para a linha de cimentação (25 μ m) (ANUSAVICE, 2005).

É de fundamental importância que os profissionais da odontologia estejam atentos para a presença dos poros no interior do cimento e sua influência nas propriedades mecânicas, apesar de estudos afirmarem que os cimentos compósitos resinosos possuem distribuição e tamanho de poros mais adequada para aplicação como cimento que os cimentos fosfato de zinco, policarboxilato e ionômero de vidro (MILUTINOVIC-NIKOLIC *et al.* 2007).

5.5.1 – Análise Fractográfica

A análise em MEV da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaio de resistência à flexão permite observar a presença de defeitos internos, como poros, que diminuem a resistência à flexão dos mesmos. A fratura se deu através da matriz e/ou da interface partícula matriz, havendo algumas partículas expostas onde a interface falhou, havendo inclusive uma fratura das partículas (Figura 29).

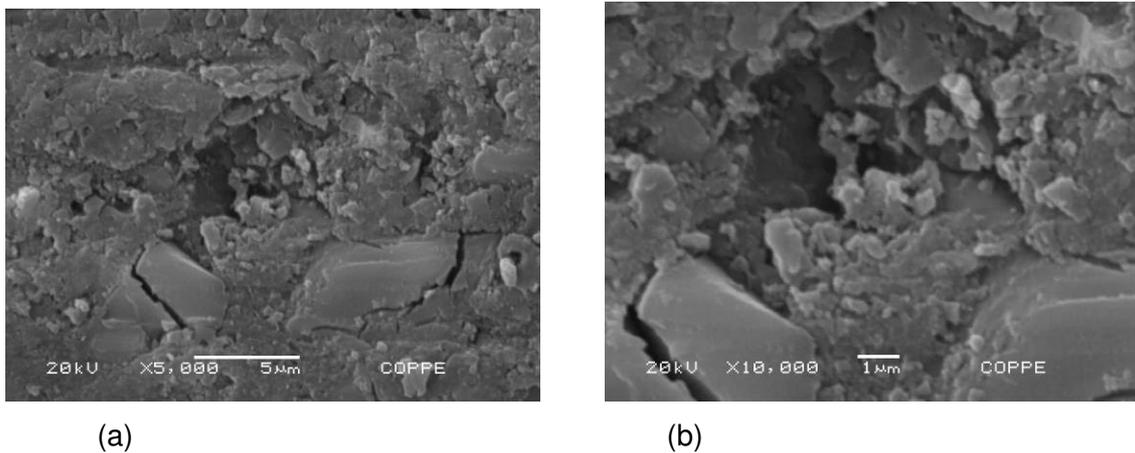


Figura 29: Imagens em MEV da superfície de fratura do compósito RelyX™U100 após ensaio de resistência à flexão em aumentos de 5.000 (a) e 10.000X (b).

A Figura 30, de outra região da superfície de fratura, ilustra o efeito da ancoragem física das partículas na matriz, resultando numa superfície irregular produzida pelo arrancamento das partículas em meio à matriz. As partículas bem dispersas aumentam a área de transferência de carga matriz/partícula atuando como barreiras que dificultam o crescimento de trincas no compósito e aumentam sua resistência mecânica

