

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Paul Ernesto
Lopez Palacio E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 21/12/98
Cecilia Amélia De Carvalho Zavaglia
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Otimização da formulação e avaliação físico-
mecânica de biomateriais compósitos para
obturações odontológicas**

Autor : **Raúl Ernesto López Palacio**
Orientador: **Prof. Dr. Cecilia Amélia De Carvalho Zavaglia**

40/98

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Otimização da formulação e avaliação físico-
mecânica de biomateriais compósitos para
obturações odontológicas**

Autor : Raúl Ernesto López Palacio

Orientador: Prof. Dr. Cecilia Amélia De Carvalho Zavaglia

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1998
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	L881o
V.	Es.
TOMBO BC/	37596
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	05/05/99
N.º CPD	

CM-00123024-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L881o López Palacio, Raúl Ernesto
Otimização da formulação e avaliação físico-mecânica
de biomateriais compósitos para obturações
odontológicas. / Raúl Ernesto López Palacio.--
Campinas, SP: [s.n.], 1998

Orientadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Materiais dentários. 2. Materiais compostos. 3.
Polímeros - Propriedades mecânicas. 4. Cinética
química. 5. Polimerização. I. Zavaglia, Cecília Amélia
de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

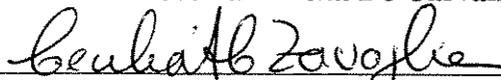
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

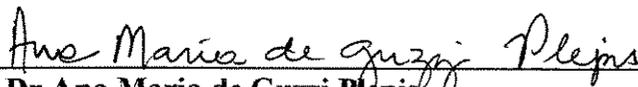
**Otimização da formulação e avaliação físico-
mecânica de biomateriais compósitos para
obturações odontológicas**

Autor : Raúl Ernesto López Palacio

Orientador: Prof. Dr. Cecilia Amélia De Carvalho Zavaglia



**Prof. Dr. Prof. Dr. Cecilia Amélia De Carvalho Zavaglia, Presidente
UNICAMP**



**Prof. Dr. Ana Maria de Guzzi Plepis
USP-São Carlos**



**Prof. Dr. Celia Maria de Alvarenga Freire
UNICAMP**

Campinas, 2 de dezembro de 1998

Dedicatória

A mis queridos hijos, por supuesto.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

À minha querida esposa, familiares e amigos pela paciência e ajuda em todos esses anos.

À minha orientadora, que me mostrou os caminhos a serem seguidos e sempre esteve do meu lado.

À FAPESP que apoiou sempre o trabalho.

Índice

1 - INTRODUÇÃO.	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.	3
2.1 - Carga.	4
2.2 - Monômeros.	6
2.3 - Silanização.	7
2.4 - Propriedades fundamentais dos materiais compósitos usados como obturantes.	8
2.4.1 - Propriedades ópticas.	8
2.4.2 - Propriedades mecânicas.	10
2.4.3 - Absorção de água pelas resinas.	12
2.5 - Metodologia para determinação das propriedades dos materiais compósitos.	13
2.6 - Variação das propriedades com as condições experimentais.	14
2.7 - Interação tecido dental biomaterial compósito.	15
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.	17
3.1 - Absorção e solubilidade em água.	19
3.2 - Propriedades da flexão.	20
3.3 - Profundidade da camada curada.	21
3.4 - Tempo de trabalho e de polimerização.	21
3.5 - Dureza Vickers.	21
3.6 - Propriedades ópticas.	22
3.6.1 - Escurecimento e estabilidade da cor.	22
3.6.2 - Sensibilidade à luz ambiente.	22
3.6.3 - Radiopacidade.	22
3.7 - Resistência à compressão.	23
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	25
4.1 - Otimização das misturas monoméricas.	25
4.1.1 - Enlaçante fotossensível.	25
4.1.2 - Enlaçante fotopolimerizável.	26
4.2 - Otimização dos aditivos nos compósitos.	29
4.3 - Otimização da porcentagem de carga.	29
4.3.1 - Propriedades de compressão.	30
4.3.2 - Propriedades da flexão.	31
4.3.3 - Dureza Vickers.	32
4.3.4 - Profundidade da camada curada.	33

4.3.5 -Absorção e solubilidade em água.	34
4.4 - Otimização da distribuição do tamanho de partícula na carga dos materiais compósitos.	35
4.4.1- Propriedades da flexão.	35
4.4.2- Propriedades de compressão.	36
4.4.3- Dureza Vickers.	36
4.5 - Variação das propriedades com as condições experimentais.	37
4.5.1 - Propriedades da flexão.	37
4.5.1.1- Variação da temperatura do material de ensaio.	37
4.5.1.2- Variação da velocidade de aplicação da força.	39
4.5.2 - Solubilidade e absorção de água.	40
4.5.3 - Resistência à compressão.	40
4.5.3.1 - Variação da temperatura do material de ensaio.	40
4.5.3.2 - Variação da velocidade de aplicação da força.	41
4.6 - Avaliação físico-mecânica dos compósitos.	42
4.7 - Determinação das propriedades ópticas.	42
4.7.1 - Escurecimento e estabilidade da cor.	43
4.7.2 - Sensibilidade à luz ambiente.	43
4.7.3 - Radiopacidade.	43
4.8 - Determinação da relação micro-estrutura comportamento mecânico.	44
4.8.1 - Imagens com elétrons secundários.	44
4.8.2 - Imagens com elétrons retroespalhados.	45
4.8.3 - Influência da camada protetora sobre as imagens obtidas.	46
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.	47
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	48
7 - ANEXO I. Fotos de microscopia eletrônica de varredura.	56

RESUMO

PALACIO, Raúl Ernesto López, *Otimização da formulação e avaliação físico-mecânica de biomateriais compósitos para obturações odontológicas*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 68 p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho teve como objetivo principal a otimização da formulação e a caracterização de compósitos de matriz polimérica, reforçados com partículas de quartzo, para uso em odontologia com cura fotoquímica e química. Na otimização da formulação foi determinada a relação par iniciador-mônômero, relação mistura iniciadora-carga e a distribuição do tamanho das partículas de carga. No processo de avaliação foram determinadas as propriedades físico-mecânicas, segundo a metodologia descrita na norma I.S.O. 4049⁽¹⁾, e a dependência dessas determinações com as condições experimentais. Realizou-se um estudo complementar para determinar a relação microestrutura-propriedades mecânicas fazendo uso da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados obtidos permitem afirmar que os compósito obtidos cumprem com todos os requisitos físico-mecânicos exigidos para ser utilizados como obturantes dentários. Além disto concluiu-se que os valores obtidos do comportamento mecânico dos compósitos são relativos, pois os mesmos dependem das condições experimentais. O estudo microestrutural demonstrou que, além da dureza da carga, as variações no comportamento mecânico destes materiais com a porcentagem de carga dependem da interface monômero-carga formada no compósito.

Palavras Chave

- Materiais compósitos, Propriedades mecânicas, Biomateriais, Materiais Dentais

Abstract

PALACIO, Raúl Ernesto López, *Formulation, Optimization and physical-mechanical evaluation of dental resin-based restorative biomaterial*, Campinas, : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 68 p. Dissertação (Mestrado)

This paper presents the characterization and evaluation of light and chemical cured composites. In the optimization formulation a initiator-monomer relationship, a monomer-filler relationship and a distribution of size of the filler particles were determinate . In the evaluation process the mechanical and physical properties were obtained, along with result the dependence of those results with the experimental conditions. The methodology used was the one defined in I. S. O 4049. A supplemental study to obtain the microstructural-mechanical properties relationship by making use of the Scanning Electronic Microscopy was accomplished .

The results showed that the obtained composite complied with all the physical-mechanical requirements, demanded for the dental resin-based restorative materials. Another conclusion was that the mechanical behavior of the composites are relative, because the same ones depend on the experimental conditions. The micro-structural study proved that the variations in the mechanical properties with the filler concentration depend on the hardness of the filler and the monomer-filler interface formed in the composite.

Key Words

Composite materials, mechanical properties, Biomaterials, dental materials

Lista de Figuras

Figura 4.1- Cinética da polimerização.	27
Figura 4.2- Variação da resistência à compressão com a porcentagem de carga.	31
Figura 4.3- Variação das propriedades de flexão com a porcentagem de carga.	32
Figura 4.4- Variação da dureza com a porcentagem de carga.	34
Figura 4.5. Variação da resistência à flexão com a velocidade de aplicação da força.	39
Figura 4.6. Variação da resistência à flexão com a temperatura do corpo de prova.	40

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Características do quartzo.	18
Tabela 3.2 Características dos materiais comerciais.	19
Tabela 3.3. Composições da carga no estudo de otimização.	20
Tabela 3.4. Tempos de trabalho e de polimerização exigidos pela norma.	22
Tabela 3.5. Composições da carga no estudo de radiopacidade.	24
Tabela 4.1. Composição dos grupos de resinas experimentais.	26
Tabela 4.2. Composição das misturas iniciadoras experimentais.	27
Tabela 4.3. Composição das misturas catalisadora experimentais.	28
Tabela 4.4. Grau de polimerização.	29
Tabela 4.5. Resultados das experiências para otimização das porcentagens do compósito catalizador.	30
Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de resistência à compressão.	31
Tabela 4.7.- Resultados do Teste de Flexão.	33
Tabela 4.8 Resultados da Profundidade de cura.	34
Tabela 4.9 Resultados da Absorção e solubilidade em água.	35
Tabela 4.10 Resultados dos ensaios de Flexão.	36
Tabela 4.11 Resultados dos ensaios de Compressão.	37
Tabela 4.12. Variação da absorção e solubilidade com o tempo de ensaio.	41
Tabela 4.13. Variação das propriedades de compressão com a velocidade de temperatura do corpo de prova.	41
Tabela 4.14. Variação das propriedades de compressão com a velocidade de aplicação da força.	42
Tabela 4.15- Resultados da avaliação físico-mecânica.	43

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os biomateriais são substâncias sintéticas ou naturais utilizadas para substituir partes do organismo humano ou para funcionar em contato íntimo com tecidos vivos. Os biomateriais poliméricos vêm sendo utilizados por várias décadas em distintas aplicações na odontologia moderna, chegando a ser indispensáveis para alcançar uma alta qualidade. Dentre estes biomateriais poliméricos encontram-se os destinados às obturações dentárias, geralmente formulados a base de monômeros acrílicos e carga ou recheio de material inorgânico. Este tipo de biomaterial é conhecido como resina composta ou simplesmente compósito ⁽¹⁾.

Do ponto de vista formal, um biomaterial pode ser definido como sendo uma substância ou combinação de substâncias, de natureza sintética ou natural, que pode ser utilizado por um período de tempo, para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente tecidos ou órgãos^[1]. O êxito dos biomateriais no corpo depende de vários fatores, podendo-se destacar:

- propriedades físicas, químicas, biológicas e mecânicas do material
- desenho do dispositivo implantado

Esses dois aspectos têm uma influência fundamental na biocompatibilidade do implante, conceito que envolve a aceitação do material artificial pelos tecidos circundantes e pelo corpo como um todo. Outros aspectos, que não dependem da engenharia também influem, tais como: as técnicas utilizadas pelo cirurgião, o estado físico do paciente, e as atividades do paciente.

Evidentemente um dos aspetos fundamentais na avaliação desses produtos é o estudo de suas propriedades físicas e de suas propriedades mecânicas, pois cada material, dependendo do uso a que se destina, ou seja, dependendo do tipo de tecido que se deseja substituir, deve cumprir uma série de requisitos mecânicos.

1.1- Objetivo principal

O objetivo deste trabalho é realizar a otimização da formulação e fazer a avaliação físico-mecânica de biomateriais compósitos com matriz polimérica acrílica e quartzo silanizado como carga de reforço para uso em odontologia, incluindo um aprofundamento no estudo das propriedades mecânicas desses materiais e da correlação microestrutura-propriedades mecânicas.

1.2- Objetivos secundários

Na realização do objetivo principal se desenvolveram os seguintes estudos:

- Otimização das misturas monoméricas.
- Otimização dos aditivos nos compósitos.
- Otimização da porcentagem de carga.
- Otimização da distribuição do tamanho de partícula na carga dos materiais compósitos.
- Variação das propriedades mecânicas com as condições experimentais.
- Avaliação físico-mecânica dos compósitos.
- Determinação da relação microestrutura-comportamento mecânico.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Há mais de um século e meio são desenvolvidos materiais para o emprego em restaurações dentais, como por exemplo: os ossos, o marfim, os dentes de porcelana, a baquelite, entre outros^[1]. A introdução dos amálgamas de prata neste campo significou um notável avanço. Esse tipo de obturante apresenta uma elevada resistência mecânica ao desgaste e tem a seu favor o fato de poder ser empregado, mesmo que as peças a restaurar estejam úmidas pela saliva própria do meio. Entretanto, apresentam como agravante, uma elevada toxicidade, pouca estética e o fato de não garantir totalmente a selagem da cavidade^[2].

Em 1938 a ciência estomatológica teve um salto importante com a incorporação dos monômeros acrílicos no desenvolvimento das restaurações dentais^[3]. Esses materiais, usados clinicamente por mais de quatro décadas como partículas de carga, foram renovados com a substituição do metacrilato de metila por dimetacrilatos, resinas epóxies e particularmente pelo consagrado monômero de Bowen, Bis-GMA^[4,5], o qual é a forma monomérica básica das resinas compostas atuais.

Os monômeros dos derivados do ácido metacrílico formam polímeros e copolímeros que por ter grupos polares carboxílicos, na presença de água, sofrem a separação de suas cadeias, diminuindo assim a dureza do material. Por outro lado, nas resinas de baixo peso molecular, como o metacrilato de metila, ocorre uma contração do volume a 22 % aproximadamente, durante a polimerização. Entretanto, esse efeito pode ser reduzido significativamente, até 10 % quando os grupos metacrilatos se aderem a uma forte coluna vertebral, ou seja, usando moléculas formadas por grades cadeias de carbono^[5,6]. É por isso que se utiliza o monômero de Bowen (Bis-GMA). Essa molécula volumosa confere também uma grande

rigidez ao material de restauração além de apresentar a seu favor uma baixa toxicidade devido a sua pouca volatilidade e escassa penetração no tecido bucal ^[5,7]. As resinas compostas são materiais constituídos por uma mistura de monômeros vinílicos, um sistema de iniciação que pode ser por via química ou fotoquímica e um estabilizador, que impede a polimerização da mistura monomérica durante o tempo de armazenamento, aumentando o tempo de trabalho. Os compósitos também contém carga inorgânica, para garantir a dureza necessária. Essa pode ser óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) ou outro ^[8,9].

A incorporação de partículas de carga nas resinas compostas origina uma redução no nível de contração na interface entre o esmalte gravado e a resina composta, evitando a formação de gretas que podem produzir novas cáries.

Essas resinas devem apresentar as seguintes propriedades para ser usadas como obturantes dentais ^[2,8-11] :

- Dureza elevada
- Estabilidade de cor
- Resistência à abrasão
- Baixa absorção de água
- Não ter sabor nem cheiro
- Ser impermeável a fluidos orais
- Selagem marginal permanente
- Atóxicas e não irritantes aos tecidos dentais
- Mimetismo com o tecido dental

As propriedades dessas resinas estão relacionadas com a natureza da carga empregada e, em menor escala, pelos monômeros usados, pois esses últimos determinam o grau de polimerização ^[6].

2.1- Carga

Diferentes estudos tem relacionado a distribuição do tamanho das partículas com o rendimento mecânico dos materiais compósitos, pois uma das propriedades fundamentais da

carga que influi nos compósitos é o tamanho médio da partícula, pois isso determina a porcentagem final de carga e as propriedades mecânicas do compósito. Inicialmente foram usadas partículas de óxido de silício com diâmetro de 15-20 μm , que foram denominados compósitos de macro-carga, porém como resultado dessas dimensões os materiais apresentaram sedimentação de partículas e um acabamento ruim. Com o objetivo de alcançar uma melhor homogeneidade na união entre as partículas de reforço e da matriz orgânica e também, uma melhor distribuição das mesmas, começaram a ser empregados compósitos de micro-carga, os quais podem chegar a ter um tamanho de partícula de 0,007 μm , chamados cinzas^[12-15].

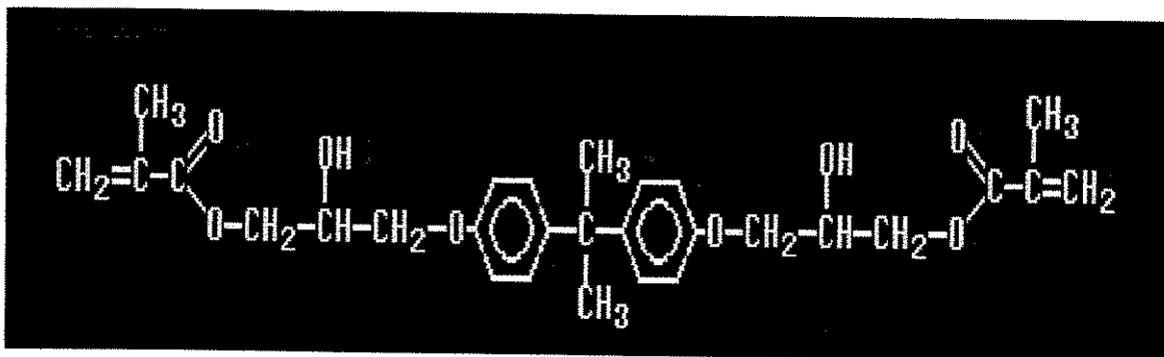
Um desenvolvimento posterior na preparação de compósitos foi a mistura de partículas microfinas com outras de tamanho um pouco maiores, produzindo os materiais híbridos. Com esse tipo de mistura se obtém uma boa afinidade entre a carga e a mistura de monômeros e também altos conteúdos de carga^[2].

