UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CRISTINA COSTA DE ALMEIDA

MATERIAIS POLIMÉRICOS RESTAURADORES UTILIZADOS NA ODONTOLOGIA, COM ÊNFASE EM CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

Rio de Janeiro 2009

ii

Cristina Costa de Almeida

MATERIAIS POLIMÉRICOS RESTAURADORES
UTILIZADOS NA ODONTOLOGIA, COM ÊNFASE EM
CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé

Rio de Janeiro 2009

MATERIAIS POLIMÉRICOS RESTAURADORES UTILIZADOS NA ODONTOLOGIA, COM ÊNFASE EM CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS.

Cristina Costa de Almeida

Tese submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada por:

Prof. Cheila Gonçalves Molhé, D.Sc., EQ/UFRJ (Presidente da banca)

Am hi air do Amaral Vendramini, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc., COPPE/UFRJ

Prof. Alane Beatriz Vermelho, D.Sc., CCS/UFRJ

Prof. Mirian Ribeiro Leite Moura, D.Sc., CCS/UFRJ

Prof. Glaucia Barbosa Candido Alves Slana, D.Sc., FIOCRUZ

Rio de Janeiro

2009

A447m Almeida, Cristina Costa de.

Materiais poliméricos restauradores utilizados na Odontologia, com ênfase em caracterização de compósitos / Cristina Costa de Almeida. Rio de Janeiro, 2009.

xxv, 174 f.: il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador: Cheila Gonçalves Mothé

- 1. Compósitos odontológicos. 2 Caracterização.
- I. Mothé, Cheila Gonçalves (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

Dedico este trabalho à minha família.

À minha filha, Mariana, de quem muito me orgulho por seguir uma trajetória de conquistas,
Ao meu neto, Víctor, que pacientemente me acompanhou por cinco anos de estudo,
Às minhas irmãs Mariza e Júlia, pelo exemplo acadêmico,
Aos meus irmãos Regina, Luiz e Alexandre, por não desistirem de uma vida melhor,
Ao meu pai e à minha mãe, já falecidos, minha gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Cheila Gonçalves Mothé, pela coragem de me aceitar como aluna de doutorado e pelas lições de vida que me fortaleceram como ser humano.

Aos professores e funcionários do departamento de Pós-Graduação da Escola de Química. Aos queridos colegas Clenilson e Iara, que me ajudaram nas horas de maior ansiedade com ensinamentos e carinho.

À Cristiane e ao André, que colaboraram na parte experimental da tese.

Ao Prof. Levy, da Universidade Federal Fluminense, pelo estímulo.

Ao Jorge e à Luciana, da biblioteca da ABO-RJ, pela confiança e boa vontade.

À Cássia, da biblioteca do EQ-UFRJ, pela ajuda no momento final.

RESUMO

Almeida, Cristina Costa de. **Materiais poliméricos restauradores utilizados na Odontologia, com ênfase em caracterização de compósitos.** Orientador: Cheila Gonçalves Mothé; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009. Tese (D.Sc. em Ciências).

O presente trabalho teve como objetivo estudar os materiais poliméricos restauradores, geralmente importados pelo Brasil, e caracterizar compósitos fotossensíveis comerciais. Foram analisados quatro compósitos de uso indireto e dois de uso direto, nas cores de esmalte e dentina, não curados e curados. Para confecção dos corpos de prova das amostras curadas, os compósito foram prensados individualmente entre duas placas de vidro na espessura de 2mm, e curados pelo sistema (tipo de luz e tempo) indicados por cada fabricante. A estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG); o processo de cura foi estudado por análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); a estrutura polimérica foi analisada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a morfologia das superfícies dos compósitos odontológicos curados foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os compósitos indiretos mostraram maior estabilidade térmica e menor porcentagem de carga. Um evento exotérmico relativo à cura térmica foi observado nas amostras dos compósitos, cuja entalpia foi maior nas amostras dos compósitos indiretos e nos compósitos não curados. Os compósitos diretos mostraram os maiores valores de Tg. A decomposição térmica ocorreu em dois estágios, na temperatura aproximada de 330°C e 440°C. Os espectros dos seis compósitos mostraram semelhanças, com bandas típicas da presença de dimetacrilatos nas amostras: bandas em 2960 e 2850 cm⁻¹ relativas à ligação C-H de alcanos, uma banda em torno de 1700 cm⁻¹ característica da carbonila, uma banda em torno de 1637 cm⁻¹ típica da ligação C=C do grupamento vinil e as bandas em 1600, 1570 e 1500 cm⁻¹ referentes a C=C da deformação angular da vibração do núcleo aromático. As micrografias revelaram diferentes tamanhos de partículas.

ABSTRACT

Almeida, Cristina Costa de. **Dental polymeric materials with emphasis in characterization of composite.** Adviser Cheila Gonçalves Mothé; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009. Thesis (D.Sc. In Science).

This work aimed to study the polymeric restorative materials, often imported by Brazil, and characterized commercial photosensitive composite. Four composites for indirect used and two for direct use, in enamel and dentin colors and not cured and cured were analyzed. To samples cured, the composites were pressed individually between two plates of glass in thickness of 2mm and cured by the system (type of light and time) indicated by each producers. The thermal stability was evaluated by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG), the process of cure was studied by differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC), the polymer structure was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and surface morphology of the cured dental composite was observed by scanning electron microscopy (SEM). The indirect composite showed higher thermal stability and lower percentage of load. An exothermal event from thermal curing was observed in samples of the composites, whose enthalpy was higher in indirect and not cured composites. The direct composite showed the highest values of Tg. The thermal decomposition occurred in two stages, in approximate temperature of 330°C and 440°C. The spectra of the six composites showed similarities with bands typical dimethacrylate in samples: bands at 2960 and 2850 cm⁻¹ for the C-H link of alkanes, a band around 1700 cm⁻¹ characteristic of the carbonyl, a band around of 1637 cm⁻¹ typical of the C=C vinyl group and the bands at 1600, 1570 and 1500 cm⁻¹ for C = C vibration of the aromatic nucleus. The micrographs revealed different sizes of particles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Prótese confeccionada pelos etruscos no século VII a.C.	9
Figura 4.2 – Desgaste manual da estrutura dental.	9
Figura 4.3 – (a) Coroa dental; (b) órgão dental esquematizado: 1 - polpa, 2 - dentina, 3 - esmalte, 4 - osso de sustentação, 5 - gengiva de proteção.	10
Figura 4.4 – (a) Aspecto clínico e (b) corte histológico: as setas indicam a cárie dental.	12
Figura 4.5 – O desenvolvimento da cárie dental.	13
Figura 4.6 – Abrasão dental causada por atrito.	14
Figura 4.7 – Tecidos dentais: esmalte e dentina.	17
Figura 4.8 – (a) Lesão de cárie, (b) restauração direta em compósito, (c) prótese em compósito realizada sobre o modelo de gesso e (d) restauração indireta fixada ao dente.	19
Figura 5.1 – Metacrilato de metila.	21
Figura 5.2 – Síntese do bis(metacrilato de glicidila) ou BIS-GMA.	23
Figura 5.3 – Estrutura molecular dos dimetacrilatos.	25
Figura 5.4 – Ciclização primária durante a polimerização do TEGDMA.	29
Figura 5.5 – Ciclização primária em polímeros (a) flexíveis e (b) rígidos	30
Figura 5.6 – Formação da rede polimérica: ☐ monômero divinílico; ~ extremidade do radical; ☐ ramificação da C=C do grupo metacrilato.	31
Figura 5.7 – Decomposição da canforoquinona.	34
Figura 5.8 – Radiações eletromagnéticas e seus comprimentos de onda.	35
Figura 5.9 – SEM de partículas de carga usadas em compósitos dentais: (a) mistura de óxidos de Zr/Si, (b) silicato de Ba-F, (c) sílica, (d) silicato de Ba.	40
Figura 5.10 – SEM mostrando nanopartículas em um compósito odontológico.	43
Figura 5.11 – Classificação dos compósitos odontológicos.	44
Figura 5.12 – Agente compatibilizante MPTMS.	46
Figura 5.13 – Agente compatibilizante não funcional OTMS.	46

Figura 7.1 – Compósitos comerciais indiretos utilizados neste estudo: (a) Resilab; (b) Epricord; (c) Signum dentina (massa densa); (d) Signum esmalte; (e) Sinfony.	55
Figura 7.2 – Preparo das amostras: (a) aplicação sobre a placa de vidro, (b) espaçadores e a segunda placa de vidro, (c) unidade de cura e (d) compósito curado.	55
Figura 7.3 – (a e b) compósitos diretos, (c) unidade de cura e (d) fotoativação dos compósitos.	56
Figura 8.1 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial ADnc.	63
Figura 8.2 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial AEnc.	64
Figura 8.3 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial ADc.	64
Figura 8.4 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial AEc.	65
Figura 8.5 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BDnc.	67
Figura 8.6 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BEnc.	67
Figura 8.7 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BDc.	68
Figura 8.8 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BEc.	68
Figura 8.9 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CDnc.	70
Figura 8.10 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CEnc.	71
Figura 8.11 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CDc.	71
Figura 8.12 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CEc.	72
Figura 8.13 – Curvas de TG, DTG e DTA d amostra do compósito comercial DDnc.	73
Figura 8.14 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DEnc.	74
Figura 8.15 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DDc.	74
Figura 8.16 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DEc.	75
Figura 8.17 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EDnc.	77
Figura 8.18 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EEnc.	77
Figura 8.19 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EDc.	78
Figura 8.20 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EEc.	78
Figura 8.21 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FDnc.	80
Figura 8.22 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FEnc.	80

Figura 8.23 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FDc.	81
Figura 8.24 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FEc.	81
Figura 8.25 — Temperatura inicial de decomposição (Ti) das amostras não curadas obtidas das curvas de TG.	83
Figura 8.26 – Temperatura inicial de decomposição (Ti) das amostras curadas obtidas das curvas de TG.	83
Figura 8.27 – Resíduo a 800°C (em massa) dos compósitos estudados.	85
Figura 8.28 – Sobreposição das curvas de TG dos compósitos diretos não curados.	85
Figura 8.29 – Comparação das curvas de TG das amostras AD e BD.	87
Figura 8.30 – Resultado da TG, DTG e Gram-Schmidt da amostra ADnc.	87
Figura 8.31 – Resultado da TG, DTG e Gram-Schmidt da amostra ADnc em 3D.	88
Figura 8.32 – Espectros de FTIR da amostra ADnc a 374°C (azul) e 442°C (vermelho).	89
Figura 8.33 – Espectros de FTIR dos compósitos: ADnc a 443°C (azul), ADc a 373°C (vermelho), BDnc a 441°C (verde) e BDc a 440°C (preto).	90
Figura 8.34 – Decomposição térmica do BIS-GMA e TEGDMA. (a) AM é produzido por cisão no final da cadeia, (b) composto HEMA produzido a partir do TEGDMA, (c) AP produzido no final da cadeia gerada por desproporcionamento e (d) o fenol gerado por cisão ao acaso no estágio final de decomposição.	90
Figura 8.35 – Espectro de FTIR do compósito ADnc.	92
Figura 8.36 – Espectro de FTIR do compósito AEnc.	92
Figura 8.37 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos ADnc e AEcn com os principais grupos funcionais.	93
Figura 8.38 – Espectro de FTIR do compósito BDnc.	94
Figura 8.39 – Espectro de FTIR do compósito BEnc.	94
Figura 8.40 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos BDnc e BEnc.	95
Figura 8.41 – Espectro de FTIR do compósito CDnc.	96
Figura 8.42 – Espectro de FTIR do compósito CEnc.	96
Figura 8.43 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos CDnc e CEnc.	97
Figura 8.44 – Espectro de FTIR do compósito DDnc.	98
Figura 8.45 – Espectro de FTIR do compósito DEnc.	98

Figura 8.46 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos DDnc e DEnc.	99
Figura 8.47 – Espectro de FTIR do compósito EDnc.	100
Figura 8.48 – Espectro de FTIR do compósito EEnc.	100
Figura 8.49 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos EDnc e EEnc.	101
Figura 8.50 – Espectro de FTIR do compósito FDnc.	102
Figura 8.51 – Espectro de FTIR do compósito FEnc.	102
Figura 8.52 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos FDnc e FEnc. No detalho, <i>zoom</i> da banda de NH.	103
Figura 8.53 – Curva de DSC do compósito ADnc.	106
Figura 8.54 – Curva de DSC do compósito AEnc.	106
Figura 8.55 – Curva de DSC do compósito ADc, ausência de $T_{\rm g}$ no destaque.	107
Figura 8.56 – Curva de DSC do compósito AEc, T _g no destaque.	107
Figura 8.57 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras do compósito A.	108
Figura 8.58 – Curva de DSC do compósito BDnc.	109
Figura 8.59 – Curva de DSC do compósito BEnc.	110
Figura 8.60 – Curva de DSC do compósito BDc, T _g no destaque.	110
Figura 8.61 – Curva de DSC do compósito BEc, T _g no destaque.	111
Figura 8.62 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras do compósito B	112
Figura 8.63 – Curva de DSC do compósito CDnc,	113
Figura 8.64 – Curva de DSC do compósito CEnc.	114
Figura 8.65 – Curva de DSC do compósito CDc, T _g no destaque.	114
Figura 8.66 – Curva de DSC do compósito CEc, T _g no destaque.	115
Figura 8.67 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras do compósito C.	116
Figura 8.68 – Curva de DSC do compósito DDnc.	117
Figura 8.69 – Curva de DSC do compósito DEnc.	117
Figura 8.70 – Curva de DSC do compósito DDc, T _g no destaque.	118
Figura 8.71 – Curva de DSC do compósito DEc, T _g no destaque.	118

Figura 8.72 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras do compósito D.	119
Figura 8.73 – Curva de DSC do compósito EDnc,	121
Figura 8.74 – Curva de DSC do compósito EEnc.	122
Figura 8.75 – Curva de DSC do compósito EDc, T _g no destaque.	122
Figura 8.76 – Curva de DSC do compósito EEc, T _g no destaque.	123
Figura 8.77 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos E	124
Figura 8.78 – Curva de DSC do compósito FDnc,	125
Figura 8.79 – Curva de DSC do compósito FEnc.	125
Figura 8.80 – Curva de DSC do compósito FDc, T _g no destaque.	126
Figura 8.81 – Curva de DSC do compósito FEc, T _g no destaque.	126
Figura 8.82 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos F.	127
Figura 8.83 – Temperatura do evento exotérmico dos compósitos comerciais.	129
Figura 8.84 – Valores de entalpia dos compósitos não curados e curados.	129
Figura 8.85 – Temperatura de transição vítrea dos compósitos curados.	130
Figura 8.86 – Comparação da Temperatura inicial de decomposição Ti (°C) e porcentagem de orgânicos dos compósitos curados.	130
Figura 8.87 – Curvas de TG/DSC das amostras ADnc (verde) e ADc (vermelho).	132
Figura 8.88 – Curvas de TG/DSC das amostras BDnc (verde) e BDc (vermelho).	132
Figura 8.89 – Micrografía da amostra do compósito comercial AD (500X).	133
Figura 8.90 – Micrografía da amostra do compósito comercial AE (500X).	134
Figura 8.91 – Micrografía da amostra do compósito comercial AD (2000X).	134
Figura 8.92 – Micrografía da amostra do compósito comercial AE (2000X).	135
Figura 8.93 – Micrografía da amostra do compósito comercial (5000X).	135
Figura 8.94 – Micrografía da amostra do compósito comercial BE (500X).	136
Figura 8.95 – Micrografía da amostra do compósito comercial BE (2000X).	137
Figura 8.96 – Micrografía da amostra do compósito comercial CD (2000X).	138
Figura 8.97 – Micrografía da amostra do compósito comercial CD (5000X).	138

Figura 8.98 – Micrografia da amostra do compósito comercial (2000X).	139
Figura 8.99 – Micrografia da amostra do compósito comercial CE (5000X).	139
Figura 8.100 – Micrografía da amostra do compósito comercial DE (500X).	140
Figura 8.101 – Micrografía da amostra do compósito comercial DE (2000X).	141
Figura 8.102 – Micrografía da amostra do compósito comercial ED (2000X).	142
Figura 8.103 – Micrografía da amostra do compósito comercial ED (5000X).	142
Figura 8.104 – Micrografía da amostra do compósito comercial EE (2000X).	143
Figura 8.105 – Micrografía da amostra do compósito comercial EE (5000X).	143
Figura 8.106 – Micrografía da amostra do compósito comercial FD (2000X).	144
Figura 8.107 – Micrografía da amostra do compósito comercial FD (15000X).	145
Figura 8.108 – Micrografía da amostra do compósito comercial FE (2000X).	145
Figura 8.109 – Micrografía da amostra do compósito comercial FE (5000X).	146
Figura 8.110 – Micrografía da amostra do compósito comercial FD (15000X).	146

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 – Propriedades mecanicas do esmalte dental e dos materiais restauradores.	11
Quadro 5.1 – Propriedades físicas e químicas dos monômeros.	26
Quadro 5.2 – Composição e tamanho de partícula.	41
Quadro 6.1 – Curvas padrão e informações obtidas por técnica.	49
Quadro 7.1 – Características dos compósitos comerciais.	53
Quadro 7.2 – Unidades de cura e condições.	54
Quadro 7.3 – Condições de análise do instrumento STA 409 PC Luxx.	58
Quadro 7.4 – Condições de análise do instrumento TG 209 acoplado ao FTIR.	59
Quadro 8.1 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito A.	65
Quadro 8.2 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito B.	69
Quadro 8.3 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito C.	72
Quadro 8.4 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito D.	75
Quadro 8.5 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito E.	79
Ouadro 8.6 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito F.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 8.1 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito A.	93
Tabela 8.2 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito B.	95
Tabela 8.3 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito C.	97
Tabela 8.4 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito D.	99
Tabela 8.5 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito E.	101
Tabela 8.6 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito F.	103
Tabela 8.7 – Resultados de DSC das amostras do compósito A.	108
Tabela 8.8 – Resultados de DSC das amostras do compósito B.	111
Tabela 8.9 – Resultados de DSC das amostras do compósito C.	115
Tabela 8.10 – Resultados de DSC das amostras do compósito D.	119
Tabela 8.11 – Resultados de DSC das amostras do compósito E.	123
Tabela 8.12 – Resultados de DSC das amostras do compósito F.	127

LISTA DE SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABO-RJ Associação Brasileira de Odontologia- Rio de Janeiro

CCS Centro de Ciências da Saúde

COPPE Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia

EQ Escola de Química

EUA Estados Unidos da América

FIOCRUZ Fundação Oswaldo Cruz

http Hiper Text Transfer Protocol

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

SiBI Sistema de Bibliotecas e Informação

UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

www World Wide Web

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ADc Amostra do compósito A, tipo dentina curado
ADnc Amostra do compósito A, tipo dentina não curado
AEc Amostra do compósito A, tipo esmalte curado
AEnc Amostra do compósito A, tipo esmalte não curado

AM Ácido metacrílico AP Ácido propiônico

BDc Amostra do compósito B, tipo dentina curado
BDnc Amostra do compósito B, tipo dentina não curado
BEc Amostra do compósito B, tipo esmalte curado
BEnc Amostra do compósito B, tipo esmalte não curado

BIS-EMA Bisfenol A dimetacrilato etoxilado

BIS-GMA Bis(metacrilato de glicidila)

CDc Amostra do compósito C, tipo dentina curado
CDnc Amostra do compósito C, tipo dentina não curado
Cec Amostra do compósito C, tipo esmalte curado
CEnc Amostra do compósito C, tipo esmalte não curado

CQ Canforoquinona

DDc Amostra do compósito D, tipo dentina curado
DDnc Amostra do compósito C, tipo dentina não curado
DEc Amostra do compósito C, tipo esmalte curado
DEnc Amostra do compósito C, tipo esmalte não curado

DMAEMA Metacrilato de etil-2-N,Ndimetil amina
DSC Calorimetria exploratória diferencial

DTA Análise térmica diferencial DTG Termogravimetria derivada

EDc Amostra do compósito E, tipo dentina curado

EDMAB 4-etil amina benzoato de etila

EDnc Amostra do compósito E, tipo dentina não curado EEc Amostra do compósito E, tipo esmalte curado EEnc Amostra do compósito E, tipo esmalte não curado FDc Amostra do compósito F, tipo dentina curado FDnc Amostra do compósito F, tipo dentina não curado FEc Amostra do compósito F, tipo esmalte curado FEc Amostra do compósito F, tipo esmalte não curado FEnc Amostra do compósito F, tipo esmalte não curado

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por

FTIR transformada de Fourier
HEMA 2-Hidroxietil metacrilato

IV Infravermelho

LEDs Diodos emissores de luz

MMA Monômero metacrilato de metila

MPTMS 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano

OTMS n-octyltrimetoxisilano

PMMA Poli(metacrilato de metila)

QTH Quartzo-tungstênio-halogênio

RMN Ressonância Magnética Nuclear

SEM Microscopia eletrônica de varredura

TEGDMA Dimetacrilato de triglicoletilênico

 $\begin{array}{ccc} T_{\text{g}} & & \text{Transição vítrea} \\ TG & & \text{Termogravimetria} \end{array}$

Ti Temperatura inicial de decomposição

UDMA Dimetacrilato de uretano

UV Ultravioleta

GC Grau de conversão

RMF Restauração metálica fundida ATR Refletância total atenuada

PM Perda de massa

SUMÁRIO

1.	IN	NTRODUÇÃO	1
2.	О	BJETIVOS	5
3.	Д	USTIFICATIVA	6
4.	O	DONTOLOGIA RESTAURADORA	8
	4.1.	O órgão dental	8
	4.2.	A Cárie Dental	1:
	4.3.	Materiais Restauradores	15
	4.4.	Propriedades Dos Materiais Restauradores	15
	4.5.	Materiais Estéticos para Restaurar Dentes Posteriores	18
5.	M	IATERIAIS POLIMÉRICOS RESTAURADORES	20
	5.1.	Poli(metacrilato de metila)	20
	5.2.	Compósitos Poliméricos de Uso Odontológico	21
	5.3.	Matriz Polimérica	22
	5.4.	Mecanismos de Polimerização	26
	5.5.	Polimerização dos Monômeros Divinílicos	28
	5.6.	Ativação de Polimerização	32
	5.7.	Falhas Decorrentes da Polimerização Fotoinduzida	37
	5.8.	Fase Dispersa dos Compósitos odontológicos	39

			xxi
	5.9.	Compósitos de Nanopartículas	42
	5.10.	Interface Carga-matriz Polimérica	45
6.	Ml	ÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	48
	6.1.	Análise Térmica	48
	6.1	.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	48
	6.1	.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)	49
	6.1	.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
	6.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do IV com	
		Transformada de Fourier (FTIR)	51
	6.3.	Método de Análise Simultânea TG/DSC e TG/FTIR	51
	6.4.	Microscopia Eletrônica De Varredura (SEM)	52
7.	M	ATERIAIS E MÉTODOS	53
	7.1.	Compósitos Odontológicos Comerciais	53
	7.2.	Equipamentos	57
	7.3.	Métodos	58
	7.3	3.1. Análise Térmica	58
	7.3	3.2. Análise Simultânea TG/DSC	58
	7.3	3.3. FTIR	59
	7.3	3.4. Análise Simultânea TG/FTIR	59
	7.3	3.5. SEM	60
8.	RESU	JLTADOS e DISCUSSÃO	61
	8.1.	Caracterização dos compósitos odontológicos	61

		xxii
	8.1.1 – Decomposição e Estabilidade térmica dos compósitos	
	odontológicos comerciais indiretos e diretos	61
	8.1.2 – Degradação Térmica dos Compósitos Odontológicos	85
	8.1.3 – Identificação dos polímeros presentes nas amostras comerciais	91
	8.1.4 – Cura dos Compósitos Odontológicos indiretos e diretos	105
	8.1.5 – Análise simultânea TG/DSC	131
	8.1.6 – Topografia Superficial das Amostras dos Compósitos Odontológicos	133
9.	CONCLUSÕES	148
10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
REFE	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

O conhecimento científico e as tecnologias disponíveis, numa certa época, têm determinado o modelo sobre o qual se alicerça a prática odontológica (MEZZOMO *et al.*, 1999). Ao advento de novos materiais ou de melhorias nos materiais já existentes, seguem-se novos conceitos de tratamento que orientam a prática clínica. A evolução da odontologia é a prova do quanto ela se modificou desde a sua origem, mas, principalmente, nas últimas duas décadas.

A restauração de um dente que apresenta parte de sua estrutura destruída, ainda hoje, continua a ser um desafio, apesar da evolução dos materiais e das técnicas restauradoras. A intensidade da carga mastigatória que incide sobre um dente difere segundo a sua localização no arco dental. Quanto mais posterior for a sua localização, maior será a carga sobre ele. Uma restauração intra-oral, isto é, realizada diretamente na cavidade oral, é considerada como um tratamento relativamente simples e economicamente viável para a maioria das pessoas. Em função disso, o amálgama de prata tem sido o material de primeira escolha para restaurar dentes posteriores ao longo do último século, desde que foi introduzido por G.V. Black, em 1895 (RING, 1998). A composição desse material restaurador continua praticamente a mesma desde a sua origem: uma liga de prata-estanho que, ao ser misturada ao mercúrio, produz uma pasta que endurece diretamente na cavidade do dente.

Embora o amálgama de prata seja considerado um material seguro do ponto de vista biológico (ANUSAVICE, 2005), há um crescimento no interesse dos pacientes em ter restaurações com materiais de cor semelhante ao dente, o que tem levado profissionais e fabricantes a buscarem alternativas ao amálgama.

Na década de 60, uma nova classe de materiais foi introduzida na odontologia para atender a esse requisito, os compósitos poliméricos. Desenvolvido por Raphael L. Bowen (1963) a partir da reação entre monômeros vinílico e epóxi, obteve-se o composto (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano), denominado comercialmente BIS-GMA. Além disso, Bowen adicionou partículas de quartzo sinalizadas a esse polímero, o que modificou radicalmente seu desempenho, reduzindo a contração de polimerização, a expansão

térmica e a sorção de água, ao mesmo tempo em que aumentou o módulo de elasticidade e a dureza do BIS-GMA (BOWEN, 1962).

Inicialmente indicado apenas para dentes anteriores, onde a carga mastigatória é menor, os compósitos passaram por muitos avanços tecnológicos, conduzindo-lhe à melhoria das propriedades físicas e mecânicas e ampliando suas aplicações clínicas.

Há aproximadamente três décadas, surgiram no mercado os primeiros produtos comerciais com indicação específica para dentes posteriores, classificados como compósitos condensáveis ou compactáveis. O desempenho clínico inicial desse material, no entanto, foi desanimador, fazendo com que a maioria dos dentistas ainda ficasse relutante em relação à aplicação desses materiais em dentes posteriores.

As principais causas de falhas dessas restaurações são: (a) baixa resistência ao desgaste, que é usualmente medida por testes de resistência à abrasão; (b) baixa resistência à fratura, medida por testes de dureza Knoop e Vickers; (c) diferença entre o coeficiente de expansão térmica do material e da estrutura dental, obtida por meio do cálculo da difusibilidade térmica; (d) contração volumétrica durante a cura, medida por análise volumétrica. Outros problemas originam-se do local onde a restauração é executada: diretamente na cavidade oral. A presença de umidade, a intolerância dos tecidos a técnicas invasivas e a dificuldade na obtenção de contornos semelhantes à parte perdida do dente são algumas dessas limitações (WALKER *et al.*, 2005).

Novos materiais foram desenvolvidos com modificações em sua composição original, ora adicionando fibras e partículas de vidro à matriz de BIS-GMA, ora modificando a própria matriz. Entretanto sua aplicação ainda permanece limitada, sendo apontada apenas como uma alternativa para restaurações posteriores em cavidades pequenas e médias (BARATIERI, 2003).

Com a promessa de melhorar as suas propriedades, a indústria de compósitos odontológicos lançou um material polimérico de uso indireto, ou seja, processado em laboratórios de prótese. Materiais poliméricos para restaurações curados diretamente na cavidade oral devem respeitar princípios biológicos, pois o dente e os tecidos que o envolvem não devem sofrer qualquer lesão durante os procedimentos restauradores. Nos laboratórios de prótese, os compósitos são pré-curados por luz visível ou ultravioleta e, depois, ainda podem ser levados a equipamentos especiais para cura complementar. Nesses equipamentos, a matriz polimérica é submetida a condições ideais de temperatura, umidade e pressão, sendo que cada marca comercial utiliza um tipo de protocolo e de equipamento (BARATIERI, 2003).

Enquanto diversos estudos confirmaram uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas desses materiais, outros mostraram resultados contraditórios, algumas vezes semelhantes ou inferiores aos encontrados para os compósitos de uso direto (AL-DARWISH et al., 2007; MESQUITA et al., 2006; MARTINS, 2006). Como regra geral, os compósitos de uso direto têm sido usados em dentes posteriores quando existe uma considerável quantidade de estrutura dental. Na inexistência desse requisito, alternativas indiretas são mais favoráveis. Um compósito de aplicação indireta tem basicamente as mesmas indicações das restaurações metálicas fundidas (em ouro ou outros metais) e das restaurações em porcelana. Outros autores discordam dessas indicações, alegando o risco do desgaste acelerado desses materiais quando aplicados em dentes posteriores (McCABE, 2006; ANUSAVICE, 2005; MIYASHITA, 2004; BARATIERI, 2003).

Recentemente, foi introduzido no mercado um novo tipo de compósito – o nanocompósito (PAPADOGIANNIS *et al.*, 2007; WILSON *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2005; LUO *et al.*, 1998). Esse material foi desenvolvido para atender à crescente demanda por um material restaurador universal, multiuso, sendo indicado para restaurações diretas e indiretas em dentes anteriores e posteriores. A indústria está investindo nesse produto, entretanto ele ainda permanece como um material experimental, já que os resultados clínicos ainda não são suficientes para avaliar seu desempenho em longo prazo.

Apesar dos esforços da comunidade científica e dos fabricantes de materiais, algumas deficiências inerentes aos sistemas de materiais compósitos ainda não foram superadas. Entre elas, está a dificuldade em se obter, durante o processo de reticulação, a cura total e uniforme de toda a matriz polimérica. Os polímeros empregados extensivamente nos procedimentos restauradores são produzidos por reação de adição do tipo vinílica desencadeada via radical livre, que resulta na formação de uma rede polimérica tridimensional através de ligações cruzadas intermoleculares. O termo polimerização vinílica refere-se à abertura das duplas ligações de carbono e subseqüente ligação de moléculas para formar cadeias poliméricas. A energia para polimerização via radical livre dos polímeros odontológicos pode ser gerada por aquecimento, pela presença de um iniciador ou ainda por radiação. A conversão afeta as propriedades físicas do material (NITTA, 2005; MENEZES; MUENCH, 1998). Em geral, quanto maior a conversão, melhores são as propriedades mecânicas, como dureza superficial, resistência à flexão e módulo de elasticidade. Além disso, melhora também a tenacidade à fratura, a resistência à tração e a resistência ao desgaste (SILVA *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2000; COUTO *et al.*, 2000). Uma polimerização deficiente pode gerar insucessos clínicos,

como fratura, infiltração marginal das restaurações, toxicidade decorrente da presença de monômeros residuais e descoloração superficial, entre outros.

Para compreender os fatores que influenciam diretamente as propriedades dos compósitos odontológicos, foi analisado nessa tese o comportamento térmico por meio das técnicas de Termogravimentria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). A Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR) foi empregada para conhecer a fase polimérica dos compósitos estudados. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi considerada útil para avaliar a topografía superficial dos compósitos curados.

A presente tese está dividida em onze capítulos. No capítulo 1, apresenta-se uma introdução sobre compósitos odontológicos. No capítulo 2 e 3, são apresentados os objetivos principal e específicos e a justificativa, respectivamente. Nos capítulos 4, 5 e 6, são apresentados os capítulos de revisão bibliográfica sobre odontologia restauradora, materiais poliméricos restauradores utilizados na odontologia e métodos de caracterização, respectivamente. Os materiais e os métodos necessários à realização deste trabalho de tese estão apresentados no capítulo 7. No capítulo 8, são mostrados e discutidos os resultados. As conclusões são apresentadas no capítulo 9. No capítulo 10, são apresentadas as sugestões para os próximos trabalhos. E finalmente, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta Tese de Doutorado.

Objetivo principal

• Estudar os principais materiais poliméricos restauradores, diretos e indiretos, utilizados na odontologia, principalmente a base 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano), o BIS-GMA.

Objetivos específicos

- Caracterizar os seis compósitos poliméricos odontológicos de uso direto e indireto por Análise Térmica (TG, DTG, DTA e DSC), Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- Avaliar a estabilidade térmica dos compósitos odontológicos de uso direto e indireto por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG);
- Estudar os processos de cura destas resinas odontológicas por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Investigar a estrutura desses compósitos odontológicos de uso direto e indireto por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar a morfologia das superfícies dos compósitos odontológicos curados por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- Utilizar os principais conceitos estabelecidos na literatura de ciência e tecnologia de polímeros, como polimerização, cura (reticulação), entre outros, não encontrados nos textos científicos da área odontológica, e fundamentais para esclarecer os processos químicos estudados.

3 JUSTIFICATIVA

A literatura especializada tem mostrado que os compósitos odontológicos, indicados tanto para a técnica direta quanto para a indireta, têm evoluído ao longo dos anos e melhorado suas propriedades físicas e mecânicas. Entretanto ainda não está totalmente claro se essas alterações reduzem as limitações clínicas que os compósitos apresentam, ou se essas melhorias são suficientes para tornar os compósitos um material que poderá ser utilizado nas mais diversas aplicações clínicas. Os compósitos diretos têm sido utilizados em pequenas e médias restaurações, apesar disso, a indústria de materiais poliméricos odontológicos sugere a utilização dos compósitos indiretos em restaurações que recobrem completamente a superfície dental, ou seja, em áreas do dente sujeitas às forças mastigatórias.

Torna-se urgente um estudo que correlacione as características/propriedades dos produtos comerciais atuais, como o tamanho, a distribuição e a quantidade de partículas de carga e, ainda, a composição da matriz polimérica e sua estabilidade térmica, a fim de evitar que esses materiais sejam usados extensivamente nos procedimentos restauradores de modo inadequado. Ou então, como é o desejo dos fabricantes dos compósitos odontológicos, possibilitar que, finalmente, esses materiais coloquem-se como uma alternativa ao metal e às cerâmicas em dentes posteriores.

A importância de agregar conhecimento a esse campo justifica-se pelo fato de esse material ainda apresentar questões não resolvidas, apesar de toda a sua evolução técnica. Cabe ressaltar, ainda, que existem opiniões contraditórias relacionadas ao tema, que só serão elucidadas após exaustivas pesquisas.

A maioria dos estudos na área de pesquisa de materiais restauradores poliméricos compara dois ou três produtos comerciais diretos e indiretos entre si ou mesmo diretos e indiretos separadamente, entretanto poucos estudos abrangem uma quantidade grande desses produtos, como é o caso deste trabalho, no qual quatro compósitos indiretos são comparados entre si e com dois outros diretos. É relevante o fato de esses materiais já serem comercializados e utilizados na clínica odontológica.

A literatura consultada mostra que a síntese desses polímeros não é ainda de domínio público no Brasil (UP Patent 3000 - BOWEN, 1962). Além disso, a indústria de materiais odontológicos poliméricos importa o material 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano), o BIS-GMA, utilizado na produção dos compósitos restauradores.

Desenvolver um novo material restaurador exige domínio multidisciplinar, que perpasse o trajeto desde a produção até a aplicação junto à sociedade, com profissionais de diversas áreas, tais como odontológica, química, produção, marketing, distribuição, comercialização, estocagem.

A importância social deste estudo justifica-se, também, pelos gastos públicos com procedimentos restauradores no Brasil que, em 1996, chegaram a aproximadamente R\$ 165 milhões (BUISCHI, 2000). O Ministério da Saúde realizou, no ano 2000, um projeto de levantamento epidemiológico de Saúde Bucal e descobriu que quase 70% das crianças brasileiras de 12 anos tinham pelo menos um dente permanente com cárie dentária (MONTEIRO, 2000). Com base nisso, este estudo agrega conhecimentos, principalmente em duas áreas distintas, a odontologia e a ciência de materiais, caracterizando-se como uma oportunidade de somar conhecimentos para atender melhor à sociedade.

A odontologia encontra-se no exato momento em que se discute, de um lado, a saúde e o controle da carie dental e, de outro, a valorização da estética e dos materiais que, além da saúde, podem responder a essa demanda social. E são os compósitos odontológicos, os materiais que podem atender a essas exigências.

4 ODONTOLOGIA RESTAURADORA

A preocupação em reparar perdas dentárias, através da reposição com próteses, remonta ao século VII a.C. Os etruscos construíam próteses empregando lâminas de ouro para fixação de dentes naturais retirados do próprio paciente ou reaproveitados de outros pacientes (Figura 4.1). A ausência de instrumentos rotatórios tornava o desgaste dentário difícil e doloroso, uma vez que era realizado com instrumentos manuais de corte (Figura 4.2) e sem auxílio de anestesia (MEZZOMO, 1999). Apesar de os etruscos mostrarem desenvolvimento técnico no manuseio de materiais compatíveis com a época, os resultados estéticos e funcionais são considerados deficientes quando comparados aos existentes na atualidade.

Em 1858, Charles Merry (St. Louis - USA) inventou um aparelho manual dotado de uma pequena espiral capaz de girar uma broca e cortar o tecido dental. Mais tarde, esse instrumento foi modificado por James Morrison, de modo que o seu mecanismo passou a ser impulsionado pelo pé, através de uma roldana, garantindo, dessa forma, velocidade suficiente para melhorar o desempenho das brocas no preparo dental. A Companhia *S.S. White* (USA), em 1872, aperfeiçoou esse modelo, que passou a ser acionado por eletricidade, permitindo a execução dos procedimentos restauradores com maior precisão, menor desconforto e menor tempo. A partir de então, a odontologia iniciou um novo capítulo da sua história, o da odontologia restauradora (RING, 1998).

4.1 – O órgão dental

O dente, na concepção atual, deve ser considerado como parte de um órgão, denominado órgão dental, que é constituído pelo dente e pelos tecidos que o sustentam e o protegem. Os órgãos dentais são peças do aparelho mastigatório, cujas principais partes são representadas pelos ossos maxilares, pela mandíbula, pelos músculos mastigadores e a pela língua. Todas estas formações concorrem para a execução da função mastigatória (SERRA; FERREIRA, 1981).



Figura 4.1 – Prótese confeccionada pelos etruscos no século VII a.C. Fonte: RING, 1998.



Figura 4.2 – Desgaste manual da estrutura dental. Fonte: RING, 1998.

A Figura 4.3 ilustra os tecidos dentais. Eles são constituídos internamente pela polpa, que é protegida por dois tecidos mineralizados: a dentina, com 65% a 75% de substância

mineral, e o esmalte, com 96% a 98% de substância mineral, sendo o restante substância orgânica e água (SERRA; FERREIRA, 1981). O dente apresenta duas porções distintas, uma estrutural e outra funcional. A primeira, denominada coroa, é recoberta por esmalte e representa a porção visível do dente, enquanto a outra, a porção radicular, é responsável pela sustentação dele (CANTISANO *et al.*, 1987). Segundo Anusavice (2005), o módulo de elasticidade da dentina humana varia entre 12 GPa e 14 GPa, enquanto o do esmalte está entre 46 GPa e 48 GPa.