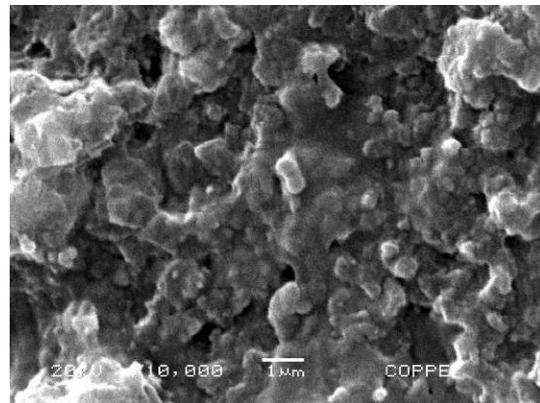
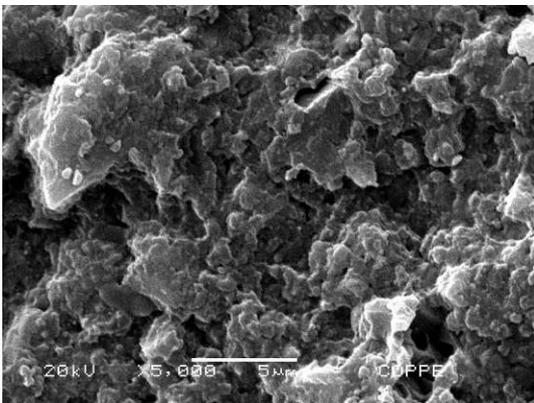
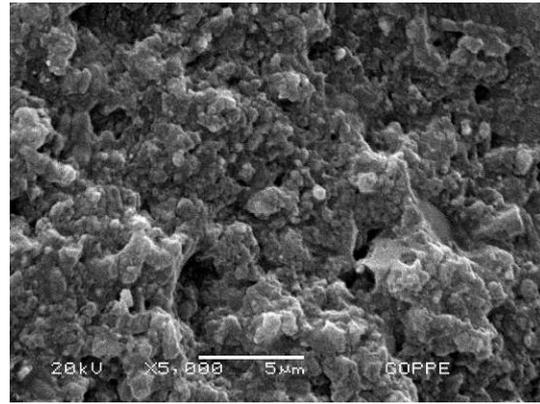
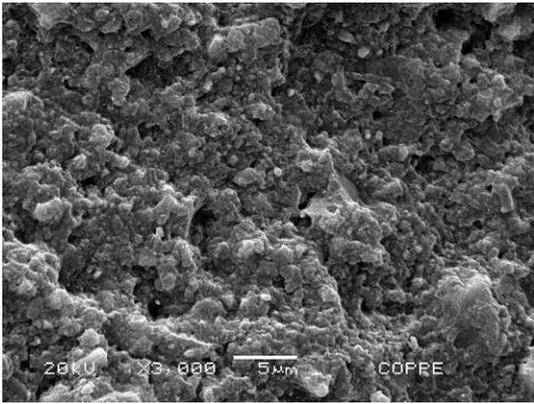


Figura 30: Imagens em MEV da superfície de fratura do composto RelyX™U100 após ensaio de resistência à flexão em aumentos de 3.000X (a), 5.000X (b) e 10.000X (c).

5.6 - Módulo de Elasticidade Flexural

O módulo de elasticidade foi determinado a partir da variação da tensão flexural máxima e da variação do deslocamento do travessão no ensaio de resistência a flexão. Ele descreve a rigidez do material, sendo que materiais com baixo módulo de elasticidade sofrem maior deformação quando da ação das forças oclusais, podendo resultar em falhas marginais (LAMBRECHTS, 1987).

Na Tabela 12 encontram-se as médias dos resultados de módulo de elasticidade obtidos nos ensaios de flexão (módulo flexural). O grupo com a polimerização apenas química apresentou os mais baixos valores de módulo flexural (4,12 GPa) sendo estatisticamente diferente dos grupos com polimerização dual. Para os grupos com polimerização dual a interposição da restauração cerâmica (Grupos 2 e 4) resultou em valores de módulo flexural mais baixos (5,37 e 5,24 GPa respectivamente) do que para os Grupos 3 e 5 com irradiação direta da luz (7,29 e 7,08 GPa), sendo essa diferença estatisticamente significativa.

Tabela 12: Média do módulo flexural dos diversos grupos, desvios padrão e coeficientes de variação.

Grupos	Módulo Flexural (GPa)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
1 – Químico	4,12a	0,51	0,12
2 – Dual (LED + Cerâmica)	5,37b	0,35	0,07
3 – Dual (LED + Vidro)	7,29c	0,07	0,01
4 – Dual (QTH + Cerâmica)	5,24b	0,47	0,09
5 – Dual (QTH + Vidro)	7,08c	0,27	0,04

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante ao nível de 0,05%.