INOKOSHI^[16] estudou o efeito provocado sobre as propriedades mecânicas, da distribuição e do tamanho médio das partículas da carga. Os resultados obtidos permitiram concluir que, para distribuições numa faixa estreita de tamanho médio de partícula de 15 μm , encontram-se as melhores propriedades mecânicas. Outros autores^[17, 18] obtiveram valores diferentes ao estudarem outras propriedades mecânicas. VENHOVEN et al^[19] mediante estudos *in vitro* otimizaram a faixa ótima de tamanho de partículas da carga entre 1,3-1,5 μm e demonstraram, que para valores acima do ótimo o efeito erosivo do meio é maior já que as fibras do alimento podem se alojar nos espaços internos.

AUNG HTANG^[20] apresentou uma relação direta entre o conteúdo de carga no compósito e as resistências à compressão, à flexão, ao desgaste, e coeficiente de expansão térmica, e inversa à absorção de água e contração após a polimerização. Este comportamento se produz somente até valores de 78% de carga. Para valores superiores, o compósito apresenta comportamento totalmente diferente, o qual foi explicado ao se encontrarem falhas na superfície das amostras, em microscopia eletrônica de varredura, pela deficiente interação monômero-carga.

2.2- Monômeros

A composição monomérica é fundamental nos biomateriais compósitos pois dela dependem tópicos tão importantes como o grau da conversão, porcentagem de contração, infiltração, etc.



Estrutura do monômeros de Bowen (bis-GMA)

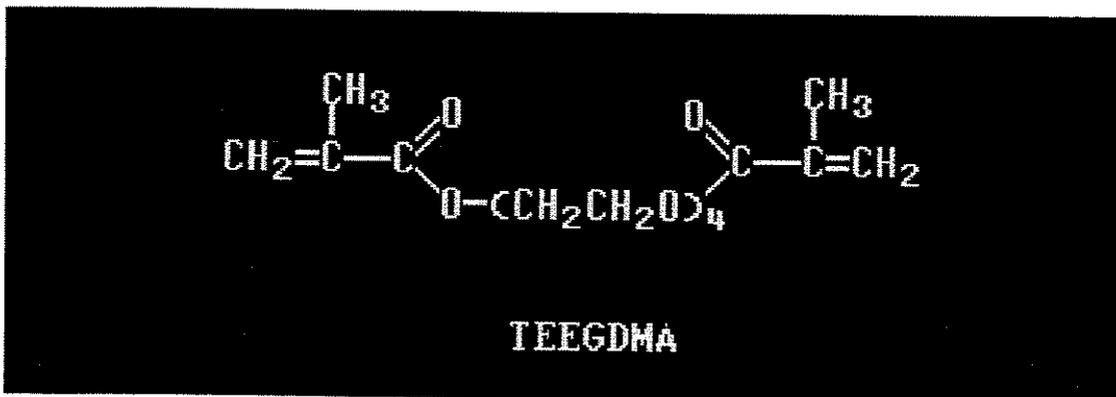
Em muitos casos reportados na literatura, a mistura de monômeros está integrada por monômeros de alta viscosidade como o 2,2 - bis [4-(2'- hidroxí -3'- metacrilopropoxi) fenil] propano (monômero de Bowen), normalmente conhecido por Bis-GMA, e um diluente que facilita a manipulação, o qual também participa da polimerização ^[21-26].

O diluente deve reunir um grupo de propriedades que garantam a melhor qualidade da resina composta ^[10,27-29]. Essas propriedades são:

1. Baixo coeficiente de expansão térmica.
2. Baixo calor de polimerização
3. Baixa absorção e solubilidade em água.
4. Presença dos grupos metacrílicos.

A função fundamental dos diluentes é diminuição da viscosidade do bis-GMA para poder trabalhar com o mesmo. Deve-se levar em conta que o emprego desses monômeros traz consigo um aumento da contração durante a polimerização, portanto não devem entrar em excesso pois FITCHIE et al. ^[30] e outros autores ^[29,31] apontam que existem duas causas fundamentais na microfiltração: a contração na polimerização e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do compósito e do dente. Além disso afirmam que ambos

fatores dependem da composição monomérica do compósito e não do material de carga utilizado.



Estrutura do Dimetacrilato de Tetraetilenglicol (TEEGDMA).

Entre os diluentes mais utilizados encontram-se os dimetacrilatos de n-etilene glicol. Onde n varia desde 2 até 6.

O comportamento final dos compósitos dentários é influenciado, ademais, de maneira significativa pelo grau de conversão alcançado na polimerização.^[31] O grau de conversão é a fração de ligações existentes no monômero que tem reagido para formar o polímero, sendo o número destas ligações sem reagir um fator significativo com relação às propriedades mecânicas, físicas, químicas e térmicas das resinas para restaurações dentárias. Este valor é determinado por espectroscopia de infra vermelho dos materiais antes e depois da polimerização, medindo a diminuição da banda de absorção das duplas ligações C=C dos grupos metacrílicos^[32]. Este parâmetro estará determinado pela eficiência do sistema iniciador e pela intensidade de luz incidente (compósitos foto polimerizados). Um elevado número de trabalhos é realizado com o objetivo de determinar a eficiência de tais parâmetros e todos expõem que a cura dos materiais fotopolimerizados depende das propriedades de trabalho das unidades emissoras de luz^[33, 34, 35]

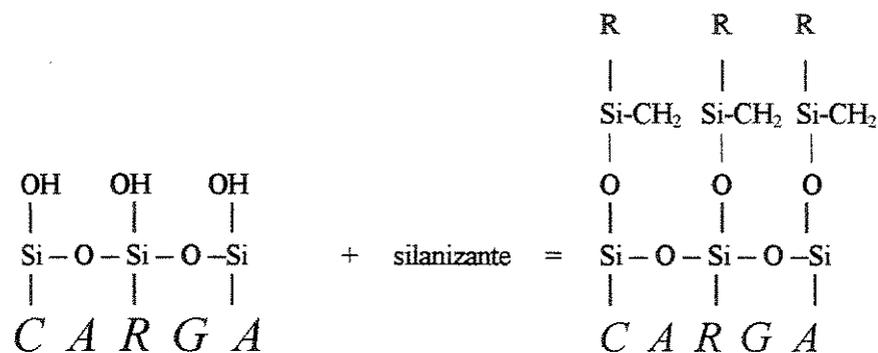
MICHELE^[36] et al. realizaram um estudo do processo de polimerização de diferentes monômeros metacrílicos, onde ficou demonstrado a relação inversa entre o peso molecular e a grau de conversão alcançado na polimerização. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que as cadeias mais longas têm menos sensibilidade à contração na polimerização e

experimentalmente ficou demonstrado que para uma maior densidade obtém-se menor contração. Analisando o que foi visto na literatura fica demonstrada a relação de compromisso entre porcentagem de contração, afetado pelos monômeros de alto peso molecular, e o grau de conversão, afetado pelos monômeros de baixo peso molecular.

2.3- Silanização

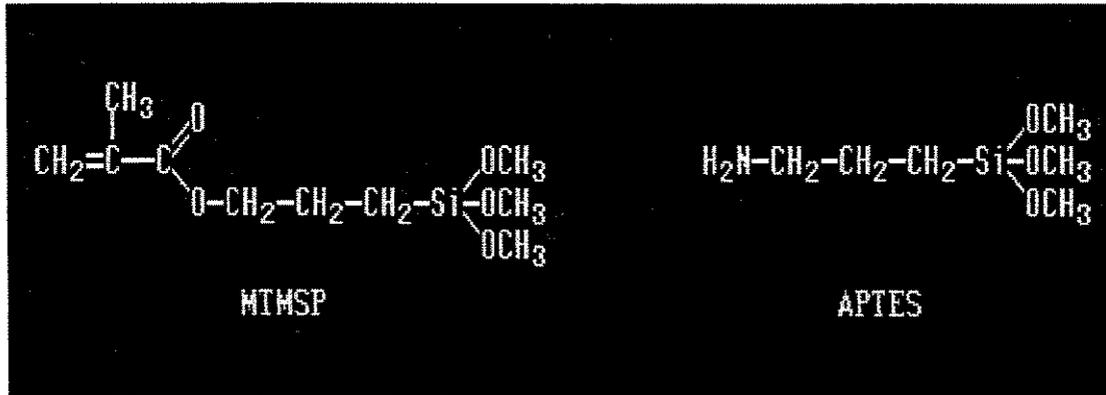
À união entre o monômero e a carga nos materiais compostos foi considerada muito importante, pois muitos autores têm encontrado uma relação direta entre ambas as fases e a carga por sua vez depende da efetividade do tratamento superficial da carga (silanização) [20,36-40]. Silanização é o processo em que se trata a carga com agentes acoplantes, pois com a aplicação dos mesmos se obtém compósitos com um teor bastante elevado da mesma. Isto deve-se ao fato dos adesivos melhoram as interações da parte monomérica com a carga inorgânica, as quais traduzem num aumento das propriedades fisico-mecânicas do material dentário [41, 42]. Estudos mais aprofundados sobre o tema sugerem que a quantidade de agente silanizante necessária para o tratamento superficial da carga depende do número de grupos hidroxila (OH) presentes na superfície do mesmo. [43]

Os agentes acoplantes unem-se à superfície do óxido de silício principalmente pela formação de ligações Si-O-Si com os grupos SiOH da carga e pela união direta do hidrogênio do grupo organo-funcional do agente acoplante com a ligação SiOH da superfície [44]. A silanização melhora as propriedades do compósito depois de um uso longo em ambientes úmidos [7,45].



Representação do processo de silanização

A silanização permite diminuir a tensão superficial entre a carga e a matriz orgânica ao se eliminar a diferença estrutural entre eles. Tais agentes modificam a superfície da carga, aumentando a interação química e física do reforço com o sistema monomérico. Isto permite o aumento da porcentagem do quartzo no compósito. Este processo depende da área superficial da carga e da densidade dos grupos silanos presentes. Entre estes agentes os mais usados são os grupos vinila, epoxi, metila e metil silanos ^[41,42,45].



Agentes silanizantes

2.4- Propriedades Fundamentais dos Materiais Compósitos Usados com Obturantes

2.4.1- Propriedades ópticas

A qualidade estética é uma das vantagens dos compósitos utilizados como restauradores dentais. A cor e a intensidade da mesma podem ser selecionados para que se iguale aproximadamente ao esmalte e à dentina.

Diferentes tem sido os trabalhos dirigidos a determinar as propriedades ópticas dos materiais compósitos utilizados como obturantes dentários, pois são estas propriedades as que marcam a diferença em relação aos outros materiais utilizados para este fim ⁽⁴⁷⁾.

No caso da variação da tonalidade e estabilidade da cor, entre outras propriedades, são as mais importantes em estudos clínicos feitos para determinar a longevidade e qualidade das obturações feitas com esses materiais compósitos. Estudos clínicos vem demonstrando as excelentes qualidades destes materiais compósitos para obturações das faces dos dentes, pois as propriedades ópticas iniciais são mantidas em períodos longos ⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾. Estudos feitos de até 4

anos de colocação do material, garantiram que 85 % das obturações existentes cumpriram a afirmação feita anteriormente ⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾.

GEURTSSEN E SCHOELER ⁽⁵²⁾ estudaram 1209 obturações por um período de quatro anos. O estudo concluiu que só 12 % das obturações finais apresentaram descoloração. Nos dois primeiros anos a descoloração foi só do 4,3 %, aumentando, até os cinco anos, a razão de aproximadamente 3 % ao ano.

Outros autores ⁽⁵³⁾ realizaram estudos in vitro nos quais foram imersos diferentes obturantes compósitos em corantes tais como, café, chá, saliva sintética e misturas desses líquidos. Os resultados desse estudo demonstraram que o chá e o café mancham fortemente os obturantes, depois de ser submergido durante 6 horas. O chá mancha mais que o café. A adição de saliva catalisa a ação do chá sobre o dente. Estes autores também reportaram que sempre que ao ser lavado o material depois de extraído, as manchas desaparecem. Finalmente concluíram que os obturantes compósitos não se descoloram ao ser imersos 24 horas em fluidos bucais.

A radiopacidade é outra das propriedades ópticas estudadas por vários autores em diferentes obturantes tipo compósito ⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾. A radiopacidade pode ser definida como a não transparência a os Raios X. Essas propriedades, nas resinas compostas, devem ser intermediárias entre o esmalte e a dentina, como se requer de um material que substitua ambos os tecidos. Neste sentido BRANKLEY et al. ⁽⁴⁶⁾ falaram que entre os compósitos mais utilizados pelo pessoal clínico encontram-se os radiopacos, os mais fáceis de colocar e os que permitem um melhor acabamento, pois são eles os que esteticamente comportam-se melhor. Estes estudos determinaram que a radiopacidade do material depende tanto do tipo e tamanho das partículas da carga e o aditivo radiopaco, como da espessura e da densidade do polímero.

A importância desta propriedade está ligada à possibilidade de poder observar diferentes cáries e falhas dentárias, que poderiam aparecer depois de obturado o dente, sempre que a radiopacidade do obturante fosse similar ou superior ao esmalte do dente. Fica evidente que a análise das imagens depende do contraste entre o material e o tecido, com a relação sinal-ruído da imagem. Vários autores recomendam aumentar o tempo de exposição para aumentar esta relação

TAKEMORI et al.⁽⁵⁸⁾, realizaram uma comparação entre vários métodos para a análise de sinais radiográficos e concluíram que os métodos digitais radiográficos são imprescindíveis para o estudo de sistemas de baixo contraste. Do até aqui analisado fica evidente, embora existam métodos especiais radiográficos, a importância do material apresentar uma boa radiopacidade pois, além de garantir uma interpretação mais fácil, diminui o tempo de exposição do paciente aos Raios-X.

Tendo em consideração a importância das propriedades ópticas dos materiais compósitos foram geradas as normas I.S.O. 7801:1988(E)⁽⁵⁹⁾ e 4150: 1986(E)⁽⁶⁰⁾ para a normalização destes testes, onde fica claro que estes materiais devem apresentar uma excelente estabilidade da cor, resistência à luz ambiente e uma radiopacidade superior à apresentada por uma lâmina de alumínio.

2.4.2- Propriedades mecânicas

Materiais compósitos, cimento ionômero ou combinação deles são os substitutos mais utilizados para as amálgamas de prata. Segundo TRUSHKOWSKY E GWINTNEETT⁽⁶¹⁾ a única desvantagem destes materiais é que ainda apresentam propriedades mecânicas inferiores as amálgamas. Os estudos clínicos desenvolvidos por vários autores⁽⁶²⁾ demonstraram que as fraturas nas resinas e compósitos se produzem vários anos antes que nos amálgamas, o qual evidencia o anteriormente exposto. Porém TRUSHKOWSKY E GWINTNEETT⁽⁶¹⁾ demonstraram que esta afirmação só é aplicável a restaurações feitas nas zonas onde a carga aplicada é muito elevada, e para zonas de menor esforço o comportamento é similar à amálgama. Somando a isto o esforço do odontólogo e a necessidade de destruir tecido são muito inferiores, nos casos em que são usados materiais compósitos para restaurações.

Por outro lado, a estrutura e a distribuição das partículas de carga é dominante em estudos desenvolvidos sobre o esforço de compressão. As partículas pequenas tem maior área superficial, obtendo-se com elas uma melhor distribuição dos esforços e uma aumento da resistência à compressão. Por sua parte, partículas de cargas grandes [21µm] , com bordas agudas, apresentam uma pequena área superficial e conseqüentemente aumentam a concentração de esforços e diminuem a resistência à compressão^[29,63]. FERRACANE E CON-

DON⁽⁶⁴⁾ estudaram a relação entre o tamanho das partículas, tratamentos pós-polimerização e rendimento mecânico dos compósitos, reportando que os compósitos preparados com microcarga apresentavam uma maior sensibilidade as mudanças produzidas depois da polimerização, debilitando profundamente o comportamento mecânico.

Foram relatados vários estudos sobre a dureza e o esforço à compressão entre os quais se mantiveram inicialmente constantes as porcentagens da mistura monomérica (Bis-GMA-DMTTEGA) e se variou o conteúdo da amina, do iniciador, e do inibidor e vice-versa. Desses experimentos se obteve que, para uma concentração de amina e inibidor constante, o valor da dureza aumenta com a quantidade de peróxido de benzoila, comportando-se de forma oposta com o aumento do inibidor. Os relatos da variação da amina dão valores de incremento de dureza somente até um grau estatisticamente não bem explicado. À medida em que se aumentou a porcentagem de diluente na mistura base, tende-se a aumentar a dureza do polímero curado quimicamente, porém num grau menor^[65,66].

Em anos posteriores vários autores^(47,48,67) reportaram que as resinas compósitas híbridas apresentam uma boa resistência mecânica, excelentes propriedades estéticas e uma forte capacidade de enlace com os tecidos dentários.

Outros autores^[68] realizaram uma comparação entre as propriedades físico-mecânicas dos compósitos e dos cimentos ionômeros. Os resultados de dureza, resistência à compressão e a profundidade do curado demonstraram a superioridade das resinas compostas sobre os cimentos ionômeros modificados. Apesar desses resultados, alguns autores⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾ tem trabalhado no sentido de obter compósitos mistos, mistura de ionômeros de vidro com resinas compósito, com o objetivo de obter materiais mais resistentes. GLADYS et al.⁽⁷¹⁾ realizaram uma comparação entre esses compósitos híbridos com resinas compostas híbridas (distribuição heterogênea do tamanho de partículas) e ionômeros de vidro. Os autores encontraram como comportamento mecânico final um material com propriedades mecânicas superiores às apresentadas pelos ionômeros, porém inferiores à apresentadas pelas resinas compostas mistas.

Possíveis variações na composição monomérica também tem sido estudadas. BRANKLEI⁽⁷²⁾ reportou estudos de outros sistemas monoméricos pois segundo eles, uma

diminuição nas características hidrofílicas do bis-GMA produziria um aumento nas propriedades mecânicas do compósito final, diminuindo a interação do compósito com os fluidos. Nesse sentido os autores verificaram que a substituição do bis-GMA pelo 1,3 bis-HFAB além de aumentar as propriedades mecânicas diminuiu a contração ao polimerizar, pois não é necessário a utilização de diluentes, como o DMTTEG, para diminuir a viscosidade do 1,3 bis-HFAB e poder trabalhar com ele. Outros autores sugerem mudanças menos radicais. ANMUSSEN ⁽⁷⁴⁾ demonstrou que a simples eliminação dos grupos hidroxilas permite obter monômeros menos viscosos, com baixo coeficiente de contração ao polimerizar e o compósito formulado a partir deste monômero mostrou maior resistência ao desgaste e melhor acabamento que os formulados a partir de bis-GMA ou poliuretano. Demonstraram que a adição de compostos com grupos específicos, conseguiu aumentar o grau de polimerização.