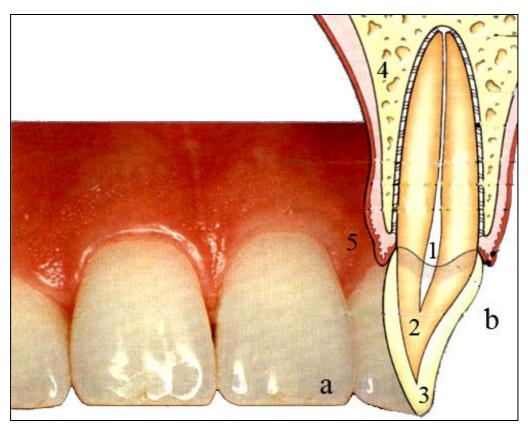


Figura 4.3 – (a) Coroa dental; (b) órgão dental esquematizado: 1 - polpa, 2 - dentina, 3 - esmalte, 4 - osso de sustentação, 5 - gengiva de proteção. Fonte: BARATIERI, 2003.

Os dentes estão sujeitos a uma variedade de forças quando em atividade, ou seja, durante a mastigação. Em função da natureza dinâmica dessas tensões, sua quantificação torna-se difícil, podendo ainda divergir de uma área da boca para outra ou de um indivíduo para outro, por exemplo. Os valores médios encontrados para a força de uma mordida na região dos dentes posteriores (molares) podem variar entre 41 kg e 91 kg e, na região de dentes anteriores (incisivos), entre 9 kg e 25 kg (PHILLIPS, 1993).

O Quadro 4.1 compara algumas propriedades dos tecidos dentais e de alguns materiais restauradores. O módulo de elasticidade relaciona-se à rigidez do material, ou seja, é o resultado entre uma tensão aplicada e a deformação produzida no mesmo; a resistência à compressão é a tensão máxima necessária para fraturar um material ao ser aplicada uma força de compressão; o limite de proporcionalidade refere-se à maior tensão que um determinado material pode suportar antes de se deformar. Somente os materiais metálicos, como as ligas de ouro e amálgama, aproximam-se das propriedades dos dentes (PHILLIPS, 1993).

Quadro 4.1 – Propriedades mecânicas do esmalte dental e dos materiais restauradores.

Material	Módulo de elasticidade MPa x 10 ³	Resistência à compressão MPa	Limite de proporcionalidade MPa
Molar/esmalte	4,6	261	224
PMMA##	1,9	76	44
Compósito	14,0	235	161
Amálgama	34,0	423	340
Liga de ouro	77,0	#	166

não foi informado, ## poli(metacrilato de metila)

Fonte: PHILLIPS, 1993.

4.2 – A cárie dental

A odontologia, na sua origem, preocupou-se mais com os procedimentos mecânicos e artesanais. Assim sendo, os avanços nas técnicas de tratamento das doenças da cavidade oral dependiam de conquistas estritamente tecnológicas. É nesse contexto, que surgem os novos conhecimentos científicos sobre a cárie dentária, usualmente entendida como a presença de cavidades nos dentes (Figura 4.4). A cárie dentária pode ser definida como uma doença infecciosa oportunista, de caráter multifatorial, fortemente influenciada pelos carboidratos da dieta e pela ação dos componentes salivares. De certa forma, essa é uma nova doença no homem. Acredita-se que sua origem esteja relacionada ao início do consumo de açúcar industrializado.

O aparecimento de lesões cariosas na dentição de humanos é o sinal clínico típico da atividade dessa doença, que é medida pela presença da placa bacteriana. A placa bacteriana é um biofilme de bactérias que formam uma comunidade complexa com mais de 700 espécies.

Uma característica de várias dessas espécies é a capacidade de aderir ao dente, fenômeno que está ligado à formação do filme e à maturação da placa dental (FILOCHE, 2007).

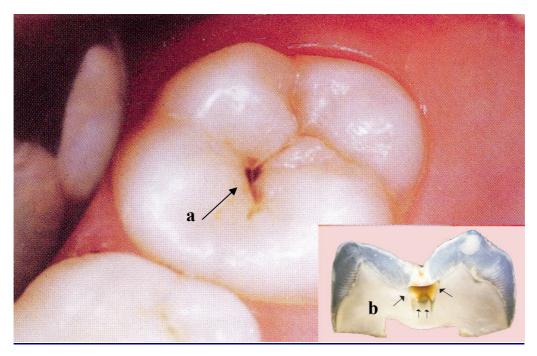


Figura 4.4 – (a) Aspecto clínico e (b) corte histológico: as setas indicam a cárie dental. Fonte: BARATIERI, 2003.

Os eventos cruciais para o desencadeamento do processo de cárie são a seleção e a dominância de certos grupos de microrganismos específicos: os ácido-tolerantes. Entre os microrganismos considerados cariogênicos, destacam-se os estreptococos grupo *mutans*, que são transmitidos de um ser humano para outro, dentro do ambiente familiar, durante um período relativamente curto da primeira infância (MEZZOMO, 1999).

A Figura 4.5 ilustra o desenvolvimento da cárie a partir da presença da placa bacteriana depositada na superfície dental. Em condições habituais, o pH da placa fica em torno de 6,4 e 7,2. A desmineralização será ativada quando quedas no pH, motivadas pela produção de ácidos, levarem a placa a condições ácidas que ultrapassem o coeficiente de solubilidade do tecido mineralizado. O tecido dental tem como constituinte inorgânico as apatitas de fosfato de cálcio Ca₄O(PO₄)₂. O pH 5,5 é considerado pH-crítico, ou seja, é uma média na faixa de valores a partir da qual a desmineralização das apatitas do esmalte pode ocorrer com perda de Ca e P (4a). O pH pode retornar ao seu valor inicial decorridos entre 45 min e 60 min da ingestão de carboidratos fermentáveis (mono e dissacarídios). Com o pH

ascendente, inicia-se o processo de remineralização pela deposição de minerais de Ca e P (6a) (MEZZOMO, 1999).

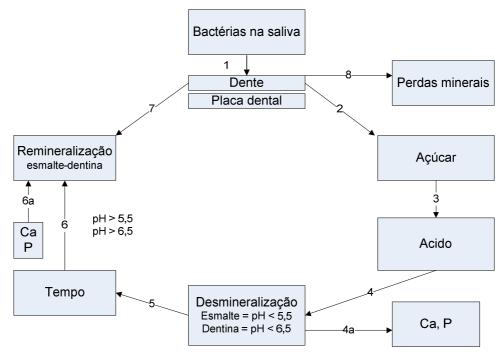


Figura 4.5 – O desenvolvimento da cárie dental.

Fonte: BARATIERI, 2003.

Quando a comunidade microbiana da placa está em equilíbrio, as espécies com potencial cariogênico não são suficientemente competitivas, de modo que, sendo inibidas pelo antagonismo intermicrobiano, permanecem apenas como uma pequena fração das espécies bacterianas presentes, sem condição de produzir lesões.

De modo geral, são três os setores que podem ser trabalhados visando a um controle da atividade cariogênica. O setor bacteriano, que poderá ser reduzido em conseqüência de um melhor nível de controle de placas (higienização) e de uma redução na espessura delas, além de uma periódica desorganização da sua arquitetura e das micro-colônias imersas nesses biofilmes. O setor dieta, que, com a diminuição da quantidade e da freqüência do consumo de alimentos açucarados, manterá o pH (maior do que 5,5) em um nível que favoreça o desencadeamento de episódios de reposição de minerais nas zonas desmineralizadas. E, finalmente, o setor da suscetibilidade à doença, que poderá ser melhorado, por exemplo, com a implantação de programas de fluorterapia, capazes de reduzir o risco de lesões cariosas, uma vez que a presença de fluoretos no fluido da placa e no esmalte possibilita regular a perda de mineral, pelo aumento do pH (MEZZOMO, 1999; CHAVES, 1986).

Tomando como referência o nível de conhecimento de que se dispõe no presente, evitar o aparecimento de cavidades na dentina deve ser o objetivo e o desafio da odontologia para este século. Entretanto, quando os mecanismos de controle da doença cárie falham, surgem as lesões cariosas, e restaurações devem ser realizadas para impedir um dano maior. Os dentes podem necessitar de restaurações por outras razões, que não apenas a cárie. Traumatismos podem causar fratura e perda de partes dentais, sendo que os dentes anteriores são os mais vulneráveis. Outro fator que pode induzir a perda de substância dental é a abrasão, como mostra a Figura 4.6. Freqüentemente, ela se origina do atrito excessivo pelo uso de dentifrícios abrasivos, mas também pode ocorrer devido a alguma peculiaridade da dieta, do ambiente de trabalho ou do hábito do paciente (TOUATI; MIARA; NATHANSAN, 2000; DIETSCHI; SPREFAICO, 1998).

Todos esses fatores podem levar à perda completa ou de parte de um elemento dental, que, por sua vez, pode estar localizado anteriormente ou posteriormente dentro da cavidade bucal. Quando parte do dente requer restauração, essa varia de tamanho, forma e localização.



Figura 4.6 – Abrasão dental causada por atrito.

Fonte: BARATIERI, 2003.

4.3 – Materiais restauradores

Os materiais de uso odontológico devem atender a várias aplicações, e não existe um único material adequado para todos os casos. Para restaurar dentes posteriores, por exemplo, a resistência do material ao desgaste pode ser fundamental. Em dentes anteriores, por sua vez, a aparência estética e as propriedades de adesão podem ser mais importantes. Geralmente, o critério para seleção do material empregado é a sua durabilidade, ou seja, o tempo de vida útil da restauração e do remanescente dental. A durabilidade de um material restaurador depende das suas propriedades físico-químicas.

4.4 – Propriedades dos materiais restauradores

Os materiais para restaurar dentes devem atender a requisitos físicos, químicos, biológicos, mecânicos e estéticos, que incluem adequada resistência ao impacto, ao desgaste e à flexão; estabilidade dimensional durante o processamento e subseqüente uso; opacidade/translucência para imitar o tecido dental e boa estabilidade de cor (TOUATI; MIARA; NATHANSAN, 2000). Algumas propriedades dos materiais restauradores serão discutidas a seguir (BARATIERI, 2003; FRAGA, 1997).

Propriedades térmicas

Os estímulos térmicos podem lesar os tecidos que compõem o órgão dental, assim, os materiais restauradores devem funcionar também como isolantes térmicos. Por outro lado, a expansão e a contração térmica de um material restaurador devem ser similares àquela dos tecidos dentais circundantes, ou seja, do esmalte e da dentina. Uma grande discrepância dessa propriedade pode resultar em microinfiltração de fluidos ao longo da margem entre o material restaurador e o dente, devido à ingestão de um líquido quente ou frio, por exemplo.

Propriedades químicas

Os materiais restauradores devem suportar o ambiente hostil da cavidade oral por muitos anos, sem sofrer dissolução, degradação ou erosão. Assim, os materiais devem resistir a amplas variações de pH e a diversos solventes, que podem estar presentes em líquidos, alimentos e medicamentos.

Propriedades mecânicas

Esses requisitos variam consideravelmente, dependendo do tipo de dente e da superfície a ser restaurada. Para uma restauração de cavidades amplas, é necessário um material com adequada resistência à abrasão, capaz de suportar as altas tensões desenvolvidas nessa região da boca. Quando os materiais são submetidos a cargas mastigatórias diretas, eles devem ser capazes de resistir à deformação. Para restaurar uma cavidade onde o material vai ser exposto ao desgaste excessivo por escovas dentais com dentifrícios, o fator primordial deve ser a resistência à abrasão. Ao ser submetido à deformação elástica (sob carga), o material restaurador pode se separar da superfície dental, resultando em microinfiltração ao longo da margem entre o material restaurador e o dente. Um alto módulo de elasticidade é, dessa forma, benéfico.

Propriedades biológicas

Os materiais restauradores, assim como todos os outros materiais, devem ser inertes, tanto para os operadores como para os pacientes. Eles não devem, de forma direta ou indireta, causar irritação à polpa, nem devem conter substâncias que podem ser liberadas e causar irritação. A dentina é composta por inúmeros microcanalículos revestidos de colágeno capazes de transportar estímulos provenientes da restauração até a polpa dental. Materiais de proteção (bases ou forros) podem ser aplicados na superfície dental sob as restaurações quando os materiais restauradores não são suficientemente inertes.

Adesão

A adesão entre o material restaurador e os substratos dentais é desejável, porém nem sempre é alcançada. Tal adesão sela a interface da restauração e previne a entrada de fluidos e bactérias. Além disso, a adesão, potencialmente, reduz a necessidade de preparo cavitário requerido para propiciar retenção de materiais não-adesivos.

Propriedades estéticas

Uma restauração é considerada estética quando os materiais empregados na sua execução têm a preocupação de, além de restaurar, imitar (mimetizar) os tecidos dentais. A cor do dente é resultante da interação entre dentina e esmalte. A Figura 4.7 ilustra as diferenças entre os tecidos dentais: a dentina é opaca, enquanto o esmalte é translúcido, em diferentes intensidades. A reprodução do dente, com materiais restauradores, é obtida pela reprodução da espessura dos tecidos e da textura superficial. Esses aspectos, juntamente com a cor, proporcionam naturalidade à restauração dental. Esse conceito é levado à prática clínica diária. Assim, para a reprodução da dentina, materiais poliméricos ou cerâmicos com cores mais saturadas e opacas são utilizados, enquanto, para a reprodução do esmalte, a translucidez dá o efeito de naturalidade à restauração.

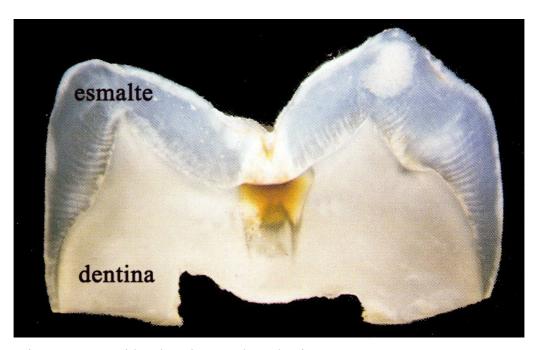


Figura 4.7 – Tecidos dentais: esmalte e dentina.

Fonte: BARATIERI, 2003.

Propriedades reológicas e características de endurecimento

A aprovação de um material pelo profissional depende da facilidade com que ele é manipulado na clínica. Muitos materiais restauradores são comercializados em dois ou mais componentes, que requerem a mistura. A mistura total deve ser fácil de ser obtida em tempo

razoável. Após a mistura, a facilidade de manipulação depende de fatores como viscosidade, característica de endurecimento e tempo de trabalho.

4.5 – Materiais estéticos para restaurar dentes posteriores

A restauração dental realizada imediatamente pelo dentista, utilizando materiais disponíveis que podem ser manipulados na clínica, chama-se restauração direta. Esse procedimento difere das restaurações indiretas, tais como próteses fixas unitárias e parciais, mais complexas, que requerem a reprodução do dente, preparado em laboratórios de prótese, para sua posterior fixação ao dente na clínica (Figura 4.8).

A restauração anatômica e funcional de dentes posteriores que apresentam a coroa clínica severamente destruída, ainda hoje, continua a ser um desafio para a odontologia restauradora. Várias alternativas têm sido propostas ao longo dos anos, desde sugestões relativamente simples e economicamente viáveis para a maioria das pessoas, como o emprego do amálgama de prata, até outras mais complexas e onerosas, e, por isso, inviáveis para uma parcela considerável da população. Essas alternativas envolvem a execução de restaurações totalmente metálicas executadas em ligas de ouro ou em ligas de metais não nobres. As restaurações metálicas fundidas encontram-se como uma alternativa para dentes parcialmente destruídos.

Os materiais estéticos empregados atualmente são as cerâmicas e os compósitos. As restaurações cerâmicas são restaurações indiretas, enquanto as restaurações em compósitos podem ser executadas tanto de forma indireta, em laboratório, ou pelo cirurgião-dentista, diretamente na boca do paciente. As cerâmicas têm sido empregadas com sucesso na restauração de dentes posteriores, principalmente com o desenvolvimento das cerâmicas de dissilicato de lítio, comercializado como EMPRESS II (Fabricante: IVOCLAR/VIVADENTE – Alemanha), que oferecem como vantagens resistência mecânica e estética. No entanto, o alto custo que envolve a execução dessas restaurações impede seu uso extensivo (SCHMIDSEDER, 2000; TOUATI; MIARA; NATHANSAN, 2000; DIETSCHI; SPREFAICO, 1998).

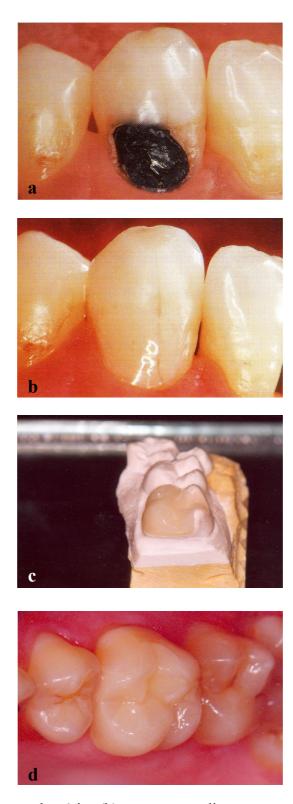


Figura 4.8 – (a) Lesão de cárie, (b) restauração direta em compósito, (c) prótese em compósito realizada sobre o modelo de gesso e (d) restauração indireta fixada ao dente. Fontes: (a e b) BARATIERI, 2003; (c e d) ALMEIDA, C.C., 2008.

Cada vez mais, observa-se o interesse dos pacientes, nos consultórios odontológicos, em repor dentes perdidos e/ou em corrigir alterações dentárias, sejam elas de cor ou de forma, com restaurações. Os materiais poliméricos têm sido utilizados na odontologia há décadas e ainda permanecem como uma alternativa restauradora.

5.1 – Poli(metacrilato de metila)

Introduzido em 1936, o poli(metacrilato de metila) – PMMA – foi o primeiro polímero sintético aplicado nas restaurações dentais. Utilizado inicialmente para confecção de restaurações indiretas, como blocos e coroas, esse polímero era curado por calor e fixado em cavidades preparadas nos dentes, por meio de materiais à base de fosfato de zinco (cimento). Em função do baixo módulo de elasticidade do cimento e da falta de estabilidade dimensional do polímero, a fratura do agente cimentante era comum, com subseqüente infiltração nas margens da restauração (PHILLIPS, 1993).

Os polímeros sintéticos só se tornaram realidade como material restaurador no final dos anos 1940. O desenvolvimento da tecnologia dos polímeros produziu materiais que curavam rapidamente à temperatura bucal por reagentes químicos, por isso, foram denominados comercialmente como acrílicos autopolimerizáveis. Na preparação do produto comercial, o monômero é convertido em polímero e triturado em pequenas partículas. Só então esse material pré-polimerizado é manipulado com mais monômero e inserido na cavidade preparada do dente, na forma de uma massa polimérica (ANUSAVICE, 2005).

O monômero metacrilato de metila, MMA, contém um grupamento vinílico na sua fórmula estrutural, ou seja, dois átomos de carbono estão ligados entre si por meio de uma ligação covalente dupla (Figura 5.1). Quando a ligação dupla é rompida, dois pontos de reação tornam-se disponíveis para conexões com outras moléculas. Esses polímeros são considerados bifuncionais e podem formar uma estrutura molecular bidimensional em forma de cadeia (CALLISTER, 2001). A polimerização do MMA é por adição, via radical livre. A iniciação da reação pode ser ativada por luz ultravioleta, por luz visível, por calor ou por iniciador químico. As condições de polimerização, tais como temperatura, método de

ativação, tipo de iniciador usado e sua concentração, pureza dos agentes químicos e outros interferem no produto final.

O MMA é um líquido claro e transparente à temperatura ambiente e apresenta as seguintes propriedades físicas: ponto de fusão, -48°C; ponto de ebulição, 100,8°C; densidade, 0,945 g/ml a 20°C e calor de polimerização, 12,9 kcal/mol.

Existem, pelo menos, duas séries de polímeros acrílicos de interesse odontológico. Um deles é derivado do ácido acrílico, CH₂=CHCOOH, e o outro, do ácido metacrílico, CH₂=C(CH₃)COOH (PHILLIPS, 1993).

Figura 5.1 – Metacrilato de metila.

5.2 - Compósitos poliméricos de uso odontológico

O poli(metacrilato de metila), PMMA, não atendeu às expectativas enquanto material restaurador devido à elevada contração durante a polimerização e ao desgaste acelerado. Em 1951, partículas inorgânicas de óxido de alumínio (Al₂O₃) foram adicionadas ao polímero para resolver o problema de desgaste acelerado das restaurações de PMMA, porém a falta de adesão entre a matriz polimérica e as partículas de carga resultou em falha na interface. A conseqüência disso foi o desprendimento das partículas de carga na superfície do material, acelerando o desgaste. Apesar disso, o desenvolvimento desse novo material restaurador introduziu definitivamente na clínica odontológica os materiais poliméricos associados a partículas inorgânicas, tais como os compósitos poliméricos.

Compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa de ambas as fases que o constitui, de modo que se atinja uma melhor

combinação de propriedades. Para ser classificado como compósito, um material deve satisfazer as seguintes condições: ser manufaturado, o que exclui compósitos naturais como a madeira; consistir de duas ou mais fases físicas e/ou químicas distintas, apropriadamente arranjadas ou distribuídas, com uma interface separando-as; possuir características que não podem ser apresentadas pelos componentes isoladamente (CALLISTER, 2002).

Muitos compósitos são formados por apenas duas fases: a matriz e a fase dispersa, sendo que a primeira é contínua e envolve a segunda. Na maioria dos compósitos reforçados por partículas inorgânicas, a fase particulada é mais rígida que a matriz. Desse modo, a matriz tende a transferir parte das tensões recebidas para as partículas. Para isso, é fundamental que haja uma forte ligação na interface matriz-partícula. A fase dispersa pode ter a forma de partículas, flocos, lâminas e fibras contínuas ou descontínuas. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades dos seus constituintes, suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (AL-DARWISH *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2005; CALLISTER, 2002).

5.3 – Matriz polimérica

Na metade da década de 60, Raphael L. Bowen (USA) desenvolveu um polímero por meio da polimerização de monômeros epóxi e vinílico, dando origem ao dimetacrilato, o bis(metacrilato de glicidila) ou BIS-GMA. A síntese do composto foi descrita por Sibold e outros (2002). O monômero é sintetizado a partir da reação entre a hidroxila da glicidila e o ácido metacrílico, originando o metacrilato de glicidila. Esse, por sua vez, reage com bisfenol A e gera o BIS-GMA, como é ilustrado na Figura 5.2.

Os monômeros de origem, o bisfenol A e o ácido metacrílico, têm características que justificam sua aplicação na odontologia. O bisfenol A é um monômero que possui a característica de aderir a metais, madeiras e vidros. É um líquido viscoso à temperatura ambiente, podendo polimerizar pelo uso de um reagente intermediário, capaz de unir as cadeias, entretanto apresenta problemas relacionados com a estabilidade de cor, sorção de água e liberação de produtos tóxicos no meio bucal (ANUSAVICE, 2005). O ácido metacrílico CH₂=C(CH₃)COOH, quando curado, é resistente e transparente, entretanto o contato com a água durante a cura tende a separar suas cadeias, causando amolecimento e perda da resistência mecânica em função da presença do grupamento carboxílico (PHILLIPS, 1993).

Figura 5.2 – Síntese do bis(metacrilato de glicidila) ou BIS-GMA. Fonte: SIBOLD *et al.*, 2002.

São necessárias pelo menos duas moléculas do metacrilato de glicidila para reagir com o bisfenol A e formar o BIS-GMA. Esse composto possui dois núcleos benzênicos centrais, dois grupos OH e dois grupos funcionais ativos acrílicos, que são responsáveis pelas propriedades do material após polimerização. Os anéis benzênicos reforçam a parte central da molécula, conferindo certa rigidez à cadeia e aumentando a resistência do polímero. Os grupos OH, por sua vez, ligam-se às moléculas vizinhas de BIS-GMA por meio de ligações de hidrogênio, sendo responsáveis pela alta viscosidade do BIS-GMA, pois aumentam a interação intermolecular do BIS-GMA, o que dificulta a mobilidade ou o deslizamento entre as cadeias (DAVY *et al.*, 1998; KALACHANDRA *et al.*, 1997). Essas características dão ao BIS-GMA uma viscosidade semelhante à de um melaço espesso à temperatura ambiente. Esses grupamentos também são responsáveis pela sorção de água que o material apresenta (SIDERIDOU *et al.*, 2004; SAOK; HIRANO, 2003; SIDERIDOU *et al.*, 2003; PEREIRA *et al.*, 2002).

Finalmente, os grupamentos funcionais ativos acrílicos nas duas extremidades da molécula são responsáveis pela formação de uma rede polimérica tridimensional. Ao contrário do MMA, que possui um grupamento funcional em apenas uma das extremidades da cadeia, o BIS-GMA possui um grupamento funcional em cada uma das extremidades e é, portanto, tetrafuncional.

A dupla ligação é capaz de participar da polimerização, promovendo a ligação entre duas cadeias, ou seja, o dimetacrilato funciona como agente de ligação cruzada e é responsável pela estrutura reticulada quando da polimerização do BIS-GMA (ANUSAVICE, 1998). Esse assunto será analisado nos itens 5.4 e 5.6, nos quais serão abordados os mecanismos de polimerização e a reticulação dos monômeros divinílicos.

Além das propriedades já citadas, pode-se enumerar ainda a redução na contração durante a polimerização do material. Ao contrário do metacrilato de metila, o BIS-GMA é um monômero de cadeia longa. Nas moléculas maiores, a concentração de grupos reativos dentro da molécula é reduzida, e a contração subseqüente é menor. Por exemplo, a concentração de ligações duplas de carbono no BIS-GMA é menor do que no metacrilato de metila. A contração de polimerização para o BIS-GMA é, portanto, consideravelmente menor quando comparada àquela verificada para o metacrilato de metila (DARONCH, 2005).

Os compósitos restauradores atuais são baseados na mesma formulação descrita por Bowen em 1962, porém com algumas modificações que foram introduzidas no decorrer do tempo. A matriz polimérica é constituída basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa, capaz de polimerizar com outras moléculas de BIS-GMA ou com copolímeros tetrafuncionais. A formação de ligações cruzadas resulta em uma estrutura tridimensional. A natureza da matriz polimérica pode variar levemente de um produto para outro, embora, essencialmente, todas contenham um grupo metacrilato ou acrilato modificado. Além do BIS-GMA, já descrito, o dimetacrilato de uretano (UDMA) e o dimetacrilato de triglicoletilênico (TEGDMA), mostrados na Figura 5.3, são os mais utilizados comercialmente (McCABE; WALLS, 2006).

Em função da elevada viscosidade do BIS-GMA, é difícil a incorporação de grande quantidade de carga. Os fabricantes normalmente precisam utilizar um monômero fluido diluente, tal como o TEGDMA, para reduzir a viscosidade. O TEGDMA é uma molécula linear relativamente flexível, que possui, assim como o BIS-GMA, ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. Portanto, além de funcionar como um diluente para o BIS-GMA, durante a polimerização, pode funcionar também como um agente de ligação cruzada (MOSZNER *et al.*, 2006; TAYLOR *et al.*, 1998).

Figura 5.3 – Estrutura molecular dos dimetacrilatos. Fonte: SIDERIDOU; ACHILIAS; KIRIKOV, 2004.

O dimetacrilato de uretano (UDMA) é um líquido pouco viscoso à temperatura ambiente, obtido como produto da reação entre a ligação alifática do BIS-GMA com um disocianato. Esse monômero tem peso molecular próximo ao do BIS-GMA, porém apresenta baixa viscosidade, podendo ser utilizado sem a adição de um diluente. A cadeia alifática de alto peso molecular produz baixa contração de polimerização, além de ser altamente flexível devido à ausência dos anéis aromáticos.

Outro monômero multifuncional usado em formulações de compósitos odontológicos é o bisfenol A dimetacrilato etoxilado (BIS-EMA), também chamado de BIS-GMA etoxilado.

Este monômero é estruturalmente análogo ao BIS-GMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula. É obtido pela substituição da hidroxila do BIS-GMA por um átomo de hidrogênio, com o objetivo de reduzir a sorção de água e a viscosidade.

A proporção de cada monômero em uma formulação polimérica tem um significativo efeito nas propriedades mecânicas da matriz polimérica. A relativa variação das quantidades de BIS-GMA e TEGDMA, por exemplo, pode afetar a quantidade de carga que será incorporada e de monômeros residuais que serão liberados, além da contração durante a polimerização. Uma mistura de três partes de BIS-GMA e uma parte de TEGDMA é normalmente adicionada a partículas de carga. Entretanto, se a concentração de BIS-GMA aumentar, a quantidade de monômeros residuais após a cura também aumentará. Em contrapartida, se é incorporado diluente em excesso para facilitar a manipulação da resina, a contração de polimerização será maior. No entanto, como a densidade de ligações cruzadas é maior, a sorção de água e o escoamento viscoso serão diminuídos (KALLIYANA *et al.*, 1997). A matriz polimérica dos compósitos odontológicos é composta de mais de um monômero, cada um emprestando ao produto final sua melhor propriedade. Algumas propriedades destes monômeros são apresentadas no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Propriedades físicas e químicas dos monômeros.

Monômero	PM g/mol	Viscosidade Pa.s 25°C	T _g (°C)	Índice de refração	Sorção dias (%)	Contração de polimerização (%) vol	Grau de conversão (%) máx
BIS-GMA	512	1200	-7	1,54	3	6,1	39
BIS-EMA	540	0,9	-46	1,53	0,2	5,7	52
UDMA	470	23	-35	1,48	33,5	6,7	70
TEGDMA	286	0,011	-83	1,46	11,3	14,3	76

Fonte: DARONCH, 2005.

5.4 – Mecanismos de polimerização

Uma cadeia polimérica não consiste na combinação aleatória de átomos, mas sim na repetição de grupos de átomos distintos, derivados de pequenas moléculas ou monômeros, das quais as cadeias do polímero são formadas (BILLMEYER, 1984; CALLISTER, 2001; VAN

VLACK, 1970). Os monômeros são geralmente líquidos ou gases, que durante o processo de polimerização são convertidos em sólidos cristalinos, semi-cristalinos ou amorfos.

Para que a polimerização ocorra, cada monômero deve ser capaz de se ligar por reação química a duas ou mais moléculas de monômero, isto é, o monômero deve ter funcionalidade igual ou superior a dois. A conversão de moléculas de monômero em polímeros pode ocorrer tanto por uma reação de adição quanto por uma reação de condensação. Na polimerização por adição, formam-se moléculas de alto peso molecular, enquanto na condensação, formam-se moléculas de peso intermediário. Na polimerização por adição, um local reativo é criado para onde os monômeros são rapidamente atraídos, formando a cadeia polimérica quase instantaneamente. A polimerização por condensação forma, inicialmente, dímeros que depois se unem para formar unidades maiores (MOORE; KLINE, 1984).

A polimerização por adição é usada quase exclusivamente para a preparação de polímeros a partir de monômeros com a estrutura geral CH₂=CHR₁ e CH₂=CR₁R₂, denominados monômeros vinílicos. Os polímeros empregados extensivamente nos procedimentos restauradores são produzidos geralmente por reação de adição exotérmica do tipo vinílica desencadeada via radical livre. O termo polimerização vinílica refere-se à ruptura da dupla ligação de carbono e subseqüente ligação nesses sítios de outras moléculas ou monômeros. O BIS-GMA é um monômero divinílico, ou seja, apresenta ligação dupla de carbono em ambas as extremidades da molécula.

O processo de polimerização via radical livre segue um conhecido padrão e requer três etapas para formar as espécies reativas que iniciarão a reação de polimerização: iniciação, propagação e terminação, que serão descritas a seguir (RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

A primeira etapa é a iniciação e, usualmente, envolve a formação de radicais livres que podem ser definidos como centros ativos de polimerização. Esses radicais são representados por uma molécula com um elétron desemparelhado na sua camada de valência e derivam de iniciadores (aditivos), que podem ser uma ou mais substâncias capazes de produzir radicais livres (MARGUERISON; EAST, 1976). Quando radicais livres são gerados na presença de monômeros vinílicos, o radical reage com a dupla ligação de carbono do monômero para gerar outro radical, o radical da cadeia. Uma vez formado na etapa de iniciação, o radical da cadeia é capaz de reagir com sucessivos monômeros na propagação da cadeia.

A terminação pode ocorrer por combinação de duas cadeias em crescimento, por desproporcionamento e por transferência de cadeia. No primeiro caso, duas cadeias em crescimento combinam-se, e uma molécula de polímero é produzida. No desproporcionamento, duas moléculas são produzidas, uma insaturada e outra saturada. Na

transferência de cadeia, ocorre a reação entre um radical e uma molécula (polímero não reativo). Se a molécula é insaturada, como nos monômeros vinílicos, a transferência de átomo (normalmente um hidrogênio) pode ocorrer em duas direções:

$$\begin{array}{c|c} & -CH_{2}CH_{2}X + CH_{2} = C \cdot \\ & X \\ -CH_{2}C \cdot + CH_{2} = CHX \\ & X \\ & -CH = CHX + CH_{3}C \cdot \\ & X \\ \end{array}$$

A terminação por transferência de cadeia permite a polimerização da ligação dupla e o surgimento de ramificações (BILLMEYER, 1984; MOORE; KLINE, 1984; MARGUERISON; EAST, 1976).

5.5 - Polimerização dos monômeros divinílicos

O mecanismo de polimerização via radicais livres descrito é amplamente utilizado em monômeros vinílicos. Entretanto os monômeros utilizados como matriz polimérica dos compósitos odontológicos são monômeros divinílicos, ou seja, apresentam uma ligação dupla de carbono em cada extremidade da molécula (molécula tetrafuncional). Segundo Moore e Kline (1984), nos monômeros com funcionalidade maior do que dois, as ligações cruzadas formam-se juntamente com a cadeia polimérica, e o resultado é a formação de uma rede polimérica com ramificações e cadeia principal indistinguíveis uma da outra.

Segundo Billmeyer (1986), a reação de um radical com uma dupla ligação de carbono em uma das extremidades de um monômero divinílico permite que a outra extremidade que não reagiu venha a se comportar como uma ramificação ou como uma ligação cruzada durante a polimerização em curso. Para Antonucci e Toth, (1983), a copolimerização de monômeros vinílicos multifuncionais, em condições ambientes, permite a formação de ligações cruzadas e de uma rede polimérica tridimensional com ligações insaturadas residuais, provenientes de grupos vinil ramificados que não reagiram (PRAKKI, 2007; NITTA, 2005; PEREIRA; REIS; NUNES, 2005; FLOYD; DICKENS, 2005; FINER; SANTERRE, 2004).

Segundo Achilias, Karabela e Sideridou (2008), o mecanismo de reticulação por ligações cruzadas dos dimetacrilatos envolve a compreensão da formação de microgéis e ciclização primária. Na polimerização por reação de radicais livres, formam-se múltiplos pontos de iniciação após exposição à luz, dando origem a uma polimerização não homogênea.

Regiões de microgéis com maior densidade de ligações cruzadas são criadas nos pontos de iniciação e coexistem com outras regiões de monômeros não reagidos em torno dos microgéis. Na ciclização, as ramificações reagem com o próprio radical da cadeia em propagação (ligação intramolecular) e formam um *loop* pela reação de ciclização primária. A reação de propagação da polimerização e as reações de ciclização primária que ocorrem durante a polimerização do TEGDMA são mostradas na Figura 5.4. Reações de ciclização são indesejáveis e não contribuem para aumentar a densidade das ligações cruzadas, ao contrário, promovem heterogeneidade no reticulado polimérico, conversão incompleta e propriedades mecânicas reduzidas.

Figura 5.4 – Ciclização primária durante a polimerização do TEGDMA. Fonte: ACHILIAS; KARABELA; SIDERIDOU, 2008.

Billmeyer (1986) relatou a importância da proximidade das duas ligações duplas na reatividade dos monômeros divinílicos envolvidos na polimerização. Segundo o autor, polímeros com duplas ligações separadas por pelo menos três átomos podem ser polimerizados alternando ligações intra e intermoleculares por um mecanismo de ciclopolimerização. A propagação envolve, alternadamente, a adição de um monômero e a formação de um anel de cinco elementos,

onde X pode ser uma variedade de grupos, desde que a distância entre as duplas ligações seja de pelo menos três átomos.

Achilias; Karabela e Sideridou (2008) relacionaram as diferenças na degradação térmica dos dimetacrilatos, BIS-GMA, BIS-EMA, UDMA e TEGDMA, com a presença de ciclização na reticulação dos polímeros. O núcleo aromático presente nos compostos BIS-GMA e BIS-EMA enrijece a cadeia principal e inibe a formação de ciclização. Ao contrário, o UDMA e o TEGDMA, apresentam a cadeia polimérica mais flexível e com maiores chances de apresentar ciclos, que aparecem como defeitos no retículo. A Figura 5.5 mostra a ciclização possível de ocorrer em polímeros flexíveis (a) e rígidos (b). O menor número de ciclos confere maior homogeneidade ao retículo do BIS-GMA e do BIS-EMA. Além disso, eleva a temperatura de degradação e é responsável pela decomposição em apenas um estágio. Por outro lado, um grande número de ciclos aumenta o número de defeitos no retículo tornando-o mais fácil de ser degradado, que é o caso do UDMA e do TEGDMA.

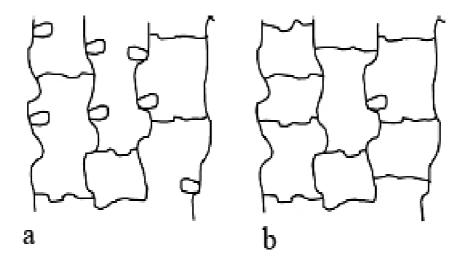
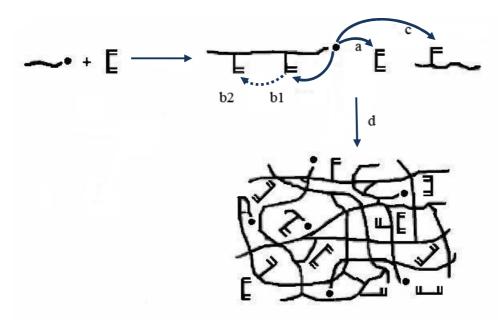


Figura 5.5 – Ciclização primária em polímeros (a) flexíveis e (b) rígidos. Fonte: ACHILIAS; KARABELA; SIDERIDOU, 2008.

A sequência de reações que conduzem à reticulação dos polímeros divinílicos foi descrita por Daronch (2005). Segundo a autora, as moléculas do monômero são primeiramente incorporadas na cadeia polimérica como unidades contendo ramificação da

dupla ligação (Figura 5.6). A propagação seguinte pode ser por adição da próxima molécula de monômero (rota a), por reação intramolecular (rota b) ou reação intermolecular (rota c). A rota b pode ser chamada de reação de ciclização, e o resultado é o surgimento de ramificações. A rota c pode originar uma ligação cruzada intermolecular, na qual uma cadeia em formação reage com a ramificação da dupla ligação de outra cadeia. O resultado é uma molécula com arranjo tridimensional e elevada massa molar (d). Outros autores descreveram mecanismos semelhantes (ACHILIAS; KARABELA; SIDERIDOU, 2008; TESHIMA *et al.*, 2004; ANDRZEJEWSKA, 2001; ELLIOTT; LOWELL; BOWMAN, 2001; BILLMEYER, 1986).