Com relação ao tipo de aparelho fotoativador, não houve diferença estatisticamente significativa em relação à utilização do LED ou do QTH seja com a presença da restauração cerâmica (5,37 e 5,24 GPa respectivamente) seja quando da irradiação direta da luz (7,29 e 7,08 GPa respectivamente).

A análise dos dados de grau de conversão e módulo flexural indica que quanto maior o grau de conversão alcançado pelo material maior o seu módulo. Além do grau de conversão maior alcançado pelos grupos com polimerização dual ter

promovido maiores valores de módulo flexural, é possível relacionar também o efeito das ligações cruzadas nas propriedades mecânicas do cimento compósito RelyX™U100. De acordo com BRANDT, *et al.* (2008), a utilização de fotopolimerizadores de alta potência inicia múltiplos centros de crescimento e favorece a formação de um rede polimérica com mais ligações cruzadas. O início lento da polimerização, como na polimerização química, está associado a poucos centros de crescimento do polímero, resultando possivelmente em um polímero mais linear. Materiais com uma alta densidade de ligações cruzadas geralmente apresentam propriedades mecânicas melhoradas.

A Figura 31 traz curvas tensão de flexão X deformação representativas dos grupos analisados. Elas mostram bem a separação em três níveis do módulo de elasticidade, obedecendo à inclinação das retas. Além disso, quanto maior o módulo flexural, menor a deformação sofrida pela amostra durante o ensaio e maior é a fragilidade do compósito.

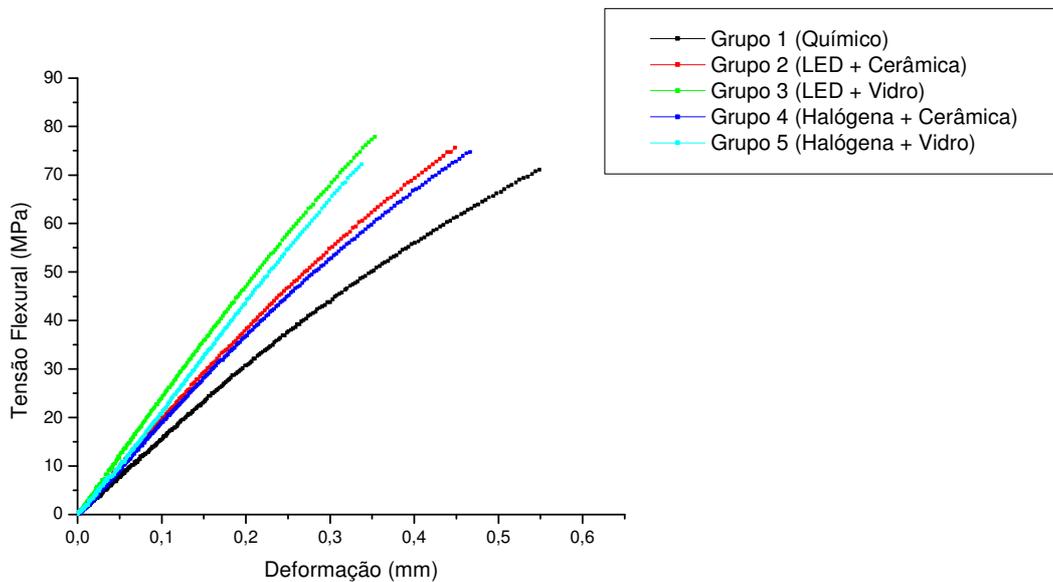


Figura 31: Gráfico tensão de flexão x deformação.