O problema fundamental, nestes casos de variações nos monômeros, nas condições e sistemas de polimerização, é a possível reação sobre o organismo humano, pois todas as análises foram feitas “in vitro” ou “in vivo”.

2.4.3- Absorção de água pelas resinas

Todas as resinas compostas absorvem água do meio ambiente oral e sofrem uma expansão higroscópica. Essas expansões lineares podem variar desde 0,09 até 0,75%. A distância marginal entre a interface, entre o esmalte gravado e a resina composta, originada pela contração de volume que sofrem os metacrilatos durante a polimerização, pode ser reduzida por meio da expansão higroscópica e se reduzem assim as infiltrações na restauração [13,1000,75]. O entrelaçamento dos monômeros dimetacrílicos é considerado como o possível controlador do fenômeno de absorção de água. A absorção de água pode afetar os materiais compostos reduzindo suas propriedades mecânicas e sua resistência ao desgaste.

A água absorvida pela matriz do copolímero poderá causar separação entre esta e sua carga ou poderá provocar a degradação da sua parte interna. A absorção de água nestes materiais ocorre principalmente na matriz da resina. Por isso, aqueles materiais com menor teor de carga apresentam menor grau de absorção do que os que têm maior porcentagem de carga e menor quantidade de matriz [2,44].

As resinas compostas não geram uma união quimicamente efetiva com o esmalte sem a existência de um tratamento prévio da superfície. O método de maior êxito para obter a adesão destes materiais ao esmalte é através do ataque com ácido ortofosfórico. Quando as resinas compostas são colocadas e curam nesta superfície formam-se incrustações do polímero no esmalte, os quais proporcionam entrelaçamentos mecânicos com a substância dos dentes diminuindo, desta maneira, a absorção de água que deteriora a restauração ^[5, 29].

Estudos de absorção de água, realizados em períodos de 1 a 370 dias ^[31,76,77], permitiram assegurar que a absorção de água das resinas compostas aumenta ao diminuir o teor de carga nas mesmas, influenciando negativamente suas propriedades mecânicas. Estudos posteriores, realizados em períodos de até 3 anos ^[78], permitiram saber que a maior absorção de água ocorre nos primeiros 376 dias, corroborando os resultados obtidos para períodos menores.

2.5- Metodologia para a determinação de propriedades de materiais compósitos.

Tendo em conta que diversas tem sido as formas utilizadas para a determinação de propriedades mecânicas dos materiais compósitos e que em muitos casos os resultados obtidos dependem das condições experimentais, diversos autores ⁽⁷⁹⁻⁸²⁾ estão se pronunciando pela normalização dos testes. Como esta normalização evita a dependência dos resultados às condições experimentares como temperatura, tipos de fluidos, velocidade de aplicação da força, tempo, entre outras; é possível, além de fazer uma comparação entre os resultados obtidos pelos diferentes autores, aumentar a semelhança com o comportamento real destes materiais.

Entre os testes mais realizadas encontram-se o grau de polimerização, no sentido positivo, ou duplas ligações remanescentes, no sentido negativo. Esse ensaio, na maioria dos casos, é realizado utilizando a variação das relações de absorção das duplas ligações do monômero e do polímero, no espectro infra-vermelho. Outra análise, aceita pela maioria dos autores, é a determinação dos grupos hidroxilas existentes na superfície da carga, para determinar a efetividade do processo de silanização ⁽⁸³⁾. O estudo é feito por infra-vermelho e o resultado é uma relação de absorção entre as “bandas” de absorção do grupo hidroxilo, antes e depois do processo de transformação superficial.

A metodologia mais aceita pelos autores para as demais provas necessárias na avaliação das resinas compósitos são as descritas nas normas ISO correspondentes⁽⁵⁹⁻⁶⁰⁾ as quais, de uma forma simples e rigorosa, sugerem como devem ser feitos os testes relacionados com a determinação das propriedades de flexão, profundidade de cura, propriedades ópticas e absorção e solubilidade em água.

2.6- Variação das propriedades com as condições experimentais

Com trabalhos dirigidos à variação das condições experimentais para obter o aumento das propriedades mecânicas dos materiais compósitos WEINERS⁽⁸⁴⁾, reportou que o aumento da temperatura dos compósitos, depois de polimerizados, influenciava na dureza. Ele detectou que as características estéticas não eram afetadas, e que o aumento estava relacionado com o tipo, o tempo e a forma de como ocorriam estes incrementos de temperatura. WEINER, R⁽⁸⁴⁾ e LINFELDERS⁽⁸⁵⁾ encontraram que um aumento mantido durante 5 minutos, na temperatura do compósito a 50 °C, provocava aumentos significativos na dureza destes materiais.

ANIL E KEYF⁽⁸⁶⁾ estudaram a influência que provocaria sobre a pulpa o aumento, durante um minuto, de vários graus de temperatura na superfície do material restaurativo. Este estudo concluiu que aumentos de temperatura maiores de 41 °C provocam mudanças apreciáveis na câmara pulpar. Os resultados deste estudo nos leva à conclusão que nem todas as variações feitas “in vitro” podem ser aplicáveis em seres humanos, sem antes analisar possíveis afetações. Estudos mais recentes^[87] tem determinado o efeito que os distintos ciclos de mudança térmica têm sobre as propriedades mecânicas dos compósitos, simulando o melhor possível as mudanças acontecidas na zona bucal. Os resultados apresentados no trabalho permitem prever que os materiais compostos são afetados pelas mudanças térmicas prolongadas, mas o efeito ocasionado não provocaria a queda das obturações.

Outros estudos foram dirigidos na determinação da influência de diversos parâmetros experimentais no processo de polimerização dos materiais compósitos. Neste sentido, MIYAZAKI e OSHIDA⁽⁸⁸⁾ encontraram que existe uma relação direta entre a intensidade da luz incidente e a resposta mecânica do material. Segundo eles, isso está determinado pelo maior grau de conversão alcançado em compósitos fotopolimerizados com fontes de luz de alta intensidade. Eles alertam que, para fontes de intensidade demasiado elevada a contração

do compósito ao polimerizar aumenta, elevando o aparecimento de microtrincas e gretas. Eles recomendam o uso de fontes tradicionais de luz halógena, porém mantendo especial cuidado na diminuição da intensidade. TRUSHKOWSKY e GWINTNEETT ⁽⁶¹⁾ demonstraram que o aumento do tempo de aplicação da luz nem sempre compensa a diminuição da intensidade, pois a velocidade do processo depende da concentração inicial de radicais livres.

Como foi falado anteriormente, as propriedades mecânicas dos compósitos dependem da composição e da quantidade de compostos que a integram. As variações da temperatura, o tempo de envelhecimento e os diferentes mecanismos que, associados com o consumo de iniciador, determinam polimerização (duplas ligações que permanecem no polímero) o que também afetam as propriedades mecânicas dos compósitos ^[15,62]. Foram reportados incrementos marcantes nas propriedades mecânicas dos compósitos, como: resistência à compressão, módulo de elasticidade resistência à compressão diametral, com o aumento da temperatura e o tempo de envelhecimento^[62]. O efeito combinado da temperatura com o envelhecimento têm como base que a temperatura influi na velocidade de polimerização e o envelhecimento permite a continuidade da polimerização do monômero residual no sistema de resinas. O aumento da temperatura garante uma velocidade de polimerização maior e um tempo de envelhecimento é menor.

2.7- Interação tecido dental biomaterial compósito.

A resistência mecânica final dos compósito depende, além do já exposto, da interação que ocorre entre ele e o tecido dental ^(61,62,89). Com o objetivo de aumentar essa interação foram introduzidos os materiais enlaçantes que permitem obter uma forte interação entre a dentina e os materiais restaurativos, com a vantagem de eliminar os gravadores de elevada acidez, que motivavam a formação de microporos pelos quais filtrava-se material restaurativo para a polpa.

Inicialmente essa interação afetava o tecido pulpar, pois o calor desprendido no processo de polimerização provocava a necrose do tecido. Segundo CHARLTON ⁽⁸⁹⁾, o desenvolvimento destes materiais está determinado pela utilização de diferentes famílias de monômeros. Uma destas etapas foi a utilização dos agentes enlaçantes integrados por éster-fosfato do Bis-GMA. Estes ésteres foram substituídos pelos agentes enlaçantes a base de

poliuretano, devido a pobre resistência que apresentavam no tempo, pois degradavam-se com facilidade, provocando a caída do restaurativo em poucos meses após serem colocados. Os enlaçantes da família do poliuretano apresentavam na estrutura grupos isocianatos os quais reagem com os grupos amino, hidroxil e carboxil da cadeia de colágenos existentes na dentina. Com enlaçantes, apesar de apresentarem uma interação maior, o processo de degradação ainda continuava sendo muito rápido.

Na atualidade ^(89,90), os materiais enlaçantes são um conjunto de três materiais diferentes; “preparadores”, “primer” e o “adesivo”. Os preparadores são os primeiros a serem colocados e são compostos a base de grupos fosfato. Estes “preparadores” apresentam como função fundamental alterar ou fazer uma rugosidade na superfície da dentina. O resultado deste ataque é uma dentina onde a rugosidade foi aumentada de forma apreciável, sem provocar lesões na polpa.

Os “primer” são fundamentalmente, monômeros dissolvidos em um solvente volátil. Na estrutura deles encontram-se grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. O grupo hidrofílico reage com a dentina que já foi tratada com o “preparador”, e o outro fica livre para reagir com os compostos orgânicos do adesivo.

Os “primer” podem ou não ser utilizados. Sua principal função é aumentar a interação entre a dentina gravada e o “adesivo”. Segundo BRANKLEY ⁽⁶⁴⁾ a utilização do “primer” não é necessária, pois com a rugosidade da dentina tratada é suficiente para garantir uma boa interação entre ela e o “adesivo”. CHARLTON ⁽⁸⁹⁾ concluiu que as obturações feitas com “primer” podem apresentar uma menor durabilidade, pois o “primer” pode-se degradar com facilidade. Fica a critério do odontólogo a utilização ou não deste material.

O terceiro integrante do conjunto de enlace é o “adesivo”. O “adesivo” é uma mistura de monômeros orgânicos com os aditivos necessários para a polimerização. Os monômeros mais utilizados são os da família do poliuretano e os da família do bis- GMA. A função fundamental dos adesivos é garantir uma excelente interação do restaurativo com a dentina tratada. Estudos realizados ⁽⁹⁰⁾ demonstraram que a utilização dos “adesivos” é fundamental na permanência da restauração.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Na formulação da matriz polimérica empregaram-se Bis-GMA (Freeman Chemical Corporation) e dimetacrilato de tetraetilenglicol (DMATEEG, Merck). Como sistema iniciador fotoquímico da polimerização radicalica foi utilizada a dupla alcanforquinona (CQ, Fluka)-metacrilato de 2-(dimetilaminoetilo)(MDMAE, Aldrich Chemical Co.). Como par redox para a iniciação química foi utilizado como iniciador o peróxido de benzoila (PBO, Aldrich), como acelerador a N,N dimetil-p-toluidina (DMPT, Merck), como retardador o éter monometílico da hidroquinona (MHQ, Merck). A carga utilizada, em todos os casos, foi quartzo do Cacahual, Cuba, escolhido, moído e oferecido pelo Laboratório "José Isaac do Corral" com as características que apresentadas na Tabela I o qual foi previamente silanizado:

Tabela I. Características do quartzo	
Pureza	99.9 %
% de chumbo	< 10 %
Grau de brancura	95 %
Tamanho de partícula	< 30 µm

Para a silanização do mesmo mistura-se, em meio cetônico e por duas horas, a quantidade necessária de trimetoxisililpropano, água, aminopropiltriétoxi-silano com o quartzo

A fonte de irradiação utilizada na polimerização do biomaterial fotopolimerizável foi uma unidade de luz halógena comercial. O grau de polimerização do compósito foi determinado mediante o seguimento por infra-vermelho da banda C=C (2), para o qual foi empregado um espectrofotômetro infravermelho à transformada de furier (FTIR), com preparação da amostra em forma de película.

O estudo da superfície da ruptura do compósito foi feito em um microscopia eletrônica de varredura (MEV) (20 kv) com câmara adaptada e detetor de elétrons retroespalhados, da firma JEOL T-300 e o de equipamento para o a metalização das amostras foi BAL-TEC MED 020. As amostras apresentaram porcentagem de carga entre 60 e 80 %, e as mesmas foram preparadas em forma de películas de aproximadamente 0,2 mm de espessura. Foram fragmentadas e foram coladas no porta-amostra com a superfície da ruptura para cima. Foram preparadas duas réplicas por cada tipo de amostras. Depois de 12 horas as réplicas foram recobertas com uma fina camada do ouro. As melhores imagens foram escolhidas para fotografia.

Na realização do estudo empregaram-se materiais compósitos comerciais, de uso comum em odontologia, e o material de ensaio. As características dos materiais apresentam-se na tabela II.

Tabela II Características dos materiais comerciais		
COMPÓSITO	PORCENTAGEM DE CARGA	CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS
DEGUFILL FC	78	HIBRIDO
CONSISE	75,0	HIBRIDO
DEGUFILL AC	77,0	HIBRIDO
CONSISE *	80,0	HIBRIDO
DURAFILL	78,0	HIBRIDO

*carga aumentada ate 80,0 % com quartzo brasileiro

Para a otimização da distribuição do tamanho de partículas na carga, dividiram-se a carga em três grupos com tamanhos de partículas diferentes. Esses grupos foram misturados conforme pode ser observado na tabela III.

Tabela III. Composições da carga no estudo de otimização.

AMOSTRA	PARTÍCULAS (% em peso na carga)		
	maior que 45 µm	de 25 µm até 45 µm	de 0.1 µm até 25 µm
1	25	50	25
2	50	25	25
3	25	25	50

Como padrão de seleção escolheram-se as propriedades mecânicas, por ser este o fator fundamental na seleção dos obturantes tipo compósito.

A metodologia utilizada para a determinação das propriedades fisico-mecânicas em estudo foi a descrita na norma ISO 4049⁽¹⁾ a qual, de uma forma simples e rigorosa, sugere como devem ser feitos os testes. Em todos os casos foram preparadas mais de 5 réplicas por ensaio.

3.1- Absorção e solubilidade em água.

A determinação desta propriedade deve ser feita pela diferença de peso do material polimerizado, em forma de cilindros com medidas determinadas, antes e depois de ser submergido em água durante 7 dias a 37 °C. Os resultados são expressos em µg/mm³ pois tem-se em conta o volume da amostra.

Utilizou-se as seguintes fórmulas para o cálculo:

$$Solub. = \frac{m_1 - m_3}{V} \qquad Absor. = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

onde,

Solub. ... Solubilidade do material, µg/mm³

Absor. . Absorção de Água do Material, µg/mm³

V Volume da amostra, mm³

m₁ Peso da amostra antes de ser imersa em água, mg

m₂ Peso da amostra depois de imersa em água, mg

m₃ Peso final da amostra.

A solubilidade do material não deve ser maior que $5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ nem a absorção maior de $50 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Além do tempo estabelecido realizou-se determinações de solubilidade e absorção de água aos 4 e 9 dias, com o objetivo de determinar a relação resposta-tempo de ensaio.

3.2- Propriedades da flexão.

A determinação desta propriedade deve ser feita comprimindo o material em forma de barras, pela parte central, estando suportada a amostra por dois pontos. A velocidade de aplicação da força, os diâmetros dos três pontos, a distância entre eles e as dimensões da amostras são parâmetros a ter em conta no momento de realizar os cálculos. As amostras são armazenadas durante 24 horas a 37°C . As amostras retiravam-se rapidamente para realizar o ensaio.

Utilizou-se as seguintes fórmulas para o cálculo:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot h^2 \cdot b} \qquad E = \frac{F_1 \cdot l^3}{4 \cdot h^3 \cdot b \cdot d}$$

onde:

σ ... Resistência à flexão, (MPa)

E ... Módulo de flexão, (GPa)

F ... Força máxima resistida pelo material, (N)

l ... Distância entre os pontos inferiores, (mm)

b .. Largura da barra, (mm)

h .. Altura da barra, (mm)

F_1 . Força na parte linear da curva, (N)

d .. Deflexão existente na força F_1 , (mm)

O material é aceito si:

- a resistência à flexão é maior que 50 MPa.
- a resistência à flexão é maior que N

onde, $N = (\text{valor meio de } E \cdot 0,0025) + 40$

Para determinar a relação resposta-condições experimentais o ensaio também foi realizado em amostras armazenadas a 25 até 50 °C e com diferentes velocidades de aplicação da força.

3.3- Profundidade da camada curada.

A obtenção dessa propriedade fica determinada pela altura que apresenta a camada de polímero, depois de aplicar a luz durante 60 segundos em uma das faces no molde metálico cheio de compósito. A determinação é feita após transcorridos 180 segundos de terminada a irradiação. A profundidade não deve ser menor de 2 mm.

3.4- Tempo de trabalho e de polimerização (autopolimerizáveis)

As determinações dos tempos de trabalho (t.t.) e de polimerização (t.p.), de forma pouco rigorosa, foram realizadas agregando-se porções iguais de amostras com iniciador e acelerador. O tempo de trabalho, é o tempo que demora aumentar perceptivelmente a viscosidade da mistura, e o de polimerização é o transcorrido até que o explorador de ponta fina não penetre no polímero. Em ambos casos toma-se como tempo inicial o momento que se inicia a mistura das duas partes. A determinação final destes parâmetros é feita por medições calorimétricas, segundo indica-se na norma ISO 4049. A determinação do tempo de trabalho é feita a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e a determinação de tempo de polimerização é feita a $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Os tempos requeridos são apresentados na tabela IV.