Gatti e outros (2007) analisaram compósitos odontológicos fotossensíveis por fotocalorimetria e encontraram três estágios de polimerização nitidamente diferentes. O primeiro estágio é marcado pelo início da irradiação, quando ocorre um rápido aumento de viscosidade até que a reação atinja o seu valor máximo (auto-aceleração). Esse é seguido pelo segundo estágio, em que a polimerização ocorre com uma taxa constante, seguido da auto-desaceleração, quando a propagação transforma-se em difusão controlada. A vitrificação controla o terceiro estágio de polimerização. A perda de mobilidade dá-se logo no início da polimerização e indica que há regiões com mais ligações cruzadas do que outras, os chamados microgeis (NIE, 1998). Áreas de microgel também podem formar-se como resultado do

entrelaçamento das cadeias, no qual há o aparecimento de algumas regiões mais densamente unidas por ligações cruzadas (ANDRZEA, 2003).

Segundo Billmeyer (1986), na rede polimérica tridimensional do metacrilato, o efeito gel é pronunciado e deve-se à redução na difusão das moléculas de polímero no meio viscoso, independentemente do fotoiniciador utilizado. Com isso, as possibilidades de duas cadeias longas se encontrarem na terminação diminuem, juntamente com a taxa de conversão do monômero. Assim, os efeitos topográficos e a formação da rede polimérica tridimensional resultam em uma restrição também nos mecanismos de terminação, devido ao aumento da viscosidade e à dificuldade de mobilidade molecular. Para que o mecanismo de terminação ocorra, é preciso que os radicais das extremidades das cadeias desloquem-se fisicamente por difusão e aproximem-se. A capacidade de os radicais reagirem reduz a taxa de conversão. A cura chega ao seu término antes que as duplas ligações sejam consumidas (ELLIOTT, 2001; FLOYD; DICKENS, 2005).

Os compósitos poliméricos utilizados na odontologia apresentam uma taxa de conversão de ~65%, sendo que o percentual restante consiste de ramificações com duplas ligações que não reagiram e de grupos funcionais, ligados aos agentes de compatibilidade (silano), assim como o monômero residual. A presença de ramificações de carbono insaturadas pode fazer a matriz polimérica mais suscetível a reações de degradação oxidativa (MUSANJEA; DARVELL, 2005; FINER; SANTERRE, 2005).

5.6 – Ativação de polimerização

Para que o primeiro estágio de polimerização ocorra, faz-se necessária a presença de radicais livres. Os radicais livres podem ser obtidos a partir da cisão (homólise) de uma ligação simples ou por transferência de elétrons. No primeiro caso, a reação é monomolecular, e os iniciadores mais comuns são os peróxidos orgânicos e os compostos azo. O peróxido de benzoíla decompõe-se em dois radicais benzoil por cisão da ligação peroxi (—O—O—), que apresenta baixa energia de ligação. O radical benzoil pode ainda se decompor em um radical fenil e CO₂.

Essa decomposição, entretanto, não tem efeito sobre a reatividade da reação, já que, na presença de um monômero vinil, tanto o radical benzoil como o fenil são reativos (YOUNG; LOVELL, 1991).

A decomposição do peróxido de benzoíla para produzir radicais livres envolve duas reações, termo e fotoquímica. A termodecomposição ocorre à temperatura de 50 °C a 100°C (MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004). Nesse caso, a taxa de geração de radicais não pode ser rapidamente controlada por causa da capacidade de aquecimento do sistema. A polimerização fotoiniciada, por outro lado, pode ser controlada com precisão, desde que a intensidade da luz de iniciação seja controlada, podendo ocorrer em comprimentos de onda diferentes. A luz com um comprimento de onda menor pode iniciar a polimerização diretamente, isto é, sem a presença de um iniciador fotoquímico. Entretanto é um costume usar um iniciador fotoquímico, que se decompõe por luz ultravioleta na região de 360 nm. Nesse comprimento de onda, a iniciação direta da decomposição do monômero não ocorre. Por outro lado, os fotoiniciadores são usados em casos de temperaturas inferiores a 50°C, pois a decomposição térmica não ocorre. As lâmpadas de mercúrio, fluorescente ou *lasers* podem ser usadas para decompor o peróxido de benzoíla, porque apresentam comprimento de onda de 360 nm (BILLMEYER, 1984).

A produção de radicais livres por transferência de elétrons é bimolecular, ou seja, exige a presença de um iniciador e um coiniciador, que funciona como agente redutor. A canforoquinona (CQ) é o iniciador mais utilizado no preparo dos compósitos odontológicos, enquanto o coiniciador é uma amina terciária. Diversas aminas são utilizadas como coiniciadores, entre elas, o metacrilato de etil-2-N,Ndimetil amina (DMAEMA) e o 4-etil amina benzoato de etila (EDMAB), (MUCCI et al., 2009; CHARTON, 2007).

A capacidade de aceleração das aminas foi estudada por Schroeder e Vallo (2007). Segundo os autores, a capacidade decresce na seguinte ordem: EDMAB > DMAEMA. A concentração de aminas afeta positivamente a taxa de conversão (WU *et al.*, 2007).

A canforoquinona (CQ) é uma dicetona aromática que, submetida à fotólise, pode formar dois radicais carbonila, que são reduzidos na presença da amina terciária. O resultado da reação, ilustrada na Figura 5.7, é a formação de dois radicais livres: o radical cetila e o

radical amino. Somente o radical derivado da amina dá início à reação. O radical cetila, derivado da canforquinona, é inativo e, geralmente, se une a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação, podendo levar à terminação da cadeia (ALVIN *et al.*, 2007).

A CQ faz parte de uma classe de iniciadores fotossensíveis, denominados macroiniciadores por apresentarem elevado peso molecular. A vantagem dos macroiniciadores é a sua elevada reatividade (WANG *et al.*, 2009; RUFS *et al.*, 2008).

CQ CH₃ N—CO—OC₂H₅ iniciação

$$CH_3$$
 N—CH₂—R N—CH—R

 R c—O R c—O R c—O R c—O—H

 R c—O—H

 R c—O—H

 R c—O—H

Figura 5.7 – Decomposição da canforoquinona. Fonte: KLARPOOHR; MOSZNER, 2005

Dentre as desvantagens na utilização da CQ como iniciador está a sua cor amarelo intenso, que não se altera mesmo após a irradiação. Como resultado, há uma mudança no aspecto estético do material restaurador que interfere na cor da restauração, principalmente quando é necessário dar uma aparência translúcida à restauração. Por outro lado, a concentração ideal da canforoquinona é de 0,5% a 1,5 % e uma redução dessa concentração, visando a não prejudicar a estética, pode acarretar baixas taxas de conversão do monômero. Esse fato pode ser agravado, na medida em que o fabricante não informa se houve qualquer mudança na formulação dos produtos destinados a restaurar o esmalte dental, por exemplo, nos casos em que a translucidez se faz necessária (NEUMAN *et al.*, 2006; LLOYDA *et al.*, 2001; VENHOVEN *et al.*, 1996).

Para que o iniciador se decomponha em radical livre e passe a transferir sua energia para as moléculas do monômero, faz-se necessária a absorção de algum tipo de energia. A canforoquinona absorve luz no comprimento de onda próximo a 470nm (MUCCI *et al.*, 2009; CHARTON *et al.*, 2007) enquanto o peróxido de benzoíla absorve luz no comprimento de onda de aproximadamente 360 nm (BILLMEYER, 1984).

O espectro eletromagnético de radiação abrange a larga faixa que vai desde os raios γ (emitidos pelos materiais radioativos) até as ondas de rádio e TV. Segundo Callister (2002), a luz visível está localizada dentro de uma região muito estreita do espectro, em comprimentos de onda que variam entre 400 nm e 700 nm como pode ser visto na Figura 5.8. A radiação ultravioleta (UV) emite energia luminosa na faixa de ondas que oscila entre 320 nm e 365 nm, ou seja, abaixo de 400 nm. Esses comprimentos de onda são efetivos para a polimerização dos materiais restauradores fotossensíveis.

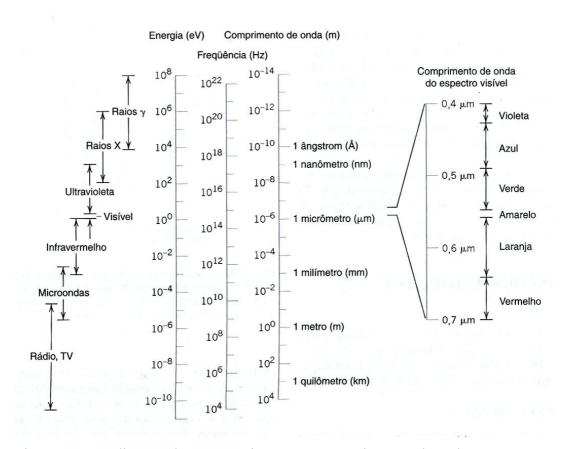


Figura 5.8 – Radiações eletromagnéticas e seus comprimentos de onda. Fonte: CALLISTER, 2002.

Os primeiros compósitos odontológicos comercializados que utilizaram radiação ultravioleta (UV) para a geração de radicais livres empregaram o peróxido de benzoíla como iniciador. Esse sistema foi uma revolução no mercado de materiais restauradores, mas os malefícios da radiação ultravioleta e a limitada profundidade de polimerização foram razões suficientes para sua total substituição pelos sistemas de luz visível. Recentemente, a radiação UV voltou a ser empregada em procedimentos de polimerização dos compósitos

odontológicos em laboratórios de prótese, ou seja, em compósitos de aplicação indireta. Isso só é possível, pois os equipamentos comercializados hoje são planejados de modo a impedir que a radiação UV atinja as pessoas que trabalham diretamente com ele. O peróxido de benzoíla é utilizado, ainda, como iniciador na polimerização do metacrilato de metila das restaurações provisórias polimerizadas por calor (PHILLIPS, 1993).

A fonte de luz visível mais popular entre os profissionais da área odontológica é a convencional quartzo-tungstênio-halogênio (QTH). Os aparelhos com esse tipo de luz possuem uma lâmpada contendo gases halogênios (flúor, cloro, bromo, iodo), que emitem um feixe de luz azul, com comprimento de onda entre 350 nm e 530 nm (VIEIRA *et al.*, 1998). Essas lâmpadas aquecem a uma alta temperatura, e apenas uma pequena parte da emissão é usada para a fotoativação, sendo o restante do espectro filtrado para evitar aumento indesejável da temperatura do dente a ser tratado. Comprimentos de onda acima de 500 nm pouco contribuem para a polimerização, já que não sensibilizam os iniciadores, além de produzirem calor potencialmente nocivo para os tecidos dentais. Um incremento maior que 5,5°C no tecido pulpar pode causar danos histopatológicos ao mesmo, passíveis de levar esse tecido a uma degeneração irreversível (BARATIERI, 2003).

Outro tipo de aparelho, introduzido no ano 2000, produz luz visível para cura dos compósitos odontológicos. Trata-se dos diodos emissores de luz (LEDs), que operam através da combinação de dois diferentes semicondutores. A cor da luz LED é determinada pela composição química dos semicondutores. Quando os elétrons passam de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo, a diferença de energia é liberada em forma de fótons (WENDL *et al.*, 2004). O conceito de fótons é utilizado para fazer menção à radiação eletromagnética liberada na forma de energia (CALLISTER, 2002).

Os diodos emitem luz em uma região restrita do espectro, que coincide com o espectro de absorção máxima da CQ (468 nm), minimizando, assim, as perdas de energia e a geração de calor. Com isso, os LEDs não produzem aumento de temperatura, como no caso dos aparelhos de lâmpada halógena (UHL *et al.*, 2003). Outras vantagens são os menores tempos de polimerização, independentemente da translucidez e da cor do material selecionado, além de uma vida útil aproximada de 10 mil a 100 mil horas. Por último, o baixo consumo de energia permitiu o uso de baterias recarregáveis e a redução do tamanho dos aparelhos (NETO *et al.*, 2006).

Os aparelhos fotopolimerizadores atuais podem ter emissão contínua de luz (convencional) ou descontínua, do tipo pré-programada, com a qual a emissão inicial é feita com intensidade baixa, seguida de um período de intensidade mais alta, até o desligamento da

lâmpada. O objetivo é reduzir a contração de polimerização, prolongando a fase gel do compósito durante a polimerização inicial. Entretanto nem todos os compósitos respondem a esse princípio de exposição à luz.

Embora os aparelhos LED emitam energia luminosa em comprimento de onda compatível com o fotoiniciador mais usado nas resinas, dúvidas têm sido levantadas por parte da comunidade científica, visto que a intensidade de luz usualmente emitida pelo LED é inferior à dos aparelhos de luz halógena (ARAVAMUDHAN, 2006; OBERHOLZER *et al.*, 2005).

A luz halógena é a fonte de luz visível mais utilizada nos consultórios odontológicos. Os estudos mostram resultados contraditórios. Moszner e outros (2006) encontraram melhores resultados de conversão com a utilização da CQ juntamente com a luz de diodo. Ogunyinka e outros (2007) encontraram dependência entre os diferentes tipos de equipamentos analisados (luz halógena e diodo) e as características de absorção dos iniciadores na eficiência de polimerização. Por outro lado, os fabricantes não informam a composição específica de cada produto, o que significa que os resultados clínicos em longo prazo podem ser imprevisíveis em termos de longevidade da restauração.

A evolução tecnológica das unidades ativadoras possibilita a escolha de fontes com espectros, intensidade e modos de emissão variados. A indústria odontológica tem produzido unidades de alta intensidade luminosa visando a aperfeiçoar o tempo clínico do profissional e a propiciar um alto grau de conversão.

5.7 – Falhas decorrentes da polimerização fotoinduzida

Algumas deficiências inerentes aos sistemas de compósitos fotossensíveis ainda não foram superadas, entre elas, a contração durante a polimerização e a conversão incompleta do monômero (EMAMI; SODERHOLM, 2005).

No início da polimerização, as moléculas que antes estavam sob a atuação de forças de van der Waals passam a unir-se por ligações covalentes e, assim, diminuem as distâncias entre elas. Isso é traduzido sob a forma de contração na polimerização. As reações de reticulação também fazem com que os espaços intermoleculares diminuam e gerem o mesmo efeito, ambos numa escala microscópica. Nos compósitos fotoativados, a contração é na ordem de 2% a 14% em volume durante o processo de polimerização (SOH *et al.*, 2007; VAN VLACK, 1998).

A contração durante a polimerização tem como consequência clínica a indução de forças excessivas à estrutura dental, causando microfraturas e trincas no dente. Além disso, se a força gerada pela contração de polimerização exceder a força de união dente-restauração, ocorrerá a formação de uma fenda na interface, conhecida como infiltração marginal. Esse efeito pode ser minimizado pelo emprego de uma técnica adequada de inserção do compósito em pequenos incrementos, seguido de polimerização. No entanto, a eliminação total da contração gerada durante o processo de polimerização ainda não foi resolvida (ATAI; WATTS, 2006).

Outro problema associado aos compósitos odontológicos é a dificuldade de se obter uma polimerização total e uniforme do monômero. O grau de conversão dos compósitos odontológicos depende de diversos fatores, como os componentes orgânicos e inorgânicos, quantidade e tipo de fotoiniciador, intensidade de luz e espessura do material polimerizado (SUSTERCIC *et al.*, 1997; LLYD *et al.*, 2001; MUSANJE; DARVELL, 2005).

Tem sido relatado que a luz, o calor e a pressão, isoladamente ou em conjunto, quando empregados de maneira adequada, aumentam o grau de conversão das resinas compostas, além de proporcionar uma polimerização mais uniforme da massa polimérica (GOMES, 2008; DARONCH, 2005; PAPADOGIANNIS *et al.*, 2007, 2008).

O sucesso clínico de uma restauração está diretamente relacionado ao tipo de polímero formado no processo de polimerização, podendo surgir problemas como redução das propriedades mecânicas do compósito e descoloração superficial, o que compromete a estética da restauração (LEE; POWERS, 2007; VILLALTA et al., 2006; PARAVINA et al., 2005). Além disso, a incompleta conversão dos monômeros em polímeros durante a reação de polimerização resulta em monômeros residuais que não foram reagidos. Esses monômeros, assim como os fotoiniciadores não reagidos (e seus produtos fotoreativos), podem ser facilmente extraídos da massa de resina pela saliva pelo processo de lixiviação, produzindo, em conseqüência, possíveis reações alérgicas ou crescimento bacteriano ao redor de restaurações (FLOYD; DICKENS, 2005).

Monômeros residuais na matriz polimérica podem também agir como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica da restauração e aumentando a sorção (SIDERIDOU *et al.*, 2003, 2004; ASAOK; HIRANO, 2003; PEREIRA *et al.*, 2002). A oxidação de metacrilatos insaturados presentes, na forma de monômeros não reagidos, pode resultar também na formação de formaldeído, substância nociva com potencial alergênico (ELLIOTT *et al.*, 2001).

Reduzir as tensões internas produzidas pela contração durante a polimerização, bem como melhorar o grau de conversão dos polímeros têm sido, portanto, há décadas, os dois maiores esforços da pesquisa dos materiais restauradores. Essa é, ainda, a maior preocupação da odontologia restauradora estética e é o fator limitante do tempo de vida útil das restaurações em compósito.

5.8 – Fase dispersa dos compósitos odontológicos

As partículas de carga inorgânica são incorporadas à matriz orgânica para produzir melhoras nas propriedades do compósito, tais como reduzir a contração que o polímero sofre durante a polimerização e o coeficiente de expansão térmica. Além disso, as partículas de carga aumentam a resistência ao desgaste e facilitam o manuseio do material. Outra vantagem é a possibilidade de ajustar a translucidez e a opacidade para diversas aplicações estéticas.

As partículas de carga devem ser incolores, possuir um índice de refração próximo ao da matriz polimérica, ter resistência química ao ambiente da cavidade oral e não podem ser tóxicas. Todas estas propriedades são consideravelmente influenciadas pela carga usada, ou seja, por sua composição, tamanho, forma e quantidade (PAPADOGIANNIS; LAKES; PAPADOGIANNIS, 2007; WILSON; ZHANG; ANTONUCCI, 2005; ATAI; WATTS; ATAI, 2005; VAIDYANATHAN; VAIDYANATHAN, 2001).

As cerâmicas à base de silicato têm sido amplamente utilizadas como carga nos compósitos odontológicos nas formas cristalina e não-cristalina, como o quartzo e os vidros de aluminossilicatos/borossilicatos, respectivamente (VAN VLACK, 1970; CALLISTER, 2000; MIYASHITA; FONSECA, 2004). A adição de óxidos de bário, zircônia e flúor à sílica fundida ou vítrea pode modificar sua estrutura e propriedades, ajustando o material às necessidades clínicas. Na Figura 5.9, são mostradas micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), de alguns dos materiais utilizados como carga nos compósitos atuais.

Uma técnica tradicionalmente empregada na indústria de compósitos odontológicos para produzir partículas de carga inorgânica funciona através da moagem de grandes partículas radiopacas de quartzo com tamanho entre 5 μm e 30 μm. Esse tipo de carga foi empregado nos primeiros compósitos odontológicos na década de 1970, comercializados como compósitos de macropartículas. A quantidade de quartzo incorporada nesse compósito era de 70% a 80% (ANUSAVICE, 2005; SCHMIDSEDER, 2000).

O quartzo é um material de difícil moagem, e sua dureza também difículta o polimento superficial. É potencialmente abrasivo para os dentes ou restaurações. Nas restaurações de compósitos elaboradas com quartzo, a matriz polimérica desgasta mais rapidamente do que as partículas de carga. Isso resulta na perda das partículas superficiais ou na projeção delas na superfície. O aumento da rugosidade superficial, a adesão de placa bacteriana, a perda de brilho e a redução das propriedades estéticas foram algumas das causas que levaram esses materiais a ser retirados do mercado.

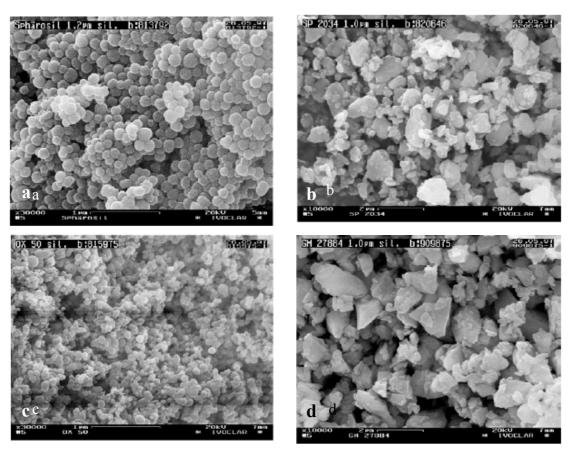


Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de carga usadas em compósitos dentais: (a) mistura de óxidos de Zr/Si, (b) silicato de Ba-F, (c) sílica, (d) silicato de Ba.

Fonte: KLAPDOHR; MOSZNER, 2004.

A fim de reduzir os problemas associados aos compósitos de macropartículas, outros materiais foram testados para servir como carga nos compósitos odontológicos. No Quadro 5.2 estão listados alguns desses materiais.

A sílica coloidal é utilizada na maioria dos compósitos odontológicos atuais. Os compósitos comercializados como microparticulados apresentam esse tipo de partícula em sua composição. Essa sílica é preparada pela rota sol-gel, a partir de ortosilicatos de tetralquila ou alcoóxidos metálicos (PINTO *et al.*, 2006; KLAPDOHR; MOSZNER, 2004). As partículas de sílica coloidal, em virtude de seu tamanho, têm grande área de superfície, e sua incorporação no compósito é extremamente limitada. Assim, os produtos comerciais apresentam baixa concentração de carga inorgânica.

Quadro 5.2 – Composição e tamanho de partícula.

COMPOSIÇÃO DA CARGA	TAMANHO DE PARTÍCULAS		
SiO ₂ ampla dispersão	10 – 40 nm		
Vidros de silicato de Ba ou Sr finamente moído	0.7 μm, 1.0 μm e 1.5 μm ou maior		
Vidros de silicato contendo Ba ou Sr radiopaco	1.0 μm e 1.5 μm ou maior		
Vidro de quartzo moído	1.0 μm e 1.5 μm		
Mistura de óxidos de Si/Zr	250 – 500 nm		
Óxidos de Ti, Zr e Al, usados como opacificadores	250 – 500 nm		

Fonte: KLAPDOHR; MOSZNER, 2004.

Para aumentar a quantidade de carga, compósitos heterogêneos de micropartículas foram desenvolvidos a partir das micropartículas, que são incorporadas a um monômero sintético pouco viscoso, a fim de obter um compósito microparticulado homogêneo, que é, então, polimerizado. Após a polimerização, o compósito é moído em partículas, formando um pó de compósito pré-polimerizado. Novamente, essas partículas de compósito são misturadas a um novo monômero que contém micropartículas. A massa assim obtida é chamada de resina heterogênea microparticulada (KLAPDOHR; MOSZNER, 2004; MIYASHITA; FONSECA, 2004).

A contração durante a polimerização final desse compósito é reduzida devido à presença das partículas pré-polimerizadas. Entretanto o volume de carga incorporado é menor do que os compósitos de macropartículas. Por outro lado, a união entre as partículas de resina pré-polimerizada é relativamente fraca, o que facilita o desgaste em lascas da restauração. Por causa dessa deficiência, esses compósitos não são indicados para áreas de grandes tensões mastigatórias.

Para aumentar a incorporação de partículas, novos compósitos foram desenvolvidos. Esses materiais apresentavam ampla distribuição de tamanhos de partículas, melhorando o empacotamento e a incorporação de carga. Os compósitos dentais atuais apresentam uma mistura de pelo menos dois tipos diferentes de carga, sendo denominados compósitos híbridos. As partículas de cargas são de silicato, contendo metais pesados e sílica coloidal. As partículas de silicato utilizadas nos compósitos híbridos têm tamanho médio de cerca de 0,4 μm a 3,0 μm, representando 75% em peso do conteúdo total de carga. O outro componente dos materiais híbridos, a sílica coloidal, representa apenas de 10% a 20% em peso do conteúdo total de carga.

Os compósitos híbridos apresentam uma superfície lisa, com características estéticas competitivas com as dos compósitos de micropartículas heterogêneas. Por outro lado, as propriedades mecânicas são superiores, já que a incorporação de carga é maior.

Para a maioria dos compósitos dentais, as partículas de carga inorgânica respondem por 30% a 70% em volume, ou 50% a 85% em peso do compósito. O conteúdo final de macropartículas inorgânicas em um compósito pode chegar a 70% ou 80% em peso ou 60% a 70% em volume do total do material. No caso das micropartículas de resina prépolimerizadas, o conteúdo final de carga inorgânica pode ser de apenas 50% em peso. Para os materiais híbridos, o conteúdo de carga é de 70% a 80% aproximadamente (MCCABE; WALLS, 2006; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005; BARATIERI, 2001).

5.9 – Compósitos de nanopartículas

A essência da nanotecnologia é a criação e a utilização de materiais e dispositivos no nível de átomos, moléculas e estruturas supramoleculares, com tamanho de 1 a 100 nanômetros como ilustra a Figura 5.10. Em um nanocompósito, o componente inorgânico pode ser um óxido metálico, sílica sol-gel ou minerais da argila (ZHANG *et al.*, 2005; PAPADOGIANNIS, 2007).

Nos nanocompósitos restauradores atualmente comercializados, as partículas nanométricas são parte do conteúdo total inorgânico. Uma denominação mais adequada é a de compósitos nanohíbridos, já que as nanopartículas nos materiais comerciais representam apenas 10% da sua composição (ANGELATAKIS; NGUYEN, 2003)

A introdução de nanopartículas nos compósitos odontológicos faz parte de um número de ações da indústria no sentido de melhorar as propriedades dos compósitos odontológicos. A quantidade de partículas inorgânicas, a geometria e a dimensão das partículas são importantes nas propriedades finais do material (ANUSAVICE, 1991; CALLISTER, 2002).

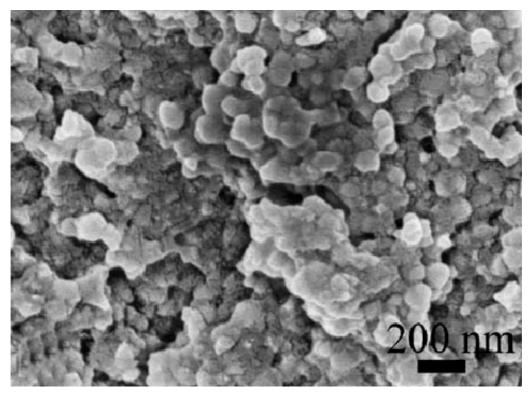


Figura 5.10 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando nanopartículas em um compósito odontológico.

Fonte: WILSON, et al., 2005.

As vantagens na incorporação de nanopartículas são a redução na contração durante a cura, a diminuição do desgaste superficial do compósito e a formação de uma superfície mais lisa do que nos compósitos de micropartículas. Esse material foi desenvolvido especialmente para atender à crescente demanda por um material restaurador universal, indicado tanto para

restaurações em locais de alto estresse mastigatório, como é o caso dos dentes posteriores, quanto para restaurações que demandam excelentes propriedades estéticas, como no caso dos dentes anteriores

O sistema de classificação mais empregado para os compósitos comerciais baseia-se no tamanho médio das partículas de carga e na sua distribuição por tamanho. (Figura 5.11). Em síntese, os compósitos odontológicos podem ser: a) microparticulado homogêneo, que contêm sílica submicrométrica (~0,04 μm), obtida por processo pirolítico ou sol-gel; b) microparticulado heterogêneo, com sílica submicrométrica misturada a um polímero de baixa viscosidade, curada em blocos e triturada em partículas pré-polimerizadas de 50 μm a 150 μm, antes de ser misturada à matriz polimérica; c) híbrido, no qual a sílica submicrométrica é misturada às partículas inorgânicas trituradas, com tamanho superior a 1 μm; d) microhíbrido, com a mesma composição, entretanto com o tamanho médio das partículas menor do que 1 μm; e) nanohíbrido, aquele que, entre os descritos, apresenta até 10% de nanopartículas de sílica com 1 nm a 100 nm (KLAPDOHR; MOSZNER, 2005; WILSON; ZHANG; ANTONUCCI, 2005; TAYLOR; KALACHANDRA; SANKARAPADIAN, 1978).

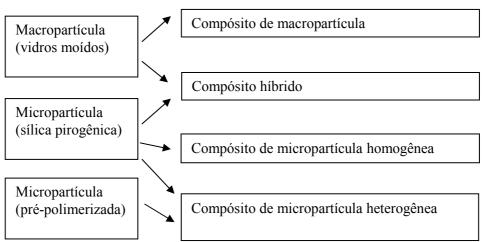


Figura 5.11 – Classificação dos compósitos odontológicos.

Fonte: KLAPDOHR; MOSZNER, 2004.

A quantidade de partículas de carga presentes em um compósito está diretamente relacionada à sua classificação e à sua indicação clínica. Assim, os compósitos de micropartículas, por apresentarem maior quantidade de matriz polimérica em sua formulação, têm indicação para restaurações estéticas em dentes anteriores com fins de substituição cosmética do esmalte, ou seja, em locais de baixo estresse mastigatório (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005; BARATIERI, 2003; FRAGA, 2001). Os compósitos híbridos e microhíbridos, por sua vez, são designados para restaurações pequenas e médias em dentes posteriores, já que a incorporação de carga é maior. Os compósitos nanohíbridos foram produzidos com o objetivo de atenderem a ambas as indicações, entretanto, estudos clínicos mais profundos e em longo prazo são necessários para se obter conclusões a esse respeito.

Os compósitos odontológicos podem ser comercialmente adquiridos em bisnagas ou seringas plásticas, dependendo de sua maior ou menor viscosidade, e podem ser classificados pelo grau de escoamento: de alto escoamento, comercialmente denominados *flow*; de médio escoamento, chamados microhíbridos e microparticulados; de baixo escoamento, denominados condensáveis (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005; FRAGA, 2001).

5.10 – Interface carga-matriz polimérica

Os compósitos odontológicos apresentam duas fases, sendo que uma delas é composta por um polímero vinílico, enquanto a outra, por um silicato. A interação entre as duas fases dos compósitos restauradores têm sido estudada com o objetivo de melhorar suas propriedades interfaciais (DEBNATH *et al.*, 2004). Os agentes compatibilizantes dos compósitos odontológicos podem ser descritos como uma molécula bifuncional que, em uma das extremidades, apresenta uma dupla ligação vinílica e, em outra, um grupamento silano capaz de interagir e de unir-se à superfície da partícula de vidro ou de quartzo. De um lado, temos a partícula de carga, cujo componente principal é SiO₂, caracterizada pela presença de grupos OH ligados principalmente ao silício na superfície hidrofílica. De outro lado, temos uma matriz sintética, como é o caso do BIS-GMA, hidrófoba e incompatível com a primeira. Desta forma, pode-se estabelecer uma união entre a matriz polimérica e as partículas de carga dos compósitos. O agente compatibilizante mais utilizado nos compósitos odontológicos é o 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPTMS), mostrado na Figura 5.12.

As partículas inorgânicas recebem um pré-tratamento com o agente compatibilizante antes de serem incorporadas à matriz polimérica. Após tratamento, as partículas silanizadas são misturadas a uma solução de monômeros orgânicos, a fim de formar uma massa que pode

ser facilmente aplicada e adaptada à cavidade do dente. Quando o material da matriz é polimerizado, os grupos terminais da molécula de silano, que possuem o metacrilato, podem estabelecer ligações covalentes com a matriz polimérica (LUO *et al.*, 1997).

Figura 5.12 – Agente compatibilizante MPTMS. Fonte: WILSON; ZHANG; ANTONUCCI, 2005.

Outras vantagens desse sistema estão relacionadas ao aumento da capacidade de dispersão das partículas na matriz, em função do molhamento da partícula, e ao aumento da interação química das partículas com a matriz. Essa modificação na superfície da partícula melhora também a capacidade do compósito de selar sua superfície, promovendo uma retenção mecânica adicional entre a resina e as partículas (FINER; SANTERRE, 2006; LOU *et al.*, 1997).

Na Figura 5.13, encontra-se outro tipo de silano, dito não-funcional, porque não copolimeriza com a matriz polimérica, o n-octyltrimetoxisilano (OTMS). Sua utilização é extremamente importante quando se trata de incorporar nanopartículas à matriz polimérica, dada a elevada área superficial, o que requer alto grau de silanização. Esse material tem sido utilizado juntamente com o MPTMS, gerando várias vantagens: o caráter hidrofóbico do OTMS previne sorção de água, degradação hidrolítica e reduz a contração durante a polimerização.

Figura 5.13 – Agente compatibilizante não funcional OTMS. Fonte: WILSON; ZHANG; ANTONUCCI, 2005

A substituição do silano funcional por não-funcional, ou mesmo por nanopartículas não silanizadas, pode produzir uma significante redução na contração de polimerização em compósitos experimentais. As nanopartículas podem atuar como sítios de alivio de tensões, cujo efeito pode ser potencializado quando a fase matriz é rica em monômero diluente, com consequente aumento da capacidade de o copolímero deformar (CONDON; FERRACANE, 2002).

6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

6.1 – Análise Térmica

Conceitua-se análise térmica como um conjunto de técnicas que permitem medir mudanças de uma propriedade física ou química de uma dada substância ou material, em função da temperatura ou do tempo, enquanto a sustância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As áreas de aplicação da analise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis e de resíduos; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão, de tempo de armazenamento, dentre outros (CANEVAROLO Jr, 2003).

Entre as vantagens da técnica está a necessidade de pouca quantidade de amostra por análise, a grande variedade de informações, obtidas em um só gráfico, e a possibilidade de utilizar as amostras sem necessidade de preparo prévio, entre outras.

As técnicas termoanalíticas mais usadas são: termogravimentria (TG) e termogravimetria derivada (DTG); análise térmica diferencial (DTA); calorimetria exploratória diferencial (DSC), cujos parâmetros medidos, instrumentos utilizados e curvas padrão estão listados no Quadro 6.1.

6.1.1 – Termogravimentria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimentria é uma técnica de análise térmica usada para medir variações de massa (perda ou ganho) sofridas pela amostra, resultantes de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação ou decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo. Em uma curva de TG são observadas inflexões devido ao processo de degradação térmica do material, o que depende da sua natureza química, ou seja, da estrutura e da extensão das forças de interação. As curvas DTG detalham o processo de degradação (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

Técnica Parâmetro Medido Instrumento Curva Padrão TG Variação de massa Λm Termobalança (Δm) T dm/dt Variação de massa DTG Termobalança (dm/dt)T Variação de **DTA** Célula de DTA temperatura (ΔT) dH/dt Variação de entalpia **DSC** Calorímetro (dH/dt)T

Quadro 6.1 – Curvas padrão e informações obtidas pela técnica.

Fonte: MOTHE; AZEVEDO, 2002.

6.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial registra a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência) quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. As mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pelas suas transições térmicas, reações exotérmicas ou endotérmicas, provocadas devido à mudança de fase, à fusão, à sublimação, à vaporização, às reações de decomposição, de oxidação, entre outras.

Pelas curvas de DTA obtêm-se informações sobre a estrutura e a ordenação de uma amostra. As curvas possuem picos de transição em função da temperatura. A área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, portanto essa técnica também é útil para determinações quantitativas de calor de reação (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

6.1.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica derivativa da DTA que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo.

Os eventos térmicos que podem gerar modificações nas curvas de DSC são transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e formam picos. Eventos endotérmicos podem ser fusão, perda de massa da amostra (por vaporização de água, aditivos, produtos voláteis de reação ou por decomposição) e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser cristalização, reações de polimerização, de cura, de oxidação, de degradação oxidativa, de adsorção e outras (CANEVAROLO Jr, 2003).

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, essas transições não geram picos nas curvas DSC, mas sim um deslocamento da linha base em forma de "S". Um exemplo característico é a transição vítrea (CANEVAROLO Jr, 2003), definida como passagem do estado vítreo para o estado elastomérico (MANO; MENDES, 1999). Em outras palavras, nessa transição, o polímero passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem uma mobilidade maior. Abaixo da temperatura de transição vítrea, polímeros amorfos comportam-se como sólidos rígidos, enquanto acima dessa temperatura, podem comportar-se como líquidos viscosos, como sólidos flexíveis ou como borrachas, dependendo da estrutura molecular e do grau de ramificação ou de ligações cruzadas (SOH *et al.*, 2007; SOUZA; SILVA, 2004; CANEVAROLO Jr., 2003).

Nas curvas de DSC, a área do pico é diretamente proporcional à variação de entalpia, segundo descrito na equação:

$$A = \underline{\Delta H_m}$$
$$K$$

onde A = área do pico de DSC, ΔH_m = variação de entalpia e K = constante independente da temperatura (CANEVAROLO Jr., 2003).

6.2 – Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectrométrica é feita a partir do registro das alterações energéticas que ocorrem em átomos ou em grupos de átomos sob a ação de um feixe de radiação infravermelha (IV). A medida do tipo e da intensidade da luz (radiação) transmitida pela amostra fornece informações a respeito da estrutura da molécula que constitui a amostra. As mudanças ocorridas na estrutura das moléculas são acompanhadas de alterações nos modos vibracionais das ligações químicas (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Cada grupo funcional absorve luz em freqüência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação *versus* freqüência, o espectro de IV, permite caracterizar grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. Embora o espectro no infravermelho seja característico de uma molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas, através da avaliação do espectro e consulta a tabelas de referências desses grupos funcionais (CANEVAROLO Jr., 2003).

A análise por FTIR também é um método amplamente utilizado para o estudo do grau de conversão de compósitos odontológicos contendo BIS-GMA. O grau de conversão é uma medida do percentual de duplas ligações de carbono convertidas em ligações simples. É considerada a presença de duas bandas de absorção referentes à dupla ligação carbonocarbono. A primeira, com absorção em torno de 1610 cm⁻¹, é utilizada como referência da ligação dupla de carbono aromático. A outra banda, com absorção em torno de 1637 cm⁻¹, representa a absorção da ligação dupla de carbono alifático (MOHAMAD, 2004; RUEGGEBERG; CRAIG, 1988). O estudo do grau de conversão é de grande utilidade na predição da longevidade ou do tempo de vida útil das restaurações odontológicas (PEUTZFELD, 2004).

6.3 - Métodos de análise simultânea TG/DSC e TG-FTIR

Novos equipamentos têm sido desenvolvidos para caracterização de materiais com a associação de diferentes técnicas de análise. O objetivo é melhorar os resultados das análises compensando as limitações de cada técnica. Instrumentos de análise simultânea de TG-DSC

apresentam um *software* acoplado ao equipamento que permite a computação da taxa de perda de massa, dos estágios de decomposição, do *onset* e dos picos de temperatura, dos pontos de inflexão, das área dos picos e valores de entalpia, entre outras.

Outros equipamentos associam métodos termogravimétricos e espectrométricos (TG-FTIR). Durante a análise de TG da amostra, os gases provenientes da decomposição são libertados e transferidos para a célula de gás onde interagem com os feixes de infravermelho, e um espectro pode ser obtido. Esses gases são identificados *on-line* durante as medições, isto é, qualquer alteração nos dados é observada durante a análise (CANEVAROLO Jr., 2003).

6.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Na análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), a superfície da amostra é rastreada com um feixe de elétrons, que é coletado e mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhantes à tela de uma televisão). O exame é feito geralmente em registros fotográficos das projeções, e, ainda, as imagens podem ser processadas *on-line*. A superfície da amostra deve ser recoberta com uma película de material condutor de eletricidade e calor (metalização) por meio da pulverização de partículas metálicas sobre a amostra, evidenciando sua superfície irregular (ALLEN, 1995).