6 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas análises estatísticas realizadas, pode-se concluir que:

- O grau de conversão do cimento compósito auto-adesivo RelyX™U100 varia com o modo de ativação utilizado, sendo alcançado grau de conversão considerado satisfatório após 24h da manipulação tanto no modo de ativação químico quanto no modo de ativação dual;
- O grau de conversão máximo para o cimento resinoso RelyX™U100 é conseguido quando ele é polimerizado no modo dual com aplicação direta da luz;
- Os diferentes modos de polimerização resultam em diferentes valores de dureza e de módulo flexural, sendo que o modo de ativação dual forneceu propriedades superiores ao modo de ativação químico sozinho;
- De forma geral, o grau de conversão apresentou uma correlação com a microdureza, sendo que quanto maior o grau de conversão maior a dureza do material;
- O modo de ativação influenciou a resistência à flexão do cimento compósito auto-adesivo RelyX™U100, sendo os maiores valores de resistência à flexão obtidos pelo compósito polimerizado no modo dual;
- Não houve diferença estatisticamente significativa na resistência à flexão dos grupos ativados no modo dual, seja com a presença ou não da restauração simulada de cerâmica, seja com o aparelho fotoativador LED ou QTH;
- A interposição da restauração simulada de cerâmica com 2mm de espessura interferiu negativamente no grau de conversão do cimento polimerizado no modo dual e também nas propriedades mecânicas do material, exceto na resistência a flexão;

- Em relação aos aparelhos de fotoativação utilizados, apesar do aparelho LED apresentar uma irradiância total maior que o aparelho de luz halógena, essa superioridade não se refletiu no grau de conversão do cimento e não produziu propriedades mecânicas melhores seja quando a polimerização era direta, seja com a interposição da placa cerâmica.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação do grau de conversão em tempos anteriores a 24h para estimar o tempo em que o cimento estaria pronto para ser submetido a forças oclusais e aos procedimentos de acabamento sem deslocamento da peça protética.
- Relação entre modo de ativação, grau de conversão e biocompatibilidade do cimento.
- Testar outras propriedades como resistência adesiva, solubilidade e envelhecimento do cimento (ciclagem térmica).
- Avaliação do comportamento flexural do cimento após envelhecimento em água destilada e carregamento cíclico.
- Quantificar a absorção de água e solubilidade do cimento comparando-o com outros cimentos de uso odontológico.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUSAVICE, K.J. **Phillips, Materiais Dentários**. 11ªed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.

ARAVAMUDHAN, K., RAKOWSKI, D., FAN, P. L. “Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights”. **Dental Materials**, v.22, p. 988-994, 2006.

ARRAIS, C. A. G., RUEGGERBERG, F. A., WALLER, J. L. *et al.* “Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems”. **Journal of Dentistry**, v. 36, n.6, pp. 418-426, June, 2008.

ARRAIS, C. A. G., GIANNINI, M., RUEGGERBERG, F. A. “Kinetic Analysis of monomer conversion in auto- and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements”. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.101, pp. 128-136, 2009.

ASSMUSSEN, E., PEUTZFELDT, “A. Influence of UDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites”. **Dental Materials**, v.14, pp. 51-56, Jan, 1998.

ATTAR, N., TAM, L. E., McCOMB, D. “Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents”. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.89, n. 2, pp. 127-124, Feb, 2003.

BARATIERI, F. *et al.*, **Procedimentos Preventivos e Restauradores**. 2ªed., São Paulo, Quintessence, 1992.

BAROUDI, K., SALEH, A. M., SILIKAS, N. *et al.*, “Shrinkage behavior of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction”. **Journal of Dentistry**, v. 35, n.X, p. 651-655, 2007.

BOTTINO, M.A. **Estética em Reabilitação Oral – Metal Free**. 1ª Ed., São Paulo, Artes Medicas, 2001.

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., CESAR, P. F. & GONZAGA, C. C. “Mechanical properties of resin cements with different activation modes”. **Journal Oral Rehabilitation**, v. 29, n.3, pp. 257-262, Mar, 2002.

BRANDT, W. C., MORAES, R. R., CORRER-SOBRINHO, L. *et al.* “Effect of different photo-activation methods on push out force, hardness and cross-link density of resin composite restorations”. **Dental Materials**, v. 24, n. 6, pp. 846-850, June, 2008.

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

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ªed., São Paulo, Artliber Editora, 2002.