Tabela IV Tempos de trabalho e de polimerização exigidos pela norma		
	Mistura Monomérica	Compósito
Tempo de trabalho (seg.)	45	180
Tempo de polimerização (seg.)	90	300

3.4- Dureza Vickers.

Para a determinação da dureza dos materiais foi utilizado o teste de “Vickers” e os corpos de provas utilizados foram preparados de forma similar aos utilizados no teste de solubilidade e absorção de água.

3.6- Propriedades ópticas

Esta determinação compreende os ensaios para a determinação do escurecimento e estabilidade da cor, sensibilidade à luz ambiente e a radiopacidade. Em todos os casos foram preparadas mais de 5 réplicas por ensaio. Na determinação do escurecimento, estabilidade da cor e estabilidade à luz ambiente foi utilizada como fonte de luz uma lâmpada de arco de xenônio tipo XBO 75 W/2 da firma OSRAM Ltda.

3.6.1- Escurecimento e estabilidade da cor .

A determinação desta propriedade deve ser feita pela comparação da cor e o escurecimento apresentado pelas duas metades do material polimerizado, em forma de pastilha, depois de ser irradiado por um feixe de luz proveniente de uma lâmpada de xenônio. Uma das metades permanece protegida da radiação, ao ser coberta com alumínio antes de ser irradiada a amostra. O feixe de luz deve incidir na amostra com uma intensidade entre 135 000 e 155 000 Lx. A luz que chega à amostra tem que haver sido filtrada, para eliminar a radiação ultravioleta. O tempo de irradiação deve ser 24 horas.

O material é aceito se as duas metades, além de não apresentar diferença de cor ou escurecimento, apresentem a mesma cor e escurecimento que o padrão.

3.6.2- Sensibilidade à luz ambiente.

A determinação desta propriedade deve ser feita pela inspeção visual do material não polimerizado, depois de ser irradiado por um feixe de luz proveniente de uma lâmpada de xenônio. O feixe de luz deve incidir na mostra com uma intensidade entre 8 000 e 12 000 Lx. A luz que chega à amostra deve ser filtrada, para eliminar a radiação ultravioleta. O material é aceito se continuar homogêneo depois de ser irradiado por um período de 60 segundos

3.6.3- Radiopacidade.

Como foi esclarecido anteriormente a radiopacidade é uma propriedade necessária para todos os compósitos utilizados como obturantes. Embora todos os compósitos preparados com

quartzo, como carga, apresentem esta propriedade, existem alguns casos onde são requeridos compósitos mais radiopacos. É por esta razão que quando se oferece material radiopaco refere-se a materiais que apresentam uma radiopacidade várias vezes superior à apresentada por uma placa de alumínio.

No processo de obtenção deste tipo específico de material compósito foram preparadas várias amostras com diferentes teores de Zircônio (material radiopaco) e Quartzo, sempre completando 75 % de carga no compósito. As composições estudadas são apresentadas na tabela V. O critério de aceitação do material foi o exigido na norma.

Tabela V. Composições da carga no estudo de radiopacidade.		
AMOSTRA	ZIRCÔNIO (% em Peso)	QUARTZO (% em Peso)
1	2.5	97.8
2	5	95
3	15	85
4	20	80
5	25	75

A radiopacidade de um material é comprovada com a comparação da densidade existente na placa de raios X do material polimerizado com a placa de raios-X de uma lâmina de alumínio puro de 2 cm de espessura. O tempo de ação dos raios X deve estar entre 0,3 e 0,4 segundos. A intensidade é de 10 mA com 60-70 kV. A amostra deve ficar a uma distância de 400 mm da fonte de luz. Para que o material seja aceito a densidade da imagem da amostra deve ser menor que a densidade da imagem da lâmina de alumínio.

3.7- Resistência à compressão:

Embora não seja recomendado pela norma I.S.O. 4043-1988, o ensaio de resistência á compressão também foi realizado. Esta propriedade ficou determinada da compressão do material em forma de cilindros, 4 mm de diâmetro e 15 mm de altura, a uma velocidade de 0,65 mm/min. Os cilindros foram armazenados por 24 horas a 37 °C durante 24 horas antes do ensaio.

Utilizaram-se as seguintes fórmulas para o cálculo:

$$\sigma = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot D^2} \quad E = \frac{F_1 \cdot l^3}{4 \cdot h^3 \cdot b \cdot d}$$

onde:

σ ... Resistência à compressão, (MPa)

E ... Módulo de elasticidade, (GPa)

F ... Força máxima resistida pelo material, (N)

d ... Distância entre os pontos inferiores, (mm)

F_1 ... Força na parte linear da curva, (N)

d .. Deflexão existente na força F_1 , (mm)

Para determinar a relação resposta-condições experimentais o ensaio também foi realizado em amostras armazenadas a 25 e 50 °C e com diferentes velocidades de aplicação da força.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme foi discutido anteriormente, os obturantes tipo compósitos apresentam-se com dois componentes fundamentais, o enlaçante e o material obturante composto ou compósito.

4.1 Otimização das misturas monoméricas (Enlaçantes)

Na otimização dos enlaçantes foram preparados dois grupos de resinas experimentais cujas composições são mostradas na Tabela 4.1.

Grupo	Bis-GMA (% em peso)	TEEGDMA (% em peso)
I	50	50
II	60	40

Das duas relações estudadas, 60:40 e 50:50 de Bis-GMA:DMATEEG, encontrou-se que a ótima foi de 60:40, com a que se obteve uma adequada viscosidade da mistura de monômeros para o embeбimento da carga uma vez que não se empobrece extremadamente o conteúdo de Bis-GMA, o que aumentaria de forma indesejável a contração de polimerização do compósito.

4.1.1- Enlaçante fotossensível

A concentração ótima da dupla iniciadora foi 1 % (em relação m/m de 1:1 do par CQ:M-DMAE) o que ficou evidenciado por não existir diferenças significativas no grau de polimerização da mistura de monômeros ao ensaiar conteúdos do par CQ-MDMAE de 0,25%, 0,5%, 1% e 1,5%

(Fig. 4.1). Entretanto, ao fazer a polimerização em presença de ar, observou-se que para os conteúdos da dupla iniciadora inferiores a 1 % se manifestava apreciavelmente o efeito inibidor do oxigênio.

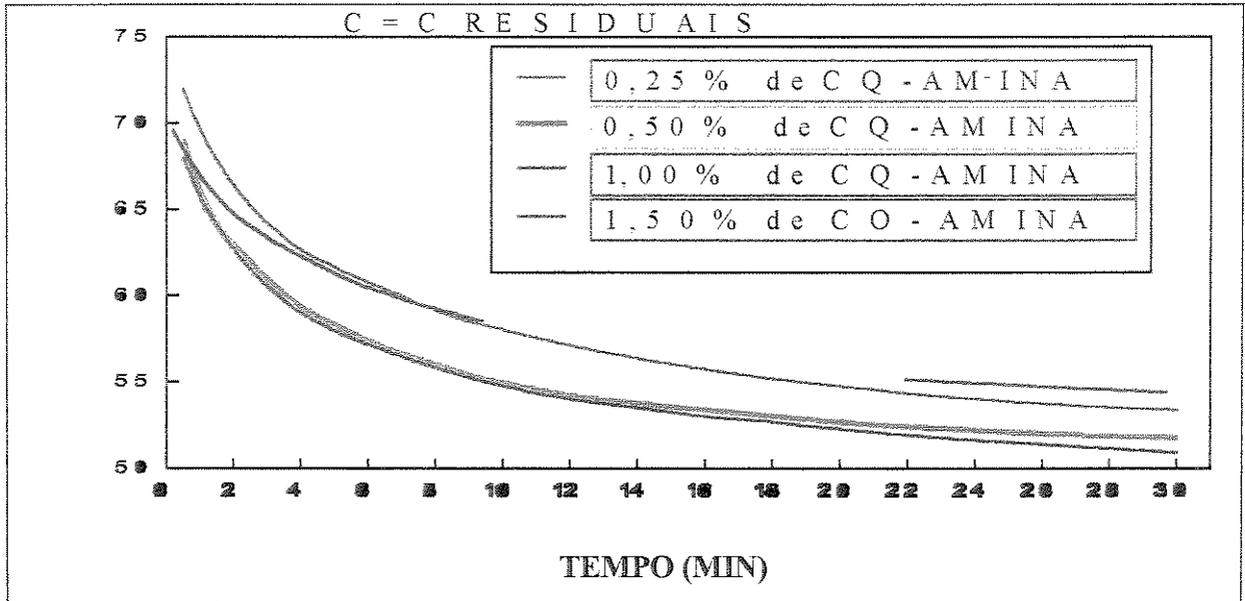


Figura 4.1- Cinética da polimerização do enlaçante fotossensível

4.1.2- Enlaçante autopolimerizável

Pela natureza do processo de polimerização nos materiais autopolimerizáveis o par redox iniciador-acelerador têm que ser oferecido separadamente, pois a otimização do enlaçante autopolimerizável realmente é realizado em duas etapas, otimização do “enlaçante iniciador” e do “enlaçante catalizador”.

A porcentagem ótima do retardador no “enlaçante iniciador” foi a quantidade mínima necessária para evitar o início da polimerização do mesmo depois de transcorrido 24 horas. Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 4.2. Composição das misturas iniciadoras experimentais.		
NUMERO DA EXPERIÊNCIA	% DE PERÓXIDO DE BENZOILO	% DE RETARDADOR
I	1.0	0.1
II	1.5	0.1
III	2.0	0.15

Como pode-se apreciar, na tabela 4.2, existe uma necessidade de aumentar a concentração de retardador ao ser elevada a concentração de Peróxido de Benzoilo (PBO). Esse aumento está determinado pela alta reatividade do PBO, que reage com o resto de amina que ficou do processo de obtenção dos monômeros.

Tabela 4.3. Composição das misturas catalisadora experimentais.			
EXPERIÊNCIA INICIADORA I			
% DE AMINA NO ENLAÇANTE CATALISADOR	% DE RETARDADOR NO ENLAÇANTE CATALISADOR	TEMPO DE TRABALHO	TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO
2.0	0.1	90 ± 5*	410 ± 15
2.25	0.1	83 ± 8*	335 ± 10
2.5	0.1	60 ± 5*	300 ± 8
2.75	0.1	57 ± 7*	260 ± 19
3.0	0.1	50 ± 4 *	220 ± 16
EXPERIÊNCIA INICIADORA II			
2.0	0.1	42 ± 5 *	90 ± 7
2.0	0.2	65 ± 7	160 ± 10
2.25	0.2	60 ± 4	170 ± 8
2.5	0.2	55 ± 9	90 ± 5
2.75	0.2	45 ± 6 *	60 ± 4
3.0	0.2	40 ± 3 *	50 ± 5
EXPERIENCIA INICIADORA III			
2.0	0.1	70 ± 8*	240 ± 15
2.5	0.1	63 ± 5*	210 ± 20
3.0	0.1	50 ± 8*	270 ± 10

CONDIÇÃO EXIGIDA PELA NORMA: TT > 45 SEG. E TP < 180.

ENSAIOS QUE NÃO CUMPREM AS EXIGÊNCIAS DA NORMA.

A tabela 4.3 mostra os resultados obtidos na determinação dos tempos de polimerização e de trabalho em diferentes experiências realizadas no processo de seleção da composição dos componentes do enlacante.

Da análise dos resultados encontrou-se, como era previsto, uma diminuição dos tempos de trabalho e de polimerização com o aumento das concentrações de amina, o que está determinado pela maior produção de radicais livres, propulsores fundamentais do processo de polimerização.

Outro resultado importante extraído da análise, foi a seleção da experiência iniciadora II como a composição ótima para o “enlaçante iniciador”. Esta seleção está determinada pelo cumprimento dos parâmetros exigidos pela norma I.S.O 4045 quanto ao tempo de polimerização (menor de 180 seg.) e o tempo de trabalho (maior de 45 seg.) que os enlaçantes autopolimerizados devem apresentar. Evidentemente a condição anteriormente mencionada determina que a concentração de retardador no “enlaçante catalizador” tem que ser de 0,2 % em peso.

Como passo final no processo de otimização do “enlaçante catalizador” se determinou a porcentagem de conversão das mesmas. Os resultados da determinação estão se apresentando na tabela 4.4.

Relação bis-GMA:DMTEG	60:40	60:40	60:40	50:50	50:50	50:50
% de Amina na Mistura aceleradora	2.00	2.25	2.50	2.00	2.25	2.50
Grau de polimerização	75	76	78	80	82	84

As amostras diferenciam-se estatisticamente entre elas para 0,01 % de erro.

Os resultados demonstram que ao aumentar a concentração de amina e de DMTTEG aumenta o grau de polimerização. Esse comportamento resulta lógico, pois o avanço e a velocidade de polimerização depende diretamente da produção de radicais livres e de a “facilidade ” com que podem se propagar, fator controlado pela viscosidade do meio.

Na seleção da relação ótima bis-GMA-DMTTEG existem dois fatores a ter em consideração, o grau de polimerização e a contração do polímero na polimerização. Considerando que ambos fatores vem-se favorecido pelo aumento da concentração de diluente e que só o aumento da contração na polimerização é prejudicial nos obturantes dentários, foi selecionado a relação 60:40 como a relação ótima entre o bis-GMA-DMTTEG.

Finalmente, considerando-se que existe uma relação inversa entre o grau de avanço da polimerização e a toxicidade dos polímeros, a concentração ótima de amina no “enlaçante acelerador” é 2,5 % em peso.

Depois desses estudos temos que a composição dos enlaçantes é a seguinte:

MATERIAL		RELAÇÃO bis-GMS-DMTTEG	COMPOSIÇÃO DOS ADITIVOS
enlaçante fotossensível		60:40	1 % CQ-AMINA
enlazante	iniciador	60:40	1,5 % PBO + 0.1 % de retardador
autopolimerizável	catalizador	60:40	2,5 % de amina + 0,2 % de retardador

4.2- Otimização dos aditivos nos compósitos.

Uma vez estabelecida a composição dos enlaçantes pode-se então dar início à otimização dos compósitos. No caso dos materiais autopolimerizáveis é necessário a otimização dos aditivos. No caso do material fotossensível mantém-se a mesma composição.

Na tabela 4.5 apresentam-se os valores médios dos tempos de trabalho e de polimerização obtidos para diferentes experiências realizadas na otimização do “compósito catalizador”. No ensaio foi utilizada a composição monomérica do “enlaçante iniciador” anteriormente otimizado. Ambas misturas apresentaram 70 % de carga.

Tabela 4.5. Resultados das experiências para otimização das porcentagens do compósito catalizador.						
AMINA (% peso)	2.25	2.5	3.0	2.25	2.5	3.0
RETARDADOR (% peso)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
TEMPO DE TRABALHO (t.t.) (seg.)	95	83	70	110	103	95
TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO (t.p)(seg.)	150	120	95	210	150	130

Avaliando-se os resultados desse estudo, tem-se que o comportamento do tempo de trabalho e de polimerização com as variações das concentrações de amina, retardador e relações bis-GMA:DMTTEG é similar ao material sem carga. A concentração ótima de amina, “compósito catalizador” é 3 %. Os tempos de trabalho e de polimerização aumentaram com a adição de carga à mistura monomérica. Isto pode estar determinado pelo aumento brusco da viscosidade ou por um possível efeito retardador por parte do quartzo sobre a polimerização do compósito, do qual não são reportadas experiências até o momento.

Como resultado da otimização dos aditivos nos compósitos temos que:

MATERIAL		RELAÇÃO bis-GMS-DMTTEG	COMPOSIÇÃO DOS ADITIVOS (sem considerar o 70 % de carga)
compósito fotossensível		60:40	1 % CQ-AMINA
enlazante autopolimerizável	iniciador	60:40	1,5 % PBO + 0.1 % de retardador
	catalizador	60:40	3 % de amina + 0,2 % de retardador

4.3 Otimização da porcentagem de carga.

A etapa final na otimização dos compósitos é a determinação da porcentagem ótima de carga. Como parâmetro para determinar a porcentagem ótima de carga, utilizaram-se as propriedades mecânicas, pois existe uma relação estreita entre comportamento mecânico e a quantidade de carga no compósito.

Como foi esclarecido no capítulo anterior, para evitar repetir comportamento semelhantes só se realizará a especificação, nos resultados, o tipo de compósito se eles apresentarem comportamentos diferentes. Caso contrário, os resultados serão referidos a o compósito de forma genérica.

4.3.1- Propriedades de compressão .

Da análise dos resultados encontrou-se uma forte dependência da resistência à compressão do compósito com o conteúdo de carga utilizada (Tabela 4.6 e figura. 4.2). Para conteúdos de carga

entre 50 e 75 % (m/m) se observou uma relação direta entre a quantidade de carga utilizada e a resistência. Entretanto para conteúdo de carga de 80 % se observou uma caída brusca deste parâmetro, provocado possivelmente por uma escassa interação matriz-carga causada por excesso deste último, aparecendo grandes trincas que facilitam a ruptura do material ao ser submetido ao ensaio de compressão.

Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de resistência à compressão.					
% EM PESO DE CARGA	60	70	75	77	80
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPA)	181.8	266.7	284.9	166.6	148.0

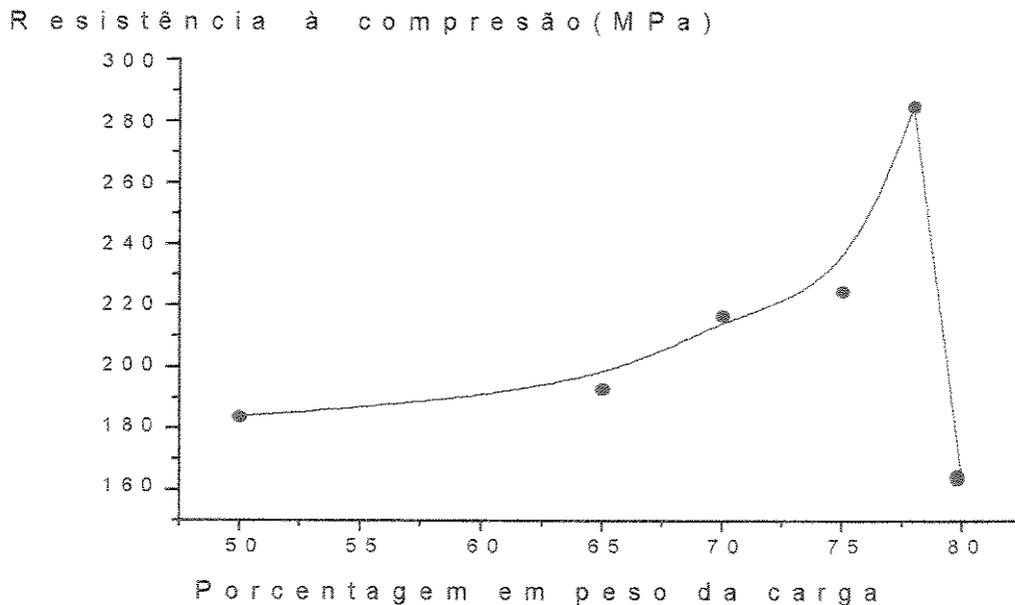


Figura 4.2- Variação da resistência à compressão com a porcentagem de carga do compósito fotossensível.

Observando-se os resultados verifica-se que a amostra de maior resistência à compressão é a de 77 % em peso de carga, no compósito fotossensível. No compósito autopolimerizável a resistência máxima é alcançada para uma porcentagem de carga do 75 % em peso.

4.3.2- Propriedades de flexão.

Na figura 4.3 observa-se um crescimento nas propriedades da flexão com o aumento da porcentagem de carga no compósito até chegar a um valor ótimo de 77 por cento, a partir do qual o valor cai bruscamente.

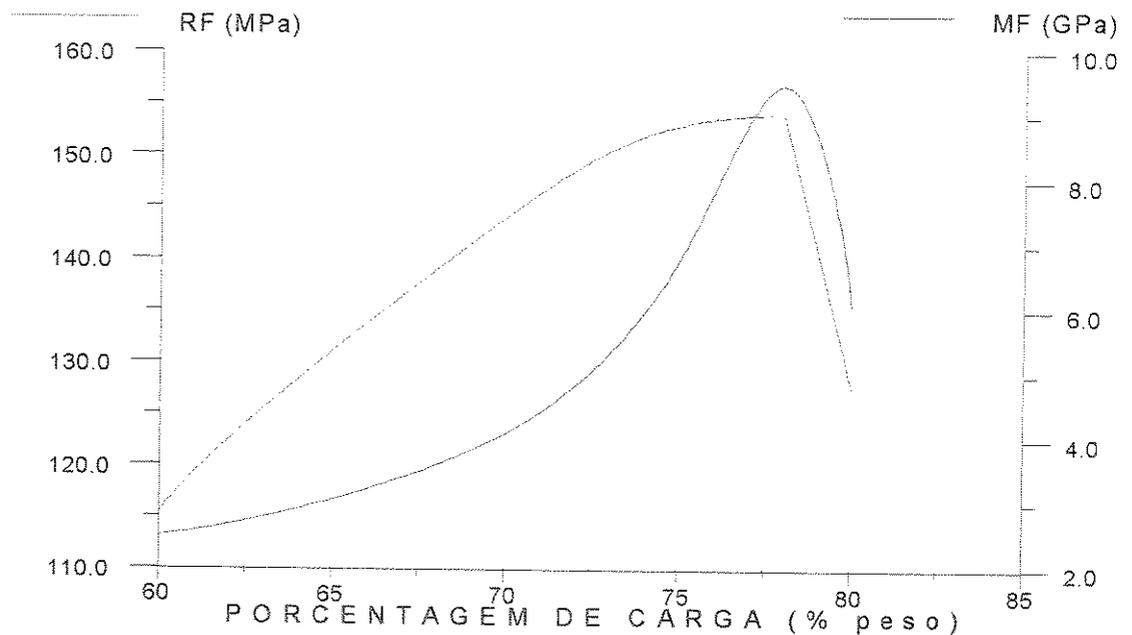


Figura 4.3- Variação das propriedades de flexão com a porcentagem de carga

O comportamento inicial do compósito poderia estar relacionado, além da maior resistência da carga sobre o polímero, ao fortalecimento da interface polímero-carga. Este processo reforça a estrutura exigindo a aplicação de uma força maior para obter a mesma mudança estrutural. Seguindo a mesma linha de pensamento, a queda abrupta estaria explicada pela deterioração da interface nos compósitos com porcentagem de carga igual a 80 %, pois a interação entre as duas faces é fraca com uma quantidade excessiva de carga. Um dado que reafirma o anteriormente falado é o aumento do módulo de flexão (figura 4.3), fator que depende fundamentalmente da força das interações.

O comportamento foi similar para os dois compósitos com sistema de iniciação diferente. Os resultados obtidos, tabela 4.7 e figura 4.3, demonstram que os compósitos preparados na faixa de 60 até 77 por cento de carga cumprem com os requisitos exigidos pela norma I.S.O. 4049⁽¹⁾.

Tabela 4.7.- Resultados do Teste de Flexão		
PORCENTAGEM DE CARGA (% EM PESO)	RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa)	MODULO DE FLEXÃO (GPa)
60	115±10	2,5±0,7
70	144±20	4,0±0,8
75	153±18	6,8±0,7
77	154±10	9,5±0,7
80	127±15	6,0±0,9

* CONDIÇÃO EXIGIDA NA NORMA : RF= 50 MPa MF > RF.

Embora várias amostras cumpram com os requisitos exigidos pela norma I.S.O. 4049⁽¹⁾, o compósito ótimo, segundo as determinações de flexão, é o preparado com um 77 por cento de carga.

Os resultados obtidos concordam com os obtidos por HTANG et al.⁽²⁾, pois segundo eles o intervalo crescente das propriedades de flexão encontra-se em compósitos que apresentam uma porcentagem de carga entre 60 e 80 %.

4.3.3- Dureza vickers.

Os resultados da dureza Vickers (figura 4.4) demonstram uma estreita relação da dureza do material com o conteúdo de carga. Esse aumento contínuo da dureza com a porcentagem de carga no compósito, passa por duas etapas. A primeira destas, 60 % ao 70 %, mostra um incremento acentuado da dureza ao aumentar a porcentagem de carga. A segunda, 70 até 80 %, mostra valores não diferenciáveis entre eles, embora apresentem uma tendência ao crescimento. A maior diferença no comportamento da dureza, com outras propriedades, é que o compósito não apresentou uma diminuição da propriedade medida ao alcançar uma porcentagem de carga igual ao 80 % em peso.

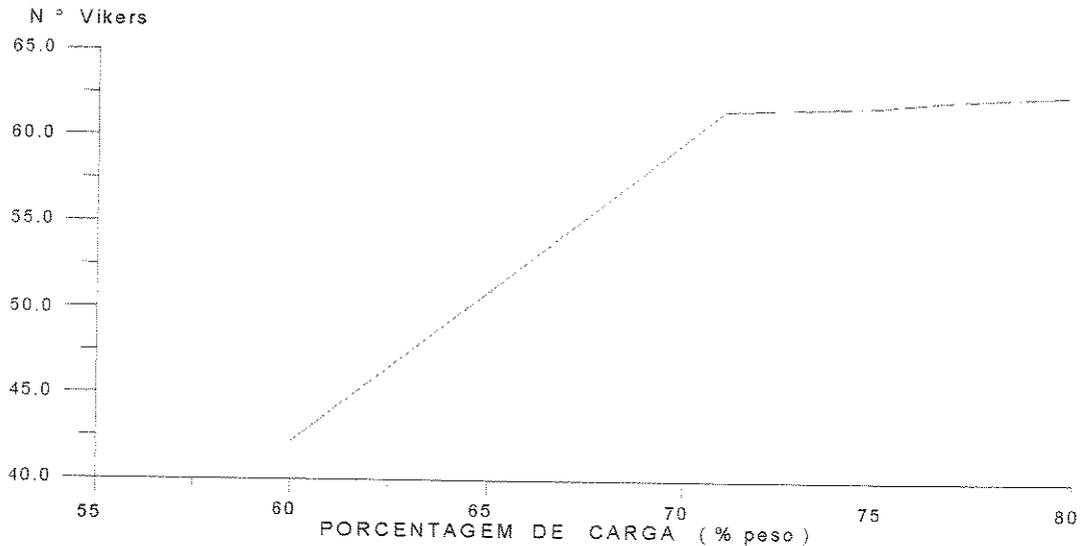


Figura 4.4- Variação da dureza com a porcentagem de carga.

Analisando-se os resultados fica evidente que a dureza é uma propriedade que não depende da interface monômero-carga e sim da porcentagem de carga, pois a mesma não diminui com o enfraquecimento da interface monômero-carga que acontece ao chegar a uma porcentagem de 80%. Seguindo esta linha de pensamento, encontramos que ao aumentar a porcentagem de 60 até 70 % a diminuição da participação na área superficial do compósito, do polímero, é abrupta pelo qual as determinações passam a ser feitas, com uma maior frequência, na carga. Isso explica a não diminuição da propriedade ao chegar a uma porcentagem de carga de 80 %.

4.3.4- Profundidade da cura (compósito fotosensível).

Os resultados da profundidade da cura (tabela 4.8) demonstraram que todos os compósitos preparados cumprem com os requisitos da norma, camada maior de 2 mm. Não foi encontrada uma dependência da resposta do material com a porcentagem de carga. O estudo não foi realizado para profundidades maiores, pois todos os fabricantes especificam que os compósitos devem ser colocados em camadas de 2 mm de espessura.

Tabela 4.8 Resultados da Profundidade de cura.					
PORCENTAGEM DE CARGA (% EM PESO)	60	70	75	77	80
PROFUNDIDADE DA CURA (m.m.)	MAIOR QUE 3 MM				

* CONDIÇÃO EXIGIDA NA NORMA : CAMADA < 2 mm

4.3.5- Absorção e solubilidade em água.

Ao contrário do esperado não se observou um crescimento da absorção e solubilidade em água com o aumento da porcentagem de carga, pois só os valores obtidos para o compósito com uma porcentagem de carga diferenciam-se do o resto (tabela 4.9)..

PORCENTAGEM DE CARGA (% EM PESO)	60	70	75	77	80
ABSORÇÃO DE ÁGUA ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	14,4 \pm 0,6	11,3 \pm 0,4	12,4 \pm 0,3	11,7 \pm 0,6	11,8 \pm 0,4
SOLUBILIDADE EM ÁGUA ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	2,3 \pm 0,4	1,2 \pm 0,3	1,4 \pm 0,5	1,5 \pm 0,4	1,5 \pm 0,3

CONDIÇÃO EXIGIDA NA NORMA : ABSORÇÃO de ÁGUA < 50 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

SOLUBILIDADE em ÁGUA < 7 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Esse resultado permite afirmar que ao aumentar a porcentagem de carga para valores superiores a 70 por cento, a quantidade monômero a se dissolver é pequena e só depende do grau de polimerização, pelo que uma diminuição da porcentagem de polímero no compósito não diminui apreciavelmente, a quantidade de monômero sem polimerizar, porém não diminui a solubilidade do material.

A absorção de água comporta-se da mesma forma que a solubilidade, só que neste caso a propriedade depende da área superficial de polímero no compósito pois a absorção tem sido explicada pela interação polímero-água. Uma provável explicação a este comportamento estaria na possível absorção da carga, motivado por não se encontrar silanizada toda a superfície do material. Isso explicaria o fato que ao diminuir a porcentagem de polímero mantém-se constante a absorção de água.

Embora todos os compósitos cumpram os requisitos exigidos na norma I.S.O. 4049⁽¹⁾, é evidente que para obter um compósito com menor solubilidade e absorção de água é necessário que o compósito apresente uma porcentagem de carga superior ao 70 %. Essa diminuição da solubilidade e absorção torna possível contar com um compósito menos deteriorável pelo fluidos

da boca . Segundo IDANI et al.⁽³⁾ a diminuição do efeito da água sobre os materiais permitirá obter materiais com propriedades mecânicas menos deterioráveis com o tempo. Já ABOUCHALA et al.⁽⁴⁾, referem se a os efeitos do filtração, que não só deteriora o material como pode provocar danos no dente.

Finalmente, da análise do comportamento físico-mecânico, a porcentagem ótima de carga, em ambos compósitos, é de $77 \pm 2 \%$.

4.4 Otimização da distribuição do tamanho de partícula na carga dos materiais compósitos.

A otimização da distribuição do tamanho das partículas é um parâmetro importante, pois, como foi esclarecido em capítulos anteriores, o comportamento físico-mecânico, está influenciado por este parâmetro. Como foi esclarecido no capítulo anterior para evitar repetir comportamento semelhantes só se realizará a especificação, nos resultados, o tipo de compósito se eles apresentarem comportamentos diferentes. Caso contrário, os resultados serão referidos a o compósito de forma genérica.

Antes de dar início no estudo é importante recordar as composições das amostras em estudo, mostradas no capítulo anterior.

Tabela III. Composições da carga no estudo de otimização.			
AMOSTRA	PARTÍCULAS (% em peso na carga)		
	maior que 45 μm	de 25 μm até 45 μm	de 0.1 μm até 25 μm
1	25	50	25
2	50	25	25
3	25	25	50

4.4.1- Propriedades da flexão.

Analisando-se os resultados obtidos no teste de flexão, tabela 4.10 observou-se um aumento da resistência do material ao passar da amostra tipo I para as outras. As amostras II e III

apresentaram valores de resistência à flexão não diferenciáveis significativamente, estatisticamente falando. No caso do módulo de flexão eles foram exatamente iguais. Para a amostra tipo I o módulo de flexão foi tão baixo que a amostra não cumpriu com as exigências da norma ISO correspondente.

Tabela 4.10 Resultados dos ensaios de Flexão.

TIPO DE AMOSTRA	RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa)	MÓDULO DE FLEXÃO (GPa)
I	55±9	9.0±0.8
II	85±8	12.3±0.4
III	78±8	12.5±0.3

4.4.2- Propriedades da compressão.

Um comportamento contrário ao obtido no ensaio de flexão, foi observado no ensaio de compressão, tabela 4.11 pois foi observado um aumento da resistência do material ao passar das amostras tipo I à amostra III no caso da determinação da resistência à compressão. As amostras II e III apresentaram valores do módulo de elasticidade não diferenciáveis significativamente, estatisticamente falando, entre elas, mais diferenciáveis com a amostra III. Este comportamento permite pensar num possível reforço no compósito ao diminuir a porcentagem de partículas de maior tamanho (ao passar da amostra tipo I à tipo II). Posteriormente pode-se falar de um aumento da força de enlace, ao tentar explicar o comportamento da amostra tipo III, pois só as variações deste tipo aumentam significativamente o módulo de elasticidade.

Tabela 4.11 Resultados dos ensaios de Compressão.

TIPO DE AMOSTRA	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (MPa)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)
I	214 ± 5	5.6 ± 0.5
II	241 ± 10	5.6 ± 0.4
III	345 ± 7	9.3 ± 0.5

4.4.3- Dureza vickers.

No caso da dureza Vickers, os dados não são tabelados pois o teste apresentou, para as amostras com menor porcentagem de partículas pequenas (Tipo I e Tipo II), variações muito grandes, o qual pode estar determinado pela falta de homogeneidade quanto a resistência que os materiais apresentaram pelas diferentes faces existentes no mesmo. No caso do material com maior porcentagem de partículas com menor tamanho, a resistência do material à indentação foi maior e mais homogênea chegando ter uma dureza superior a 80.

De forma geral, ficou esclarecido que a amostra com um melhor comportamento mecânico foi a de maior porcentagem de partículas pequenas. O resultado concorda com o analisado na revisão bibliográfica, onde vários autores concluíram que os materiais compósitos com tamanho de partícula híbrido apresentam um melhor comportamento mecânico que os compósitos com macro ou microcargas.

Finalmente, o estudo dos resultados demonstra que a melhor o intervalo ótimo de carga é aquele que apresenta a maior concentração de partículas entre 0,1 até 25 μm .

4.5- Variação das propriedades com as condições experimentais

As condições experimentais são de especial importância, pois em muitos caso os valores obtidos dependem, em grande escala, das condições em que foram feito os ensaios. É por esse motivo que se entende necessário a determinação da dependência das propriedades determinadas com as condições experimentais. Fica importante esclarecer que só pretende-se obter comportamentos e não fórmulas de dependência, para o qual seriam necessárias condições mais rigorosas ^(5,6,7,8,9).

A dureza Vickers não foi incluída neste estudo pois a mesma já apresenta condições específicas de ensaio. A variação desta propriedade com a carga utilizada encontra-se tabelada.

Como foi esclarecido no estudo anterior para evitar repetir comportamento semelhantes só se realizará a especificação, nos resultados, o tipo de compósito se eles apresentarem

comportamentos diferentes. Caso contrário, os resultados serão referidos a o compósito de forma genérica

4.5.1- Propriedades de flexão.

Depois de 24 horas, guardados na temperatura de estudo, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de flexão. Pela falta de equipamento para manter a temperatura constante no momento do ensaio, os corpos de provas foram retirados individualmente, para garantir a menor perda possível de temperatura.

4.5.1.1- *Variação da temperatura do material de ensaio.*

Como se pode apreciar na figura 4.5 a resposta mecânica destes materiais estão fortemente relacionadas com as mudanças de temperatura. Para explicar este comportamento temos que levar em consideração que uma das fases dos componentes deste compósito é polimérica. Os polímeros são materiais altamente sensíveis às mudanças de temperatura e, segundo Williams⁽⁵⁾, uma diminuição de 15 graus de temperatura provocaria um aumento apreciável nas propriedades mecânicas deles.