Na odontologia, a microscopia eletrônica de varredura é freqüentemente usada para o exame de superfície de materiais, possibilitando a observação da microestrutura e topografia. Através das fotomicrografias, podem-se visualizar características microestruturais como forma, tamanho e distribuição das cargas inorgânicas dos compósitos odontológicos (ANTONUCCI, 2005; WILSON; ZHANG; XU, 2002).

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 – Compósitos Odontológicos Comerciais

Foram empregados, nesta tese, os compósitos comerciais apresentados na Tabela 7.1. Os compósitos indiretos, a partir de então, serão denominados A, B, C e D, e os diretos, E e F. De cada marca comercial, foram selecionados compósitos para restauração de dois diferentes tipos de tecidos dentais (TD): a dentina (D) e o esmalte (E).

Quadro 7.2 – Características dos compósitos comerciais*.

	Marca/ Fabricante ^a	TD	Viscosidade	Matriz	Partículas de Carga	Classificação
	Epricord, Kuraray, Japão	AD AE	Alta	Metacrilato multifuncional	Micropartículas inorgânicas	Híbrida
tos	Resilab, Wilcos do Brasil, Brasil	BD BE	Alta	BIS-GMA BIS-EMA UDMA TEGDMA	-EMA MA 88% SiO ₂ , quartzo, silicato de Ba-Al, dióxido de silicato (0.05mm)	
Indiretos	Signum Heraeus/ Kulzer,	aeus/ CD Alta		Éster multi- funcional do ácido meta-	74% em peso, SiO ₂ nanoparticulado, e SiO ₂ prépolimerizado e particulado	Micropartícula
	Alemanha	CE	Baixa	crílico	64% em peso, SiO ₂ nanoparticulado, silicato Ba-Al-B	Nanohíbrida
	Sinfony, 3M/ESPE, Alemanha	DD DE	Baixa	Monômero alifático e cicloalifático**	40% em peso, vidro de borosilicato de Sr e Al (0,5 - 0,7 μm,), 5% ionômero de vidro, 5% sílica pirogênica (0,06μm)	Microhíbrida
etos	Esthet X, Dentsply, USA	ED EE	Alta	BIS-GMA UDMA BIS-EMA TEGDMA	Vidros de borosilicato de F, Al e Ba (1μm) e sílica coloidal (0,04 μm)	Microhíbrida
Diretos	4Seasons, Ivoclar/ Vivadent, Liechtenstein	FD FE	Alta	BIS-GMA UDMA TEGDMA	75-77% em peso silicato de Ba e fluorsilicato de Ba-Al, trifluoreto de Itérbio, SiO ₂ (0,04 a 3μm, média 0,6 μm)	Híbrida

^{*}Informações fornecidas pelos fabricantes, ** não contém BIS-GMA e TEGDMA.

Neste estudo foram utilizados materiais de baixa viscosidade, como o CE, o DD e DE. Todos os outros materiais (A, B, CD, E e F) têm apresentação comercial de alta viscosidade (em massa). Todos os materiais empregados nessa investigação foram fotossensíveis. A

relação das unidades e condições de cura de cada compósito estão apresentadas no Quadro 7.2.

Quadro 7.2 – Unidades de cura e condições*.

Tipo	Comprimento de onda (nm)	Pressão	Tempo (seg)	Luz	Ativação por luz	Equipamento de cura
A	320-365	Atmosférica	180	Ultravioleta	Não contínua	Kota Lux, Brasil
В	350-530	Atmosférica	180	Fluorescente , luz visível	Não contínua	Power Lux, EDG, Brasil
С	320-365	Atmosférica	180	Xenon: luz UV	Não contínua	Heraeus/Kulzer, Alemanha
D	350-530	Vácuo	180	Fluorescente : luz visível	Contínua	Visio Beta Vario 3M/ESPE
E F	468	Atmosférica	20	Diodo: luz visível	Contínua	SmartLite Dentsply, USA

^{*}Informações fornecidas pelos fabricantes

Os compósitos indiretos (Figura 7.1) foram colocados sobre uma placa de vidro medindo 80 x 50 mm em apenas um incremento. Dois espaçadores de vidro em forma de lâmina medindo 20 x 50 mm x 2 mm foram posicionados lateralmente à amostra, e nova placa de vidro foi adaptada sobre o conjunto. Uma carga de 0,5 kgf foi aplicada durante 60 segundos para permitir a acomodação do material e garantir uma espessura regular das amostras. Para polimerização dos compósitos indiretos (A, B, C e D), optou-se por utilizar os equipamentos indicados por cada fabricante, ou seja, cada compósito foi polimerizado com um equipamento diferente. Depois de prensados nas placas de vidro, os compósitos indiretos foram levados imediatamente à unidade de polimerização indicada (Figura 7.2). Os compósitos diretos, E e F, foram curados em um único aparelho, o *SmartLite* (Dentsply – USA), mostrado na Figura 7.3. Os tempos de cura dos compósitos diretos são aqueles utilizados na clínica odontológica e indicados pelos fabricantes.

Após a cura, as amostras foram mantidas em ambiente seco e protegidas da ação da luz. As amostras obtidas por esse processo apresentaram uma superfície plana e lisa e foram modificadas para cada técnica de caracterização.



Figura 7.1 – Compósitos comerciais indiretos utilizados neste estudo: (a) Resilab; (b) Epricord; (c) Signum dentina (massa densa); (d) Signum esmalte; (e) Sinfony.

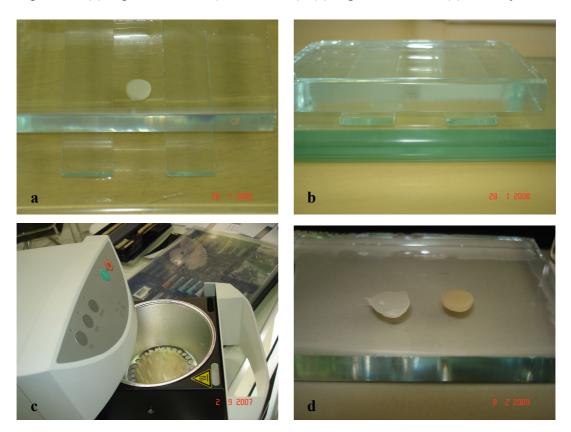


Figura 7.2 – Preparo das amostras: (a) aplicação sobre a placa de vidro, (b) espaçadores e a segunda placa de vidro, (c) unidade de cura e (d) compósito curado.







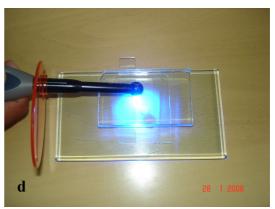


Figura 7.3 – (a e b) compósitos diretos, (c) unidade de cura e (d) fotoativação dos compósitos.

7.2 – Equipamentos¹

Além das vidrarias e dos materiais comumente utilizados nos laboratórios de pesquisa foram utilizados neste trabalho:

TA Instruments, modelo SDT 2960^b

TA Instruments, modelo 2010^b

Spectrum One FTIR Spectrometer^b

SEM - JEOL, JSM 5610LV^c

TA Instruments, modelo STA 409 PC Luxx^d

TG 209 C F1 Iris® acoplado ao BRUKER Optics FTIR TENSOR™

A autora expressa os seus agradecimentos: (a) às empresas que gentilmente cederam os materiais e cederam os equipamentos para cura dos compósitos; (b) ao Departamento de Processos Orgânicos/Escola de Química/UFRJ; (c) ao Instituto de Macromoléculas/IMA/UFRJ; (d) à empresa NETZSCH.

7.3 – Métodos

7.3.1 – Análise Térmica

O comportamento térmico – Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) – dos compósitos antes e após a cura foi avaliado no TA *Instruments*, modelo SDT 2960, sob uma razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio (120 ml/min) e temperatura de 25 °C a 800°C.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidas no equipamento TA *Instruments*, modelo 2010, na faixa de temperatura de 30°C a 400°C, sob razão de aquecimento de 10°C, em atmosfera de nitrogênio (50ml/min).

Para análise térmica, 5 mg a 6 mg de compósito não curado e curado foram pesados em balança de precisão acoplada ao próprio equipamento. As amostras curadas foram trituradas em pequenos fragmentos usando graal e pistilo antes da pesagem.

7.3.2 – Análise simultânea TG/DSC

As análises de TG/DSC das amostras do compósito AD (dentina) e BD (dentina) não curadas e curadas foram realizadas no laboratório da empresa NETZSCH na Alemanha no equipamento NETZSCH TA *Instruments*, modelo STA 409 PC Luxx. O instrumento funciona acoplado a um *software* MS-Windows que permite analisar simultaneamente as alterações de massa e as transformações energéticas (TG/DSC) das amostras de compósito. O equipamento opera nas condições apresentadas no Quadro 7.3.

Ouadro 7.3 – Condições de análise do instrumento STA 409 PC Luxx.

TG/DSC								
Gás de arraste	Nitrogênio							
Cadinho	Platina revestido com óxido de alumínio							
Aquecimento	25 – 800°C							
Razão de aquecimento	10K/min							
Vazão de gás	70 ml/min							

7.3.3 – Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dos compósitos odontológicos foram obtidos em um *Spectrum One FTIR Spectrometer* (Perkin Elmer Co., Norwalk, CT, USA) com acessório de refletância total atenuada (ATR). As condições de determinação dos espectros foram as seguintes: compreendidas entre comprimentos de onda de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, resolução de 4,00 cm⁻¹, velocidade de varredura de 0,20 cm/s⁻¹ e temperatura de 20°C. Os espectros dos compósitos não curados foram analisados pelo *software* padrão do equipamento.

7.3.4 – Análise simultânea TG/FTIR

As amostras do compósito AD (dentina) e BD (dentina) não curadas e curadas foram analisadas por TG/FTIR no laboratório da empresa NETZSCH na Alemanha com o equipamento NETZSCH TG 209 C *F1 Iris*® acoplado ao BRUKER Optics FTIR *TENSOR*TM, com o objetivo de analisar simultaneamente as alterações de massa em função da temperatura e, ao mesmo tempo, identificar o gás libertado durante a análise de TG. Dois *softwares* foram utilizados para fazer as medições *on-line*, o NETZSCH *PROTEUS* e Bruker *OPUS*. As condições de análise são apresentadas no Quadro 7.4.

Quadro 7.4 – Condições de análise do instrumento TG 209 acoplado ao FTIR.

TG/FTIR							
Gás de arraste	Nitrogênio						
Cadinho	Platina revestido com óxido de alumínio						
Aquecimento	35 – 800°C						
Razão de aquecimento	20K/min						
Vazão de gás	40 ml/min						

7.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras dos compósitos comerciais foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (SEM) da marca JEOL, modelos JSM 5610LV.

Para a obtenção das micrografías, as amostras de compósitos curados foram fraturadas ao meio antes da análise. As amostras tiveram a superfície recoberta com uma camada de ouro de aproximadamente 2,5 nm. Obteve-se magnificações de 500, 2.000, 5.000, 15.000 vezes, representativas das amostras analisadas.

8.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização adotadas neste trabalho, que são: Análise Térmica, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura.

8.1.1 – Decomposição e Estabilidade térmica dos compósitos odontológicos comerciais indiretos e diretos

O comportamento térmico dos compósitos odontológicos comerciais foi observado antes e após a cura. Nas secções de 8.1.1.1 a 8.1.1.6, são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos seis compósitos comerciais analisados, A, B, C, D, E e F, de dentina (D) e de esmalte (E) não curados (nc) e curados (c). Nos Quadros 8.1 a 8.6, são mostradas as temperaturas dos estágios de decomposição (DP) e a perda de massa (PM) obtidos por TG, as temperaturas dos picos de decomposição observados na análise por DTG e os principais eventos térmicos apresentados na análise por DTA dos compósitos.

8.1.1.1 – Amostras do compósito comercial A

A curva de termogravimetria da amostra do compósito ADnc (dentina não curado) apresentou três estágios de decomposição (Figura 8.1). O primeiro estágio ocorreu na faixa de temperatura de 140°C a 175°C com uma perda de massa aproximada de 3,5%. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram na faixa de temperatura de 270 a 360°C e de 360 a 460°C com uma perda de massa de 19% e 26%, respectivamente.

A curva de termogravimetria derivada (DTG) mostrou três estágios de decomposição nas temperaturas de 160, 330 e 430°C, e a velocidade máxima de decomposição ocorreu na temperatura de 430°C. Esse resultado está de acordo com aquele encontrado na TG.

A curva de análise térmica diferencial (DTA) mostrou um evento exotérmico a 160°C e dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 330 e 440°C. O evento exotérmico sugere cura térmica das amostras que não foram curadas por luz. Na curva de TG, na mesma faixa de temperatura de 140 a 170°C, foi observado um estágio de decomposição com aproximadamente 4% de perda de massa, assim como, na curva de DTG, foi observado um suave pico de perda de massa a 160°C.

A perda de massa no evento de cura térmica explica-se pela contração na matriz de dimetacrilatos. Durante a cura dos polímeros, a contração ocorre devido à passagem do estado líquido para o estado sólido (transição sol-gel), e a contração é o resultado da redução na distância intermolecular entre as unidades monoméricas. No início da polimerização, as moléculas que antes estavam sob a atuação de forças de van der Waals passam a unir-se por ligações covalentes e, assim, as distâncias entre elas tornam-se menores. Isso é traduzido sob a forma de contração na polimerização. As reações de reticulação também fazem com que espaços intermoleculares diminuam e gerem o mesmo efeito. Nos compósitos fotossensíveis, a contração é na ordem de 2 a 6% em volume durante o processo de polimerização (SOH et al, 2007; CHARTON; COLONB; PLA, 2007; ATAI; WATTS; ATAI, 2005). A perda de massa do compósito ADnc apresentou valor compatível com a contração durante a cura nas referências pesquisadas.

A decomposição em dois estágios sugere a presença de copolímeros com massas moleculares diferentes. Segundo Achilias, Karabela e Sideridou (2008), a decomposição térmica dos dimetacrilatos utilizados nos compósitos odontológicos pode ocorrer em dois estágios em função da presença de imperfeições (ciclização) na cadeia molecular. A ciclização ocorre com maior freqüência nos monômeros UDMA e TEGDMA, que não apresentam o anel aromático, estando mais sujeitos a incidência de ciclos primários. O fabricante dos compósitos A informou uma composição com metacrilatos multi-funcionais na formulação, mas não informou quais os metacrilatos. Considerando-se as curvas de decomposição térmica, supõe-se a presença de UDMA e/ou TEGDMA na formulação do compósito A.

As curvas das amostras do compósito AEnc (esmalte não curado) diferem das curvas do compósito ADnc em relação aos valores de perda de massa no segundo e terceiro estágios (TG). Essa diferença é mostrada na curva de DTG (Figura 8.2). O evento exotérmico (DTA) ocorreu na mesma faixa de temperatura, e os eventos endotérmicos ocorreram nas temperaturas de 340 e 420°C, sugerindo decomposição térmica de polímeros. A velocidade máxima de decomposição foi na temperatura de 420°C.

O número de estágios de decomposição (ED), a perda de massa total na decomposição (PM) e as temperaturas máximas de decomposição apresentaram-se semelhantes nas amostras ADnc e AEnc (Quadro 8.1).

As curvas de TG das amostras dos compósitos ADc (dentina curado) e AEc (esmalte curado) são mostradas nas Figuras 8.3 e 8.4. A decomposição térmica do compósito ADc ocorreu em dois estágios, não aparecendo o estágio de decomposição nas temperaturas de 140 a 175°C. Esse resultado pode ser atribuído à polimerização por luz das amostras, que é responsável pelas ligações cruzadas e pela interação entre as cadeias poliméricas e as partículas de carga (BERNARDI *et al.*, 2008). O segundo e o terceiro estágios de decomposição foram observados nessas amostras. Na DTG, um suave pico de perda de massa foi observado a 160°C. A curva de DTA da amostra ADc mostrou um evento exotérmico de menor intensidade, o que denota cura incompleta das amostras fotocuradas. Diversos autores relataram a ocorrência de cura incompleta dos dimetacrilatos como decorrente da perda de mobilidade das cadeias poliméricas na gelificação dos monômeros durante o processo de polimerização (GATTI et al., 2007; BILLMEYER, 1984). A amostra AEc não apresentou o evento exotérmico, o que sugere que o grau de conversão nessa amostra foi superior ao da ADc.

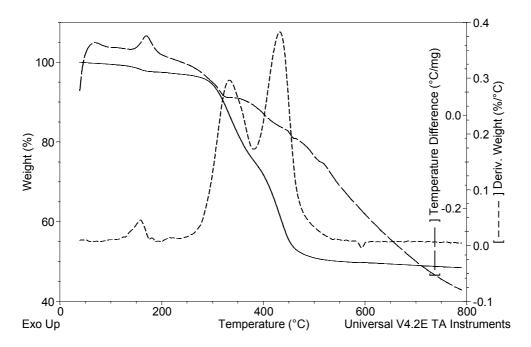


Figura 8.1 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial ADnc.

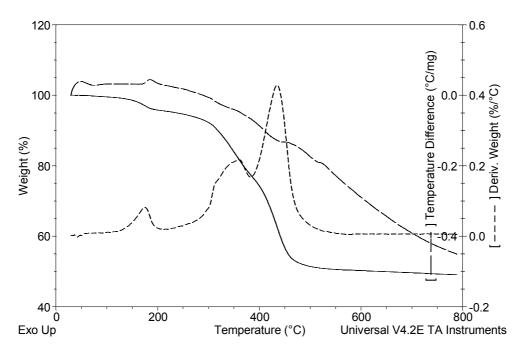


Figura 8.2 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial AEnc.

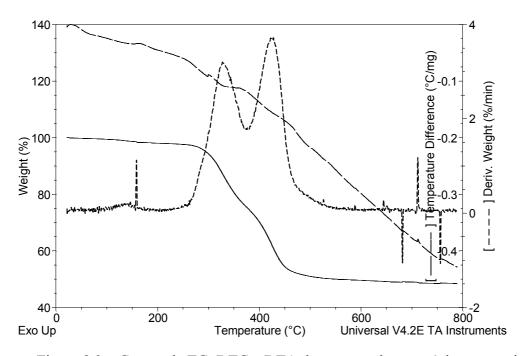


Figura 8.3 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial ADc.

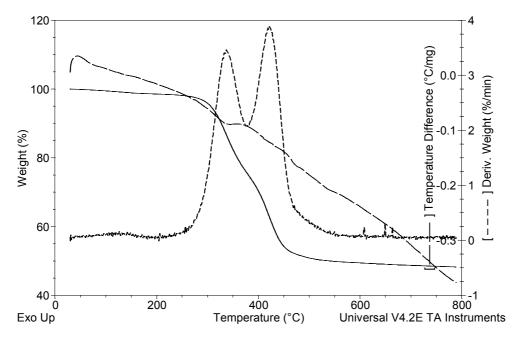


Figura 8.4 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial AEc.

Quadro 8.1 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito A.

as	TG			DTG (°C)	DTA	(°C)			
ostr	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM		exo	endo
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)			
ADnc	140	3,5	270	19	360	26	160/330/430	170	330
	175		360		460				440
AEnc	130	3,5	260	12	360	30	180/340/420	180	310
	190		360		470				440
ADc	-	-	270	20	360	27	330/430	160	330
			360		460				480
AEc	-	-	260	20	350	30	340/420	-	340
			350		450				470

8.1.1.2 – Amostras do compósito comercial B

As curvas de termogravimetria dos compósitos BDnc (dentina não curado) e BEnc (esmalte não curado) apresentaram três estágios de decomposição (Figura 8.5 e 8.6). O primeiro estágio ocorreu na faixa de temperatura de 150 a 220°C com uma perda de massa aproximada de 5%. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram na faixa de temperatura 220 a 320°C e 320 a 460°C para a amostra BDnc. Na amostra BEnc, o primeiro estágio de decomposição ocorreu na faixa de temperatura de 140 a 220°C com uma perda de massa aproximada de 5%. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram nas faixas de temperatura de 220 a 320°C e 320 a 470°C. A perda de massa nesses estágios foi de 6% e 15% para ambas as amostras. As curvas da derivada (DTG) mostraram-se compatíveis com as curvas de TG. Os picos ocorreram nas temperaturas de 200, 300 e 440°C. A velocidade máxima de decomposição foi na temperatura de 440°C para a amostra BDnc e BEnc. A curva de análise térmica diferencial (DTA) mostrou um suave evento exotérmico a 180°C e um evento endotérmico na temperatura aproximada de 440°C em ambas as amostras (Quadro 8.2).

As curvas de TG, DTG e DTA do compósito BDc (dentina curada) mostraram decomposição térmica (TG) em um estágio nas temperaturas de 270 a 470°C, com velocidade máxima de decomposição em 430°C (Figura 8.7). A perda de massa foi de 25%.

O compósito BEc (esmalte curado) mostrou decomposição térmica em dois estágios nas temperaturas de 270 a 370°C e 370 a 470°C, com velocidade máxima de decomposição em 430°C. Embora a decomposição final das amostras, BDnc e EDnc, ocorram na mesma faixa de temperatura (270 a 470°C), a amostra BDc se decompôs em um estágio e BEc em dois estágios. Teshima e outros (2004) estudaram a decomposição térmica por TG, DTG e DSC de comonômeros BIS-GMA e TEGDMA em uma mistura de 60:40, testando diferentes concentrações de fotoiniciador (0,25; 0,50; 1,0 e 1,5 mol%) e a corrente elétrica (0,38 a 23,0 mA). Foram observados três estágios de degradação da amostra com 0,25 mol% de fotoiniciador e corrente elétrica de 0,38 mA. O aumento da intensidade da corrente elétrica (23 mA) isoladamente permitiu um aumento no grau de conversão do monômero, mas manteve o pico inicial de decomposição que aparece na DTG na temperatura de 129°C. O estágio inicial de decomposição desapareceu na concentração de 1,0 mol% de iniciador e foi acompanhado pelo aumento da temperatura inicial de decomposição (TG). Os autores relataram ainda que, nessa concentração de fotoiniciador, a decomposição ocorreu em apenas um estágio (TG), embora na DTG, os dois picos de perda de massa tenham se mantido. Esse

resultado é compatível com o encontrado neste estudo. As amostras não curadas do compósito A e B mostraram três picos de perda de massa e que foram reduzidos para dois picos após a cura, com exceção da amostra BDc, que apresentou um estágio de decomposição (TG) e um pico de perda de massa (DTG) a 430°C, com outros mais suaves abaixo dessa temperatura. Sugere que a cura dos polímeros e a concentração de fotoinciador encontram-se como possíveis causas da redução no número de estágios de decomposição e de perda de massa nas amostras.

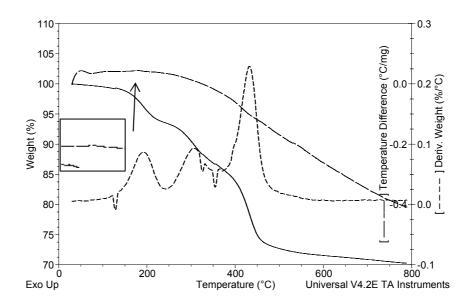


Figura 8.5 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito BDnc.

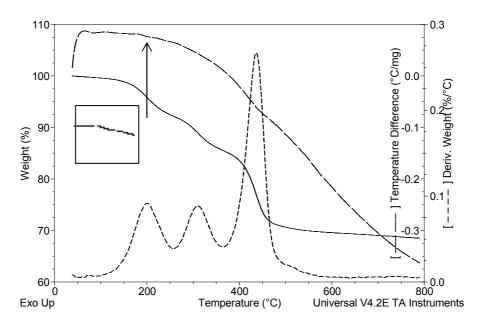


Figura 8.6 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BEnc.

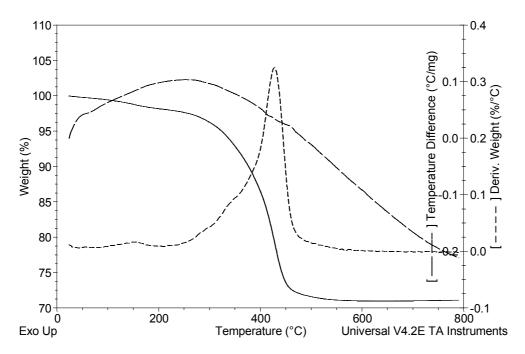


Figura 8.7 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BDc.

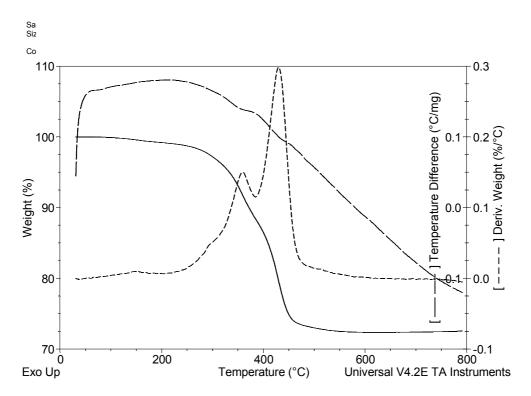


Figura 8.8 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial BEc.

Quadro 8.2 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito B.

S.	TG				DTG (°C)	G (°C) DTA (°C)			
stra	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM		exo	Endo
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)			
BDnc	150	5	220	6	320	15	190/300/440	180	430
	220		320		460				
BEnc	140	5	220	6	360	15	200/300/440	180	440
	220		360		470				
BDc	-	-	270	25	-	-	430	-	420
			460						
BEc	-	-	270	9	370	15	360/430	-	380
			370		450				460

8.1.1.3 – Amostras do compósito C

As curvas de TG, DTG e DTA das amostras do compósito CD (dentina) e CE (esmalte) mostraram diferenças significativas, sugerindo tratarem-se de dois compósitos diferentes (Figuras 8.9 a 8.12). As informações fornecidas pelo fabricante confirmam essss diferenças. O compósito CD é de micropartículas pré-polimerizadas (diâmetro aproximado de 40nm), enquanto CE é um compósito nanohíbrido (pelo menos 10% de nanopartículas com diâmetro de até 100nm), além disso, CD é um polímero de elevada viscosidade (consistência de massa), e a apresentação comercial do compósito CE é de baixa viscosidade.

As curvas de termogravimetria das amostras dos compósitos CDnc (dentina não curado) CDc (dentina curado) não apresentaram o primeiro estágio de decomposição, o que pode justificar-se pela presença de pré-polímeros na formulação, que reduz a contração durante a polimerização. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram nas temperaturas de 250 a 370 °C e 370 a 450 °C para a amostra CDnc, e 270 a 360 °C e 360 a 450 °C para CDc (Quadro 8.3).

Na DTG da amostra não curada CDnc, três picos de perda de massa foram observados. O primeiro coincide com um evento exotérmico no DTA, sugerindo cura térmica da amostra.

Na amostra curada CDc, a ausência desses eventos sugere que o grau de conversão dos monômeros fotocurados foi elevado. Os outros dois picos de perda de massa na DTG, comuns às amostras não curadas e curadas, foram acompanhados por eventos endotérmicos na DTA, com decomposição em dois estágios. A velocidade máxima de decomposição ocorreu no segundo pico de decomposição, e não no terceiro, como nas amostras anteriores, sugerindo uma maior concentração de polímeros de baixa massa molecular.

O compósito nanohíbrido CEnc (esmalte não curado) apresentou três estágios de decomposição (TG) com perda de massa de 2,5, 13 e 20% em cada estágio, compatíveis com os picos de decomposição observados na DTG. A amostra do compósito CEc (esmalte curado) apresentou o segundo e o terceiro estágios de decomposição na termogravimetria e dois picos de perda de massa na DTG (350 e 430 °C), compatíveis com a TG. A velocidade de decomposição foi maior no último pico. O evento exotérmico (DTA) presente na amostra não curada pode ser compreendido em função da baixa viscosidade desse compósito, cuja contração durante a polimerização é esperada. Na amostra curada, o evento não aparece.

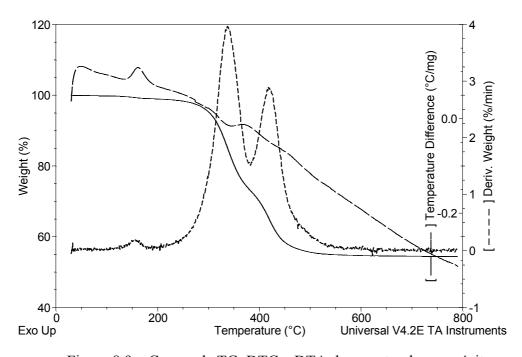


Figura 8.9 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CDnc.

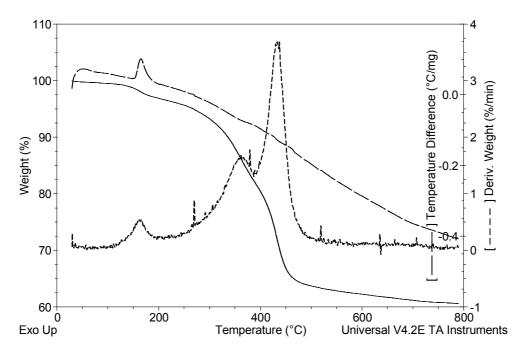


Figura 8.10 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CEnc.

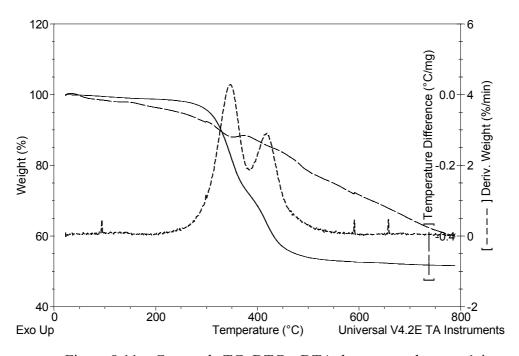


Figura 8.11 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CDc.

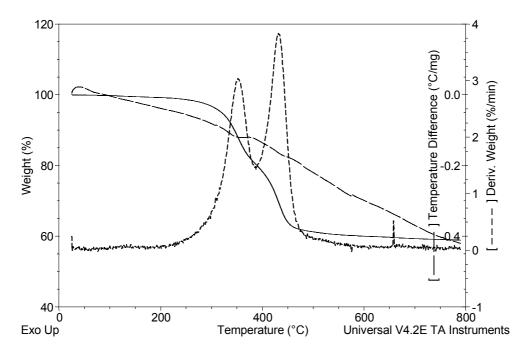


Figura 8.12 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial CEc.

Quadro 8.3 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito C.

as	TG				DTG (°C)	DTA (°C)		
str	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM		exo	endo
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)			
CDnc	-	-	250	24	370	18	160/340/420	160	340
			370		450				500
CEnc	140	2,5	210	15	370	20	170/370/430	170	370
	180		370		470				470
CDc	-	-	270	25	360	17	350/420	-	350
			360		450				500
CEc	-	-	270	17	360	22	350/430	-	350
			360		450				450

8.1.1.4 – Amostras do compósito comercial D

As curvas de termogravimetria das amostras dos compósitos DDnc (dentina não curado) e DEnc (esmalte não curado) apresentaram três estágios de decomposição (Figura

8.13 e 8.14). A amostra DDnc mostrou, no segundo estágio de decomposição na TG uma rápida perda de massa na temperatura de 360°C, apresentando um comportamento diferente das demais, e na DTG, a velocidade de decomposição máxima na temperatura de 350°C. A curva de DTA da amostra DDnc mostrou um evento exotérmico a 190°C e dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 350 e 430°C (Quadro 8.4).

A curva de DTA da amostra DEnc mostrou dois eventos exotérmico a 180°C e 220 °C, sugerindo que dois compostos podem estar envolvidos na etapa de cura desse compósito. O compósito D foi curado por luz fluorescente (luz visível) capaz de decompor tanto o peróxido de benzoíla como a canforoquinona (MUCCI *et al.*, 2009; CHARTON *et al.*, 2007; BILLMEYER, 1984). A canforoquinona apresenta maior reatividade comparada ao peróxido de benzoíla (WANG *et al.*, 2009; RUFS *et al.*, 2008), entretanto apresenta como desvantagens sua coloração amarelo intenso, que não se altera mesmo após a irradiação. Isso pode levar o fabricante a adicionar outro iniciador na composição dos produtos destinados a restaurar o esmalte dental, onde a translucidez é fundamental, como sugere esse resultado (NEUMAN *et al.*, 2006; VENHOVEN *et al.*, 1996).

As amostras curadas DDc e DEc mostraram semelhança nas curvas de TG e DTG, com decomposição em dois estágios (Figura 8.15 e 8.16). Nas curvas de DTA, um suave evento exotérmico na temperatura aproximada de 230 °C, sugere cura térmica.

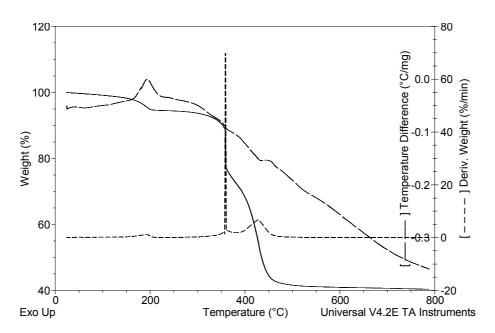


Figura 8.13 – Curvas de TG, DTG e DTA d amostra do compósito comercial DDnc.

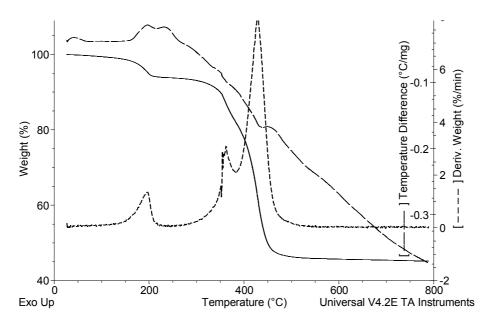


Figura 8.14 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DEnc.

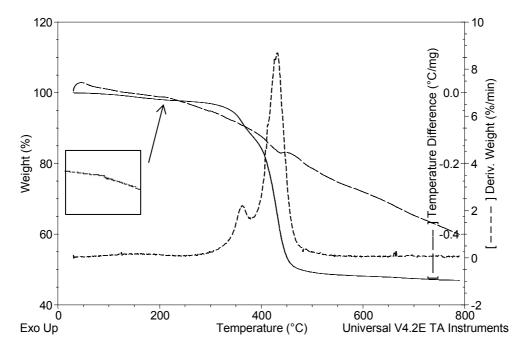


Figura 8.15 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DDc.

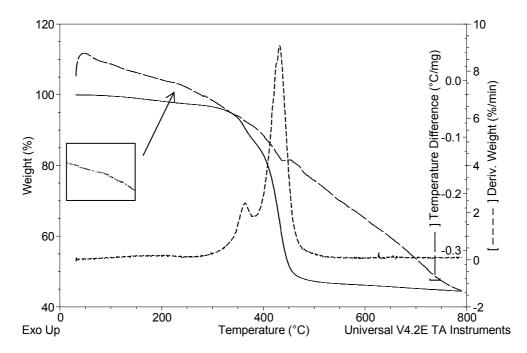


Figura 8.16 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial DEc.

Quadro 8.4 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito D.

SI	TG				DTG (°C)	DTA (°C)		
stra	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM		exo	endo
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)			
DDnc	150	4	200	16	360	36	190/350/430	200	350
	200		360		450				430
DEnc	150	6	200	8	370	37	200/370/430	180	350
	205		370		450			220	430
DDc	-	-	310	8	370	40	370/430	220	430
			370		460				
DEc	-	-	300	8	370	42	370/420	240	420
			370		470				

8.1.1.5 – Amostras do compósito comercial E

As curvas de termogravimetria da amostra do compósito EDnc (dentina não curado) apresentaram três estágios de decomposição (Figuras 8.17 e 8.18). O primeiro estágio ocorreu nas temperaturas entre 140 e 230°C. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram nas faixas de temperatura de 230 a 350°C e 350 a 440°C. A perda de massa foi de 6% no primeiro estágio, de 4% no segundo estágio e de 11% no terceiro (Quadro 8.5).

Para a amostra EEnc, o primeiro estágio ocorreu nas temperaturas entre 140 e 250°C com uma perda de massa aproximada de 6%. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram nas faixas de temperatura de 250 a 330°C e de 330 a 450°C. A perda de massa no segundo e terceira estágios foi de 4 e 12,5%.

Na derivada (DTG) dos compósitos não curados, EDnc e EEnc, foram observados quatro picos de perda de massa. O primeiro na temperatura de 190°C, o segundo a 300°C, o terceiro a 420°C e o quarto a 700°C. A velocidade máxima de perda de massa no principal estágio de decomposição foi na temperatura de 420°C. A velocidade de perda de massa no primeiro pico de decomposição (~190°C) foi superior nas amostras de compósito direto. O fotoiniciador nos compósitos diretos foi a canforoguinona (CQ), e supõe-se que libera menos calor na fotocura, de modo a não aquecer excessivamente a polpa dental. Entretanto a CQ mostrou-se mais reativa do que o peróxido de benzoíla, que é normalmente empregado na cura dos compósitos indiretos. Além disso, a ativação dos compósitos diretos E e F foi conduzida por luz de diodo. Na curva de DTG o pico a 180°C sugere a decomposição térmica da canforoquinona. O compósito indireto B também apresentou um pico de decomposição semelhante, apesar de a cura ter-se realizado com luz visível, e de o fabricante não ter informado o fotoiniciador. Todos esses fatores podem contribuir para que a velocidade de perda de massa no primeiro estágio de decomposição dos compósitos diretos seja maior do que nos indiretos. Um pico de perda de massa na temperatura aproximada de 700°C sugere a presença de inorgânicos nas amostras não curadas.

Nas amostras curadas EDc e EEc (Figuras 8.19 e 8.20), o primeiro estágio de decomposição (TG) não foi observado, o que sugere a eficiência do sistema de cura. A DTG da amostra EDc mostrou três picos de perda de massa nas temperaturas de 150, 300 e 420°C, enquanto a DTG da amostra EEc mostrou dois picos de perda de massa nas temperaturas de 300 e 420°C. A maior perda de massa ocorreu na temperatura de 420°C para ambas as amostras. No DTA das amostras curadas, EDc e EEc, foi observado apenas um evento endotérmico na temperatura aproximada de 430°C.

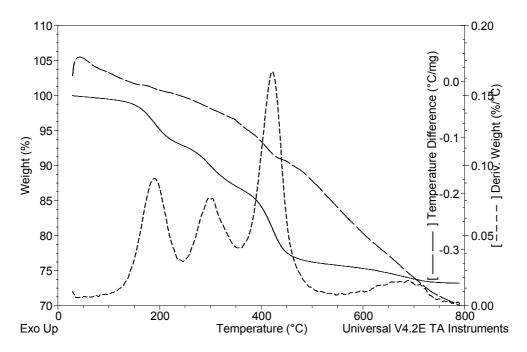


Figura 8.17 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EDnc.

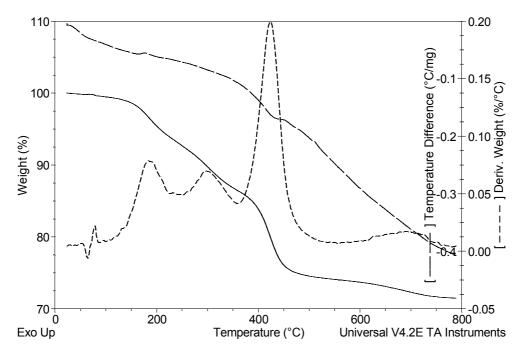


Figura 8.18 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EEnc.