CANTORO, A., GORACCI, C., *et al.* “Effect of pre-cure temperature on the bonding potential of self-etch and self-adhesive resin cements”. **Dental Materials**. v. 24, n. 5, pp. 577-583, May, 2008.

CEBALLOS, L., GARRIDO, M. A., FUENTES, V. *et al.*, “Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber post by nanoindentation”. **Dental Materials**, v. 32, pp. 100-105, 2007.

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

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

CHOU, T. W., “Structure and Properties of Composite”. In Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., **Material Science and Technology**, 1ªed., v.13, New York. VHC Publishers Inc., 1993.

CONCEIÇÃO, E. N. & Cols. **Dentística Saúde e Estética**, 2ª ed., Porto Alegre, Artmed, 2007

CONCEIÇÃO, E. N. *et al.* **Restaurações Estéticas: Compósitos, Cerâmicas e Implantes**. Porto Alegre, Artmed, 2005.

CRAIG, R. G., POUSERS, J. M., **Materiais dentários Restauradores** 11ª ed., Santos, Livraria Editora Santos, 2004.

DEJAK, B., MLOTKOWSKI, A. "Three-dimensional finite element analysis of strength and adhesion of composite resin versus ceramic inlays in molars". **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 99, n. 3, pp. 131-140, Feb. 2008.

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

EDELHOFF, D., ÖZCAN, M. "To what extent does the longevity of fixed dental prostheses depend on the function of the cement? Working Group 4 materials: cementation". **Clinical Oral Implant Research**. v. 18 (Suppl. 3), pp.193-204, 2007.

EL-BADRAWY, W. A., EL-MOWAFY, O. M. "Chemical versus dual curing of resin inlay cements". **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 73, n. 6, pp. 515-524, June, 1995.

FERRACANE, J.L. "Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled restorative resin". **Dental Materials**. v. 1, n.1, pp. 11-14, Feb. 1985

FLEMING, G. J., MAGUIRE, F. R., BHAMRA, G. *et al.* "The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces". **Journal Dental Research**, v. 85, pp. 272-276, 2006.

GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics**, 1ªed, New York, McGraw-Hill International Editions, 1994.

GOOD, M-L; ORR, J. F., MITCHELL, C. A. "*In vitro* study of mean loads and modes of failure of all-ceramic crowns cemented with light-cured or dual-cured luting cement,

after 1 and 30 d of storage". **Europea Journal Oral Science**, v.116, n. pp. 83-88, 2008.

HEFFERNAN, M.J., AQUILINO, S.A., *et al.* "Relative translucency of six all-ceram systems. Part I: Core materials". **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.88, n. 6, pp.4-9, Jul, 2002.

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". **Journal Oral Rehabilitation**, v.28, n. 11, pp. 1022-1028, Nov, 2001.

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

JONES, D. W. "Dental Composite Biomaterial", **Journal Canadian Dental Association**, v. 64, pp. 732-734, 1998

JUNG, H., FRIEDL, K. H., HILLER, K. A. *et al.* "Polymerization Efficiency of Different Photocuring Units Through Ceramic Discs". **Operative Dentistry**, v. 31, n. 1, pp. 68-77, 2006.

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

LEE, I. B., AN, W., CHANG, J., *et al.*, "Influence of ceramic thickness and curing mode on the polymerization shrinkage kinetics of dual-cured resin cements". **Dental Materials**, v.24, n. 8, pp.1141-1147, Aug, 2008.

LEE, I. B., UM, C.M. "Thermal analysis on the cure speed of dual cured resin cements under porcelain inlays". **Journal Oral Rehabilitation**, v.28, n.2, pp.186-197, Feb, 2001.

LI, J., LI, H., FOK, A. S. L. *et al.* "Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites". **Dental Materials**, v. 25, pp. 829-836, 2009.

LI, Z. C., WHITE, S. N. "Mechanicals properties of dental luting cements". **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 81, pp. 597-609, May, 1999.