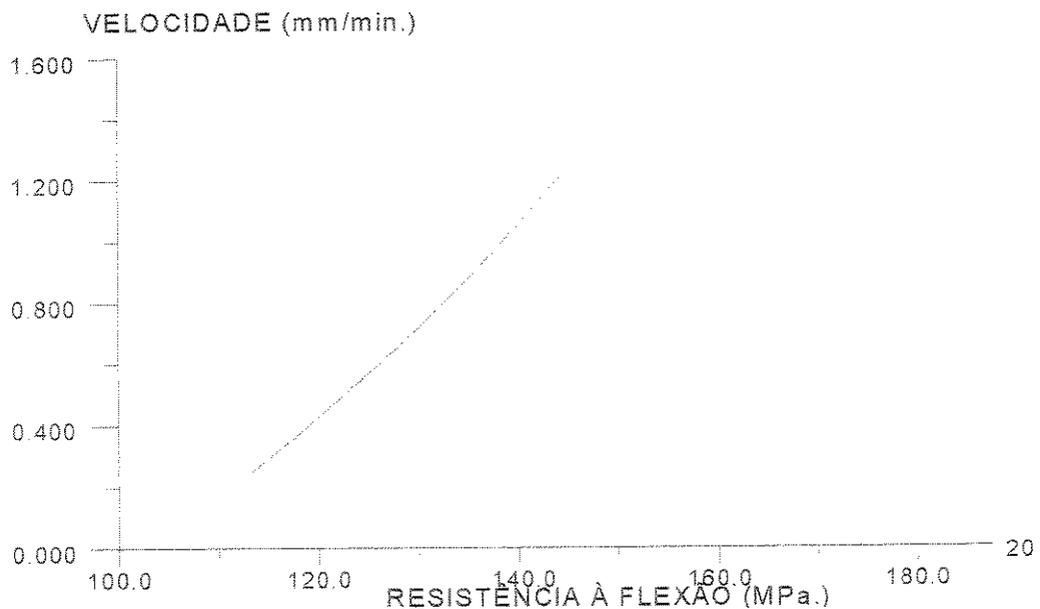


Figura 4.5. Variação da resistência à flexão com a velocidade de aplicação da força

Williams⁽⁵⁾, explica que o aumento da temperatura provoca a deterioração ou rompimento de interações intermoleculares na parte amorfa do polímero. Isto provoca uma expansão inicial, para causar uma maior organização das cadeias, formando zonas menos resistentes dentro da estrutura do polímero. Nesses pontos são através dos quais acontece a ruptura do material ao ser submetido a ensaios mecânicos. Williams⁽⁵⁾ esclarece que para materiais com peso molecular elevado este processo é mais difícil por problemas de volume e força de enlace.

Analisando-se os dados obtidos, encontramos um comportamento totalmente diferente a tudo o que foi explicado por Williams⁽⁵⁾, pois no compósito, embora a parte mais sensível às mudanças de temperatura seja a polimérica, o meio não é o mesmo que no polímero sozinho.

Evidentemente as mudanças de temperatura influem sobre as interações secundárias entre as moléculas, porém a carga existente no meio, não permite que aconteça o processo de expansão o que em vez de deteriorar, aumenta a interação polímero-carga, aumentando a fortaleza da interface polímero-carga. O anterior explicaria o aumento da resistência do material, além do aumento no módulo, propriedade ligada fundamentalmente com a fortaleza das interações^(5,6,7).

4.5.1.2- *Variações da velocidade de aplicação da força*

Da análise dos resultados, figura 4.6 fica determinado o aumento da resistência à flexão com o aumento da velocidade da aplicação da força, dentro das taxas estudadas.

Levando-se em consideração que as transformações estruturais no material, devido à força exercida sobre ele, não são instantâneas, temos que a resposta do material a diferentes velocidades não pode ser a mesma, pois ao elevar a velocidade de aplicação da força o material não poderá responder rapidamente, então obtém-se no momento da ruptura uma resposta a um acúmulo de forças aplicadas sobre o material e não necessariamente a resposta à última força aplicada. O comportamento encontrado não pode ser generalizado, seriam necessários estudos de velocidades ainda maiores onde a velocidade de ruptura do material poderia ser maior que a velocidade de aplicação da força. O que se pode ser generalizado é que a resposta final do material deve ser

interpretada como o resultado de dois fatores, a força final resistida e a velocidade de aplicação da força.

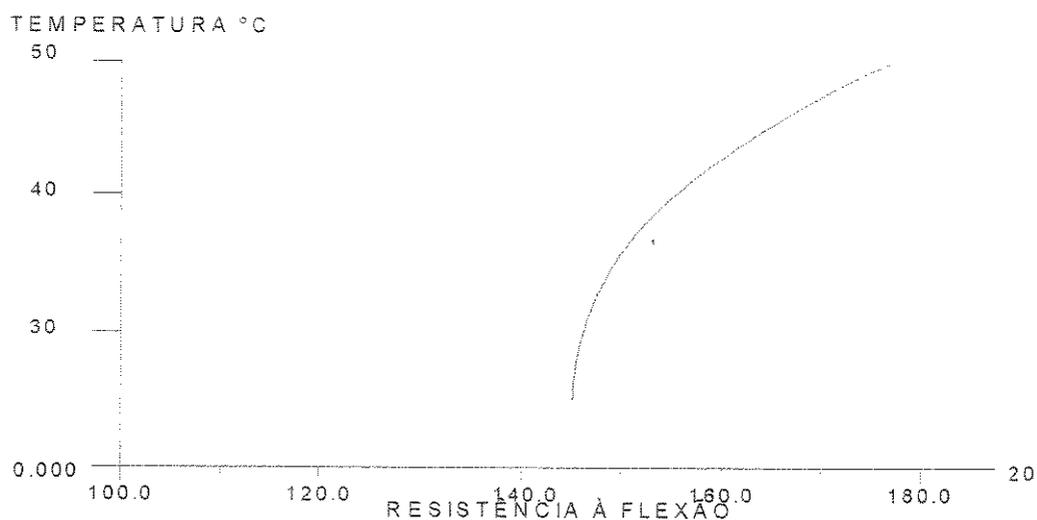


Figura 4.6. Variação da resistência à flexão com a temperatura do corpo de prova

4.5.2- Solubilidade e absorção de água

4.5.2.1- Tempo do ensaio:

Os dados obtidos, tabela 4.12, sugerem que o processo de dissolução acontece nos primeiros 4 dias e a absorção é mais forte nos 3 dias restantes. Aparentemente o processo de dissolução compete com a absorção, ou o processo de dissolução incrementa a absorção, pois depois de “acabado” o mesmo observa-se um forte incremento na absorção de água. Isso poderia estar relacionado com o aparecimento de zonas “livres”, deixadas pelos monômeros dissolvidos, que permitem a entrada e permanência da água no interior do compósito. Vários estudos têm tratado de explicar o fenômeno da absorção, mais ainda não existe um mecanismo que relacione estas duas propriedades^(3,4,8).

PROPRIEDADE	TEMPO DE ENSAIO (DIAS)		
	4	7	9
ABSORÇÃO DE ÁGUA ($\mu\text{g} / \text{mm}^3$)	$1,5 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
SOLUBILIDADE EM ÁGUA. ($\mu\text{g} / \text{mm}^3$)	$4,9 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,6$	$12,5 \pm 0,3$

4.5.3- Resistência à compressão

4.5.3.1- *Variação da temperatura do material de ensaio.*

Contrário aos resultados obtidos no ensaio de flexão, no ensaio de compressão, só foi encontrada uma marcada diferença ao ser elevada a temperatura do corpo de prova acima de 25° C.

Tabela 4.13. Variação das propriedades de compressão com a velocidade de temperatura do corpo de prova.			
PROPRIEDADE	TEMPERATURA ($\pm 5^\circ \text{C}$)		
	25	37	50
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	177 \pm 3	195 \pm 9	200 \pm 10
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	10 \pm 1	10 \pm 2	9 \pm 2

Os resultados a 37° e 50° C, expostos na tabela 4.13, mostram uma ligeira tendência ao incrementar a resistência, do compósito, com o aumento da temperatura. Esses resultados só podem ser analisados como tendência, pois estatisticamente não são diferenciáveis. Estudos feitos neste sentido demonstraram uma baixa resposta do material ao ser realizado o teste a uma temperatura de 25 ° C ou a temperaturas superiores aos os 50 ° C. MOUN e MAKINSON ⁽⁹⁾, encontraram que ao passar os 25 ° C fortalece-se a interface polímero-carga. CHADWICK ⁽¹⁰⁾, encontrou uma queda abrupta da resistência dos compósitos ao passar os 50 ° C. Segundo ele, este efeito pode ser devido à possível degradação da fase polimérica.

4.5.3.2- *Variação da velocidade de aplicação da força*

Da análise dos resultados da tabela 4.14 fica evidente que não existe relação entre a variação da velocidade de aplicação da força, no intervalo estudado.

Se tentamos relacionar estes resultados com o fato de que a ruptura do compósito, ao ser comprimido, está determinada pelo avanço das trincas formadas, temos que o avanço da trinca é muito rápido, pelo que a possível aceleração que provocaria o aumento da velocidade de aplicação

da força é quase imperceptível, e porém o resultado obtido. Estudos feitos neste sentido ⁽¹¹⁾ demonstraram a relação inversa entre a velocidade de aplicação da força e a resposta mecânica do material.

PROPRIEDADE	VELOCIDADE (MM / MIN.)		
	0,25	0,65	1,50
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	177 ± 3	184 ± 9	180 ± 15
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	10 ± 1	10 ± 2	9 ± 2

Segundo PUTZFELDT e JUNGREEN ⁽¹¹⁾ este comportamento, ao variar de 1mm/min. até 100 mm/min. a velocidade de aplicação da força, está determinado pela perda da ductilidade do material, o que provoca que o material seja mais rígido e quebradiço. Essa resposta está determinada pela fase polimérica, pois os polímeros mudam seu comportamento ao ser mudada bruscamente a velocidade de aplicação da força ⁽⁵⁾.

4.6 Avaliação físico-mecânica dos compósitos.

Considerando tudo até aqui esclarecido determinou-se as propriedades físico-mecânicas dos compósitos (tabela 4.15).

PROPRIEDADES (COMPÓSITOS AO 77 % DE CARGA)	COMPÓSITO AUTOPOLIMERIZAVEL	COMPÓSITO FOTOSENSÍVEL
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	340±30	320±25
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	9,5±0,7	10±1
RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa)	80±5	90±7
MÓDULO DE FLEXÃO (GPa)	12,0±0,9	11,9±0,7
DUREZA (VICKERS)	62±4	67±5
PROFUNDIDADE DA CURA (mm)	—	> 3
ABSORÇÃO DE AGUA (µg / mm ³)	13,5 ± 0,8	11,7 ± 0,6
SOLUBILIDADE EM AGUA (µg / mm ³)	2,0 ± 0,4	1,5 ± 0,3

Como pode-se apreciar ambos compósitos cumprem com os requisitos exigidos nas normas estabelecidas ⁽⁶⁰⁾. Ao comparar estes resultados com os obtidos anteriormente pode-se observar um aumento apreciável no rendimento mecânico dos materiais, o que reafirma a importância da distribuição do tamanho das partículas da carga e as condições experimentais.

4.7- Determinação das propriedades ópticas

Antes da realização destes ensaios, foi necessário trabalhar na focalização e na homogeneização do feixe, pois a distância entre o feixe e a amostra foi relativamente grande, pois o feixe saído da lâmpada apresentava uma intensidade maior do que a que devia incidir na amostra. Esse trabalho nos permite irradiar a amostra com um feixe homogêneo, à distância necessária. Este resultado foi obtido com a colocação de várias lentes no caminho do feixe.

4.7.1- Escurecimento e estabilidade da cor.

Para evitar o superaquecimento da lâmpada o tempo de radiação foi dividido em quatro exposições de 6 horas. Esta variação não deve afetar os resultados, pois o importante neste caso é quantidade de luz descarregada sobre o material e não o tempo necessário para a realização do teste. Outro aspecto, não informado na norma, foi que no trabalho com lâmpadas de arco forma-se, como produto do processo, ozônio. Este produto, embora seja utilizado na medicina, é muito corrosivo e em altas concentrações afeta os seres vivos. Para evitar possíveis danos, pela concentração de ozônio, o teste foi realizado na capela. O padrão utilizado foi uma amostra não irradiada.

Os resultados deste teste foram positivos, pois não foi possível a diferenciação entre as zonas irradiadas do material e a não irradiada. Também não existiu diferenças com a amostra padrão.

4.7.2- Sensibilidade à luz ambiente.

Não se detectou mudanças na consistência dos materiais irradiados com o feixe de xenônio. Embora tenham sido obtidos resultados satisfatórios, todos os problemas apresentados com a lâmpada permitem pensar na possibilidade de substituí-la por uma semelhante, não de xenônio,

para evitar todos os inconvenientes antes mencionados (trabalho a longa distância, utilização excessivas de lentes, eliminação do ozônio produzido, lâmpada extremadamente cara, extração do calor proveniente da lâmpada, etc.). Essa mudança acarretaria toda uma série de ensaios para poder determinar a semelhança entre os feixes saídos de ambas lâmpadas, porém finalmente teríamos um método simples e sem riscos para determinar essas duas propriedades.

Uma possível substituta poderia ser a lâmpada Biolux L18172-965, da mesma firma.

4.7.3- Radiopacidade.

Lembrando que a composição das amostras para o estudos de radiopacidade foram:

Tabela V. Composições da carga no estudo de radiopacidade.		
AMOSTRA	ZIRCÔNIO (% em Peso)	QUARTZO (% em Peso)
1	2.5	97.8
2	5	95
3	15	85
4	20	80
5	25	75

Os resultados nos mostraram que com exceção da primeira amostra, todas as outras apresentaram uma densidade na imagem inferior à determinada na lâmina de alumínio. As medições foram realizadas a olho nu, segundo indica a norma.

As amostras com porcentagens de zircônio superiores a 5% apresentaram um escurecimento pouco desejável nesses tipos de materiais. É por tudo isso que escolheu-se como porcentagem ótima de zircônio, 5 % em peso.

4.8 Determinação da relação microestrutura-comportamento mecânico.

Para a determinação da relação microestrutura-comportamento mecânico realizou-se a análise da superfície de ruptura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.8.1- Imagens com elétrons secundários

A relação direta entre as propriedades mecânicas dos materiais compósitos e a porcentagem de carga dos mesmos tem sido explicada macroscopicamente pelo reforço, que provoca na estrutura polimérica a carga adicionada. Sobre a diminuição das propriedades mecânicas, ao passar um valor determinado de porcentagem de carga, existem várias teorias.

Como os elétrons secundários são formados na superfície das amostras os mesmos trazem informação da superfícies de ruptura. Da análise das imagens obtidas, (Anexo I, fotos 1,3,5,7), fica demonstrado que a ruptura de todos esses compósitos foi produzida pela parte polimérica, e não como propõem alguns autores pela interface monômero-carga, pois toda a superfície da carga ficou recoberta por uma camada de polímero. Além disso não foi detectado a existência de orifícios na superfície, característica fundamental do desprendimento das partículas de carga.

Estes resultados nos permitem afirmar que o aumento das propriedades mecânicas ao aumentar a porcentagem de carga está determinado, além da carga, pela aparição das zonas muito resistentes dentro do compósito (interface carga - monômero) que não existem no polímero. Este comportamento só foi observado até valores de 78 por cento de carga. A partir desse teor, a diminuição brusca das propriedades mecânicas está determinada pelo enfraquecimento agudo das forças de união da interface matriz-carga chegando a ser menos resistente do que o polímero isolado. Experimentalmente este efeito é demonstrado ao aparecerem orifícios na zona de ruptura como já foi explicado anteriormente (Anexo I, foto 9).

Relacionando os resultados obtidos com a resistência do material, encontra-se que, embora tenham ocorrido o aparecimento de orifícios, os quais devem afetar a resistência mecânica, a ruptura dos materiais ainda continua sendo pela parte monomérica. Esses resultados permite sugerir que uma vez eliminando esse problema será obtido um compósito com propriedades mecânicas superiores.

4.8.2- Imagens com elétrons retroespalhados

Como os elétrons retroespalhados são formados nas zonas internas das amostras os mesmos trazem informação da composição das amostras. Da avaliação das imagens obtidas pelo análise dos elétrons retroespalhados (Anexo I, fotos 2,4,6,8,10), fica demonstrado que a carga de todos os compósitos são híbridas, distribuição heterogênea do tamanho de partículas. Isto provoca as elevadas propriedades mecânicas reportadas na literatura para estes materiais.

Pode-se observar também que os materiais que tem maior porcentagem de carga a fração de partículas com tamanho elevado é maior. A razão disso é que se trata de aumentar a porcentagem de carga (peso) mantendo o volume que ocupa a mesma no compósito constante, diminuindo o área superficial das partículas, aumentando a interação carga - monômero para finalmente aumentar a resistência da interface carga - polímero. Isto reafirma a explicação anteriormente realizada sobre o aumento das propriedades mecânicas com a variação da porcentagem de carga.

Finalmente esses resultados nos revelam a necessidade de trabalhar sobre a composição granulométrica da carga utilizada, pois otimizando este parâmetro eliminaremos os orifícios e com segurança aumentaremos, ainda mais, as propriedades mecânicas do material ⁽¹⁵⁾.

4.8.3- Influência da camada protetora sobre as imagens obtidas

Avaliando-se os métodos de trabalho desenvolvidos na literatura parecia necessário a metalização com carbono das amostras, para a avaliação dos elétrons retroespalhados.

Analisando-se os resultados obtidos, ficou demonstrado que não existe diferença, do tipo de imagem formada, entre as amostras recobertas com ouro ou carbono (Anexo I, fotos 9 e 10). Se levarmos em conta que os elétrons retroespalhados viriam do interior das amostras fica evidente o anteriormente explicado, pois a camada superficial não deve interferir na imagens.

Caso fosse necessário efetuar a análise de difração de raios X então seria necessário recobrir com carbono pois o ouro superficial poderia interferir nos resultados da análise.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A partir dos resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

1- Obteve-se materiais compósitos auto e fotopolimerizáveis formulados a partir de monômeros acrílicos e quartzo silanizado, como carga, de ampla aplicação na odontologia moderna.