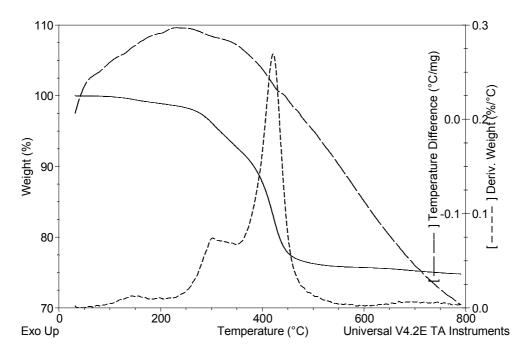


Figura 8.19 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EDc.

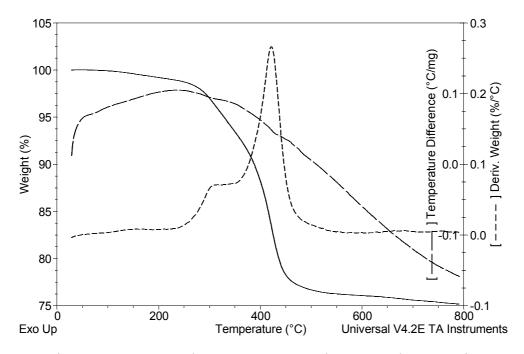


Figura 8.20 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial EEc.

				,			1		
S,	TG					DTA (°C)			
stra	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM	DTG (°C)	OW O	anda
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)		exo	endo
EDnc	140	6	230	4	350	11	190/300/420/690	188	420
EDIIC	230	0	350	4	440	11	170/300/420/070	100	420
EEnc	140	6	250	4	330	12,5	190/300/420/700	180	430
EEIIC	250	0	330		450			100	430
EDc			250	5	330	17	150/300/420		430
EDC	_	-	330	3	450	1 /	130/300/420	-	430
EEc			250	5	350	16	300/420		420
EEC	-	_	320		450			_	420

Quadro 8.5 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito E.

8.1.1.6 – Amostras do compósito comercial F

A curva de termogravimetria da amostra FDnc (dentina não curado) apresentou três estágios de decomposição (Figuras 8.21). O primeiro estágio ocorreu na faixa de temperatura de 145 a 220°C com uma perda de massa aproximada de 4% (Quadro 8.6). O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram na temperatura de 220 a 330°C e de 330 a 450°C com perda de massa de 8% e 7,5%, respectivamente. A DTG mostrou três picos de decomposição nas temperaturas de 200, 270 e 420°C, um ombro na temperatura de 310°C e um pico de perda de massa na temperatura aproximada de 740°C, que sugere a presença de inorgânicos. A curva de termogravimetria da amostra FEnc (esmalte não curado) apresentou três estágios de decomposição (Figura 8.22). O primeiro estágio ocorreu na faixa de temperatura de 140 a 230°C com perda de massa aproximada de 4,5%. O segundo e o terceiro estágios de decomposição ocorreram nas temperaturas 230 a 300°C e 300 a 460°C com perda de massa de 7% e 10%, respectivamente. Um pico de perda de massa (DTG) na temperatura aproximada de 740°C sugere a presença de inorgânicos na amostra não curadas FEnc.

Nas amostras curadas, FDc e FEc, (Figuras 8.23 e 8.24) a decomposição (TG) ocorreu em dois estágios, e três picos de perda de massa foram observados na DTG. A maior perda de massa ocorreu na temperatura de 420°C. No DTA das amostras curadas, FDc e EEc, foram

observados apenas dois eventos endotérmicos nas temperaturas aproximadas de 430°C e 480°C. Os compósitos diretos E e F juntamente com o compósito indireto B mostraram curvas de decomposição semelhantes.

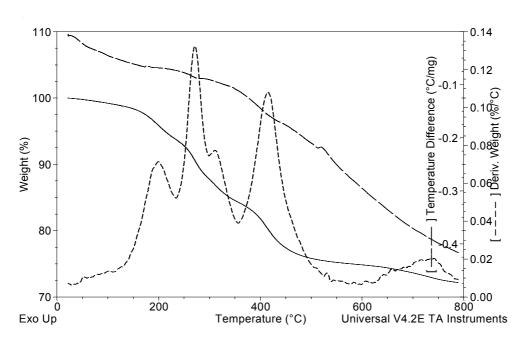


Figura 8.21 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FDnc.

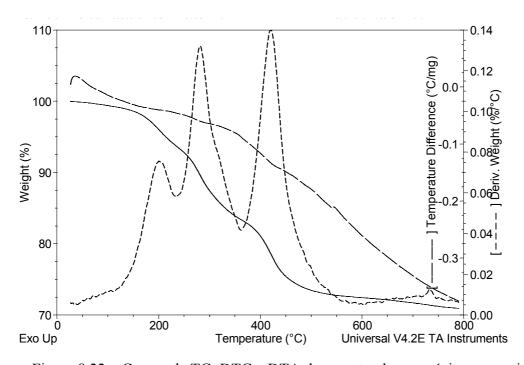


Figura 8.22 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FEnc.

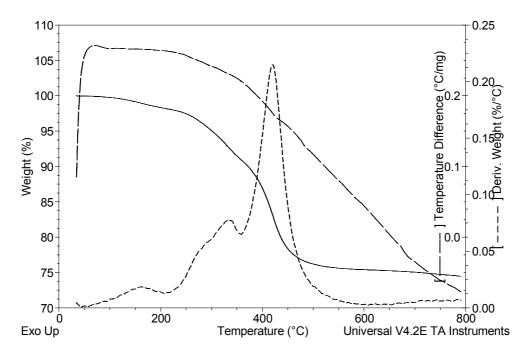


Figura 8.23 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FDc.

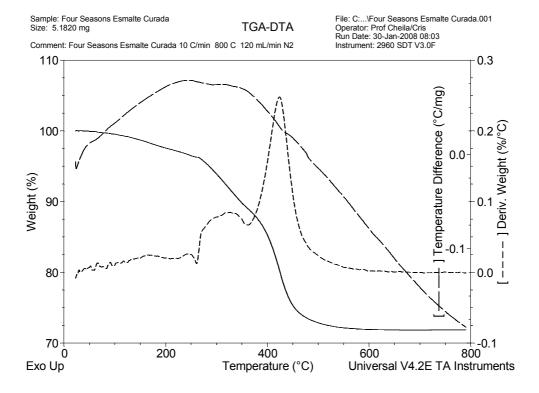


Figura 8.24 – Curvas de TG, DTG e DTA da amostra do compósito comercial FEc.

Quadro 8.6 – Resultados de TG, DTG e DTA das amostras do compósito F.

S	TG			-		DTG (°C)	DTA (°C)		
stra	1°ED	PM	2°ED	PM	3°ED	PM		Exo	endo
Amostras	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)			
FDnc	145	4	220	8	330	7,5	200/270/310/	187	270/420/
	220		330		450		420/740		500
FEnc	140	4,5	230	7	310	10	200/280/	-	270/430/
	230		300		460		420/730		500
FDc	-	-	250	6	350	14	160/340/	-	420/480
			350		450		420		
FEc	-	-	260	6	350	16	160/250/	-	430/480
			350				330/420		

Os compósitos odontológicos indiretos (A, B, C e D) e diretos (E e F), não curados e curados analisados por termogravimetria, mostraram diferenças quanto à estabilidade térmica. A estabilidade térmica de um polímero pode ser avaliada por sua temperatura inicial de decomposição (Ti). Esse dado pode influir no comportamento do material quando instalado no dente na forma de uma restauração dental. Materiais poliméricos com maior temperatura inicial de decomposição podem apresentar melhor desempenho clínico, já que apresentam maior estabilidade.

Os valores de temperatura inicial de decomposição (Ti) das amostras não curadas são apresentados na Figura 8.25. As amostras do compósito A apresentaram a maior temperatura inicial de decomposição (~270°C) e as amostras D mostraram os menores valores de Ti. As amostras não curadas de esmalte e dentina, CDnc e CEnc, mostraram diferença de ~40°C nos valores de Ti de 250°C e 210°C, respectivamente. Observa-se que depois de curada, a amostra CEc teve aumento em sua estabilidade de 210°C para 260°C, o que sugere o efeito da cura na estabilidade térmica desses compósito. A amostra D teve um aumento na sua estabilidade de 200°C para ~300°C (Figuras 8.26). As amostras CE, DD e DE apresentam baixa viscosidade. No entanto, as duas últimas apresentaram a maior estabilidade térmica entre os compósitos curados analisados. Isso significa que outros fatores podem interferir na temperatura inicial de

decomposição. As amostras dos compósitos A e E analisados não apresentaram aumento significativo na estabilidade térmica após a cura. As amostras dos compósitos diretos apresentaram os menores valores de estabilidade térmica. A Ti da amostra B antes da cura era de 220°C e, após a cura, passou para 270°C.

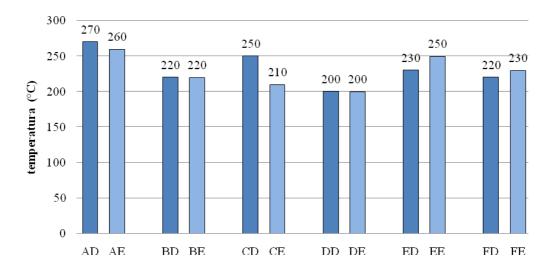


Figura 8.25 – Temperatura inicial de decomposição (Ti) das amostras não curadas obtidas das curvas de TG.

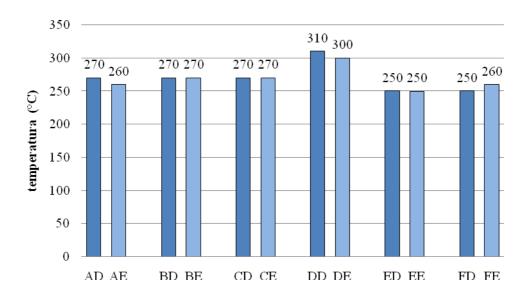


Figura 8.26 – Temperatura inicial de decomposição (Ti) das amostras curadas obtidas das curvas de TG.

A termogravimetria informou também a porcentagem de resíduo a 800°C como resultado da decomposição dos polímeros (Figura 8.27). Este resíduo sugere a presença de

compostos inorgânicos, utilizados como carga. A porcentagem de resíduos, nas amostras de dentina (D) e esmalte (E) dos compósitos B, E e F, não apresentou variação. A maior variação na porcentagem de resíduos foi nas amostras CD e CE de 55 e 61%, respectivamente. Os compósitos diretos mostraram o maior porcentual de resíduos, 73% para a amostra E e 72% para a amostra F. O compósito indireto B apresentou um percentual de resíduo de 70%, semelhante aos diretos.

A Figura 8.28 compara os valores de temperatura inicial de decomposição (Ti) e a porcentagem de resíduo a 800°C dos compósitos comerciais analisados por termogravimetria. Os compósitos indiretos A, C e D mostraram a menor porcentagem de partículas de carga e a maior estabilidade térmica, enquanto os compósitos diretos E e F apresentaram maior porcentagem de carga e menor estabilidade térmica.

Os compósitos DD e DE apresentaram a maior Ti (310 e 300°C) e a menor porcentagem de carga (46 e 45%). Durante a cura dos compósitos, as partículas inorgânicas funcionam como uma barreira física entre a fonte de luz e a matriz polimérica, impedindo sua cura completa. Outros autores encontraram resultados semelhantes (SILVA *et al.*, 2007; MESQUITA; AXMANN; GEIS-GERSTORFER, 2006; CHEN, et al., 2006; HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003, ANGELATAKIS; NGUYEN, 2003; KIM; JANG, 1996).

Outros fatores podem concorrer para esse resultado. Os compósitos DD e DE não curados apresentam baixa viscosidade. A vantagem na utilização de um compósito de baixa viscosidade é o aumento na difusão dos grupos reativos, particularmente durante o estágio inicial de polimerização. Dessa forma, pode-se obter maior grau de conversão do monômero em polímero (CHARTON et al., 2007). Além disso, o sistema de cura do compósito D emprega uma bomba de vácuo acoplada ao equipamento de cura. A cura do compósito a vácuo elimina a presença de ar na superfície do compósito. Essa técnica impede a formação de uma camada superficial com polimerização inibida pelo oxigênio. A presença de oxigênio na superfície do compósito pode induzir à formação de áreas de amolecimento no interior da matriz polimérica e ao aparecimento de falhas na restauração (ZANIN, 2005; PHILLIPS, 2003).

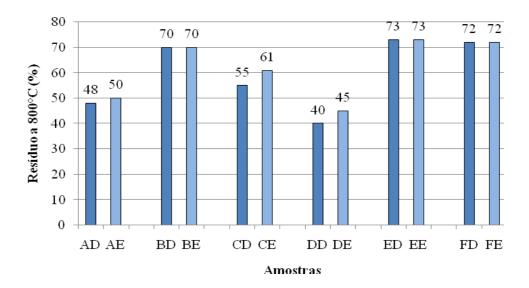


Figura 8.27 – Resíduo a 800°C (em massa) dos compósitos estudados.

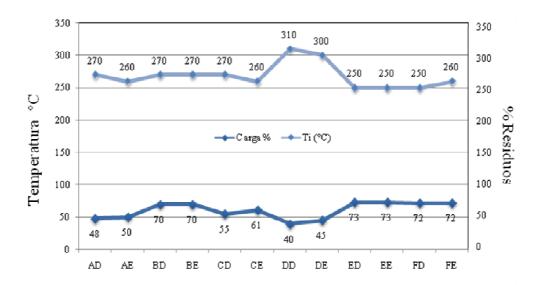


Figura 8.28 – Sobreposição das temperaturas iniciais de decomposição e % resíduos a 800°C.

8.1.2 – Degradação Térmica dos Compósitos Odontológicos

A análise termogravimétrica fornece informações sobre as variações de massa que ocorrem nos polímeros em determinada temperatura. Entretanto, não pode determinar a sua estrutura. Para obter informações sobre a estrutura faz-se necessário o uso de outras técnicas ou de técnicas acopladas. A análise simultânea TG/FTIR permite que os gases provenientes da decomposição sejam transferidos para a célula de gás imediatamente e sejam identificados durante as análises.

Amostras dos compósitos comerciais A e B

Os resultados de termogravimetria (TG) realizados no equipamento de análise simultânea são mostrados na Figura 8.29. As amostras ADnc e ADc tiveram suas curvas sobrepostas, e observa-se que a decomposição ocorreu em dois estágios (285 a 360°C e 360 a 470°C). O perfil das curvas de TG das amostras ADnc e ADc apresentaram semelhança na decomposição. Ao contrário, as amostras BDnc e BDc mostraram um padrão de decomposição diferenciado. A amostra não curada BDnc apresentou os três estágios de decomposição (175 a 260°C, 260 a 360°C e 360 a 460°C), enquanto a amostra curada BDc apresentou decomposição em um estágio (290-460°C). O conteúdo de resíduos das amostras ADnc (51,27%) e ADc (50,39%) na temperatura 800°C foi significativamente inferior aos resíduos das amostras de BDnc (71,83%) e BDc (70,70%).

As principais diferenças nos resultados observados na análise feita com os equipamentos TA modelo SDT 2960 e TG 209, acoplado ao FTIR, dizem respeito ao início da decomposição. Maiores detalhes da decomposição térmica foram obtidos a partir do equipamento TA modelo SDT 2960. Essas diferenças podem estar associadas à razão de aquecimento com que foi conduzida a análise e a vazão do gás. A razão de aquecimento foi de 10°C/min, com uma vazão de nitrogênio de 120 ml/min no instrumento SDT 2960, já no instrumento TG 209 acoplado ao FTIR, a razão de aquecimento foi de 20 K/min com uma vazão de N₂ de 40 ml/min.

As curvas de TG/DTG da amostra ADnc estão apresentadas na Figura 8.30, onde foi possível visualizar o estágio inicial de decomposição com uma discreta perda de massa (1,11%) confirmada pelo pico correspondente na DTG. No segundo e no terceiro estágios de decomposição, a perda de massa foi de 21,24% e 26,38%. As curvas de TG/DTG foram sobrepostas com o traçado de Gram-Schmidt², que indica que os compostos envolvidos exibem atividade no infravermelho (IV). O perfil desse traçado é semelhante a uma imagem em espelho da curva de DTG. Assim que os gases da decomposição são libertados e transferidos para a célula de gás do equipamento, interagem com os feixes de IV, e um espectro é obtido e projetado em uma imagem em 3D. A Figura 8.31 ilustra a imagem em 3D

.

² NETZSCH - Alemanha

da amostra ADnc e apresenta as escalas de absorbância no eixo y, de comprimento de onda no eixo x e da temperatura no eixo z.

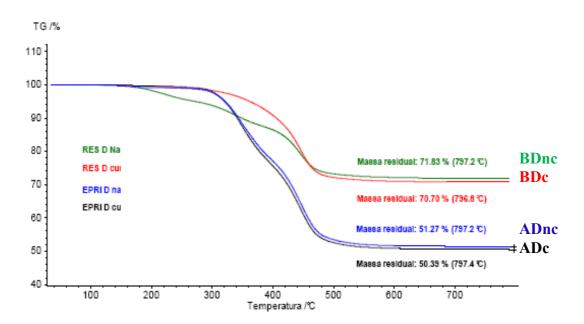


Figura 8.29 – Comparação das curvas de TG das amostras AD e BD.

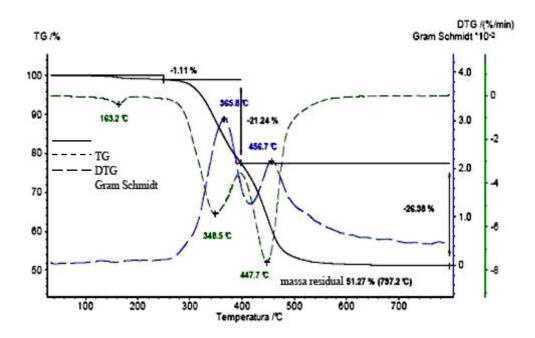


Figura 8.30 – Resultado da TG, DTG e Gram-Schmidt da amostra ADnc.

Foram produzidos dois espectros individuais para a amostra ADnc a partir dos dois estágios de perda de massa (TG) nas temperaturas de 374°C (em azul) e 442°C (em vermelho), mostrados na Figura 8.32. O espectro na temperatura de 374 °C exibiu as bandas em 2957 e 2928 cm⁻¹, características dos grupamentos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Em 2400 cm⁻¹, observa-se uma banda larga, típica da presença do CO₂. Em 1750 cm⁻¹ observa-se uma banda devido à presença do grupamento carbonila (C=O) de éster. As bandas 1625-1400 cm⁻¹ são referentes à deformação angular da vibração do núcleo aromático. A região espectral correspondente à ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 900 cm⁻¹.

O espectro na temperatura de 442°C exibiu bandas semelhantes, embora mostre algumas alterações em função da temperatura. A banda relativa à ligação C-H (2957 e 2928 cm⁻¹) aumenta a intensidade, sugerindo maior quantidade de carbono sp³ livre (CH₃). As bandas em 2440 cm⁻¹ do CO₂ e em 1750 cm⁻¹ da C=O mostraram-se constantes nas duas temperaturas. As bandas em 1625-1450 cm⁻¹ referentes à deformação angular da vibração do núcleo aromático intensificaram-se na temperatura de 442°C.

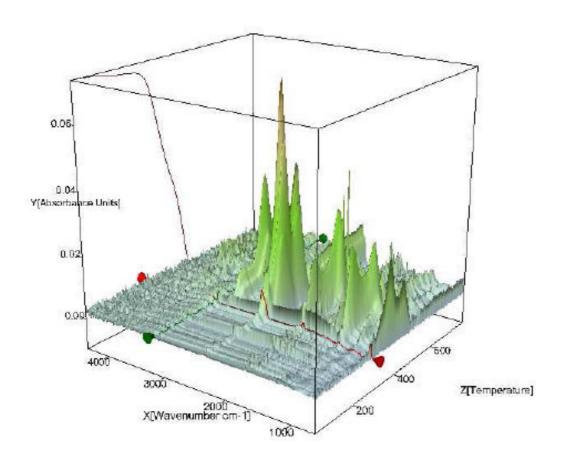


Figura 8.31 – Resultado da TG, DTG e Gram-Schmidt da amostra ADnc em 3D de FTIR.

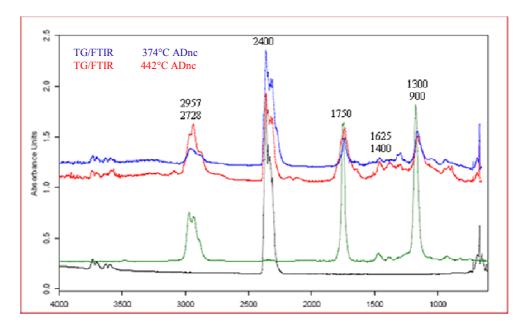


Figura 8.32 – Espectros de FTIR da amostras ADnc a 374°C (em azul) e 442°C (em vermelho).

Os espectros das quatro amostras analisadas, ADnc, ADc, BDnc e BDc, foram superpostos e comparados na Figura 8.33. Os resultados de absorbância foram semelhantes para todas as amostras, indicando a presença de compostos similares em todas elas. A banda de CO₂ mostrou-se mais intensa nas amostras ADnc e ADC, provavelmente em função da maior porcentagem de orgânicos nessas amostras (~50%), enquanto na amostra BDnc e BDc, a concentração de cargas foi maior (~70%). Uma banda próxima de aromáticos foi identificada em 1500 cm⁻¹ nas amostras BDnc e BDc referente à presença de NH na amostra.

Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com Teshima e outros (2004), que analisaram amostras de comonômeros BIS-GMA e TEGDMA, por TG/DTG. O produto da pirólise dos três estágios de decomposição foram separados e identificados por TG-GC/MS e TG/MS. Como resultados, quatro compostos foram identificados: ácido metacrílico (AM), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), ácido propiônico (AP) e fenol (F). Nos estágios inicial e secundário, AM e HEMA foram detectados em todas as amostras, enquanto o AP e F foram detectados na fase final. Ainda segundo os autores, o ácido metacrílico (AM) é produzido pela cisão dos extremos das cadeias do BIS-GMA e do TEGDMA residual, ou seja, aquele que não reagiu durante a polimerização (Figura 8.34). O composto HEMA é produzido pela decomposição do TEGDMA. O ácido propiônico (AP) pode ser produzido pela cisão do final da cadeia polimérica gerada na reação de desproporcionamento. O fenol foi observado na fase final da degradação térmica, nas temperaturas de 370 a 500°C.

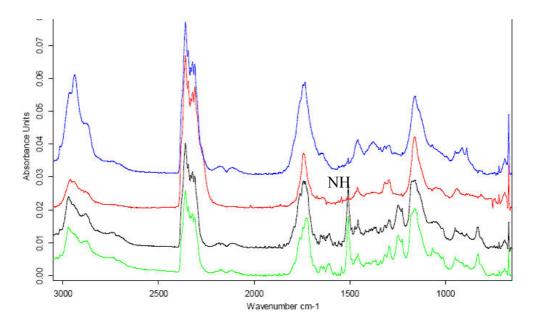


Figura 8.33 – Espectros de FTIR dos compósitos: ADnc a 443°C (azul), ADc a 373°C (vermelho), BDnc a 441°C (verde) e BDc a 440°C (preto).

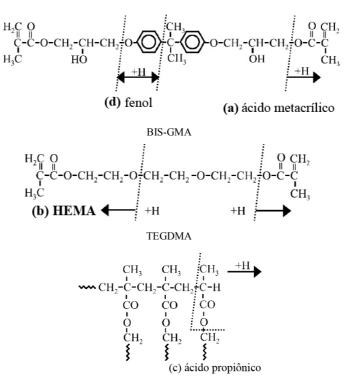


Figura 8.34 – Decomposição térmica do BIS-GMA e do TEGDMA: (a) AM é produzido por cisão no final da cadeia, (b) composto HEMA produzido a partir do TEGDMA, (c) AP produzido no final da cadeia gerada por desproporcionamento, (d) fenol gerado por cisão aleatória no estágio final de decomposição (370 a 500°C). Fonte: TESHIMA et al, 2004.

Esses resultados sugerem que as amostra do compósito A e B têm a mesma composição, ou seja, o grupo funcional carboxílico (1750 cm⁻¹) e o grupo alquil (2950 cm⁻¹) e do anel aromático típico da presença de BIS-GMA ou BIS-EMA. A amostra do compósito B, além de apresentar os espectros típicos da presença de BIS-GMA ou BIS-EMA, mostrou uma banda de NH que sugere a presença de UDMA na formulação desses compósitos. Segundo o fabricante da amostra A, a matriz polimérica é composta de metacrilato multi-funcional, já o fabricante da amostra B relatou uma composição com diversos dimetacrilatos, como BIS-GMA, BIS-EMA, TEGDMA e também UDMA.

8.1.3 – Identificação dos polímeros presentes nas amostras comerciais

Foram realizados ensaios de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das seis amostras de compósitos comerciais não curados e curados utilizados nesta tese, com a finalidade de elucidação dos grupamentos funcionais presentes em suas estruturas. Nas Figuras 8.35 a 8.52, são apresentados os espectros e suas respectivas sobreposições. As Tabelas 8.1 a 8.6 mostram as freqüências das bandas e os grupamentos funcionais presentes.

8.1.3.1 - Amostras do compósito comercial A

Nas Figuras 8.35 e 8.36, são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos comerciais ADnc e AEnc. A Figura 8.37 ilustra a sobreposição dos espectros de absorção na região do infravermelho desses compósitos. Observa-se uma clara semelhança entre os dois compósitos, ambos exibem bandas na região de deformação axial entre 3600 – 3200 cm⁻¹ relativas às bandas de OH associado e bandas em 2957 e 2928 cm⁻¹, características do grupamento metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Em 1717 cm⁻¹, observa-se uma banda longa típica da presença do grupamento carbonila (C=O) e uma banda entre 1645-1615 cm⁻¹, referente a C=C do grupamento vinil. A região espectral correspondente a ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 900 cm⁻¹. Na Tabela 8.1, estão apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização desses compósitos e os respectivos assinalamentos dos picos das amostras.

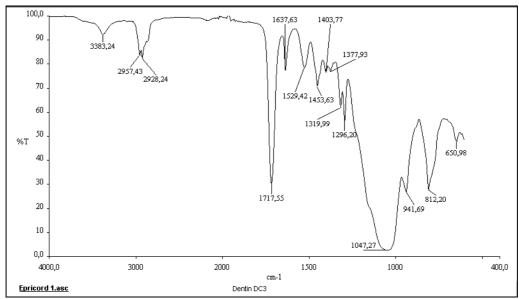


Figura 8.35 – Espectro de FTIR do compósito ADnc.

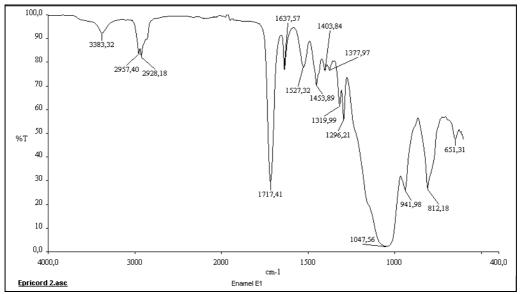


Figura 8.36 – Espectro de FTIR do compósito AEnc.

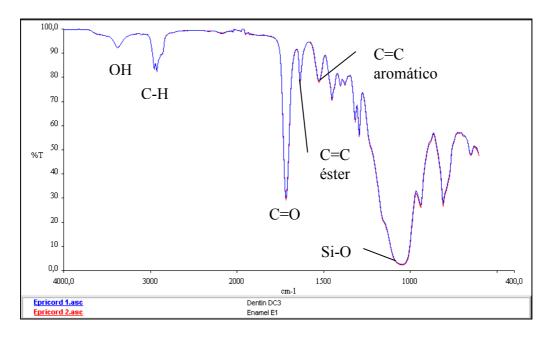


Figura 8.37 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos ADnc e AEnc com os principais grupos funcionais.

Tabela 8.1 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito A.

Grupo	Comprimento	Assinalamento dos picos	
	ondas (cm ⁻¹)		
О-Н	3383	Deformação axial existente nas ligações de H.	
CH_3	2957	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³	
CH_2	2928	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ²	
C=O	1717	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias	
C=C	1637	Deformação axial de ligação C=C vinil	
C=C	1529	Deformação angular da vibração do núcleo aromático	
Si-O	1047	Deformação angular de ligação Si-O	

8.1.4.2 - Amostras do compósito comercial B

Nas Figuras 8.38 e 8.39, são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos comerciais BDnc e BEnc. A Figura 8.40 ilustra a sobreposição dos espectros de absorção na região do infravermelho desses compósitos. Observa-se uma clara semelhança entre os dois compósitos, ambos exibem bandas na região de deformação axial entre 3600 – 3200 cm⁻¹, relativas às bandas de OH associado e as bandas em 2957 e

2928 cm⁻¹ características do grupamento metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Em 1717 cm⁻¹ se observa uma banda longa típica da presença do grupamento carbonila (C=O) e uma banda entre 1645-1615 cm⁻¹, referente a C=C do grupamento vinil. A região espectral correspondente a ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 900 cm⁻¹. Comparando os espectros obtidos da amostra do compósito A com B, mais duas bandas foram encontradas nessa amostra: uma em 2879 cm⁻¹, referente à deformação axial da ligação C-H de carbono sp, e outra em 1581 cm⁻¹ referente a deformação angular da ligação NH. Na Tabela 8.2, estão apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização desses compósitos e os respectivos assinalamentos dos picos das amostras.

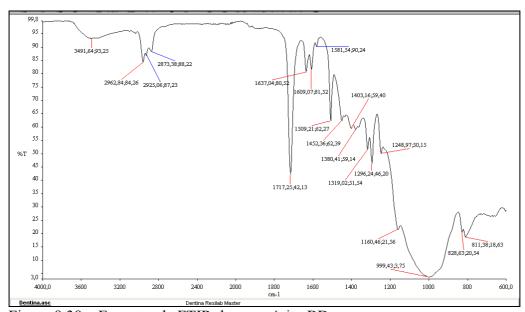


Figura 8.38 – Espectro de FTIR do compósito BDnc.

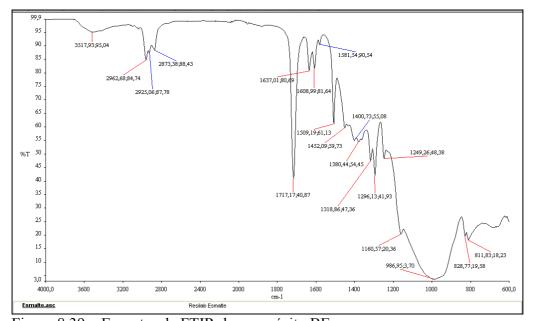


Figura 8.39 – Espectro de FTIR do compósito BEnc..

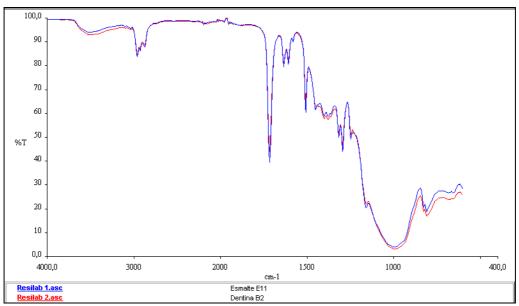


Figura 8.40 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos BDnc e BEnc.

Tabela 8.2 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito B.

Gru	po Comprimento	Assinalamento dos picos	
	ondas (cm ⁻¹)		
О-Н	3491 - 3517	Deformação axial existente nas ligações de H	
CH_3	2962	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³	
CH_2	2925	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ²	
CH_2	2879	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp	
C=O	1717	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias	
C=C	1637	Deformação axial de ligação C=C vinil	
C=C	1609	Deformação angular da vibração do núcleo aromático	
NH	1581	Deformação angular de ligação NH	
Si-O	999 - 986	Deformação angular de ligação Si-O	

8.1.4.3 - Amostras do compósito comercial C

O compósito comercial C mostrou diferenças no perfil dos espectros sobrepostos, já que CD e CE são dois compósitos diferentes (Figuras 8.41 e 8.42). A amostra CD não apresentou a banda curta em 1581cm⁻¹ associada à deformação angular da ligação NH, enquanto na amostra CE a banda foi identificada no espectro. Outra diferença diz respeito à

banda na região de deformação axial entre 3600 e 3200 cm⁻¹ relativas à banda de OH. A amostra CE não apresentou essa banda.

Na Tabela 8.3 estão apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização desses compósitos e os respectivos assinalamentos dos picos das amostras.

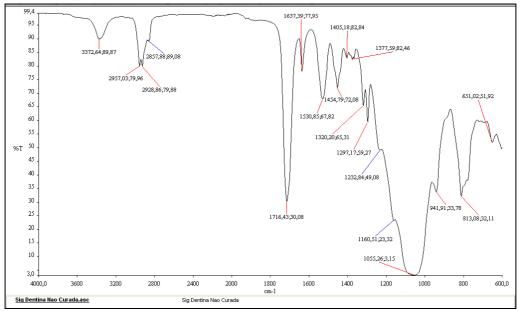


Figura 8.41 – Espectro de FTIR do compósito CDnc.

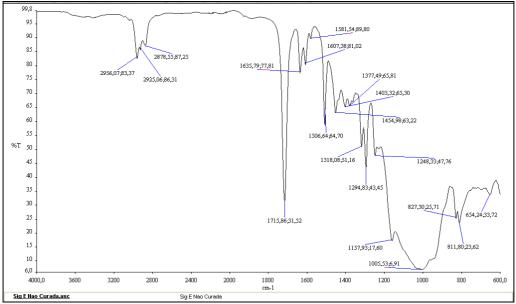


Figura 8.42 – Espectro de FTIR do compósito CEnc.

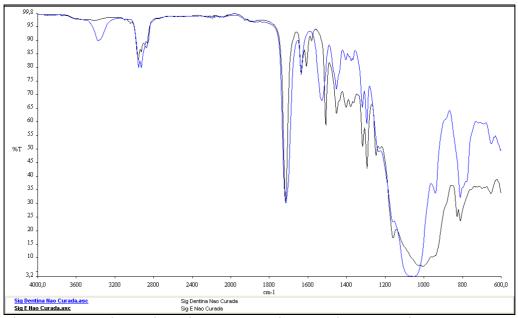


Figura 8.43 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos CDnc e CEnc.

Tabela 8.3– Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito CD.

Grupo	Comprimento	Assinalamento dos picos
	ondas (cm ⁻¹)	
О-Н	3872*	Deformação axial existente nas ligações de H.
CH_3	2957	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³
CH_2	2928	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ²
СН	2857	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp
C=O	1716	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias
C=C	1637	Deformação angular da vibração do núcleo aromático
C=C	1609 e 1530	Deformação angular da vibração do núcleo aromático
NH	1581**	Deformação angular de ligação NH
Si-O	1005 e 1055	Deformação angular de ligação Si-O

^{*} Presente na amostra CDnc, ** Presente na amostra CEnc.

8.1.4.4 - Amostras do compósito comercial D

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos comerciais DDnc e DEnc estão mostrados nas Figuras 8.44 e 8.45. A Figura 8.46 ilustra a sobreposição dos espectros de absorção na região do infravermelho de ambos os compósitos. Observa-se uma clara semelhança entre os dois compósitos, ambos exibem bandas na região de

deformação axial entre 3600 – 3200 cm⁻¹ relativas às bandas de OH associado e às bandas em 2957 e 2928 cm⁻¹ características dos grupamentos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Em 1717 cm⁻¹ observa-se uma banda longa típica da presença do grupamento carbonila (C=O) e uma banda entre 1645-1615 referente a C=C do grupamento vinil. A região espectral correspondente à ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 900 cm⁻¹. Na Tabela 8.4, estão apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização desses compósitos e os respectivos assinalamentos dos picos das amostras.

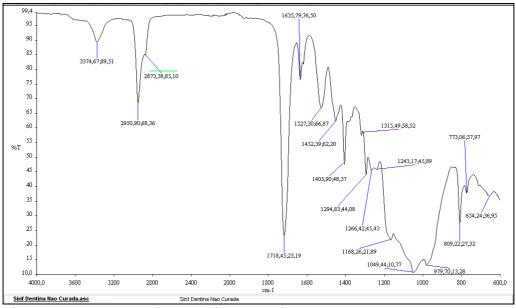


Figura 8.44 – Espectro de FTIR do compósito DDnc.

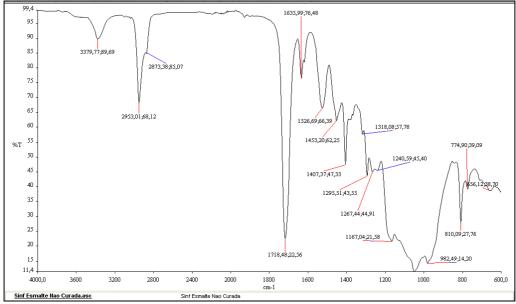


Figura 8.45 – Espectro de FTIR do compósito DEnc.

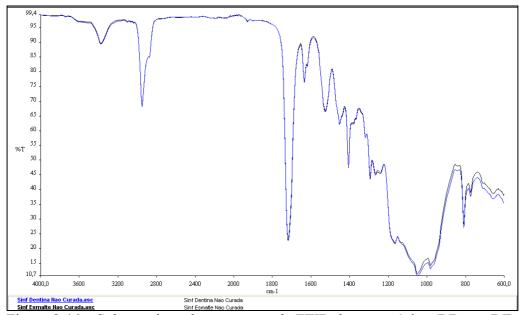


Figura 8.46 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos DDnc e DEnc.

Tabela 8.4 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito D.

Grupo	Comprimento	Assinalamento dos picos
	ondas (cm ⁻¹)	
О-Н	3374-3379	Deformação axial de OH associado.
CH_3	2950-2953	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³
СН	2873	Deformação axial de ligação C-H de carbono SP
C=O	1718	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias.
C=C	1635	Deformação axial de ligação C=C alifática (vinil)
C=C	1527	Deformação angular da vibração do núcleo aromático
Si-O	1049	Deformação angular de ligação Si-O

8.1.4.5 - Amostras do compósito comercial E

Nas Figuras 8.47 a 8.49 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos comerciais EDnc e EEnc e a sobreposição dos espectros, respectivamente. Observa-se uma clara semelhança entre os dois compósitos e com os espectros do compósito BDnc e DEnc. Mostram bandas na região de deformação axial entre $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ relativas às bandas de OH associado e bandas em 2957 e 2928 cm⁻¹ características do grupamento metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-). Em 1717 cm⁻¹ observa-se uma

banda longa típica da presença do grupamento carbonila (C=O) e uma banda entre 1645-1615 referente a C=C do grupamento vinil. Em 1581 cm⁻¹, identifica-se uma banda referente à deformação angular da ligação NH. A região espectral correspondente à ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 900 cm⁻¹. Na Tabela 8.5, estão apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização desses compósitos e os respectivos assinalamentos dos picos das amostras.

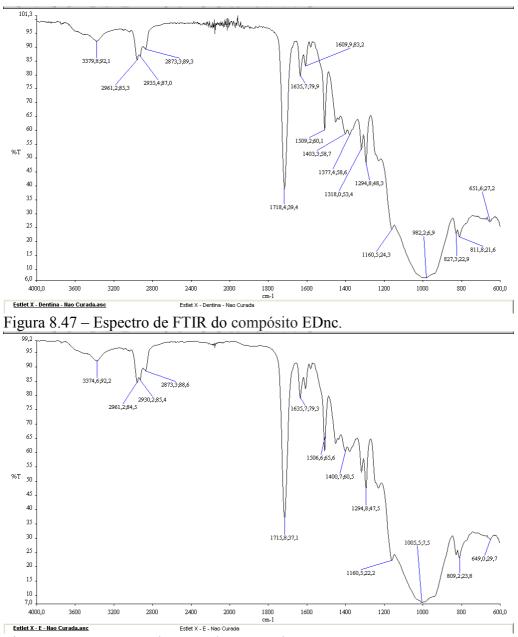


Figura 8.48 – Espectro de FTIR do compósito EEnc.