LOZA-HERRERO, M. A., RUEGGEBERG, E. A. CAUGHMAN, W. E. "Effect of Heating Delay on Conversion and Strength of a Post-cured Resin Composite". **Journal of Dental Research**, v. 77, n. 2, pp426-431, Feb, 1998.

LU, H., MEHMOOD, A., CHOW, A. *et al.*, "Influence of polymerization mode on flexural properties of esthetic resin luting agents". **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.94, pp. 549-554, 2005.

MANO, E. B. & MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed. rev. e ampl. São Paulo, Editora Blücher, 1999.

MASOURAS, K., SILIKAS, N., WATTS, D. C. "Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites". **Dental Materials**, v. 24, pp. 932-939, 2008.

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, 2004.

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

MANHART. J., KUNZELMANN, K. H., BHEN, H. Y., *et al.* "Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins". **Dental Materials**, v. 16, n. 1, pp. 33-40, Jan. 2000

MENG, X., YOSHIDA, K., ATSUTA, M., "Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents". **Dent Mater**, v.24, n.5, pp. 594-599, May, 2008.

MILUTINOVIC-NIKOLIC, A. D., MEDIC, V. B., VUKOVIC, Z. M. "Porosity of different dental luting cements". **Dental Materials**, v. 23, pp674-678, 2007.

MUNCK, J. D., VARGAS, M., LANDUYT, K.V. *et al.* "Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin". **Dental Materials**, v. 20, n. 10, pp. 963-971, Dec, 2004.

NEUMANN, M. G., SCHMITT, C. G., FERREIRA, G. C. *et al.* "The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units". **Dental Materials**, v. 22, , pp 576-584, 2005.

OBICE, A. C. SINHORETI, M. A. C., FROLLINI, E. *et al.* "Monomer conversion at different dental composite depths using six light-curing methods". **Polymer Testing**, v.25, pp. 282-288, 2006.

ORÉFICE, R. L., DISCACCIATI, J. A. C., NEVES, A. D., *et al.*, "In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of mechanical properties of dental composites". **Polymer Testing**, v.22, n.1, pp.77-81, Feb, 2003.

OZTURK, A. N., USUMEZ, A. "Influence of different light sources on microtensile bond strength and gap formation of resin cement under porcelain inlay restorations". **Journal Oral Rehabilitation**, v.31, n. 9, pp. 905-910, Set, 2004.

PALIN, W. M., FLEMING, G. J. P., BURKE, F.J.T., *et al.* "Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite". **Journal of Dentistry**, v. 31, pp. 341-351, 2003.

PEREIRA, S. K., SILVA, R. M., QUEIRÓZ, V.A.O. *et al.* **Avaliação do Desempenho de Radiômetros Manuais**. Disponível em: www.gbpd.com.br/Arquivos/18encontro/4JrBzJi2.pdf . Acesso em: 16/05/2009.

PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E. "Resin composite properties and energy density of light cure". **Journal Dental Research**, v.84, n. 7, pp. 659-662, 2005.

POWER CHEMICAL CORPORATION, **Silane Coupling Agent**. Disponível em: <http://www.powerchemical.net/silanes/technology.html> Acesso em: 26/10/2008.

PRICE, R. B. T. & FELIX, C. A. "Effect of delivering light in specific narrow bandwidths from 394 to 515 nm on the micro-hardness of resin composites". **Dental Materials**, v. 25, pp. 899-908, 2009.

REGES, R. V., MORAES, R. R., CORRER, A. B. *et al.* "In-depth polymerization of dual-cured resin cement assessed by hardness". **Journal Biomater Appl**, v. 23, pp. 85-96, July, 2008.

RUEGGERBERG, F. "Contemporary issues in photocuring". **Compend Contin Educ Dent**, v. 25 (Supplement), pp.S4-15, 1999.

SANTOS, G. B., MEDEIROS, I. S., FELLOWS, C. E. *et al.* "Composite Depth of cure obtained with QTH and LED units assessed by microhardness and micro-Raman spectroscopy". **Operative Dentistry**, v. 31, n. 1, pp. 79-83, 2007.