2- As propriedades mecânicas dos materiais obtidos, compósitos auto e fotopolimerizáveis, encontram-se dentro das exigências da norma I.S.O. 4049⁽¹⁾ de 1988.

3- O fortalecimento da interface polímero-carga e a dureza da carga são os responsáveis pelo comportamento físico - mecânico dos materiais compósitos ao variar a porcentagem de carga, ficando evidenciado que o valor ótimo da carga está entre 75 e 78 %.

4- Os valores obtidos das propriedades mecânicas dos compósitos dependem fortemente de condições experimentais como a velocidade de aplicação da força e a temperatura.

5- O melhor comportamento mecânico foi obtido para os compósitos preparados com 50 % das partículas entre 0.1 e 50 μm .

Embora tenham-se cumprido os objetivos iniciais, durante a realização do trabalho surgiram toda uma serie de possibilidades que não foram estudadas. É por esse motivo que se recomenda, para trabalhos futuros sobre o tema, a realização dos seguintes estudos:

1- Realizar a avaliação biológica das resinas obtidas.

2- Realizar um estudo de relação propriedades mecânicas-condições experimentais onde se possa conhecer com exatidão a temperatura na hora do teste.

3- Preparar compósitos com “carga” de maior dureza.

4- Otimização da determinação das propriedades ópticas com a lâmpada recomendada

CAPITULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - WILLIAM, D.F. **Definitions in Biomaterials**. New York:Elsever ,1987
- 2 - COOK, W.D., BEECH, D.R., TYAS, M.J. Resin-Based Restorative Materials- A review. **Australian Dental Journal**, v. 29, p. 291-295, 1984.
- 3 - GUZMÁN, T. **Biomateriales compostos**. Centro de Biomateriales: UH,1993. Trabajo de Diploma, Facultad de Química, Universidad de Habana, 1993, p. 29-43
- 4 - BOWEN, B.L., MENIS, D.L., SETZ, L., JENNING, K. Theory of Polymer Composites. **Journal of American Dental Association**, v.66, p. 95-105, 1985.
- 5 - MARK, H.F. **Applications of polymers**. New York: Plenum Press, New York, p.110-123, 1988.
- 6 - SODERHOLM , K.J.M. Leaking of Filler in Dental composite. **J. Dental. Res.**, v. 63, p.126-135, 1983.
- 7 - WANG, T., NIKAIDO,T., NAKABAYACHI, N. Photocure Bonding Agent Containing Phosphoric Methacrilate. **Dent. Mater.**, v. 7, p. 237-246, 1991.
- 8 - BELEZZA, J.J. Four -Year In Vivo Evaluation of the Composite Bonding Resin- Tooth Interface. **Dent. Mater.**, v. 6, p. 120-127, 1990.
- 9 - LI, Y. Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites. **J. Dent. Res.**, v.64, p. 1369-1401, 1985.
- 10 - BRAVER,G.M. The Present State and Future of Macromolecules for Dental Applications. **Poly. Plast. Technol., Eng.** ,v. 19,n. p. 1260-1276 ,1977.

- 11- JORGEANSEN, K.D. Restorative Resins : Abrasion and Mechanical Properties. **Scand. Dent. Res.**, v. 88, p. 557-568, 1980.
- 12- CRAIG, E. et al. **Science of Dental Materials, Restorative Resins.** London:English Edition, London, p. 65-89, 1982.
- 13- HEMBREE, J. H. Marginal Leakage of Microfilled Composite Resin Restoration. **J. Prosthet. Dentistry**, v. 50, p. 632- 635, 1983.
- 14- VANHERLE, G., SMITH, D.C. International Symposium on Posterior Composite Resin. **Dent. Rest. Materials**, v. 64 ,p. 365- 370 ,1985.
- 15- GERMAIN, H. et al. Properties of Microfilled Composite Resins as Influenced by Filler Content. **J. Dent. Res.**, v. 64, p. 155-160, 1985.
- 16- INOKOSHI, S., WILLEMS G. et al. Dual-cured luting composites :Part I: Filler particle distribution. **J. Oral Rehabil**, v. 20, p. 133-146, 1993
- 17- BRAEM, M.J., DAVINSON, G. et al. Derangement of composite filler distribution in side syringe-type delivery systems. **Dent. Mater.**, v. 20, p. 23-27, 1993
- 18- HEATH, J.R., JORDAN, H., WATTS, D. The effect of time of trimming on the surface finish of anterior composite resins. **J. Oral Rehabil**, v. 20, p. 45-52 , 1993
- 19- VENHOVEN, B.A.M. et al. Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resins composites. **Biomaterials** , v. 17,n. 7, p. 735-740, 1996
- 20- HTANG, A., OHSAWA, M., MATSUMOTO, H. Fatigue resistance of composite restorations: Effect of filler content. **Dent. Mater.**, v. 11, p.7-13, 1995
- 21- LEE, H. **Advances in Biomedical Adhesives and Sealants.** south El Monte:Lee Pharmaceuticals, California, p. 3-80, 1984.
- 22- JANG, J., ISHIDA, H., PLUEDDMANT, E.P. Studies of Methacrilate Functional Silanes Containing Different Spacer Groups: Preparation, Characterization and Properties. In: 41st Annual Conference, Reinforced Plastic-Composite Institute, January 27-31, 1986. California: **Anais.** California: The society of the Plastic Industry Inc, 1986, v 1, p. 235-240
- 23- COOK, W.D., DERRICK, R.B., TYAS, M.J. Structure and Properties of Methacrilate Based Dental Restorative Materials. **Biomaterials**, v. 6, p. 362-368, 1985.
- 24- LI, Y. et al. Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites. **J. Dent. Res.**, v. 64, p. 1396-1401, 1985.

- 25- RETIEF, H.D., WOODS, E., JAMILTON, H.C. Microleakage of selected composite restorative resins. **J. Dentistry**, v. 10, p 292-300, 1982.
- 26- DAVIDSON, C.L. Development of Polymer Dental Composite. **Scand. Journal Dent. Res.**, v. 95, p. 450-457, 1987.
- 27- ASMUSSEN, E. Factors Affecting the Quantity of Remaining Double Bonds in Restorative Resins Polymers. **Scand. Journal Dent. Res.**, v. 90, p. 490-496, 1982
- 28- KAMAGUCHE, M et al. Effect of Monomer Structure on the Mechanical Properties of Light-Cured Composite Resins. **J. Dent. Mater.**, v. 8, p. 40-45, 1989.
- 29- DOUGLAS, H.W. et al. A New Composite Restorative based on a Hydrophobic Matrix. **J. Dent. Res.**, v. 58, p. 1981-1986, 1979.
- 30- FITCHIE, J.G., PUCKET, A.D. et al. Microleakage of a new dental adhesive comparing and hybrid resin composite. **Quintessence Int.**, v. 26, p. 205-210, 1996.
- 31- JENDERSEN, M. et al. Annual review of selected dental literature: Report of the Committee on Scientific Investigation of American Academy of Restorative Dentistry. **J. Prosth. Dentis.**, v. 74, p. 60-99, 1995
- 32- MANDILEGO, U. **Obtención y Caracterización de materiales composite para uso en Odontología.** Centro de Biomateriales, UH, 1991, Trabajo de Diploma, Centro de Biomateriales, Universidad de La Havana, 1991.
- 33- BOWEN, B.L. Bonding of Restorative Materials to Dentine. **Intern. Dent. J.**, v. 35, p. 205-212, 1985.
- 34- HANSEN, E.K., ASMUSSEN, E. Correlation between depth of cured and temperature rise of a light activated resin. **Scand. J. Dent. Res.**, v. 101, p. 176-179, 1993
- 35 - PEUTZFELDT, A. A correlation between recordings obtained with a light-tested and the degree of conversion of a light-curing resin. **Scand. J. Dent. Res.**, v. 102, p.73-75, 1994
- 36- MICHELE, H. et al. Polymerization contraction and conversion of light cured resin. **Biomaterials**, v. 17, p. 186 -195, 1996.
- 37- PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E. Retention of composites inlays in enamel dentine cavities. **Dent. Mater.**, v. 7, p. 11-14, 1991.
- 38- SCOTT, J. STRANG, R., SAUNDERS, W. The plane of fracture and shear bond strength of three composites inlay systems. **Dent. Mater.**, v. 8, p. 193-196, 1992

- 39- YOSHIDA, K., GREENER, E.H. et al. Shear bond strength of two luting cements to laboratory-cured prosthetic resin composites. **Dent. Mater.**, v. 6, p. 13-16, 1993
- 40- MATSUMURA, H., HISAMATSU, N., ATSUTA, M. Effect of unfilled resins and silane primer on bonding between layers of layers of light-activate composite resin veneering material. **J. Prosthe. Dentistry**, v. 73, p. 386-391, 1995.
- 41- SODERHOLM, K.J., SHANG, S.W. Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica **J. Dent. Res.** v. 72, p. 1050-1054, 1993
- 42- NISHIYAMA, N. et al. Novel Plyfunctional Silanes for Improve Hydrolytic Stability at the Polymer-Silica Interface. **J. Biomedical Materials Research**, v. 25, p.56-67, 1991.
- 43- LLOYD, C.H. ,SCRIMGEOUR, S.N. Dental materials: 1993 literature review. **J. Dentistry**, v. 22, p. 67-93, 1995
- 44- BOWEN, R.L. Compatibility of Various Materials with Oral Tissues. **J. Dent. Res.**, v. 58, p. 1493-1501, 1979.
- 45- VENHOVEN, B.A.M. Silane treatment of filler and composite blending in one step procedure for dental restoration. **Biomaterials**, v. 15, p. 1152-1157, 1994
- 46- BRANKLEY, W.A., SEGLI, R.R., Summaries of clinical relevant studies of dental materials from the 1995 meeting of American Association of Dental Research. **General Dentistry**, v.3, p. 250-262, may-jun., 1996
- 47- EVELYNE JACQUEMYNS Direct composite posterior restoration in daily Practice. **J. Esthetic Dentistry**, v. 3, p. 146-152, 1997
- 48- MAIR, L.H. Wear patterns in two amalgam and three posterior composites after 5 years clinical service. **J. Dentistry**, v. 23, p.107-112, 1995
- 49- MJÖR, I.A. JOKSTADT A., QVIST V. Longevity of posterior restorations. **J. Int. Dent.** v.40, p. 111-173, 1995
- 50- EL-MOWAFY, O.M. et al. Meta-analysis on long-term clinical performance of posterior composites restorations. **J. Dent.Res.**, v. 22, p. 33-43, 1992
- 51- HOUP T M., SHEY Z., et al. Occlusal composite restorations: 4-year results. **J.A.D.A.** v. 110, p. 351-353, 1995
- 52- GEURTSSEN, W., SCHOELER, U. A 4-year retrospective clinical study of class I and class II composite restorations. **Dent. Mater**, n. 3-4, p.229-232, 1997

- 53- KHOKHAR, Z.A., RAZZOOG, M.E., YAMAN, P. Color stability of restorative resins. **Quintessence Int.**, v. 22, p. 733-737, 1991
- 54- CHANDLER, H.H., BOWEN, R.L. et al. Clinical evaluations of a radiopaque composite restorative material. **J. A. D. A.**, v. 81, p. 935-940, 1970
- 55- BOWEN, R.L., CLEEK, G.W. A new serie of X-ray opaque reinforcing fillers of composite materials. **J. Dent. Res.**, v. 61, p. 177-182, 1982
- 56- CURTIS, P.M., VON FRAUNHOFER, J.A., FARMAN, A.G. The radiographic density of composite restorative resins. **Oral Surg.**, v 70, p. 226-230, 1990
- 57- WATTS, D.C. et al. Dental materials: 1995 literature review. **J. Dent. Res.**, v. 25, p.173 - 208, 1997
- 58- TAKEMORI, T., FARMAN, A.G., SCARFE, W.C. Optical densities of dental resin composites: A comparison of CCD, storage phosphor, and Etaspeed Plus radiographic film. **Gen. Dent.**, v.11-12, p 532-537, 1996
- 59- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION **I.S.O. 7491** Dental materials - Determination of color stability of dental polymeric materials., 1985
- 60- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, **I.S.O. 4049**, Dentistry - Resin Based filling materials,1988.
- 61- TRUSHKOWSKY, R.D., GWINNETT, A. Microleakage of class V composite, resin sandwich, and resin modified glass ionomer. **Am. J. Dent.**,v.9, n.3, p.96-99, 1996
- 62- KAMAR, A.A., SHAABAN, S.A., TAYMOUR, N. Effect of temperature and Aging on the Mechanical Properties of Dental Polymeric Materials. **Dent. Mater.**, v. 6, p. 105-109, 1985.
- 63- BOWEN, R.L. Effect of Particles Shape and Size Distribution in a Reforced Polymer. **J. A. D A.**, v, 69, p. 481-495, 1964
- 64- FERRACANE, J.L., CONDON, J.R. Post-cure treatments for composites: properties and fractography. **Dent. Mat.**, v. 8, p. 290-295, 1992.
- 65- CROSS, M., DOUGLAS, H.W., FIELDS, R. The Relationship between Filler Loading and Particle Size in Distribution in Composite Resin Technology. **J. Dent. Res.**, v. 62, p. 850-852, 1983.
- 66- ASMUSSEN, E. Restorative Resins: Hardness and Strength vs. Quantity of Remaining Double Bonds. **Scand J. Dent. Res.**, v. 90, p. 484-489,1982.

- 67- MOUNT, G.J., MAKINSON, O.F. The strength of auto-cured and light-cured composite. **Australian Dental Journal**, v. 41, n. 2, p. 118-123, 1996.
- 68- ATTIN, T., VATASCHKI, M., HELLWIG, E. Properties of resin-modified glass-ionomer restorative materials and two polyacid-modified resin composite materials. **Quin. Int.**, v. 27, p. 203-209, 1996
- 69- SIDHU, S.K., WATSON, T.F. Resin-modified glass-ionomer materials. A status report of American Journal Dentistry. **Am. Journal Dent.**, v. 8, p. 59-67, 1995
- 70- SIDHU, S.K., SHERRIFF, M., WATSON, T.F. In vivo surface wear of resin-modified glass-ionomer materials. **J. Dent. Res.**, v. 75, p. 40-42, 1996.
- 71- GLADYS, S. et al. Comparative physic-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. **J.Dent. Res.**, v. 4, p. 838-894, 1996.
- 72- BRANKLEY, W.A., SEGLI, R.R. Summaries of clinical relevant studies of dental materials from the 1995 meeting of American Association of Dental Research. **General Dentistry**, v. n 3, p. 250-262, may.-jun., 1996
- 73- ASSMUSSEN, P.A. Effect of propanal and diacetyl on quantity of reaming double bonds of chemically cured Bis-GMA/TEGDMA resins. **Eur.J.Sci.**, v.104, p. 309-312, 1996.
- 74- FREUND, M. et al. Enzymatic Hydrolysis of Dimethacrilates and their Polymers. **J. Dent. Res.**, v. 9, p. 135-146, 1990.
- 75- OYASAED, H., RUYTER, I.E. Water Sorption and Filler Characteristics of Composite for Use in Posterior Teeth. **J. Dent. Res.**, v 65, p. 1315-1318, 1986
- 76- PAGNIANO, R.P., JOHNSTON, W.M. The effect of unfilled resin dilution on composite resins hardness and abrasion resistance. **J. Prosth. Dent.**, v. 6, p. 214-218, 1993
- 77- INDRANI, J.D., COOK, W.D., and et al. Fracture toughness of water-aged resin composite restorative materials. **Dent. Mater.**, v. 11, p. 201-207, 1995
- 78- PAGNIANO, R.P., JOHNSTON W.M. Three-year effect of unfilled resin dilution on water sorption of a light-cured microfill and hybrid composite resin. **J. Prosth. Dentis.**, v. 75, p. 364-369, 1996.
- 79- WATTS, D.C., CASH A.J. Analysis of optical transmission by 400-500 nm visible light into aesthetic dental materials **Biomaterials**, v. 22, p. 112-117, 1994.

- 80- CIAMPONI, A.L., LUJAN, V.A.P., SANTOS, J.F.F. Effectiveness of reflective wedges on the polymerization of composite resins. **Quintessence Int.**, v. 25, p. 599-602, 1994.
- 81- LEE, S., SHIU, C.H. et al., Radiometric and spectroradiometric comparison of power outputs of five visible light-curing units. **J Dent. Res.**, v. 21, p.373-377, 1993
- 82- NIEK, J.M. et al. Consistency of resin composites for posterior use **Dent. Mat.**,v.12, p. 350-354, Nov.1996
- 83- UMEMOTO, K., KURATA, S. Silane coupling agents with both 3-Mercaptano and alkenyl groups in a molecule. **Boll. Kanagawa Dent. College**, v.23, n. 2, p. 69-72, 1996.
- 84- WEINER, R.S. The effect of post-cured heat treatment system on composite resin restorations. **J. A. D. A.**, v. 128, p. 23-27, Jan. 1997.
- 85- LAINFELDER, K.F. A conservative approach to placing posterior composite resin restorations. **J. A. D. A.**, v. 27, p. 743-748, Jun. 1996
- 86- ANIL,N., KEYF, F. Temperature change in the pulp chamber during application of heat to composite and amalgam cores and its returning time to oral heat. **Int. Dent. J.**, 46, p. 362-366, 1996
- 87- CHADWICK, R.G. Thermocycling- the effects upon the compressive strength and abrasion resistance of three composite resins. **J. Oral Rehab.**, v. 21, p.533-543, 1994
- 88- MIYAZAKI, M., OSHIDA, Y., ONOSE, H., MOORE, H.K. Effect of light exposure on fracture toughness and flexural strength of light-cured composite. **Dent. Mater.**, v. 12, p. 320-332, Nov, 1996
- 89- CHARLTON,D.G. Dentine Bonding: Past and Present. **General Dentistry**, NOV-DIC., p. 498-505, 1996
- 90- VENHOVEN, B.A.M., ALSTER, D., DAVINSON, C.L., Influence of compliance of the substrate materials on polymerization contraction stress in thin resin composite layer. **Biomaterials**, v.18 n. 4, p. 337-341, 1997.