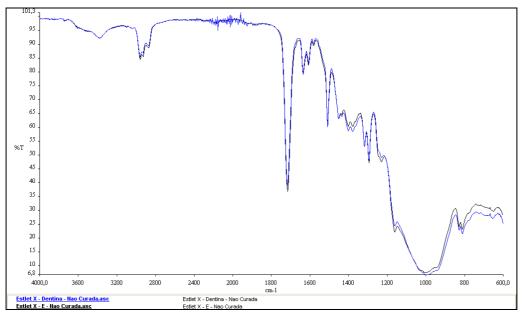


Figura 8.49 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos EDnc e EEnc.

Tabela 8.5 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito E.

Grupo	Comprimento	Assinalamento dos picos
	ondas (cm ⁻¹)	
О-Н	3374	Deformação axial existente nas ligações de H.
CH_3	2961	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³
CH_2	2930	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ²
CH_2	2873	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp
C=O	1715	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias
C=C	1635	Deformação axial de ligação C=C alifática (vinil)
C=C	1609	Deformação angular da vibração do núcleo aromático
NH	1581	Deformação angular da ligação NH
Si-O	1005	Deformação angular de ligação Si-O

8.1.4.6 - Amostras do compósito comercial F

Nas Figuras 8.50 a 8.52 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos comerciais FDnc e FEnc e a sobreposição dos espectros, respectivamente. Observa-se uma clara semelhança entre os dois compósitos diretos D e F e também, o compósito indireto B, principalmente pela presença de uma banda em 1581 cm⁻¹, identificada como uma banda referente à deformação angular da ligação NH.

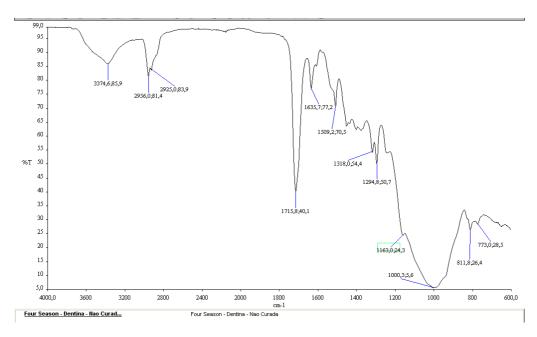


Figura 8.50 – Espectro de FTIR do compósito FDnc.

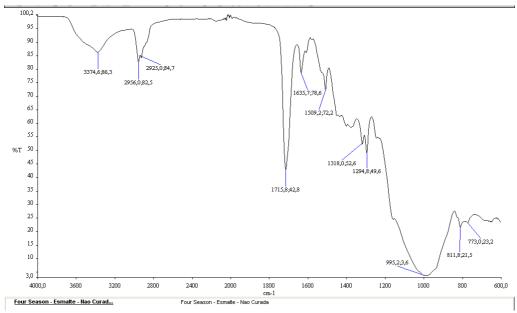


Figura 8.51 – Espectro de FTIR do compósito FEnc.

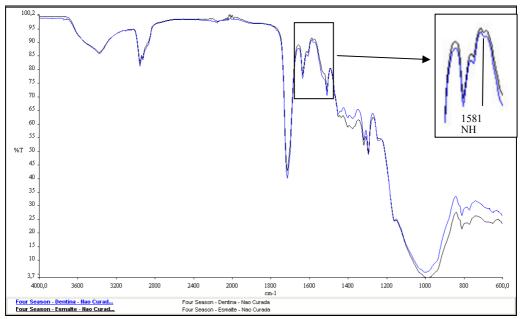


Figura 8.52 – Sobreposição dos espectros de FTIR dos compósitos FDnc e FEnc. No detalhe, *zoom* da banda de NH.

Tabela 8.6 – Grupamentos e assinalamentos dos espectros do compósito F.

Grupo	Comprimento	Assinalamento dos picos
	ondas (cm ⁻¹)	
О-Н	3374	Deformação axial existente nas ligações de H.
CH_3	2956	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ³
CH_2	2925	Deformação axial de ligação C-H de carbono sp ²
C=O	1717	Deformação axial de carbonila de amidas secundárias
C=C	1637	Deformação axial de ligação C=C vinil
C=C	1609	Deformação angular da vibração do núcleo aromático
NH	1581	Deformação angular da ligação NH
Si-O	1000-995	Deformação angular de ligação Si-O

De acordo com os resultados de FTIR, foi observada uma semelhança entre os espetros dos seis compósitos analisados neste trabalho. As principais semelhanças entre as amostras são relativas, principalmente, às bandas da ligação C-H, referentes a alcanos, em torno de 2960 e 2850 cm⁻¹, características de deformação axial da ligação C-H de carbono sp³ e sp², e a banda em torno de 1700 cm⁻¹, característica de carbonila de amidas secundárias.

Todas as amostras mostraram ainda uma banda em torno de 1637 cm⁻¹, típica da ligação C=C do grupamento vinil do dimetacrilato. Próximo a essa, encontram-se as bandas de 1600, 1570 e 1500 cm⁻¹, referentes a C=C da deformação angular da vibração do núcleo aromático. Essas duas últimas bandas têm sido utilizadas no estudo do grau de conversão dos polímeros de dimetacrilato por alguns pesquisadores, já que a abertura da dupla ligação de carbono é a responsável pela reticulação desses polímeros. Assim, é possível monitorar o desaparecimento da banda de dupla ligação vinílica (1637 cm⁻¹), cuja intensidade deve ser comparada com outra banda que não é afetada pela cura (RODRIGUES; NEUMANN, 2003). A região espectral correspondente à ligação Si-O está compreendida entre 1300 e 950 cm⁻¹, sugerindo a presença de agentes compatibilizantes entre os monômeros e as partículas de carga (REIS, 2006; SILVA Jr; ORÉFICE, 2001).

A diferença entre os compósitos analisados é relativa às bandas de OH e NH. A maioria das amostras apresentou bandas estreitas de OH associado, apenas as amostra de BD e BE apresentaram bandas largas de OH. A amostra CEnc não apresentou a banda de OH.

As bandas de NH foram encontradas nas amostras de dentina (D) e esmalte (E) dos compósitos B, E e F. No compósito C, esta banda foi encontrada apenas no espectro da amostra de esmalte CEnc. Apresenta-se como uma banda suave próximo à banda de aromáticos em 1535 cm⁻¹, referente à presença de NH. Essa banda também foi identificada na análise simultânea de TG/FTIR apresentada do item 8.1.2 (Figuras 8.32 e 8.33). Essa banda sugere a presença de UDMA na formulação destes compósitos. Essas freqüências, relacionadas aos grupos funcionais das estruturas químicas dos polímeros estudados, estão em concordância com a literatura pesquisada e com as tabelas de correlação (PEREIRA; VASCONCELOS; ORÉFICE, 1999)

8.1.4 – Cura dos Compósitos Odontológicos indiretos e diretos

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite estudar o processo de cura dos compósitos odontológicos. As curvas de DSC dos compósitos são apresentadas nos itens 8.1.4.1 a 8.1.4.6.

8.1.4.1 - Amostras do compósito comercial A

As curvas de DSC dos compósitos comerciais não curados ADnc e AEnc (Figuras 8.53 e 8.54) mostraram um evento exotérmico nas temperaturas de 156,04 e 158,83°C, respectivamente. O calor liberado (entalpia) foi de 20.38 J/g para ADnc e de 42,05 J/g para AEnc.

As amostras curadas ADc e AEc (Figuras 8.55 e 8.56) apresentaram um suave evento exotérmico nas temperaturas de 163,90 e 170,83°C, com entalpia de 0,59 J/g e 4,68 J/g, respectivamente. Além disso, foi identificada uma mudança da linha base (alteração na capacidade calorífica) que sugere transição vítrea (T_g). Esse evento pode ser visto no *zoom* nas curvas das amostras curadas. A amostra ADc não apresentou o evento, e a T_g da amostra AEc foi na temperatura de 74°C. Os resultados são apresentados na Tabela 8.7.

A Figura 8.57 mostra as curvas sobrepostas de DSC dos compósitos estudados. As amostras não curadas mostraram um evento exotérmico de elevada entalpia que está associado à cura térmica das mesmas. O mesmo evento nos compósitos curados mostra-se reduzido, o que indica que a cura por luz não foi completa. Ao serem submetidos à análise calorimétrica, ocorreu a cura térmica dos monômeros não reagidos por luz e conseqüentemente um aumento na conversão do monômero. Isso justifica o fato do evento exotérmico ser mais intenso nas amostras não curadas. As amostras não curadas e curadas mostraram um evento endotérmico de decomposição de alifáticos na temperatura aproximada de 320°C.

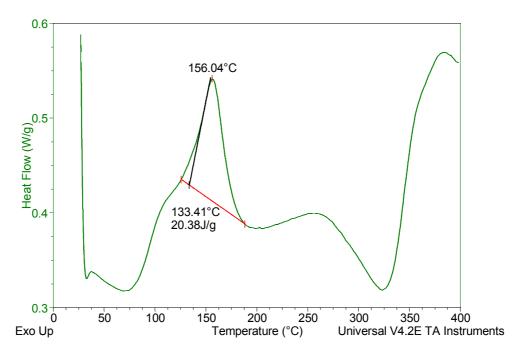


Figura 8.53 – Curva de DSC do compósito comercial ADnc.

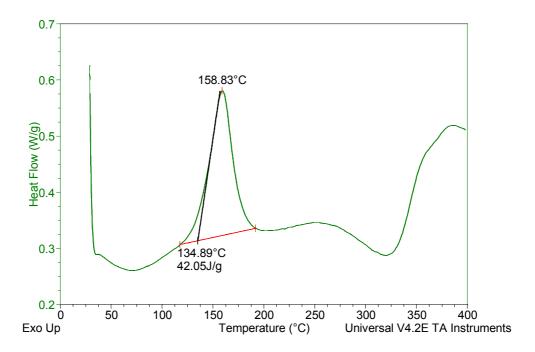


Figura 8.54 – Curva de DSC do compósito comercial AEnc.

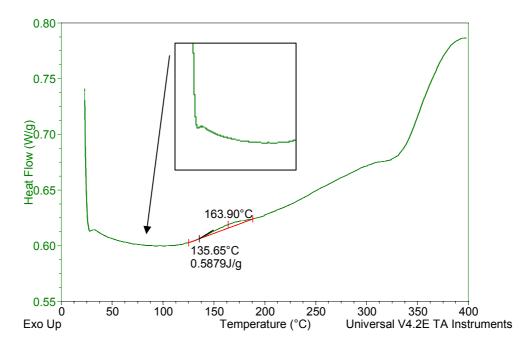


Figura 8.55 – Curva de DSC do compósito ADc, ausência de $T_{\rm g}$ no destaque.

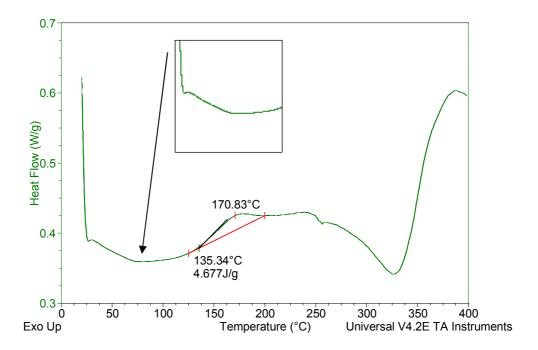


Figura 8.56 – Curva de DSC do compósito AEc, $T_{\rm g}$ no destaque.

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔH (J/g)	T _g (°C)
ADnc	156,04	20,38	-
AEnc	158,83	42,05	-
ADc	163,90	0,59	-

Tabela 8.7 – Resultados de DSC das amostras do compósito A.

170,83

AEc

A dificuldade na leitura da T_g durante o primeiro aquecimento ocorre provavelmente devido à sobreposição de eventos térmicos. A leitura da T_g pode ser melhorada realizando-se uma segunda "corrida" no DSC com a mesma amostra (GOMES, 2008; CANEVAROLO Jr, 2004). A razão de aquecimento interfere na sensibilidade de detecção da T_g , ou seja, quanto mais alta a razão de aquecimento, maior é o sinal associado à transição vítrea (CANEVAROLO Jr, 2004).

4,68

74

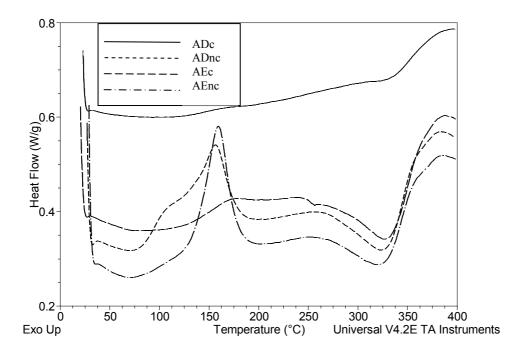


Figura 8.57 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos A.

8.1.4.2 – Amostras do compósito B

A amostra não curada BDnc mostrou um evento exotérmico na temperatura de 174,18°C e entalpia de 4,38 J/g. Na amostra BEnc esses valores foram de 166,23°C e 0,81 J/g, respectivamente (Figuras 8.58 e 8.59). A diferença na entalpia das amostras de dentina e esmalte sugere que o sistema de iniciação dessas amostras pode ter sido diferente. Na DTG essa diferença também aparece e sugere que a concentração do iniciador pode não ser a mesma (TESHIMA et al, 2004) ou diferentes iniciadores podem ter sido utilizados para potencializar a fotopolimerização da amostra de esmalte BEc (NEUMAN et al, 2006; LLOYDA et al., 2001; VENHOVEN et al., 1996). As amostras curadas BDc e BEc (Figuras 8.60 e 8.61) também apresentaram um suave evento exotérmico nas temperaturas de 168,38 e 169,44°C, com entalpia de 1,56 J/g e 0,55 J/g, respectivamente, sugerindo que a cura foi de quase 100%. Os resultados são apresentados na Tabela 8.8.

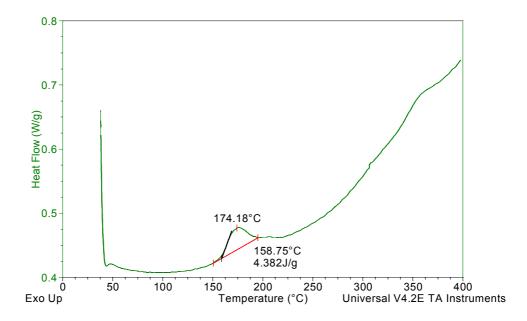


Figura 8.58 – Curva de DSC do compósito comercial BDnc.

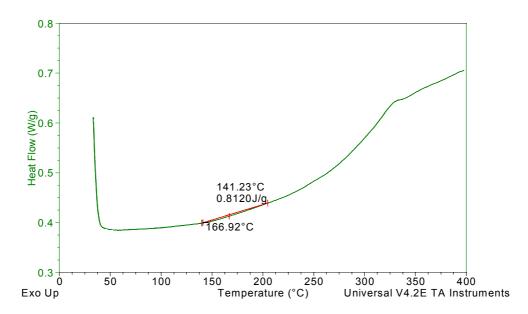


Figura 8.59 – Curva de DSC do compósito comercial BEnc.

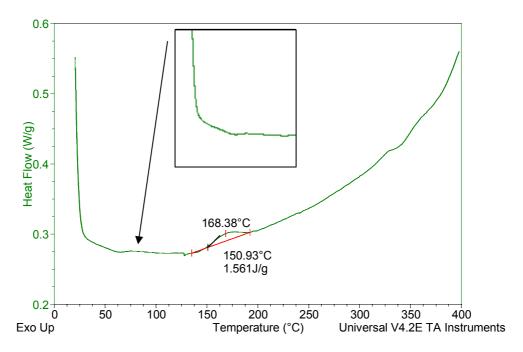


Figura 8.60 – Curva de DSC do compósito BDc, $T_{\rm g}$ no destaque.

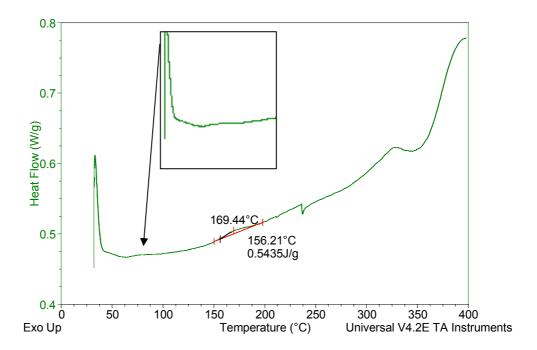


Figura 8.61 – Curva de DSC do compósito BEc, T_g no destaque.

Tabela 8.8 – Resultados de DSC das amostras do compósito B.

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔH (J/g)	T _g (°C)
BDnc	174,18	4,38	-
BEnc	166,23	0,81	-
BDc	168,38	1,56	68
BEc	169,44	0,55	66

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi de 68 e 66°C para as amostras BDc e BEc, respectivamente. Eentre os fatores que podem ter influência sobre a T_g, está a estrutura molecular do polímero. A introdução de um grupo NH tende a torná-lo mais flexível e tem como efeito a redução da T_g (SOH et al., 2007), o que está de acordo com os resultados encontrados neste estudo. No espectro resultante da pirólise (TG-FTIR) do compósito B, assim como no FTIR de refletância total atenuada (ATR) da amostra, a banda em 1500 cm⁻¹ sugere a presença de dimetacrilato de uretano (UDMA), podendo reduzir o valor da T_g da

amostra B quando comparado com a T_g da amostra A (74°C). As amostras sobrepostas são mostradas na Figura 8.62. Comparando as dimensões dos eventos exotérmicos das amostras A e B, percebe-se que a quantidade de calor liberado em A é significativamente maior do que no compósito B. A reação exotérmica pode ser proporcional à quantidade de matriz disponível para a polimerização e o grau de conversão das duplas ligações de carbono (GOMES, 2008). A porcentagem de orgânicos no compósito A foi de ~50%, enquanto no compósito B foi de 30%, podendo-se esperar uma maior quantidade de calor sendo liberado da amostra A. Um discreto evento endotérmico na temperatura aproximada de 340°C foi observado principalmente na amostra BEc, compatível com a DTG.

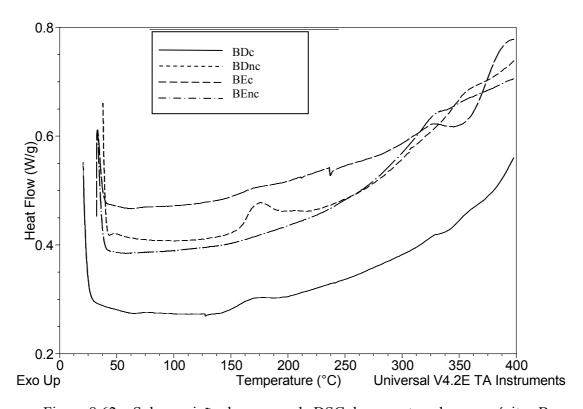


Figura 8.62 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos B.

8.1.4.3 – Amostras do compósito C

As amostra de dentina (CDnc e CDc) e esmalte (CEnc e CEc) são produtos comerciais diferentes. CD é um compósito de micropartículas de polímero pré-polimerizadas, com ~50% de carga e apresentação comercial na forma de massa (alta viscosidade), enquanto CE é um compósito nanohíbrido, com 61% de carga e apresentação comercial de baixa viscosidade.

As curvas de DSC dos compósitos não curados CDnc e CEnc (Figuras 8.63 e 8.64) mostraram um evento exotérmico nas temperaturas de 161,82 e 178,65°C, respectivamente. O calor liberado (entalpia) foi de 39,60 J/g para CDnc e 59,26 J/g para CEnc.

As amostras curadas CDc e CEc (Figuras 8.65 e 8.66) apresentaram um suave evento exotérmico nas temperaturas de 153,33 e 169,27°C, com entalpia de 2,96 J/g e 1,10 J/g, respectivamente, sugerindo que o sistema de cura foi eficiente. Além disso, foi identificada uma alteração na capacidade calorífica (cp) que sugere transição vítrea (Tg). Este evento pode ser visto no *zoom* nas curvas das amostras curadas. A amostra CDc apresentou o evento de Tg em 56°C e a amostra CEc foi em 78°C. Os resultados são apresentados na Tabela 8.9.

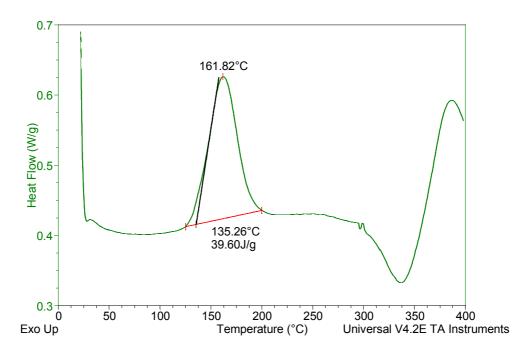


Figura 8.63 – Curva de DSC do compósito comercial CDnc.

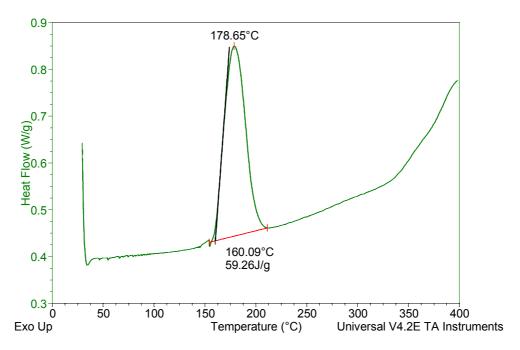


Figura 8.64 – Curva de DSC do compósito comercial CEnc.

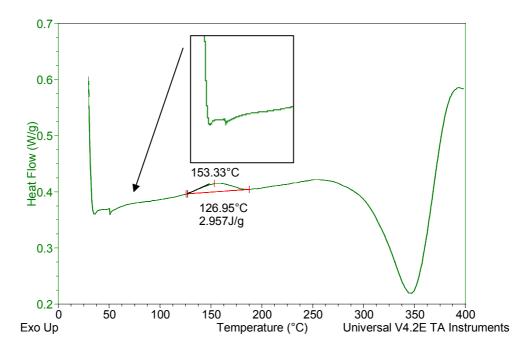


Figura 8.65 – Curva de DSC do compósito CDc, $T_{\rm g}$ no destaque.

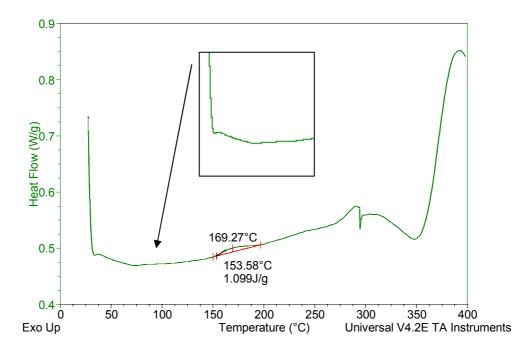


Figura 8.66 – Curva de DSC do compósito CEc, T_g no destaque.

Tabela 8.9 – Resultados de DSC das amostras do compósito C.

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔH (J/g)	T _g (°C)
CDnc	161,82	39,60	-
CEnc	178,65	59,26	-
CDc	153,33	2,96	56
CEc	169,27	1,10	78

A quantidade de calor liberado pela amostra CEnc submetida ao DSC foi aproximadamente 35% maior do que o calor liberado pela amostra CDnc. A baixa viscosidade da amostra CEnc pode ter contribuído para esse resultado e deve-se à presença de diluentes como o UDMA que é altamente flexível e foi encontrado no resultado de FTIR dessa amostra. A amostra de CDnc tem em sua composição polímero pré-polimerizado, ou seja, parte do calor de polimerização foi liberado na confecção do pré-polímero, e o restante foi liberado durante o procedimento de DSC, a entalpia foi, portanto, menor. Um evento endotérmico foi

observado nas amostras na temperatura aproximada de 345°C (Figura 8.67), compatível com as curvas de DTA, sugerindo decomposição.

A temperatura de transição vítrea de 56 e 78°C das amostras CDnc e CEnc, respectivamente, justifica-se pelas diferenças entre as amostras. Quando as amostras curadas são submetidas ao DSC, a elevação da temperatura de pós-cura (próximo da T_g) aumenta a mobilidade dos segmentos longos da cadeia, permitindo a colisão com grupamentos C=C próximos e aumentando a probabilidade de reação. A baixa viscosidade da amostra CEc permitiu que um maior número de ligações cruzadas ocorressem, aumentando a T_g .

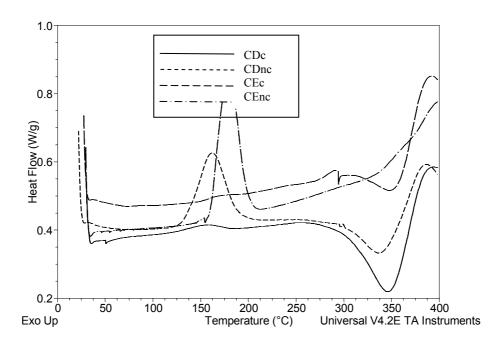


Figura 8.67 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos C.

8.1.4.4 – Amostras do compósito D

A curva de DSC do compósito comercial não curados DDnc (Figura 8.68) mostrou um suave evento exotérmico na temperatura 198,83°C (ombro) e outro evento exotérmico a temperatura de 267,92°C. A curva de DSC do compósito comercial não curados DEnc (Figura 8.69) mostrou dois eventos exotérmicos, um evento mais suave na temperatura de 219,56°C e outro maior na temperatura de 288,95°C.

A amostra curada DDc (Figuras 8.70) apresentou dois suaves eventos exotérmicos nas temperaturas de 173,49 e 221,04°C. A amostra curada DEc (Figuras 8.71) apresentou dois

suaves eventos exotérmicos nas temperaturas de 173,35 e 254,56°C. A temperatura de transição vítrea (T_g) de ambas as amostras foi de 74°C. Os resultados são apresentados na Tabela 8.10. Os eventos endotérmicos nas temperaturas de 320 e 350°C podem ser observados nas amostras sobrepostas de DDc e DEnc, respectivamente (Figura 8.72).

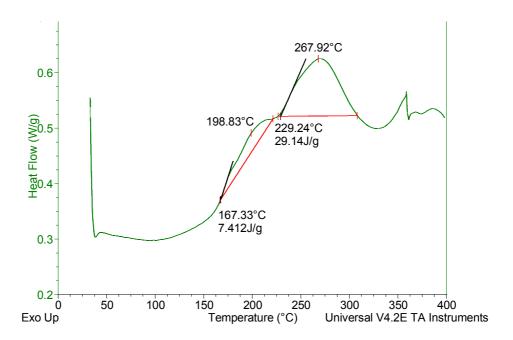


Figura 8.68 – Curva de DSC do compósito comercial DDnc.

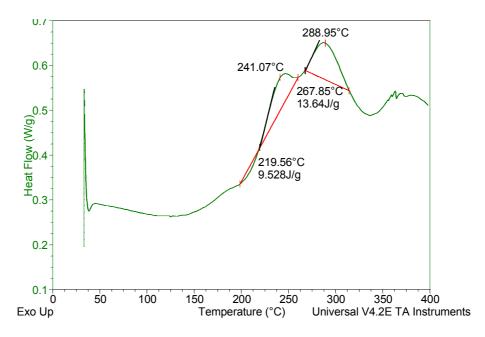


Figura 8.69 – Curva de DSC do compósito comercial DEnc.

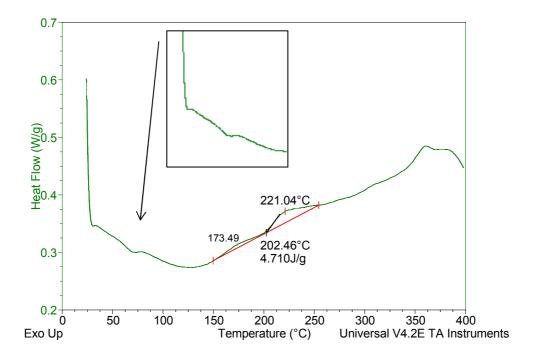


Figura 8.70 – Curva de DSC do compósito DDc, $T_{\rm g}$ no destaque.

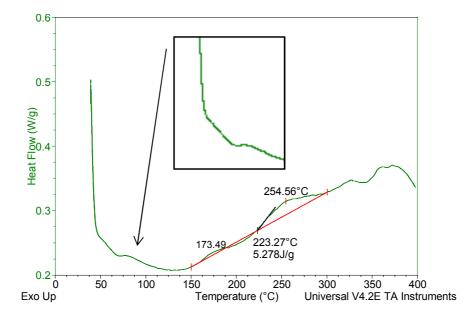


Figura 8.71 – Curva de DSC do compósito DEc, $T_{\rm g}$ no destaque.

Tabela 8.10 – Resultados de DSC das amostras do compósito D.
--

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔΗ (°C)	T _g (°C)
DDnc	198,83	7, 41	-
	267,92	29,10	
DEnc	241,07	9,50	-
	288,95	13,64	
DDc	173,49	4,71	74
	221,04		
DEc	173,35	5,27	74
	254,56		

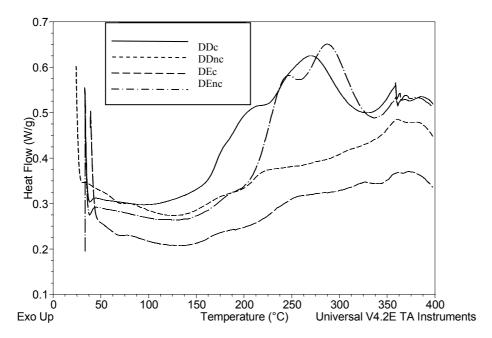


Figura 8.72 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos D.

A amostra não curada DEnc apresentou dois eventos exotérmicos nas temperaturas de 219,56 e 288,95°C compatíveis com a curva de DTA, que também apresentou dois eventos exotérmicos nas temperaturas de 180 a 220°C. Embora as amostras do compósito D não

tenham apresentado no FTIR a presença da banda referente ao composto UDMA, o compósito D é comercializado em baixa viscosidade e sugere que outros monômeros como o TEGDMA tenham sido incorporados ao produto. Os dois eventos de cura na amostra DEnc sugerem diferentes iniciadores decompondo-se em temperaturas diferentes.

Entre os compósitos estudados, as amostras D apresentaram os maiores percentuais de orgânicos (55% a 60%), e o evento exotérmico das amostras não curadas atinge grandes proporções. A porcentagem de perda de massa (TG) das amostras curadas no segundo estágio de decomposição foi de 8% e no terceiro estágio foi de ~42%. Os outros compósitos estudados apresentaram menor perda de massa no terceiro estágio de decomposição. O compósito A dentina e esmalte curado perdeu 27 e 30%, o compósito B perdeu 15%, o compósito C perdeu 17 e 22%, o compósito E perdeu 17 e 16%, e o compósito F perdeu 14e 16%%. Teshima e outros (2004) encontraram nos estágios inicial e secundário da decomposição térmica do BIS-GMA e do TEGDMA o ácido metacrílico e o composto 2hidroxietil metacrilato (HEMA) em todas as amostras, enquanto o ácido propiônico e o fenol foram detectados na fase final de decomposição. O fenol pode ser produzido pela cisão ao acaso da cadeia do BIS-GMA ou do BIS-EMA nas temperaturas de 370 a 500°C. A porcentagem de orgânicos (TG) encontrados no compósito A foi de aproximadamente 50%, e a perda de massa nas temperaturas de 370 a 470°C foi de ~30%. Considerando que as amostra pesadas antes de serem submetidas ao DSC tinham aproximadamente 6mg, pode-se concluir que apenas 0,90 mg da massa molecular da amostra do compósito A foi composta por ácido propiônico e fenol. Para o restante das amostras, a massa molecular composta por ácido propiônico e fenol foi de aproximadamente 0,27 mg para a amostra B; 0,48 mg para a amostra C; 0,28 mg para a amostra E e 0,28 mg para a amostra F. A concentração de ácido propiônico e fenol para a amostra D foi de ~2,16 mg, ou seja, aproximadamente 7 vezes maior que o encontrado nas amostras B, E e F, aproximadamente 4 vezes maior que o encontrado na amostras C e aproximadamente 2,5 vezes maior que o encontrado na amostra A. A composição da amostra D pode explicar também a estabilidade térmica (TG) desse compósito, superior a todos os demais.

8.1.4.5 - Amostras do compósito E

A amostra EDnc (Figura 8.73) mostrou um evento exotérmico na temperatura de 206,31°C com uma entalpia de 1,55 J/g, enquanto o evento na amostra EEnc foi de 167,32 °C

e 1,73 J/g, respectivamente (Figura 8.74). Os valores de temperatura de cura térmica e entalpia para as amostras curadas EDc e EEc não mostraram diferença significativa e foram de 226,35°C e 4,12 J/g e 242,94°C e 14,24 J/g, respectivamente. A entalpia das amostras mostrou-se significativamente reduzida e pode ser atribuída à baixa concentração de orgânicos (27%). As amostras curadas mostraram maior entalpia do que as amostras não curadas. A temperatura de transição vítrea foi de 68 e 62°C para as amostras de EDc e EEc, respectivamente, e sugere que porcentagem de carga (73%) pode ter interferido na reticulação do compósito mas não no sistema de cura que foi de quase 100% (Figuras 8.75 e 8.76). Os resultados estão apresentados na Tabela 8.11. Na Figura 8.77, observa-se os eventos endotérmicos de perda de massa na temperatura de aproximadamente 300°C.

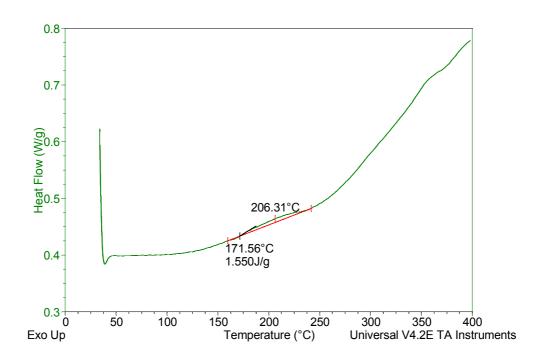


Figura 8.73 – Curva de DSC do compósito comercial EDnc.

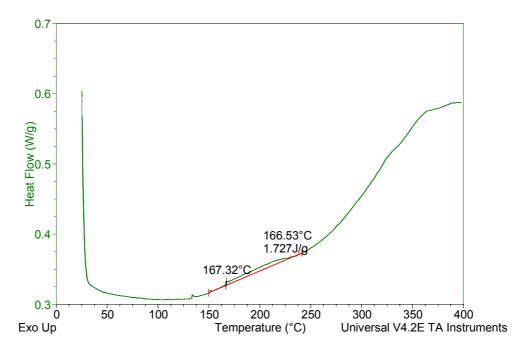


Figura 8.74 – Curva de DSC do compósito comercial EEnc.

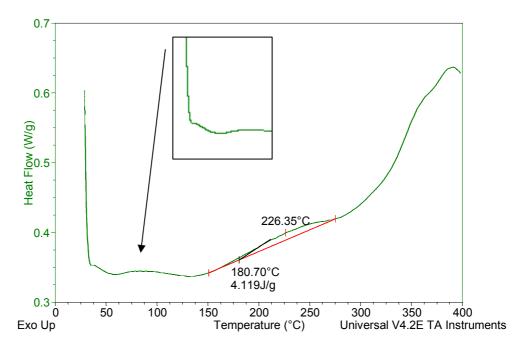


Figura 8.75 – Curva de DSC do compósito EDc, $T_{\rm g}$ no destaque.

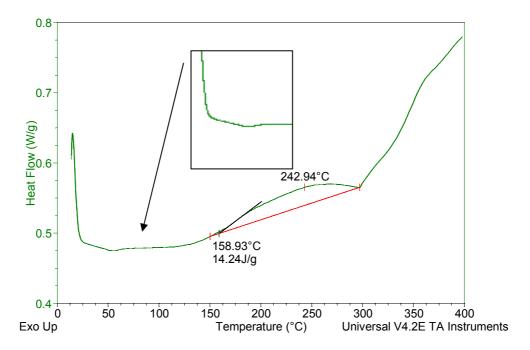


Figura 8.76 – Curva de DSC do comercial EEc, $T_{\rm g}$ no destaque.

Tabela 8.11 – Resultados de DSC das amostras do compósito E.

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔH (°C)	T _g (°C)
EDnc	206,31	1,55	-
EEnc	167,32	1,73	-
EDc	226,35	4,12	68
EEc	242,94	14,24	62

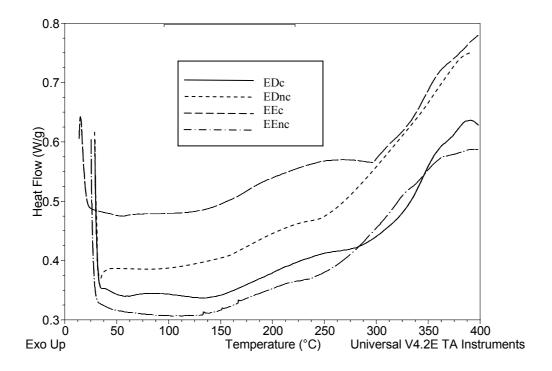


Figura 8.77 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos E.

8.1.4.6 - Amostras do compósito F

A amostra FDnc mostrou um evento exotérmico na temperatura de 203,51°C com uma entalpia de 1,53 J/g, enquanto o evento na amostra FEnc foi de 207,30°C e 1,66 J/g, respectivamente (Figuras 8.78 e 8.79). Os valores de temperatura de cura térmica e entalpia para as amostras curadas FDnc e FEnc não mostraram diferença significativa e foram de 255,08°C e 0,50 J/g e 186,92°C e 0,67 J/g, respectivamente. A temperatura de transição vítrea foi de 64 °C para as amostras de FDc e FEc (Figuras 8.80 e 8.81). Os resultados são apresentados na Tabela 8.12. Na Figura 8.82, estão apresentadas as curvas de DSC sobrepostas. A amostra FDnc mostrou quatro eventos endotérmicos compatíveis com os quatro picos de perda de massa da DTG.

As curvas de DSC das amostras diretas exibiram semelhanças e sugerem que o sistema de cura, os iniciadores e a decomposição térmica são os mesmos. Por outro lado, as amostras do compósito indireto B mostraram semelhanças com os compósitos diretos. As curvas de TG, DTG e DTA confirmaram essa possibilidade.

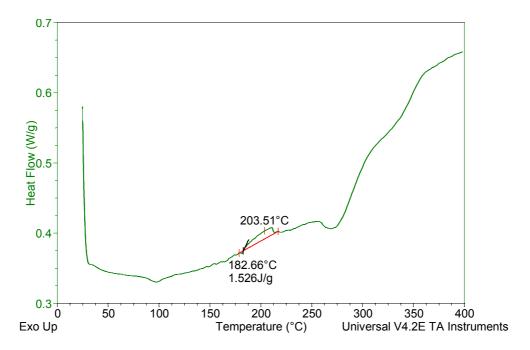


Figura 8.78 – Curva de DSC do compósito comercial FDnc.