SCHATTENBERG, A., LICHTENBERG, D., STENDER, E., *et al.* "Minimal exposure time of different LED-curing devices". **Dental Materials**, v.24, n.8, pp.1043-1049, Aug, 2008.

SCHMIDT, G., MALWITZ, M. M., "Properties of polymer-nanoparticle composites". **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.8, n.1, pp.103-108, Mar. 2003

SHI, G., ZHANG, M. Q., RONG, M. Z., *et al.*, "Sliding wear behavior of epoxy containing nano Al₂O₃ particles with different pretreatments". **Wear**, v. 256, n. 11-12, pp. 1072-1081, Jun. 2004.

SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D. C. "Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain." **Dental Materials**, v. 16, pp.292-296, 2000

TANGO, R. N., SINHORETI, A. C., CORRER, A. B. *et al.* "Knoop hardness of resin cements: Effect of veneering material and light curing methods". **Polymer Testing**, v. 26, p. 268-273, 2007.

TANOE, N., KOISHI, Y., ATSUTA, M. *et al.* "Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes". **Journal Oral Rehabilitation**, n. 30, pp. 1015-1021, 2003.

3M ESPE, "RelyX™ Unicem Self-Adhesive Universal Resin Cement". **Technical Product Profile**. Disponível em <http://www.3m.com.br> Acesso em: 28/10/2008.

WALKER, M. P., SPENCER, P., EICK, J. D. Effect of simulated resin-bonded fixed partial denture clinical condition on resin cement mechanical properties. **Journal Oral Rehabilitation**, v. 30, p. 873-846, 2003.

9 – ANEXO

Tabela 13: Análise Estatística do Grau de Conversão.

LSD test; variable Grau de Conversão (Spreadsheet1)
 Probabilities for Post Hoc Tests
 Error: Between MS = .00136, df = 40.000

Cell No.	Modo de Polimerização	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	Químico	.61991	.66540	.72129	.66348	.70740
2	LED+Cerâmica	0.012384	0.012384	0.000001	0.016259	0.000010
3	LED+Vidro	0.000001	0.002554	0.002554	0.912634	0.020215
4	Halógena+Cerâmica	0.016259	0.912634	0.001878	0.001878	0.428362
5	Halógena+Vidro	0.000010	0.020215	0.428362	0.015477	0.015477

Tabela 14: Análise Estatística da Microdureza

LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet1)
 Probabilities for Post Hoc Tests
 Error: Between MS = 5.9616, df = 70.000

Cell No.	Modo de Polimerização	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	Químico	37.585	47.772	53.994	46.423	54.941
2	LED+Cerâmica	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
3	LED+Vidro	0.000000	0.000000	0.000000	0.134669	0.000000
4	Halógena+Cerâmica	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.291637
5	Halógena+Vidro	0.000000	0.134669	0.000000	0.000000	0.000000

Tabela 15: Análise Estatística da Resistência à Flexão

STATISTICA - [Workbook2* - LSD test; variable Resistência à Flexão (Spreadsheet1.sta)]

File Edit View Insert Format Statistics Data Mining Graphs Tools Data Workbook Window Help

Arial 10 B I U

Workbook2*
 ANOVA (Spreadsheet1.sta)
 ANOVA Resistência à Flexão (Spreadsheet1.sta)
 LSD test

LSD test; variable Resistência à Flexão (Spreadsheet1.sta)
 Probabilities for Post Hoc Tests
 Error: Between MS = 53.048, df = 20.000

Cell No.	Modo de Polimerização	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		66.064	82.906	85.488	77.604	81.774
1	Químico		0.001569	0.000424	0.020999	0.002774
2	LED+Cerâmica	0.001569		0.581349	0.263308	0.808385
3	LED+Vidro	0.000424	0.581349		0.102450	0.429574
4	Halógena+Cerâmica	0.020999	0.263308	0.102450		0.376106
5	Halógena+Vidro	0.002774	0.808385	0.429574	0.376106	