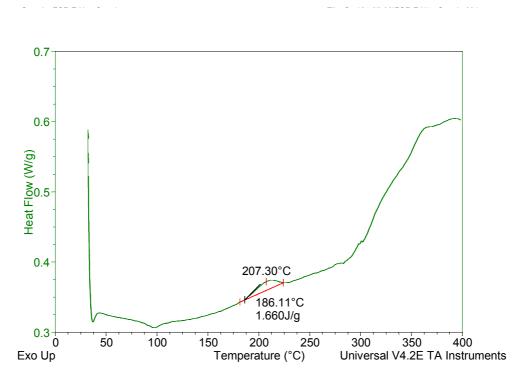


Figura 8.79 – Curva de DSC do compósito comercial FEnc.

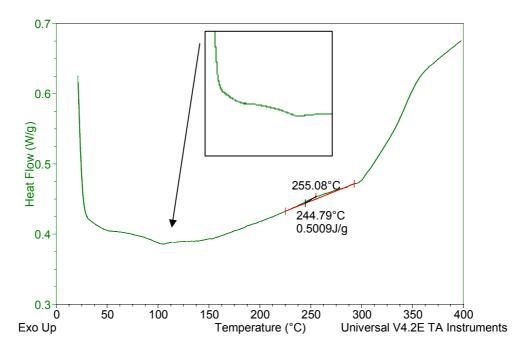


Figura 8.80 – Curva de DSC do compósito FDc, $T_{\rm g}$ no destaque.

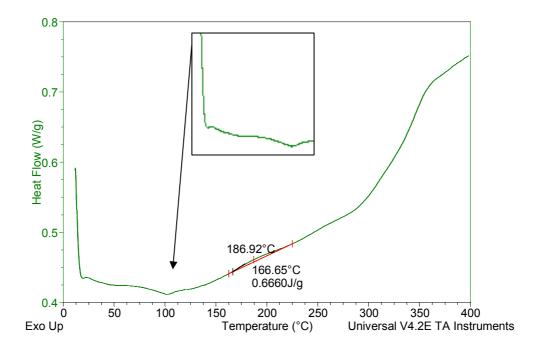


Figura 8.81 – Curva de DSC do compósito FEc, $T_{\rm g}$ no destaque.

Amostras	T evento exotérmico (°C)	ΔH (°C)	T _g (°C)
FDnc	203,51	1,53	-
FEnc	207,30	1,66	-

0,50

0,67

64

64

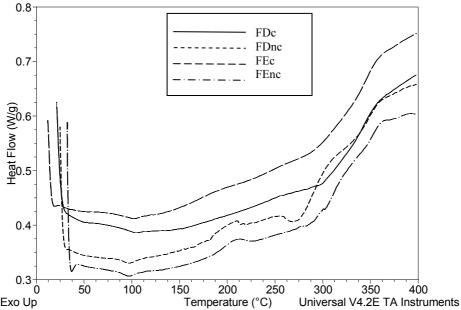
Tabela 8.12 – Resultados de DSC das amostras do compósito F.

255,08

186,92

FDc

FEc



Exo Up

Figura 8.82 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras dos compósitos F.

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) forneceu importantes informações sobre as propriedades térmicas dos compósitos. A Figura 8.83 mostra as temperaturas dos eventos exotérmicos referentes à cura térmica das amostras não curadas e curadas.

Entre os compósitos diretos, E e F foram os que apresentaram os maiores valores de temperatura de cura térmica, assim como, diferença significativa entre as amostras não curadas e curadas. Ao contrário, as amostras dos compósitos indiretos, mostraram resultados similares entre as amostras não curadas e curadas.

Os compósitos indiretos DD e DE foram os que apresentaram os maiores valores de temperatura de cura. Dois tipos de luz foram indicados, pelos fabricantes, para a cura dos compósitos estudados: visível e ultravioleta. A fonte de luz deve ser capaz de sensibilizar a molécula do iniciador, para que a mesma se excite e dê início à formação dos radicais livres.

Diferentes iniciadores foram necessários, portanto, na formulação dos compósitos estudados. O peróxido de benzoíla tem sido utilizado como iniciador do processo de polimerização dos compósitos sensíveis à luz ultravioleta, enquanto a canforoquinona tem sido utilizada nos compósitos curados por luz fluorescente. (MUCCI *et al.*, 2009; CHARTON *et al.*, 2007; PHILLIPS, 1993; BILLMEYER, 1984). Os compósitos curados por luz visível D, E e F (Quadro 7.2) apresentaram as maiores temperatura de cura térmica. Entre esses, os compósitos E e F foram curados por luz de diodo, enquanto o compósito D foi curado por luz fluorescente. Diversos autores encontraram resultados semelhantes (NETO; BARJA; AVALOS, 2006; OBERHOLZER; Du PREEZ; KIDD, 2005; KNEZEVIC *et al.*, 2001). O compósito B também foi curado por luz fluorescente e apresentou temperatura de cura semelhante aos compósitos curados por luz ultravioleta.

Os valores de entalpia dos compósitos não curados e curados estão ilustrados na Figura 8.84. Os valores de entalpia para os compósitos não curados são significativamente maiores que os curados, exceto para as amostras E. Os compósitos E, F (diretos) e B (indireto) mostraram similaridade.

Na Figura 8.85 são apresentados os valores de transição vítrea (T_g) dos compósitos curados. O compósito indiretos CE apresentou o maior valor de temperatura de transição vítrea (T_g) de 78°C, seguidos das amostras de D e AE com T_g de 74°C. Os compósitos diretos E e F apresentaram T_g semelhante ao restante das amostras indiretas.

A Figura 8.86 compara os valores de temperatura inicial de decomposição (Ti) e a porcentagem de orgânicos das amostras. As amostras do compósito D, dentina e esmalte, mostraram os maiores valores de estabilidade térmica (310 e 300°C) e também as maiores porcentagens de orgânicos (60 e 55%), sugerindo que uma maior quantidade de energia deve ser fornecida a essas amostras para romper suas ligações químicas. Como essas amostras apresentam um maior percentual de orgânicos a Ti é maior. A baixa concentração de orgânicos nas amostras dos compósitos diretos E e F mostrou os menores valores de Ti (250°C). Entretanto a amostra do compósito indireto B apresentou uma porcentagem de carga semelhante aos compósitos diretos e o valor da Ti foi de 270°C. O sistema de cura pode

explicar esse resultado. As três amostras em questão foram curadas por luz visível. Para os compósitos diretos (E e F) foi utilizada a luz de diodo por 20 segundos, e para a amostra do compósitos indireto B, utilizou-se cura por luz fluorescente por 180 segundos. O tipo de luz e o tempo de cura adotado neste estudo estão de acordo com a indicação dos fabricantes.

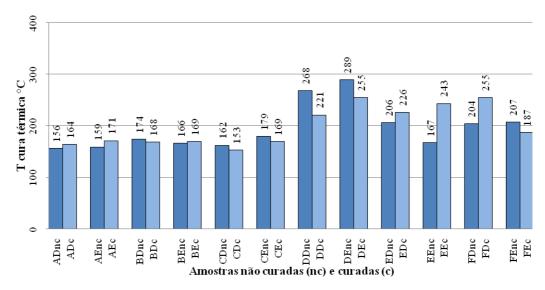


Figura 8.83 – Temperatura do evento exotérmico dos compósitos comerciais.

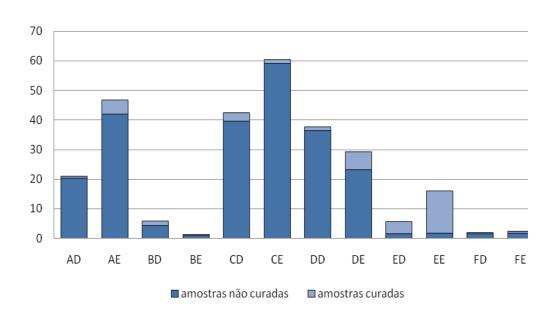


Figura 8.84 – Valores de entalpia dos compósitos não curados e curados.

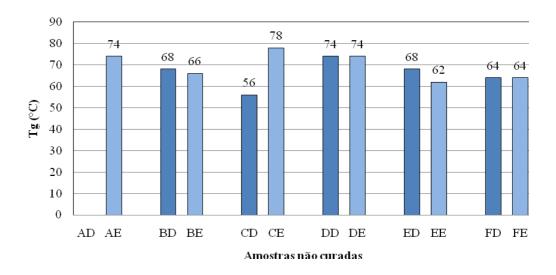


Figura 8.85 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos curados.

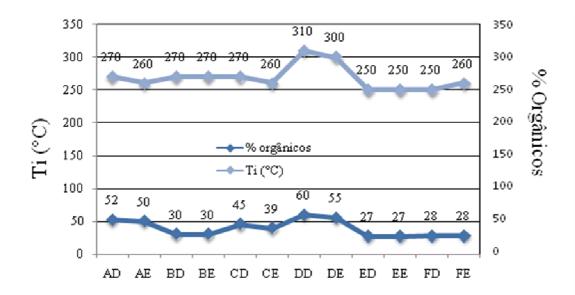


Figura 8.86 – Comparação da temperatura inicial de decomposição (Ti) e porcentagem de orgânicos dos compósitos curados.

8.1.5 – Análise simultânea TG/DSC

Os resultados da análise simultânea TG/DSC das amostras comerciais de compósitos A e B, não curados e curados, são ilustrados nas Figuras 8.87 e 8.88.

As curvas de TG das amostras ADnc e ADc mostraram comportamento semelhante e apresentaram estágios de decomposição (TG) com perda de massa de 0,6%, 17,9% e 30,6% provavelmente devido à evaporação de umidade, à presença de solventes e à decomposição de polímeros, nas temperaturas aproximadas de 170, 330 e 440°C, respectivamente.

O evento exotérmico (DSC) na temperatura aproximada de 170°C, característico da cura térmica mostrou uma entalpia de 51 J/g e 7 J/g, nas amostras ADnc e ADc, respectivamente. A presença desse evento exotérmico nas amostras curadas indica que a cura por luz não foi completa. O pico endotérmico nas temperaturas aproximadas de 330°C e 440°C deve-se à provável perda de massa referente à decomposição das amostras.

As curvas de TG da amostra BDnc e BDc mostraram um comportamento diferenciado na decomposição, com estágios de decomposição e perda de massa de 0,6, 17,9 e 30,1%. As curvas de DSC mostraram um evento de cura na temperatura aproximada de 170°C com entalpia de 9,19 e 1,37 J/g para as amostras não curada e curada. Dois eventos endotérmicos foram observados nas temperaturas de 340 e 440°C.

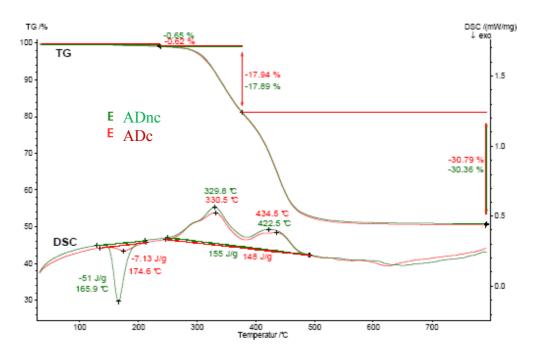


Figura 8.87 – Curvas de TG/DSC das amostras ADnc (verde) e ADc (vermelho).

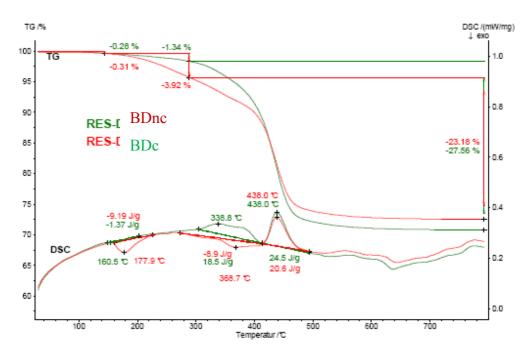


Figura 8.88 – Curvas de TG/DSC das amostras BDnc (verde) e BDc (vermelho).

8.1.6 – Topografia Superficial das Amostras dos Compósitos Odontológicos

As amostras dos compósitos odontológicos tiveram a superfície fraturada analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e mostraram uma variedade de informações sobre a morfologia dos compósitos.

8.1.6.1 - Amostras do compósito A

As amostras dos compósitos AD e AE analisadas com aumento de 500X mostraram uma massa heterogênea onde destacam-se partículas de carga de formato irregular e tamanho variado (~5 a 50μm), como pode ser visto nas Figuras 8.89 e 8.90. Ao analisá-los com maior aumento (2000x), pode-se perceber o contorno de uma partícula que se deslocou durante o preparo da amostra para análise (Figura 8.91). Na Figura 8.92, as partículas de carga podem ser visualizadas com maior detalhe, observa-se que a fratura ocorreu na interface matriz/carga. Isso sugere talvez a ausência de qualquer agente de compatibilização (silanização) na interface. Na Figura 8.93, a amostra foi analisada com um aumento de 5000X, e mostrou descamações e fraturas na matriz polimérica, além de uma quantidade de partículas menores do que 1 μm (submicrométricas) dispersas.

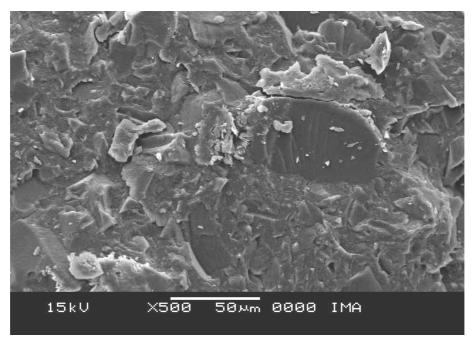


Figura 8.89 – Micrografía do compósito comercial AD (500X).

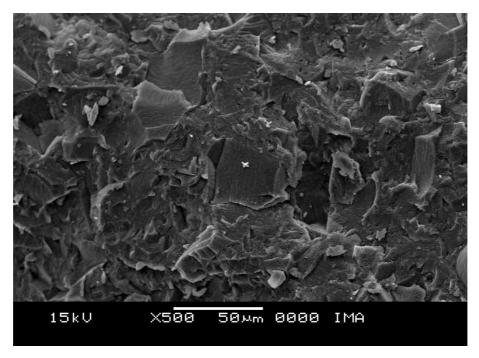


Figura 8.90 – Micrografía do compósito comercial AE (500X).

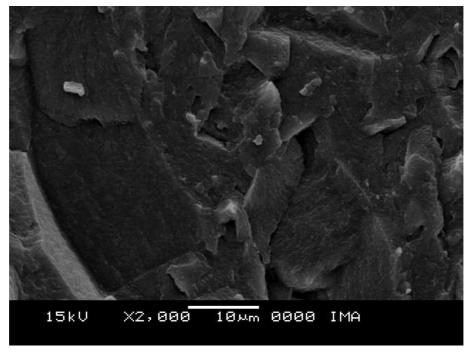


Figura 8.91 – Micrografía do compósito comercial AD (2000X).

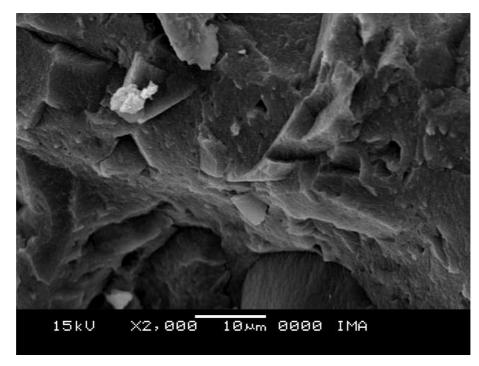


Figura 8.92 – Micrografía do compósito comercial AE (2000X).

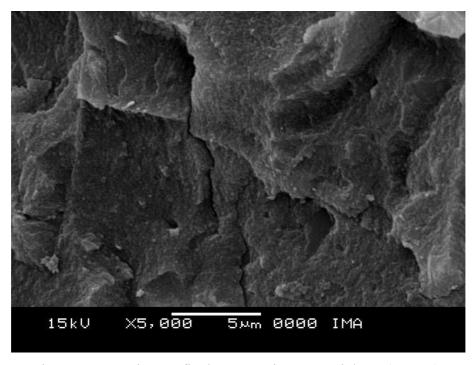


Figura 8.93 – Micrografía do compósito comercial AE (5000X).

8.1.6.2 - Amostras do compósito B

Analisados com um aumento de 500X (Figura 8.94), os compósitos apresentaram-se como uma massa parcialmente uniforme e com distribuição homogênea das partículas. Não foi notada presença de fraturas ou vazios. Ao contrário das amostras de AD e AE, não foi possível visualizar a matriz polimérica, o que sugere um compósito com elevada porcentagem de partículas de carga, o que está de acordo com os resultados obtidos na termogravimetria, relativos à concentração de partículas inorgânicas.

Em maior aumento (2000X), pode-se perceber tamanho diversificado de partículas de tamanho micrométrico (Figura 8.95). O aspecto pouco nítido das partículas sugere que as mesmas foram tratadas com agente de compatibilização e que interações interfaciais foram responsáveis pela fratura do compósito no interior da matriz polimérica, e não na interface matriz/partículas inorgânicas.

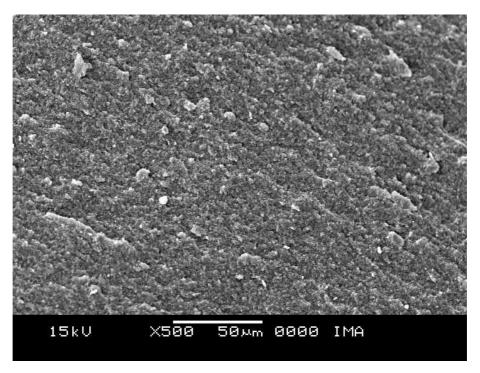


Figura 8.94 – Micrografía do compósito comercial BE (500X).

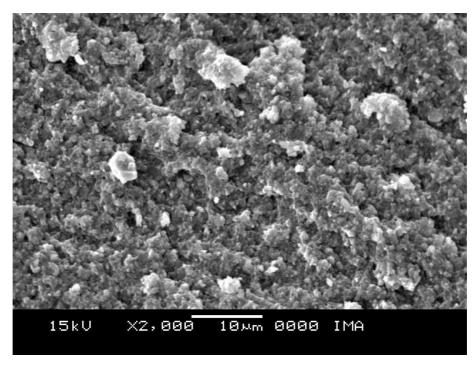


Figura 8.95 – Micrografia do compósito comercial BE (2000X).

8.1.6.3 - Amostras do compósito C

As micrografías do compósito C dentina (D) e esmalte (E), comparadas, mostraram diferenças superficiais. O compósito CD analisado com um aumento de 2000X e 5000X (Figuras 8.96 e 8.97) mostrou uma matriz polimérica pouco densa com áreas de vazios (semelhantes a bolhas) e microfraturas, além de descamações, parcialmente deslocadas. Algumas partículas submicrométricas podem ser visualizadas. O compósito CE analisado com um aumento 2000X e 5000X mostrou um compósito parcialmente homogêneo com uma ampla variedade de tamanhos de partículas (Figuras 8.98 e 8.99).

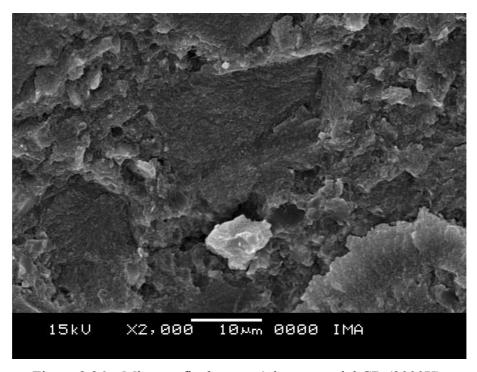


Figura 8.96 – Micrografía do compósito comercial CD (2000X).

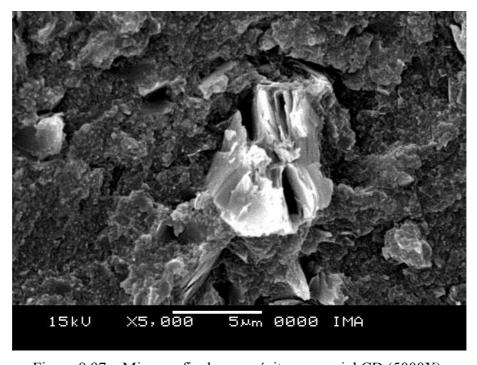


Figura 8.97 – Micrografía do compósito comercial CD (5000X).

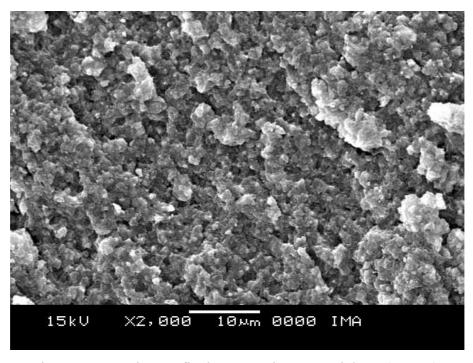


Figura 8.98 – Micrografía do compósito comercial CE (2000X).

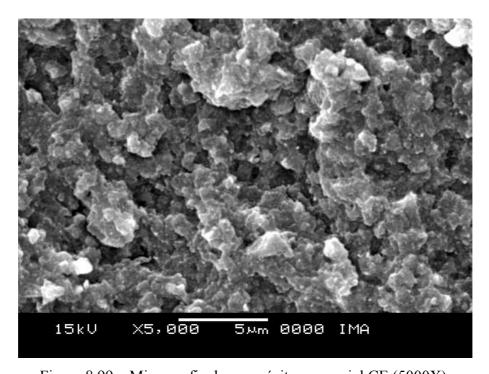


Figura 8.99 – Micrografía do compósito comercial CE (5000X).

8.1.6.4 - Amostras do compósito D

Analisados com um aumento de 500X (Figura 8.100), os compósitos apresentaram-se como uma massa uniforme e semelhante ao compósito B. Não foi notada a presença de fraturas ou vazios apesar de a porcentagem de resíduos inorgânicos nesse compósito estar na faixa de 50%.

Em maior aumento (2000X), pode-se perceber tamanho diversificado de partículas de tamanho micrométrico (Figura 8.101), embora revestidas por grande quantidade de matriz polimérica. O aspecto pouco nítido das partículas sugere que as mesmas foram tratadas com agente compatibilizante e que interações interfaciais foram responsáveis pela fratura do compósito no interior da matriz polimérica, e não na interface matriz/partículas inorgânicas.

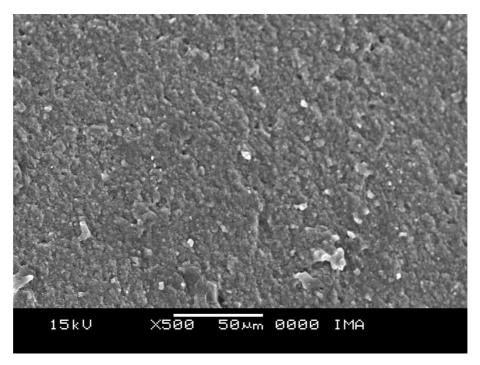


Figura 8.100 – Micrografía do compósito comercial DE (500X).

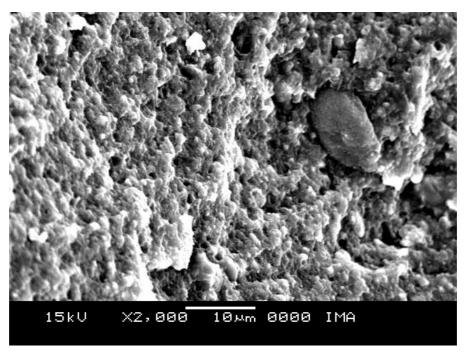


Figura 8.101 – Micrografía do compósito comercial DE (2000X).

8.1.6.5 - Amostras do compósito E

Nas Figuras 8.102 a 8.105, são mostradas as micrografias do compósito direto E. As amostras dentina e esmalte mostraram semelhança quanto ao tamanho, ao formato e à distribuição das partículas. A porcentagem de resíduos a 800°C foi de aproximadamente 73% (TG) para ambas as amostras, e a matriz polimérica mostrou-se aderida às partículas. Percebese uma forte adesão da matriz polimérica às partículas de carga, já que a fratura ocorreu no interior da matriz.

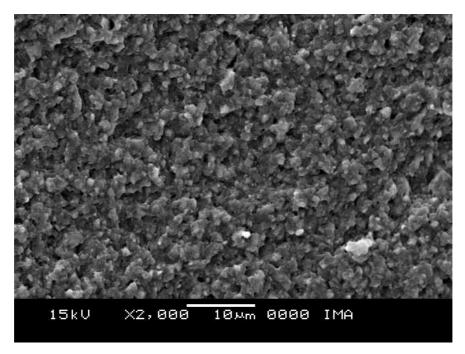


Figura 8.102 – Micrografia do compósito comercial ED (2000X).

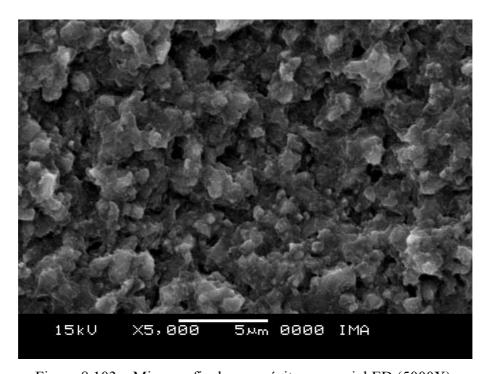


Figura 8.103 – Micrografia do compósito comercial ED (5000X).

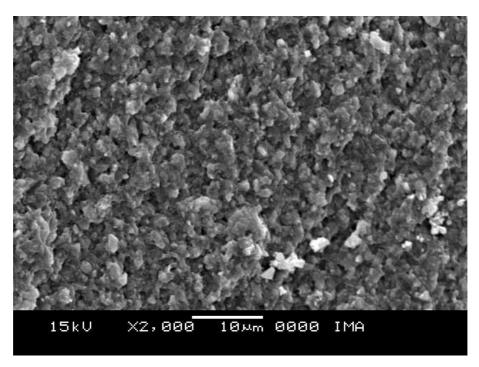


Figura 8.104 – Micrografia do compósito comercial EE (2000X).

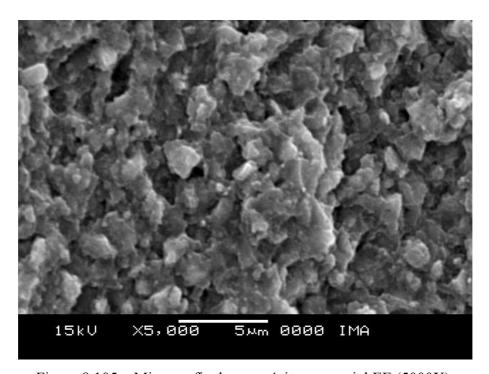


Figura 8.105 – Micrografia do compósito comercial EE (5000X).

8.1.6.6 - Amostras do compósito F

Nas Figuras 8.106 a 8.108, são mostradas as micrografías do compósito direto F, com aumento de 2000X e, na Figura 8.108, mostra-se FE com aumento de 5000X. As amostras de dentina e esmalte, FD e FE, mostraram semelhança quanto ao tamanho, ao formato e à distribuição das partículas. Em ambas as amostras a matriz polimérica mostrou-se aderida às partículas que representam 73% do compósito.

Os compósitos diretos E e F mostraram semelhança quanto ao tamanho, ao formato e à distribuição das partículas. As partículas do compósito F apresentaram-se menores do que no compósito E. Nas Figuras 8.109 e 8.110, mostra-se a medição de uma partícula isolada, com aumento de 15000X.

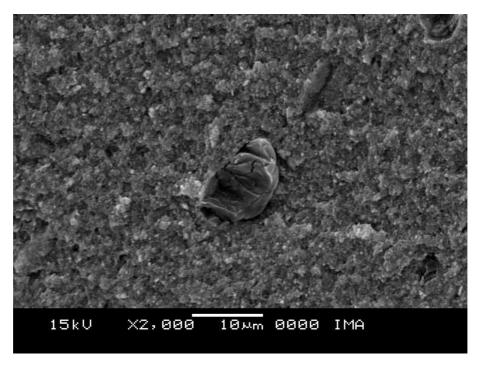


Figura 8.106 – Micrografía do compósito comercial FD (2000X).

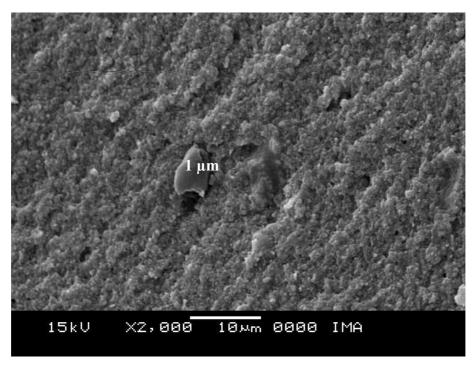


Figura 8.107 – Micrografia do compósito comercial FE (2000X).

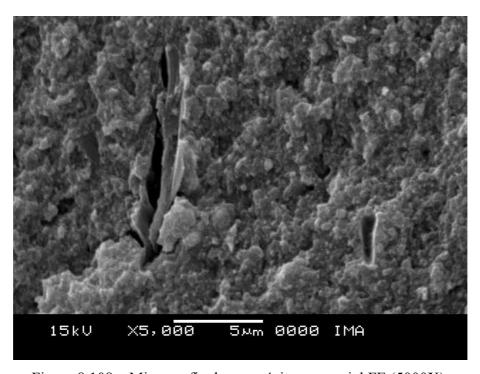


Figura 8.108 – Micrografia do compósito comercial FE (5000X).

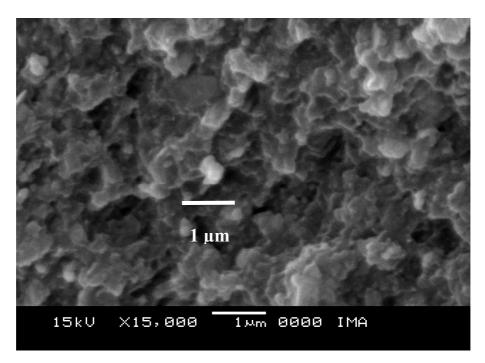


Figura 8.109 – Micrografía do compósito comercial FD (15000X).

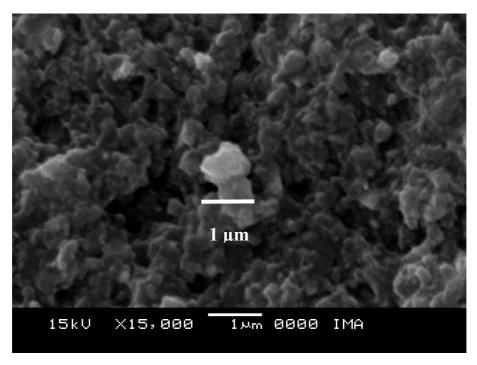


Figura 8.110 – Micrografía do compósito comercial FE (15000X).

A despeito da classificação fornecida pelos fabricantes (Quadro 7.1), observam-se diferenças significativas entre os materiais. As micrografías das amostras dos compósitos B, CE, D, E e F mostraram semelhança entre si quando analisadas com um aumento de 2000X. Entretanto, analisadas com um aumento de 5000X, foi possível notar alguma diferença entre as mesmas, quanto à distribuição de tamanhos e à forma das partículas. As partículas do compósito F apresentaram-se significativamente menores. Outra diferença diz respeito à quantidade de partículas apresentadas pelos compósitos. As imagens dos compósitos B, E e F mostram uma grande densidade de partículas e poucas áreas de matriz polimérica expostas.

As amostras de esmalte (E) e dentina (D) dos materiais analisados apresentaram aspecto semelhante, exceto as amostras de CDc e CEc (Figuras 8.96 a 8.99). A dentina e o esmalte dental têm função e composição diferenciadas no dente natural. A dentina é formada de 65 a 75% de substâncias inorgânicas, enquanto que o esmalte pode chegar a apresentar 96%. Em função disso, o esmalte é extremamente rígido e quebradiço, e sua resistência ao esforço mastigatório depende da dentina que lhe dá sustentação, dada a sua maior elasticidade. Segundo o fabricante, o compósito CD classifica-se como microparticulado heterogêneo (partículas pré-polimerizadas), e CE é um material microhíbrido. As micrografias desses compósitos estão de acordo com as informações sugeridas pelo fabricante, entretanto a quantidade de carga requerida para um compósito microparticulado está adequada (52%), mas para um compósito microhíbrido é necessário entre 70 a 75% de carga, e foi encontrado apenas 61% em CE. As imagens do compósito A diferem de todas as outras, com partículas entre 5 a 50μm e formato irregular. As partículas não se mostraram recobertas por matriz polimérica, o que sugere ausência de adesão entre a matriz e as partículas de carga, ou seja, a fratura ocorreu na interface carga/matriz denotando ausência de silanização das partículas.

- 1. Neste trabalho, foi realizado um levantamento na literatura recente sobre a matriz polimérica, os mecanismos de cura e as partículas de carga dos compósitos. Procedeuse um estudo minucioso sobre a caracterização dos principais compósitos comerciais utilizados no Brasil à base de BIS-GMA, sobre o qual não foram encontradas fontes bibliográficas, o que confere a este trabalho um caráter inédito.
- 2. Os compósitos de cura indireta, isto é, curados em equipamentos de uso extra-oral, mostraram maior estabilidade térmica quando comparados aos compósitos curados em equipamentos de uso intra-oral, ou seja, diretos. Isso significa que uma vez instalados na cavidade oral na forma de restauração, os compósitos indiretos estudados podem apresentar maior estabilidade química.
- 3. A cura aumentou a estabilidade térmica dos compósitos. A amostra D teve um aumento na Ti de 200°C para ~300°C, na amostra CEc o aumento foi de 210°C para 260°C e na amostra B foi de 220°C para 270°. As amostras dos compósitos A e E analisados não apresentaram aumento significativo na estabilidade térmica após a cura.
- 4. Os compostos apresentaram resíduos a 800°C (TG), sugerindo compostos inorgânicos como carga. A porcentagem de resíduos nos compósitos indiretos foi de 48 e 50% para o compósito AD e AE, 70% para ambos os compósitos BD e BE, 55 e 61% para os compósitos CD e CE, 40 e 45% para os compósitos DD e DE, 73% para ambos os compósitos ED e EE e 72% de resíduos para ambos os compósitos FD e FE.
- 5. Os compósitos diretos mostraram na termogravimetria (TG) os maiores porcentuais de resíduos e os menores valores de temperatura inicial de decomposição (250°C), sugerindo que o alto percentual de partículas de carga pode ser responsável pela redução na estabilidade térmica. O compósito indireto B apresentou um percentual de

- resíduo de 70%, semelhante aos diretos e a estabilidade térmica foi de 270°C, ou seja, superior aos diretos. O sistema indireto de cura pode ter influído neste resultado.
- 6. Os compósitos que apresentaram variação no percentual de carga (TG) nas amostras de dentina (D) e esmalte (E) foram nas amostras CD e CE com 55 e 61%, respectivamente. A amostra DD apresentou um percentual de resíduos de 40% e na amostra DE o percentual foi de 45%.
- 7. Os compósitos DD e DE apresentaram a maior temperatura inicial de decomposição (310 e 300°C) e a menor porcentagem de carga (46 e 45%), sugerindo que a baixa concentração de partículas e a baixa viscosidade do material podem ter sido responsáveis pelo aumento do grau de conversão e reticulação desse compósito. A amostra do compósito D também apresentou os maiores percentuais de orgânicos (55 a 60%) e a porcentagem de perda de massa dessas amostras curadas no terceiro estágio de decomposição foi de ~40%, contra ~30% para o compósito A, 15% para o compósito B, 19% para o compósito C, 16% para o compósito E e 15% para o compósito F. Esse resultado sugere que a quantidade de ácido propiônico e fenol, que normalmente se decompõe na temperatura de 370 a 500°C, pode ter sido até 7 vezes maior que o encontrado nas amostras B, E e F, aproximadamente 4 vezes maior que o encontrado nas amostras C e aproximadamente 2,5 vezes maior que o encontrado nas amostras A. Esse resultado pode também explicar a estabilidade térmica deste compósito, superior a todos os demais.
- 8. Um evento exotérmico na calorimetria exploratória diferencial (DSC) relativo à cura térmica foi observado nas amostras dos compósitos não curados, cuja entalpia foi maior nas amostras dos compósitos indiretos A, C e D. O compósito B comportou-se como os compósitos diretos E e F e um discreto evento exotérmico foi observado. Esse resultado sugere que o sistema de iniciação e o tipo de luz utilizado podem ter influenciado nos resultados. O evento exotérmico foi observado nos compósitos curados em menor intensidade, sugerindo que a fotocura foi incompleta.
- 9. O compósito indireto CE mostrou o maior valor de temperatura de transição vítrea (T_g) de 78°C, seguido de AE e D com T_g de 74°C.

- 10. A decomposição térmica (TG/FTIR) das amostras A e B ocorreu em dois picos na termogravimetria derivada nas temperaturas aproximadas de 374°C e 442°C. Foram obtidos dois espectros (FTIR) individuais nas temperaturas de decomposição e mostraram bandas em 2957 e 2928 cm⁻¹ características do grupamento metil (-CH₃) e metileno (-CH₂-), em 2400 cm⁻¹ típica da presença do CO₂, em 1750 cm⁻¹ se observa uma banda da carbonila (C=O) de éster e as bandas em 1625-1400 cm⁻¹ referentes à deformação angular da vibração do núcleo aromático. Esses espectros de FTIR são típicos da presença de BIS-GMA ou BIS-EMA nas amostras A e B analisadas por TG/FTIR. As amostras do compósito B mostraram uma banda de NH que sugere a presença de UDMA na formulação desses compósitos. Segundo o fabricante da amostra A, a matriz polimérica é composta de metacrilato multi-funcional, já o fabricante da amostra B relatou uma composição com diversos dimetacrilatos como o BIS-GMA, BIS-EMA, TEGDMA, e também o UDMA.
- 11. Os espectros de FTIR sugerem semelhança, entre os seis compósitos analisados, principalmente quanto à presença das bandas da ligação C-H, referentes à alcanos, em torno de 2960 e 2850 cm⁻¹, a banda em torno de 1700 cm⁻¹, características de carbonila, uma banda em torno de 1637 cm⁻¹ típica da ligação C=C do grupamento vinil do dimetacrilato e as bandas de 1600, 1570 e 1500 cm⁻¹ referentes a C=C da deformação angular da vibração do núcleo aromático. A região espectral correspondente à ligação Si-O e está compreendida entre 1300 e 950 cm⁻¹, sugerindo a presença de agentes compatibilizantes entre os monômeros e as partículas de carga.
- 12. Os compósitos mostraram diferenças nos espectros de FTIR relativos às bandas de OH e NH. A amostra do compósito B apresentou uma banda larga de OH e a amostra CEnc não apresentou a banda de OH. Todas as outras apresentaram uma banda estreita de OH associado. As bandas de NH em 1535 cm⁻¹ foram encontradas nas amostras dos compósitos B, E e F. No compósito C esta banda foi encontrada apenas no espectro da amostra de esmalte CEnc. Essa banda sugere a presença de UDMA na formulação destes compósitos.
- 13. As micrografías (SEM) revelaram diferentes tamanhos de partículas. Os compósitos curados B, CE, D, E e F mostraram partículas de carga com tamanho inferior a 1μm e com uma pequena variação de tamanhos, típica de compósitos microhíbridos, enquanto que a micrografía do compósito A mostrou partículas de carga maiores do

- que 1μm e com ampla variação de tamanhos sugerindo compósitos híbridos. A micrografia do compósito CD sugere um compósito de micropartículas heterogêneas.
- 14. As imagens do compósito A sugerem ausência de adesão entre a matriz e as partículas de carga, ou seja, a fratura ocorreu na interface carga/matriz denotando ausência de silanização das partículas.
- 15. A indicação clínica de um compósito encontra-se sustentada na porcentagem de partículas de carga que o compósito apresenta. Para um compósito microhíbrido e híbrido, utilizado em pequenas restaurações em dentes posteriores, são necessários entre 70 e 75% de carga, e as amostras B, E e F encontram-se nessa faixa. Entretanto, na amostra CE foi encontrado 61% e na amostra D foram encontrados 40 e 45% de carga, restringindo as indicações desses materiais para dentes posteriores. Para um compósito microparticulado a porcentagem de carga é em torno de 50% e o compósito CD apresentou 52%, o que está adequado quanto à indicação em locais de baixo estresse mecânico.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1. Relacionar os resultados obtidos nesse estudo com:
 - A. As propriedades mecânicas dos compósitos
 - B. A rugosidade superficial após polimento mecânico
 - C. A descoloração superficial após tratamento com corantes.
- Calcular o grau de conversão dos compósitos utilizando a técnica convencional, por FTIR, e comparar com os resultados de graus de conversão obtidos por DSC.
- Estudar por TG/FTIR a decomposição de outros compósitos nacionais e comparar com os importados.
- 4. Relacionar com Ressonância Magnética Nuclear (RMN) os resultados obtidos nesse estudo.
- 5. Analisar a topografia superficial das partículas após remoção da matriz polimérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUELATTA, O. B.; ABDEL-SAMAD, A. A.; SAKRANA, A. A. Wear and surface roughness of current veneered materials after toothbrush/dentifrice abrasion. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 168, p. 431–437, 2005.

AL-DARWISH, M.; HURLEY, R. K.; DRUMMOND, J. L. Flexure strength evaluation of a laboratory-processed fiber-reinforced composite resin. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 97, n. 5, p. 266-270, maio 2007.

ALMEIDA, M.P.; MANDARINO, F. Análise in vitro da rugosidade superficial de resinas compostas: efeito da técnica de polimento. **Anais da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da USP**, n. 9, out./dez, 2004.

ANGELETAKIS, C.; NGUYEN, M. D. S. Dental composition containing discrte nanoparticles. **US Pat. 6.93.395**, 2003.

ANTONUCCI, J. M.; TOTH, E. E. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. **Journal Dental Research**, v. 62, n.2, p.121-125, 1983.

ANUSAVICE, K.J. **Philip's science of dental materials**. 10. ed. W. B. Saunders Company, 1991. 709 p.

ANZILIERO, A. G. et al. Polimerização complementar em autoclave, microondas e estufa de um compósito restaurador direto. **Revista Odonto Ciência**, v. 22, n. 56, abr./jun. 2007.

APICELLA, A. et al. Light shielding effect of overlaying resin composite on the photopolymerization cure kinetics of a resin composite and a dentin adhesive. **Dental Materials**, v. 21, p. 954-961, 2005.

ARAVAMUDHAN, K.; RAKOWSKI, D.; FAN, P.L. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. **Dental Materials**, 2006. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 20 jun. 2007.

ASAOKA, K.; HIRANO, S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. **Biomaterials**, v. 24, p. 975–979, 2003.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. **Dental Materials**, v. 19, p. 466–470, 2003.

ATAI M. et al. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer. **Dental Materials**, v. 20, p. 663–668, 2004.

ATAI, M.; WATTS, D.C. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. **Dental Materials**, v. 22, p. 785-791, 2006.

ATAI M.; WATTS, D. C.; ATAI, Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. **Biomaterials**, v. 26, p. 5015-5020, 2005.

BALBINOT, C. E. A. **Avaliação de propriedades mecânicas de resinas compostas nanoparticuladas**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Concentração em Materiais Dentários) – Faculdade de Odontologia, Pontifícia Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

BARATIERI, L.N. **Odontologia restauradora**: fundamentos e possibilidades. São Paulo: Quintessence, 2003.

BARTILOTTI NETO, M. Estudo da cinética de absorção de umidade de resinas epóxi visando sua utilização como matriz polimérica para compósitos odontológicos. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BASTOS, M. T.A. A. et al. Resinas compostas em dentes posteriores. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 1, n. 2, p. 42-45, abr. /jun. 1987.

BEHR, M. et al. Electron beam irradiation of dental composites. **Dental Materials**, v. 21, p. 804-810, 2005.

BERNARDIR, M. I. B. et al. Thermal analysis and structural investigation of different dental composite resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 3, p. 791-796, 2008.

BIANCHI, E.C. et al. Estudo do desgaste abrasivo das resinas compostas disponíveis no mercado brasileiro. **Materials Research**, v. 6, n. 2, apr. /june 2003.

BIANCHI, J.; RODRIGUES FILHO, L. E.; SANTOS, J. F. F. Resistência adesiva de resinas compostas à dentina. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 13, n. 1, p. 51-55, jan./mar. 1999.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: John Wiley, 1984. 608p.

BOLLEN, C.M.L.; LAMBRECHTS, P.; QUIRYNEN, M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature. **Dental Materials**, v. 13, p.258-269, jul. 1997.

BOSQUIROLI, V. Avaliação da resistência à tração de uma resina composta fotopolimerizável em função de diferentes fontes de luz e de tempos de ativação. 109 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, Bauru, 2003.

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

CALLAGHAN, D. J.; VAZIRI, A.; NAYEB-HASHEMI, H. Effect of fiber volume fraction and length on the wear characteristics of glass fiber-reinforced dental composites. **Dental Materials**, v. 22, p. 84-93, 2006.

CAMPOS, E. A. et al. Influência de corantes sobre a translucidez de resinas compostas. **Revista Ciências Odontológicas**, ano 2, n. 2, 1999. Disponível em: http://www.unimar.br/publicacoes/revistafco/paginas/pag12.htm. Acesso em: 21 ago. 2007.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CANTISANO, W. et al. **Anatomia Dental e escultura**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.

CARRILHO, M. R. O. et al. Resistência de união à dentina de quatro sistemas adesivos. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v. 16, n. 3, p. 251-256, 2002.

CAUDURO, A. L. et al. Análise da rugosidade superficial de uma resina composta fotopolimerizável e uma resina acrílica termopolimerizável para facetas protéticas. **Revista Biociências**, v. 9, n. 4, 2003. Disponível em: http://periodicos.unitau.br/ojs-2. 2/index.php/biociencias/article/view/427>. Acesso em: 15 abr. 2008.

CHADWICK, B. et al. Challenges with studies investigating longevity of dental restorations: a critique of a systematic review. **Journal of Dentistry**, v. 29, p.155-161, 2001.

CHARTON, C.; COLON, P.; PLA, F. Shrinkage stress in light-cured composite resins: influence of material and photo activation mode. **Dental Materials**, v. 23, p. 911-920, 2007.

CHAVES, M. M. Odontologia social. 3. ed. Rio de Janeiro: Labor do Brasil, 1986. 448p.

CHEN, M.-H. et al. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. **Dental Materials**, v. 22, p. 138-145, 2006.

CHOI, M.S. et al. Changes in surface characteristics of dental resin composites after polishing. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 347- 353, 2005.

CHUNG, S. M.; YAP, A.U.J. Effects of surface finish on indentation modulus and hardness of dental composite restoratives. **Dental Materials**, v. 21, p.1008-1016, 2005.

CLARKE, R. L. Dynam ic thermal analysis of dental polymers. **Biomaterials**, v. 10, p. 630-633, nov. 1989.

CONDON J. R.; FERRACANE, J. L. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. **Biomaterials**, v. 23, p. 3807-3815, 2002.

CONTI, C. et al. Spectroscopic and mechanical properties of dental resin composites cured with different light sources. **Journal of Molecular Structure**, v. 744–747, p. 641–646, 2005.

CONTI, S. M.; RUSSO, E.M.A.; CARVALHO, R.C. R. Avaliação in vitro da resistência à compressão de dentes com coroa íntegra e de raízes com remanescente coronário, endodonticamente tratados e restaurados com a utilização de pinos de fibra de carbono. **Revista da Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 13, n. 2, p. 145-151, 2006.

COSTA, A. D. Estudo do comportamento mecânico in vitro de dois compósitos restauradores odontológicos contendo nanopartículas.113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

COUTO, M.G. B. et al. Estudo do "creep" em cinco resinas compostas fotopolimerizáveis. **Revista da Faculdade de Odontologia de Bauru**, v. 8, n. 3/4, p.37-42, jul./dez. 2000.

CUNHA L. G. et al. Modulated photoactivation methods: influence on contraction stress, degree of conversion and push-out bond strength of composite restoratives. **Journal of Dentistry**, v. 35, p. 318-324, 2007.

DAPIEVE, J. V. et al. Avaliação da resistência à compreensão de duas resinas compostas em diferentes espessuras. **Stomatos**, v. 1, n. 20, p. 29-35, jan./jun. 2005.

DARONCH, M. Avaliação in vitro e in vivo da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização.135 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2005.

DAUVILLIER, B. S.; FEILZER, A. J. Low-shrinkage dental restorative composite: modeling viscoelastic behavior during setting. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 7, n. 1, p. 129-139, 2005.

DAVY, K.W.M. et al. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. **Biomaterials**, v. 19, p. 2007-2014, 1998.

DAVY, K.W. M.; BRADEN, M. Thermal expansion of glass polymers. **Biomaterials**, v. 13, n. 14, p. 1043-1046, 1992.

DEBNATH, S. et al. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. **Dental Materials**, v. 20, p. 677–686, 2004.

DEBNATH S. et al. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. **Dental Materials**, v.19, p. 441-448, 2003.

DENCHEVA, N. et al. Microfibrillar composites based on polyamide/polyethylene blends: structure investigations in oriented and isotropic polyamide 6. **Polymer**, v. 46, p. 887-901, 2005.

DERAND, D; MOLIM, M.; KVAM, K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. **Dental Materials**, n. 21, p.1158-1162, 2005. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 14 ago. 2007.

DIETSCHI, D.; SPREFAICO, R. **Restaurações adesivas**: conceitos atuais para tratamento estético de dentes posteriores. São Paulo: Quintessence, 1998.

DOCUMENTACIÓN científica SR Adoro. **Ivoclar Vivadent**. Disponível em: <www.ivoclarvivadent.es/Secure30/media_area/ivoclar/C/.../prdMSDS...pdf/true/.../SR%20A doro%20(12_2003)%20spanisch.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2007.

DUTRA-CORRÊA, M. et al. Resistência à flexão de cimentos resinosos. **Ciência Odontológica Brasileira**, v. 9, n. 1, p. 93-98, jan. /mar. 2006.

ELLIOTT, J. E.; LOVELL, L. G.; BOWMAN, C. N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials**, v. 17, p. 221-229, 2001.

EMAMI, N.; SODERHOLM, K-J M. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. **Dental Materials**, v. 21, p. 977-983, 2005.

EMAMI, N.; SJO"DAHL M.; SODERHOLM, K-J. M. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. **Dental Materials**, v. 21, p. 721-730, 2005.

FANO, L. et al. Polymerization of dental composite resins using plasma light. **Biomaterials**, v. 23, p. 1011-1015, 2002.

FARES, N. H. et al. Resistência flexural e módulo de elasticidade da resina composta. **Revista de Clínica e Pesquisa Odontológica**, v.2, n.1, jul. /set. 2005.

FRAGA, R. C.; FRAGA, L. R. L. **Dentística**: bases biológicas e aspectos clínicos. Medsi, 1997.

FRANCO, E.B.; PAZIM, M.S.L.; FRANCISCHONE, C.E. Avaliação in vitro da resistência de união de diferentes combinações entre adesivos e resinas compostas. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v. 14, n. 3, p. 225-231, jul./set. 2000.

FILOCHE, S. K. et al. A fluorescence assay to determine the viable biomass of microcosm dental plaque biofilms. **Journal of Microbiological Methods**, n. 69, p. 489-496, 2007.

FINER, Y.; SANTERRE, J. P. Influence of silanated filler content on the biodegradation of bisGMA/TEGDMA dental composite resins. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 81, n. 1, p. 75-84, 2006. Disponível em: http://www.interscience.wiley.com. Acesso em: 20 jun. 2007.

FINER, Y.; SANTERRE, J. P. The influence of resin chemistry on a dental composite's biodegradation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 69, n. 2, p. 233-246, 2004.

FLOYD, C.J.E.; DICKENS, S.H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dental Materials**, v. 22, n. 12, p. 1143-1149, dec. 2006.

FONSECA, M. S. M. N. et al. Resinas compostas diretas utilizadas para a confecção de restaurações indiretas. **Medcenter**. Disponível em: http://www.odontologia.com.br/artigos.asp?id=465>. Acesso em: 28 nov. 2007.

FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.; BURGET, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 16–36, 2003.

FREIRE, E. Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/ poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento.182 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GATTI, A. et al. Polymerization of photocurable commercial dental methacrylate-based composites: photocalorimetry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 631–634, 2007.

GERDOLLE, E. A. et al. In vitro evaluation of microleakage of indirect composite inlays cemented with four luting agents. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 93, n.6, p. 563-570, june 2005.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica - Parte II. **Abratec**. Disponível em: http://www.abratec.com.br/abratec/download. Acesso em: 15 jul. 2008.

GOMES, M. N. **Tratamento térmico pré e pós-cura de diferentes compósitos**: análise térmica, resistência à flexão e grau de conversão. 82 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GOUVÊA, C.V.D. et al. Resistência à compressão entre uma resina Composta direta e dois cerômeros. **Revista Odonto Ciência,** v. 22, n. 56, abr./jun., 2007.

HALVORSON, R.H.; ERICKSON, R.L.; DAVIDSON, C.L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dental Materials**, v.19, p. 327-333, 2003.

HEINTZE, S. D. et al. A comparison of three different methods for the quantification of the in vitro wear of dental materials. **Dental Materials**, v. 22, p. 1051-1062. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 18 jun. 2007.

HEINTZE, S. D.; FORJANICA, M.; ROUSSON, V. Surface roughness and gloss of dental materials as a function of force and polishing time in vitro. **Dental Materials**, v. 22, p. 146-165, 2006.

HEINTZE, S. D.; ZAPPINI, G.; ROUSSON, V. Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators: results of a round robin test. **Dental Materials**, v. 21, n. 4, p. 304-317, apr. 2005.

HIRATA, R.; MAZZETTO, A.H.; YAO, E. Alternativas clínicas de sistemas de resinas compostas laboratoriais - quando e como usar. **JBC - Jornal Brasileiro de Clínica e Estética em Odontologia**, v. 4, n. 19, p. 13-21, 2000.

IPS ERIS for E2: instruções de uso. **Ivoclar Vivadent**. Disponível em: http://www.ivoclarvivadent.us/>. Acesso em: 21 jul. 2007.

ISHIDA, H.; RODRIGUEZ, Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry. **Polymer**, v. 36, n. 16, p. 3151-3158, 1995.

JIA et al. Dental composite materials. US n. 09/660111, 12 set. 2000.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JUCHEM, C. O. Avaliação do desempenho de LEDs na ativação de um compósito odontológico através de ensaios de sorção, solubilidade, nanodureza e módulo de elasticidade. 66 f. Dissertação (Mestrado em Clínica Odontológica) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

KABBACH, W. et al. Avaliação da rugosidade superficial de resina composta após a ação de agentes clareadores imediatos. **Revista Uniara**, n. 17/18, p. 239-247, 2006.

KADOKAWA, A.; SUZUKI, S. TANAKA, T. Wear evaluation of porcelain opposing gold, composite resin, and enamel. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 96, n. 4, p. 258-265, oct. 2006.

KAKABOURA, A. et al. Evaluation of surface characteristics of dental composites using profilometry, scanning electron, atomic force microscopy and gloss-meter. **Journal Materials Science: Materials Medical**, v. 18, p.155–163, 2007.

KAKABOURA. A. et al. In vitro characterization of two laboratory-processed resin composites. **Dental Materials**, v.19, p. 393–398, 2003.

KHALICHI, P.; CVITKOVITCHA, D.G.; SANTERRE, J.P. Effect of composite resin biodegradation products on oral streptococcal growth. **Biomaterials**, v. 25, p. 5467-5472, 2004.

KHATRI, C. A. et al. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. **Dental Materials**, v. 19, p. 584–588, 2003.

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

KIM, L. U.; KIM, J. W.; KIM, C. K. Effects of Molecular Structure of the Resins on the Volumetric Shrinkage and the Mechanical Strength of Dental Restorative Composites. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 2680-2687, 2006.

KLAPDOHR, S.; MOSZNER, N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites. **Monatshefte für Chemie**, v. 136, p. 21–45, 2005.

KLEVERLAAN, C.J.; FEILZER, A.J. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. **Dental Materials**, v. 21, p. 1150-1157, 2005.

KNEZEVIC, A. et al. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 28, p. 586-591, 2001.

KRISHNAN, V.K.; MANJUSHA, K.; YAMUNA, V. Effect of Diluent Upon The Properties Of A Visiblelight-Cured Dental Composite. **Journal of Materials Science**, v. 8, p. 703-706, 1997.

LAVIANO NETO, S.; BARJA, P. R.; AVALOS, D. A. Avaliação fotoacústica da fotopolimerização da resina acrílica Z250 (3m) produzida com aparelhos de luz halógena e LED. In: ENVIRONMENTAL AND HEALTH WORLD CONGRESS, 2006, Santos. **Anais**. Disponível em: < http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/>. Acesso em: 12 jul. 2008.

LÁZARO FILHO, M. **Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação de compósitos**. 108 f. Tese (Doutorado em Materiais Dentários) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LEE, Y.K.; POWERS, J.M. Color changes of resin composites in the reflectance and transmittance modes. **Dental Materials**, v. 23, p. 259-264, 2007.

LIM, B.-S. et al. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. **Dental Materials**, v. 18, p. 436 -444, 2002.

LIN, N. J. et al. Macrophage response to methacrylate conversion using a gradient approach. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 163–173, 2007.

LIRA, L. M. Avaliação de sistemas nanoparticulados baseados em bentonita sódica purificada como incrementadores de dissolução em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro , Rio de janeiro , 2004.

LLOYD, C.H. et al. The application of magnetic resonance microimaging to the visible light curing of dental resins 3: stray-field nuclear magnetic resonance imaging (STRAFI). **Dental Materials**, v. 17, p. 381-387, 2001.

LOHBAUER, U.; MÜLLER, F. A.; PETSCHELT, A. Influence of surface roughness on mechanical strength of resin composite versus glass ceramic materials. **Dental Materials**, v. 24, p. 250–256, 2008.

LOHBAUER, U. et al. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. **Dental Materials**, v. 21, p. 608–615, 2005.

LUO J.; LANNUTTI J.J.; SEGHI, R.R. Effect of filler porosity on the abrasion resistance of nanoporous silica gel/polymer composites. **Dental Materials**, v. 14, p. 29-36, jan. 1998.

LUO, J.; SEGHI, R.; LANNUTTI, J. Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites. **Materials Science and Engineering**, v. 5, p.15-22, 1997.

3M ESPE aparelho fotopolimerizador sem fio: perfil técnico do produto. **Multimedia**. Disponível em: http://multimedia.mmm.com/mws/mediawebserver.dyn?>. Acesso em: 10 jul. 2008.

MAES, C. et al. Glass transition temperature of crosslinked poly(ether sulfone)s. **Polymer**, v. 36, n. 16, p. 3159-3164, 1995.

MAFFEZZOLI, A.; TERZI, R. Thermal analysis of visible-light-activated dental composites. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 319-335, 1995.

MAIA, R. M. F.; PEREIRA, G. P. Resina composta para uso em dentes posteriores. **Medcenter**. Disponível em:

http://www.odontologia.com.br/artigos.asp?id=447&idesp=3&ler=s. Acesso em: 22 nov. 2007.

MAIR, L. H. et al. Wear: mechanisms, manifestations and measurement: report of a workshop. **Journal of Dentistry**, v. 24, n. 1-2, p. 141-148, 1996.

MANHART, J. et al. Three-year clinical evaluation of direct and indirect composite restorations in posterior teeth. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 84, n. 3, p. 289-296, sept. 2000.

MASOTTI, A. S. et al. Uv-vis spectrophotometric direct transmittance analysis of composite resins. **Dental Materials**, n. 23, p. 724–730, 2007.

MARTINS JÚNIOR, L. O. Influência de duas técnicas de ativação complementar de uma resina composta direta/indireta comparadas a uma resina composta laboratorial na resistência ao dobramento e na microdureza Vickers. 118 f. Dissertação (Mestrado em

Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MASOTTI, A. S. et al. Uv–vis spectrophotometric direct transmittance analysis of composite resins. **Dental Materials**, v. 23, p. 724–730, 2007.

MATOS, A. B. et. al. Estudo de resistência à tração de três sistemas adesivos associados a resina composta em superfícies dentinárias. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v. 15, n. 2, p. 161-165, abr./jun. 2001.

MATSUKAWA, S.; HAYAKAWA, T.; NEMOTO, K. Development of high-toughness resin for dental applications. **Dental Materials**, v.10, p. 343-346, nov. 1994.

MENDES, L.C.; TEDESCO, A.D.; MIRANDA. M. S. Determination of degree of conversion as function of depth of a photo-initiated dental restoration composite. **Polymer Testing**, v. 24, p. 418-422, 2005.

MENDES, L. C. et al. Determination of degree of conversion as function of depth of a photo-initiated dental restoration composite II application to commercial SureFil. **Polymer Testing**, v. 24, p. 942-946, 2005.

MENDES, L.C. et al. Determination of degree of conversion as a function of depth of a photo initiated dental restoration composite III application to commercial Prodigy Condensable. **Polymer Testing**, v. 24, p. 963-968, 2005.

MENEZES, M.A.; MUENCH, A. Dureza Knoop de resinas compostas em função do número relativo de radicais livres. **Rev Odontol Univ São Paulo**,v. 12, n. 3, p. 281-285, jul./set. 1998.

MESQUITA, R.V.; AXMANN, D.; GEIS-GERSTORFER, J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. **Dental Materials**, v. 22, p. 258–267, 2006.

MEYER, G. R.; ERNST, C. P.; WILLERSHAUSEN, B. 0921 Determination of polymerization stress of conventional and new "clustered" microfill-composites in comparison with hybrid composites. **Internacional Association for Dental Research**. Disponível em: http://iadr.confex.com/iadr/2003SanAnton/techprogram/. Acesso em: 21 jun. 2008.

MEZZOMO, E. Reabilitação oral para o clínico. 2. ed. São Paulo: Santos, 1996.

MICHIDA, S. M. A. et al. Efeito do tratamento de superfície deuma cerâmica aluminizada infiltrada de vidro sobre a resistência à microtração. **Journal of Applied Oral Science**, v. 11, n. 4, p. 361-366, 2003.

MITRA, S. B.; WU, D.; HOLMES, B. N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **Journal American Dental Association**, v. 134, n. 10, p.1382-1390, 2003. Disponível em:

http://jada.ada.org/cgi/content/full/134/10/1382. Acesso em: 6 jun. 2008.

MIYASHITA, E.; FONSECA, A.S. **Odontologia estética**: o estado da arte. Porto Alegre: Artes Médicas, 1996.

MOHAMMADI, N. et al. A New Instrument to Study the Role of Chain Rupture in the Fracture of Glassy Polymers. **Polymer Testing**, n. 12, p. 65-75, 1993.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress Polymers Science**, v. 26, p. 535-576, 2001.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: I@editora: 2002.

MUCCI, V. et al. Influence of thermal expansion on shrinkage during photopolymerization of dental resins based on bis-GMA/TEGDMA. **Dental Materials**, v. 25, n. 1, p. 103-114, jan. 2009.

MUSANJE, L.; DARVELL, B.W. Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. **Dental Materials**, 2005. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 19 jun. 2007.

NAGARAJANA, V. S.; JAHANMIRA, S.; THOMPSON, V. P. In vitro contact wear of dental composites. **Dental Materials**, v. 20, p. 63-71, 2004.

NANOCOMPOSITE Dental Materials. **Polymers Division**. Disponível em: http://polymers.nist.gov/researcharea/Biomaterials/Nanocomposite_Dental_Materials.cfm. Acesso em: 14 jul. 2007.

NEVES, A. D. et al. Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites. **Journal of Biomedical Materials**, v. 72, n.2, p. 393-400, 2004. Disponível em: http://www.interscience.wiley.com. Acesso em: 20 jun. 2007.

NEVES, A.D. et al. Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v.16, n. 4, p.349-35, 2002.

NEUMAN, M. Ubiquitinated TDP-43 in frontotemporal lobar degeneration and amyotrophic lateral sclerosis. **Science**. v. 314, p. 130-133, 2006.

NISHIMORI, L. E.; BELOTI, A. M. Resistência mecânica de facetas cerâmicas com e sem preparo de overlap. **Iniciação Científica Cesumar**, v. 8, n. 1, p. 85-90, jun. 2006.

NITTA, K. Effect of light guide tip diameter of LED-light curing unit on polymerization of light-cured composites. **Dental Materials**, v. 21, p. 217–223, 2005.

NOMOTO, R. et al. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. **Dental Materials**, v. 22, p.1135–1142, 2006.

NUNES, T.G. et al. Spatially resolved photopolymerization kinetics and oxygen inhibition in dental adhesives. **Biomaterials**, v. 26, p.1809–1817, 2005

OBERHOLZER, T.G.; PREEZA, I.C.; KIDD, M. Effect of LED curing on the microleakage, shear bond strength and surface hardness of a resin-based composite restoration. **Biomaterials**, v. 26, p. 3981-3986, 2005.

OBICI, A.C. et al. Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. **Polymer Testing**, v. 24, p. 814–818, 2005.

OBICI, A.C. et al. Evaluation of mechanical properties of z250 composite resin light-cured by different methods. **Journal Applied Oral Science**, v. 13, n. 4, p. 393-398, 2005.

OBICI, A.C. et al. Monomer conversion at different dental composite depths using six light-curing methods. **Polymer Testing**, v. 25, p. 282-288, 2006.

ORÉFICE, R.L. et al. In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 77–81, 2003.

OSMAN, E.; El-KADY, A.; KANDIL, S. H. Restorative resins: strength versus quantity of residual monomer as evaluated by infrared spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 25, n. 7/8, p. 871-873, 1989.

PANANAKIS, D.; ABEL, E.W. A comparison of methods for the deconvolution of isothermal DSC data. **Thermochimica Acta**, n. 315, p.107-119, 1998.

PAPADOGIANNIS, D.Y. et al. The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites. **Dental Materials**, 2007. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 20 jun. 2007.

PAPADOGIANNIS, D.Y. et al. The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites. **Dental Materials**, v. 24, p. 257-266, 2008.

PARAVINA, R.D. et al. Color interaction of dental materials: blending effect of layered composites. **Dental Materials**, 2005. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 20 jun. 2007.

PARAVINA, R. D. et al. Evaluation of blending effect of composites related to restoration size. **Dental Materials**, v. 22, p. 299-307, 2006.

PATEL, M.P.; BRADEN, M.; DAVY, K.W.M. Polymerization shrinkage of metacrylate esters. **Biomaterials**, v. 8, p. 53-56, jan. 1987.

PEREIRA, A.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, out. /dez. 1999.

PEREIRA, S.G.; NUNES, T. G.; KALACHANDRA, S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH3Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. **Biomaterials**, v. 23, p. 3799-3806, 2002.

PEREIRA, S. G.; REIS, N.; NUNES, T. G. Spatially resolved studies on the photopolymerization of dimethacrylate monomers. **Polymer**, v. 46, p. 8034-8044, 2005.

PEREIRA, S.G.; OSORIO, R. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. **Dental Materials**, v. 21, p. 823-830, 2005.

PINTO, P. R. et al. Synthesis of acrylic-modified sol-gel silica. **Colloid Polymers Science**, v. 284, p. 529–535, 2006.

PFEIFFER, P.; GRUBE, L. Effect of pontic height on the fracture strength of reinforced interim fixed partial dentures. **Dental Materials**, v. 22, p. 1093-1097, 2006.

PHILLIPS, R. W. Skinner materiais dentários. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993.

PRAKKI, A. Influence of additives on the properties of Bis-GMA/Bis-GMA analog comonomers and corresponding copolymers. **Dental Materials**, v. 23, p. 1199-1204, 2007.

PULGAR, R. et al. Determination of Bisphenol A and related aromatic compounds released from Bis-GMA-Based composites and sealants by high performance liquid chromatography. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 1, p. 21-27, jan. 2000. Disponível em: http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid. Acesso em: 8 abr. 2008.

RADOVIC, I. et al. The effect of sandblasting on adhesion of a dual-cured resin composite to methacrylic fiber posts: Microtensile bond strength and SEM evaluation. **Journal of Dentistry**, v. 35, p. 496 -502, 2007.

RASTELLI, A. N. S. et al. Estudo da polimerização de diferentes resinas compostas dentais por meio das curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG). In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006.

REGES, Rogério Vieira. Análise quantitativa do conteúdo de carga inorgânica das resinas compostas. **PGRO - Pós-Graduação Rev. Odontol.**, v. 5, n. 2, p. 18-22, maio/ago. 2002.

REIS, J. H. C. Novos monômeros obtidos a partir do metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4, 4' – isopropilidenodicicloexanol: síntese, caracterização estrutural e propriedade de compósitos para utilização em resinas de restauração dental.194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

RING, M. E. **História ilustrada da odontologia**. São Paulo: Manole, 1998.

RODRIGUES, M.R.; NEUMANN, M.G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.

ROIZMAN, E. Comportamento mecânico in vitro de uma matriz de cerômero reforçada por fibras híbridas de vidro e aramida em dois diferentes arranjos. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

ROULET, J.F. Degradation of Dental Polymers. **Journal Dental**, v.15, n. 4, p.152, 1987.

RUFS, A. M. et al. Synthesis and photoinitiation activity of macroinitiators comprising benzophenone derivatives. **Polymer**, v. 49, n.17, p. 3671-3676, 2008.

SANTANA, L. R. S. et al. Estudo da Influência da Exposição de Resinas Compostas sob Diferentes Tempos de Fotopolimerização por LED (Diodo Emissor de Luz). **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 290-297, 2005.

SANTOS, L. A. et al. Microdureza de resina composta: efeito de aparelhos e tempos de polimerização em diferentes profundidades. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v. 14, n. 1, p. 65-70, jan./mar. 2000.

SAKAGUCHI, R.L.; WILTBANK, B.D.; MURCHISON, C.F. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. **Dental Materials**, v. 20, p. 402-407, 2004.

SANO W.; MELO, C.B.M. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p.17-20, jan./ago. 1999.

SCHMIDSEDER, J. Odontologia estética. Porto Alegre: Artes Médicas, 2000. 298p.

SEN, D.; GÖLLER, G.; ISSEVER, H. The effect of two polishing pastes on the surface roughness of bis-acryl composite and methacrylate-based resins. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n. 5, p. 527-532, nov. 2002.

SIBOLD, N. et al. Synthesis and characterization of (co)polymers containing a phosphonate function for use in dental composites. **Polymer**, v. 43, p. 7257-7267, 2002.

SCHEIBENBOGEN-FUCHSBRUNNER, A. et al. Two-year clinical evaluation of direct and indirect composite restorations in posterior teeth. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 82, n. 4, p. 391-397, oct. 1999.

SERRA, O. D.; FERREIRA, F. V. Anatomia dental. 3. ed. São Paulo: Artes Médicas, 1981.

SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D. S; KARABELA, M. M. Sorption kinetics of ethanol: water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites. **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 81, n. 1, p. 207-218, 2007.

SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D. S.; KYRIKOU, E. Thermal expansion characteristics of light-curedd ental resins and resin composites. **Biomaterials**, v. 25, p. 3087-3097, 2004.

SIDERIDOU, I. et al. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. **Biomaterials**, v. 25, p. 367–376, 2004.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 24, p. 655–665, 2003.

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

SILVA, F. F. et al. Degree of Conversion Versus the Depth of Polymerization of an Organically Modified Ceramic Dental Restoration Composite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, p. 325–330, 2007.

SILVA JUNIOR, P.E.;ORÉFICE, R. L. Compósitos bioativos obtidos a partir da inserção de vidro bioativo em matriz de poli(metacrilato de metila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p.109-115, 2001.

SISTEMA IPS empress – el original: documentación científica. **Ivoclar Vivadent**. Disponível em: < http://www.vivadent.com/content/products/detail.aspx?>. Acesso em: 25 out. 2008.

SOARES, L.E.S. et al. Vicker's hardness and Raman spectroscopy evaluation of a dental composite cured by an argon laser and a halogen lamp. **Journal of Biomedical Optics**, v. 9, n. 3, p. 601–608, may /jun., 2004.

SKRTIC, D.; ANTONUCCI, J.M. Effect of bifunctional comonomers on mechanical strength and water sorption of amorphous calcium phosphate-and silanized glass-filled Bis-GMA-based composites. **Biomaterials**, v. 24, p. 2881–2888, 2003.

SKRTIC, D. et al. Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates. **Biomaterials**, v. 25, p.1141-1150, 2004.

SOH, M.S.; YAP, A.U.J., SELLINGER, A. Methacrylate and epoxy functionalized nanocompósitos based on silsesquioxane cores for use in dental applications. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 315-327, 2007.

SOUZA, J. A. Análise in vitro do desgaste de um compósito odontológico microhíbrido utilizando duas metodologias diferentes. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea. **Química Nova na Escola**, n. 20, p. 21-25, nov. 2004.

SPAHL, W.; BUDZIKIEWICZ, H.; GEURTSED, W. Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. **Journal of Dentistry**, v. 26, n. 2, p.137-145, 1998.

STIESCH-SCHOLZ, M.; SCHULZ, K.; BORCHERS, L. In vitro fracture resistance of fourunit fiber-reinforced composite fixed partial dentures. **Dental Materials**, v. 22, p. 374–381, 2006.

SUSTERCIC, D. et al. Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. **Journal of Materials Science**, v. 8, p. 507-510, 1997.

SUZUKI, S.; WOOD, M. B. Mutual wear evaluation of resin composites when opposing enamel and dentin. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 8, n. 1, p. 76-81, 2007.

TAYLOR, D. F. et al. Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite paste. **Biomaterials**, v. 19, p.197-2004, 1998.

TESHIMA, W. et al. Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 1, p.167-172, abr. 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science. Acesso em: 8 abr. 2008.

TIAN, M. et al. Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate. **Dental Materials**, v. 24, p. 235–243, 2008.

TOUATI, B.; MIARA, P.; NATHANSAN, D. **Odontologia estética em restaurações cerâmicas**. São Paulo: Santos, 2000.

TURBINO, M. L.; SANTOS, L. A.; MATSON, E. Microdureza de resina composta fotopolimerizável: a cor da matriz experimental pode alterar os resultados dos testes?. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, v. 14, n. 3, p. 232-236, jul./set. 2000.

TURSSI, C.P.; FERRACANE, J. L.; VOGEL, K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, v. 26, p. 4932–4937, 2005.

TURKER, S. B.; BISKIN, T. Effect of three bleaching agents on the surface properties of three different esthetic restorative materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, n. 5, p. 466-473, 2003.

ÜÇTASLI, M.B.; BALA, O.; GÜLLÜ, A. Surface roughness of flowable and packable composite resin materials after finishing with abrasive discs. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 31, p. 1197-1202, 2004.

ÜCTASLI, S. et al. The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. **Dental Materials**, v. 21, p. 469-475, 2005.

UHL, A.; MILLS, R. W.; JANDT, K. D. Polymerization and light-induced heat of dental composites cured with LED and halogen technology. **Biomaterials**, v. 24, p.1809-1820, 2003.

VAIDYANATHAN, J.; VAIDYANATHAN, T.K. Computer-controlled differential scanning. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v. 38, n. 4, apr. 1991.

VAIDYANATHAN, J.; VAIDYANATHAN, T.K. Flexural creep deformation and recovery in dental composites. **Journal of Dentistry**, v. 29, p. 545-551, 2001.

VAIDYANATHAN, T. K.; VAIDYANATHAN, J.; CHERIAN, Z. Extendent creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle. Dental Materials, v. 19, p. 46-53, 2003.

VALLITTU, P. Survival rates of resin-bonded, glass fiber—reinforced composite fixed partial dentures with a mean follow-up of 42 months: a pilot study. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 91, n. 3, p. 241-246, mar. 2004.

VENHOVEN, B. A. M.; GEE, A.J.; DAVIDSON, C. L. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. **Biomaterials**, v. 17, p. 2313-2316, 1996.

VIEIRA, G.F. et al. Análise da irradiação de diversos aparelhos fotopolimerizadores. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 12, n. 4, p. 395-399, out./dez. 1998.

VILLALTA, P. et al. Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resins. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 95, n. 2, p. 137-142, 2006.

WALKER, M.P. et al. Influence of environmental conditions on dental composite flexural properties. **Elsevier.** Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema>. Acesso em: 20 jun. 2007.

WANG, Y.; JIANG, X; YIN, J. Novel polymeric photoinitiators comprising of side-chain benzophenone and coinitiator amine: photochemical and photopolymerization behaviors. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 437-447, 2009.

WENDL, B.; DROSCHL, H.; KERN, W. A comparative study of polymerization lamps to determine the degree of cure of composites using infrared spectroscopy. **European Journal Orthodontics**. v. 26, n. 5, p. 545-551, 2004.

WHITEHEAD, S. A. et al. Surface texture changes of composite brushed with "tooth whitening "dentifrices. **Dental Materials**, v. 12, p. 315-318, sept. 1996.

WILSON, K. S.; ZHANG, K.; ANTONUCCI, J. M. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. **Biomaterials**, v. 26, p. 5095–5103, 2005.

WU, G. Q. et al. Synthesis and photopolymerization of ethylene glycol 3-morpholine-propionate methacrylate for potential dental composite application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4589-4594, 2006.

- XU, H. K. Dental composite resins containing silica-fused ceramic single crystalline whiskers with various filler levels. **Journal of Dental Research**, v. 78, n.7, p. 1304-1311, Jul. 1999.
- XU, H. K. et al. Dental resin composites containing ceramic whiskers and precured glass ionomer particles. **Dental Materials**, v. 16, p. 356–363, 2000.
- XU, H. H. K. et al. Dental resin composites containing silica-fused whiskers-feffects of whisker-to-silica ratio on fracture toughness and indentation properties. **Biomaterials**, v. 23, p.735–742, 2002.
- XU, H. H. K. et al. Indentation modulus and hardness of whisker-reinforced heat-cured dental resin composites. **Dental Materials**, v. 16, p. 248–254, 2000.
- YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARS, Teresa D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330-334, 2002.
- YAMAMOTO, T.; NISHIURA, R. Marginal toughness of bonded dental ceramics evaluated by determination of the crack length. **Journal of Dentistry**, v. 34, p. 146-154, 2006.
- ZANDINEJAD, A. A.; ATAI, M.; PAHLEVAN, A. The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites. **Dental Materials**. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/demal. Acesso em: 20 jun. 2007.
- ZANIN, F. R. Envelhecimento artificial acelerado influência na alteração de cor e rugosidade superficial de resinas indiretas. 90 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.
- ZHANG Y. et al. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. **Journal of materials science: materials in medicine**, v. 16, p. 933-946, 2005.
- ZHOU, M.; DRUMMOND, J.L.; HANLEY, L. Barium and strontium leaching from aged glass particle/resin matrix dental composites. **Dental Materials**, n. 21, p.145-155, 2005. Disponível em: http://www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema. Acesso em: 12 ago. 2007.