Tabela 16: Análise Estatística do Módulo de Elasticidade em Flexão

STATISTICA - [Workbook2* - LSD test; variable Módulo Flexural (Spreadsheet1.sta)]

File Edit View Insert Format Statistics Data Mining Graphs Tools Data Workbook Window Help

Arial 10 B I U

Workbook2*
 ANOVA (Spreadsheet1.sta)
 ANOVA Resistência à Flexão (Spreadsheet1.sta)
 ANOVA Módulo Flexural (Spreadsheet1.sta)
 LSD test

LSD test; variable Módulo Flexural (Spreadsheet1.sta)
 Probabilities for Post Hoc Tests
 Error: Between MS = .13705, df = 20.000

Cell No.	Modo de Polimerização	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		4.1160	5.3700	7.2860	5.2440	7.0840
1	Químico		0.000031	0.000000	0.000105	0.000000
2	LED+Cerâmica	0.000031		0.000000	0.596420	0.000000
3	LED+Vidro	0.000000	0.000000		0.000000	0.398513
4	Halógena+Cerâmica	0.000105	0.596420	0.000000		0.000000
5	Halógena+Vidro	0.000000	0.000000	0.398513	0.000000	

Tabela 17: Dados para cálculo das frações volumétricas

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1	Fração volumetrica carga inorgânica do RelyX U100				Segundo o fabricante = 70% em peso						
2	Cadinho	Peso Cadinho (g)	Amostra (g)	Cadinho + Amostra (g)	Cadinho + cinzas (g)	Massa particulas (g)	Massa resina (g)	% volume particulas	% peso particulas	% peso resina	
3	3	35,0957	0,1915	35,2872	35,2211	0,1254	0,0661	55,72699934	65,48302872	34,51697128	
4	7	35,1375	0,1799	35,3174	35,2552	0,1177	0,0622	55,67781711	65,42523624	34,57476376	
5	8	35,3536	0,179	35,5326	35,4703	0,1167	0,0623	55,48233441	65,19553073	34,80446927	
6	9	34,3806	0,186	34,5666	34,5032	0,1226	0,0634	56,0937438	65,91397849	34,08602151	
7					Media	0,1206	0,0635	55,74522366	65,50444355	34,49555645	
8					Desvio Padrão	0,004109339	0,00181659	0,255246816	0,299932435	0,299932435	
9											
10											
11											
12	Densidade das cinzas	2,06200244									
13	Densidade do composto	1,75479374									

Tabela 18: Dados para cálculo da densidade do composto e das partículas:

	A	B	C	D	E	F	G
1	Densidade do composto RelyX U100		1,754793736				
2							
3	Picnometro + Água (g)		81,1257				
4	Densidade da água (23°C) g/cm³		0,99777				
5	Amostra	Massa do material (g)	Picnômetro + água + amostra (g)	Massa de água deslocada (g)	Volume de água deslocado * (ml)	Densidade do material (g/ml)	
6	3 - 1G4	0,1915	81,2111	0,1061	0,106337132	1,800876107	
7	7 - 1G5	0,1799	81,2092	0,0964	0,096615452	1,862020985	
8	8 - 1G1	0,179	81,1969	0,1078	0,108040931	1,656779499	
9	9 - 2G4	0,186	81,2025	0,1092	0,10944406	1,699498352	
10							
11					media	1,754793736	
12					desvio padrão	0,093604911	
13							
14							
15	Picnômetro + Água (g)		81,9743				
16	Cinzas	Massa da cinza	Picnômetro + água + cinzas (g)	Massa de água deslocada	Volume de água deslocado (ml)	Densidade das cinzas (g/ml)	
17	3	0,1254	82,0446	0,0551	0,055223148	2,270786897	
18	7	0,1176	82,0382	0,0537	0,053820019	2,185060559	
19	8	0,1167	82,0237	0,0673	0,067450414	1,730159866	
20							
21					Densidade das Particulas	Media	2,06200244
22							
23					Desvio padrão	0,290563026	