ANEXO I

FOTOS DO ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARREDURA

Dedicatória

A mis queridos hijos, por supuesto.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

À minha querida esposa, familiares e amigos pela paciência e ajuda em todos esses anos.

À minha orientadora, que me mostrou os caminhos a serem seguidos e sempre esteve do meu lado.

À FAPESP que apoiou sempre o trabalho.

Índice

1 - INTRODUÇÃO.	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.	3
2.1 - Carga.	4
2.2 - Monômeros.	6
2.3 - Silanização.	7
2.4 - Propriedades fundamentais dos materiais compósitos usados como obturantes.	8
2.4.1 - Propriedades ópticas.	8
2.4.2 - Propriedades mecânicas.	10
2.4.3 - Absorção de água pelas resinas.	12
2.5 - Metodologia para determinação das propriedades dos materiais compósitos.	13
2.6 - Variação das propriedades com as condições experimentais.	14
2.7 - Interação tecido dental biomaterial compósito.	15
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.	17
3.1 - Absorção e solubilidade em água.	19
3.2 - Propriedades da flexão.	20
3.3 - Profundidade da camada curada.	21
3.4 - Tempo de trabalho e de polimerização.	21
3.5 - Dureza Vickers.	21
3.6 - Propriedades ópticas.	22
3.6.1 - Escurecimento e estabilidade da cor.	22
3.6.2 - Sensibilidade à luz ambiente.	22
3.6.3 - Radiopacidade.	22
3.7 - Resistência à compressão.	23
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	25
4.1 - Otimização das misturas monoméricas.	25
4.1.1 - Enlaçante fotossensível.	25
4.1.2 - Enlaçante fotopolimerizável.	26
4.2 - Otimização dos aditivos nos compósitos.	29
4.3 - Otimização da porcentagem de carga.	29
4.3.1 - Propriedades de compressão.	30
4.3.2 - Propriedades da flexão.	31
4.3.3 - Dureza Vickers.	32
4.3.4 - Profundidade da camada curada.	33

4.3.5 -Absorção e solubilidade em água.	34
4.4 - Otimização da distribuição do tamanho de partícula na carga dos materiais compósitos.	35
4.4.1- Propriedades da flexão.	35
4.4.2- Propriedades de compressão.	36
4.4.3- Dureza Vickers.	36
4.5 - Variação das propriedades com as condições experimentais.	37
4.5.1 - Propriedades da flexão.	37
4.5.1.1- Variação da temperatura do material de ensaio.	37
4.5.1.2- Variação da velocidade de aplicação da força.	39
4.5.2 - Solubilidade e absorção de água.	40
4.5.3 - Resistência à compressão.	40
4.5.3.1 - Variação da temperatura do material de ensaio.	40
4.5.3.2 - Variação da velocidade de aplicação da força.	41
4.6 - Avaliação físico-mecânica dos compósitos.	42
4.7 - Determinação das propriedades ópticas.	42
4.7.1 - Escurecimento e estabilidade da cor.	43
4.7.2 - Sensibilidade à luz ambiente.	43
4.7.3 - Radiopacidade.	43
4.8 - Determinação da relação micro-estrutura comportamento mecânico.	44
4.8.1 - Imagens com elétrons secundários.	44
4.8.2 - Imagens com elétrons retroespalhados.	45
4.8.3 - Influência da camada protetora sobre as imagens obtidas.	46
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.	47
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	48
7 - ANEXO I. Fotos de microscopia eletrônica de varredura.	56

RESUMO

PALACIO, Raúl Ernesto López, *Otimização da formulação e avaliação físico-mecânica de biomateriais compósitos para obturações odontológicas*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 68 p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho teve como objetivo principal a otimização da formulação e a caracterização de compósitos de matriz polimérica, reforçados com partículas de quartzo, para uso em odontologia com cura fotoquímica e química. Na otimização da formulação foi determinada a relação par iniciador-monômero, relação mistura iniciadora-carga e a distribuição do tamanho das partículas de carga. No processo de avaliação foram determinadas as propriedades físico-mecânicas, segundo a metodologia descrita na norma I.S.O. 4049⁽¹⁾, e a dependência dessas determinações com as condições experimentais. Realizou-se um estudo complementar para determinar a relação microestrutura-propriedades mecânicas fazendo uso da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados obtidos permitem afirmar que os compósito obtidos cumprem com todos os requisitos físico-mecânicos exigidos para ser utilizados como obturantes dentários. Além disto concluiu-se que os valores obtidos do comportamento mecânico dos compósitos são relativos, pois os mesmos dependem das condições experimentais. O estudo microestrutural demonstrou que, além da dureza da carga, as variações no comportamento mecânico destes materiais com a porcentagem de carga dependem da interface monômero-carga formada no compósito.

Palavras Chave

- Materiais compósitos, Propriedades mecânicas, Biomateriais, Materiais Dentais

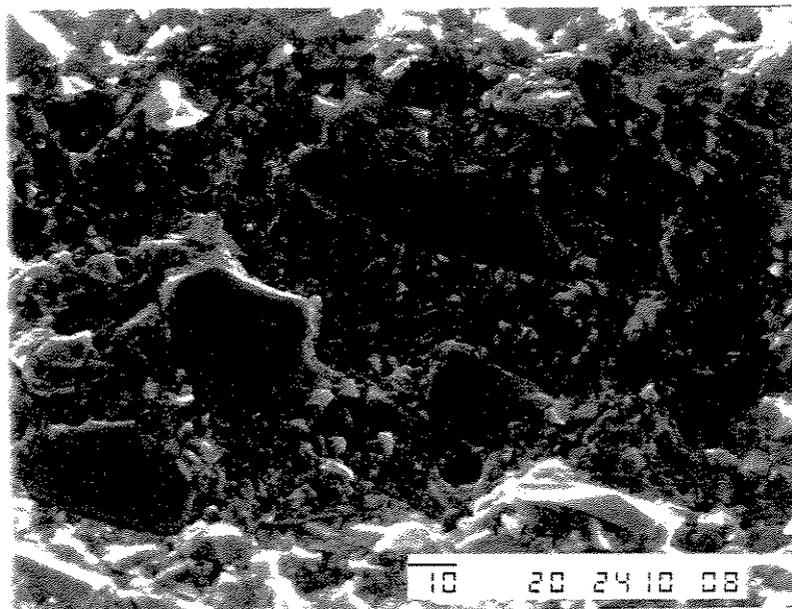


FOTO 1. CONSICE . Elétrons Secundários. (METALIZAÇÃO COM OURO)

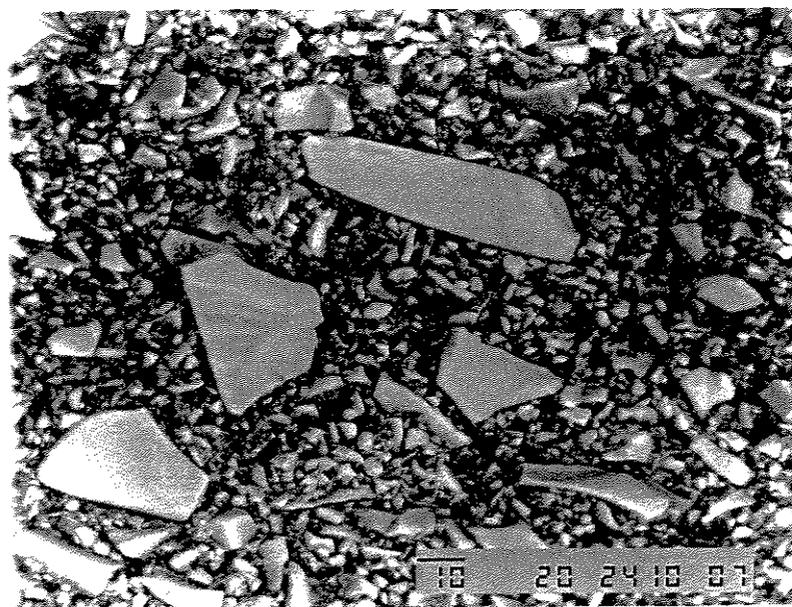


FOTO 2. CONSICE. Elétrons Retroespalhados (METALIZAÇÃO COM OURO)

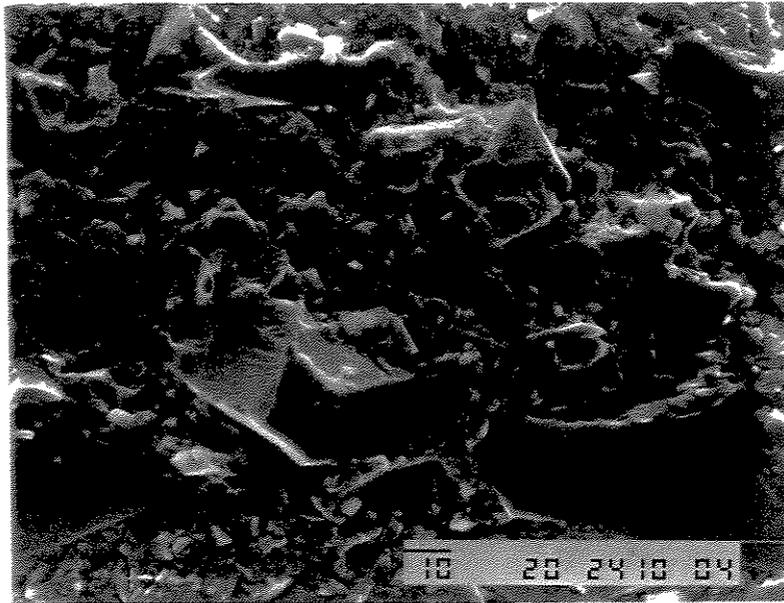


FOTO 3. Degifill.AC Elétrons Secundários. (METALIZAÇÃO COM OURO)

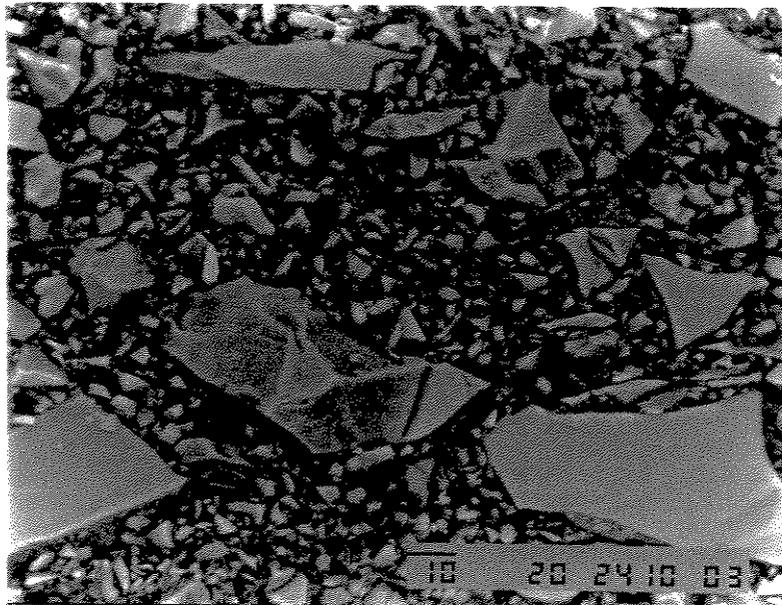


FOTO 4. Degufill.AC Elétrons Retroespalhados (METALIZAÇÃO COM CARBONO)

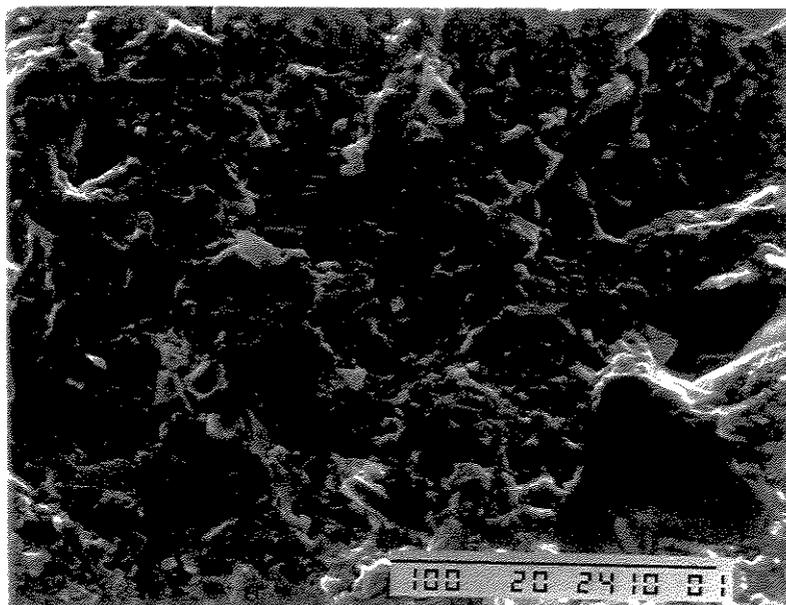


FOTO 5. Durafill. Elétrons Secundários. (METALIZAÇÃO COM OURO)

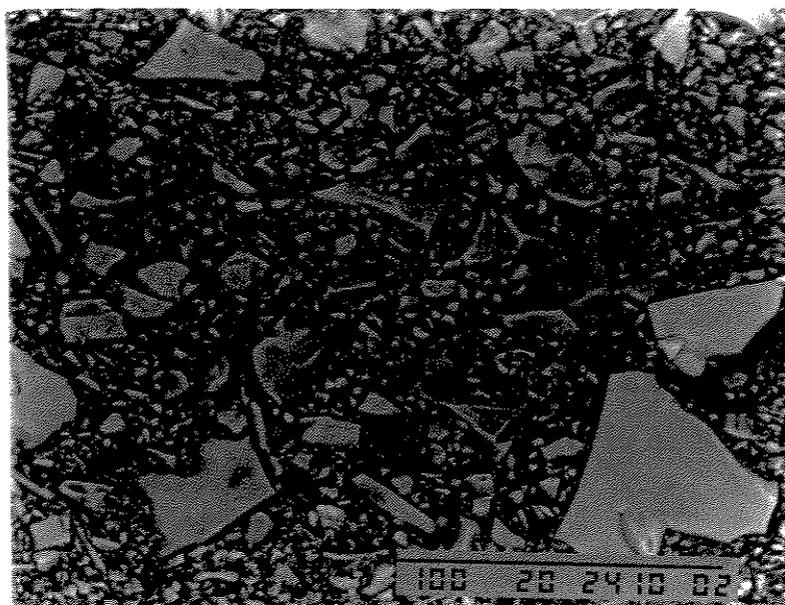


FOTO 6. Durafill. Elétrons Retroespalhados. (METALIZAÇÃO COM CARBONO)

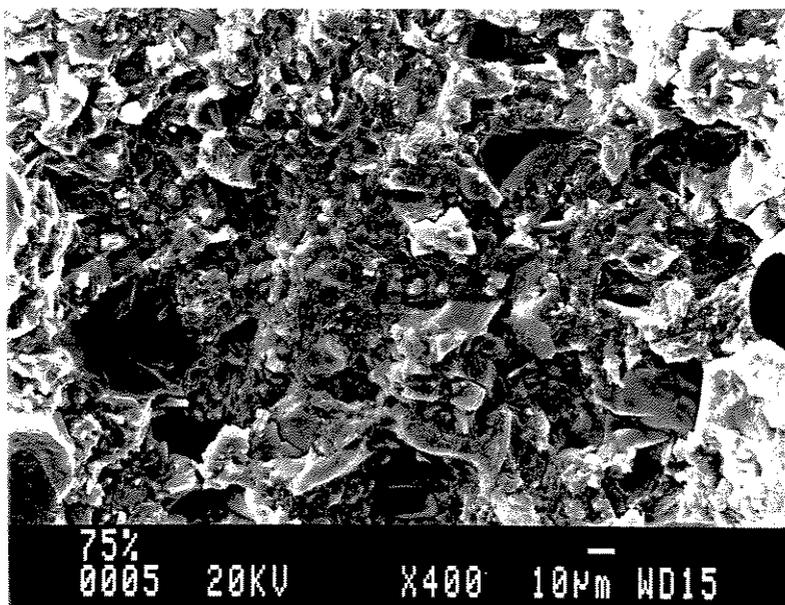


FOTO 7. COMPÓSITO (75 % de Carga).

Elétrons Secundários (METALIZAÇÃO COM OURO)

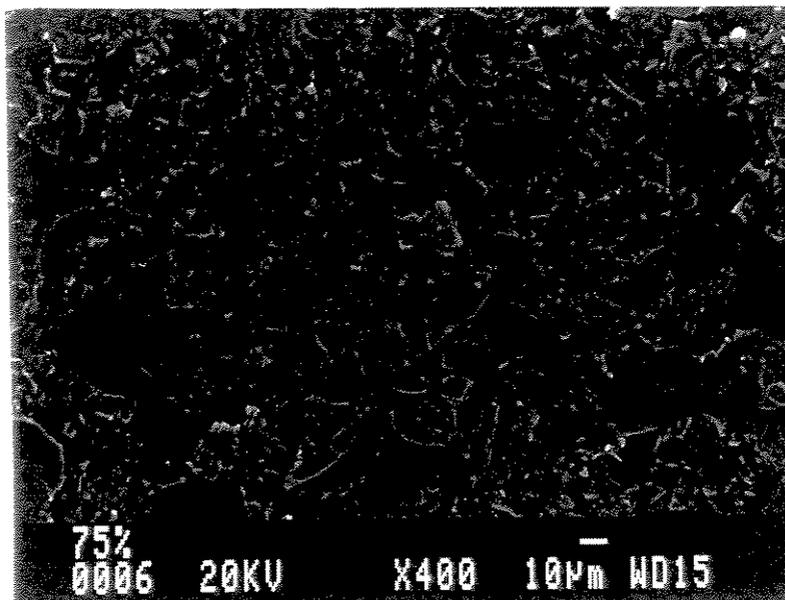


FOTO 8 COMPÓSITO (75 % de Carga).

Elétrons Retroespalhado (METALIZAÇÃO COM OURO)

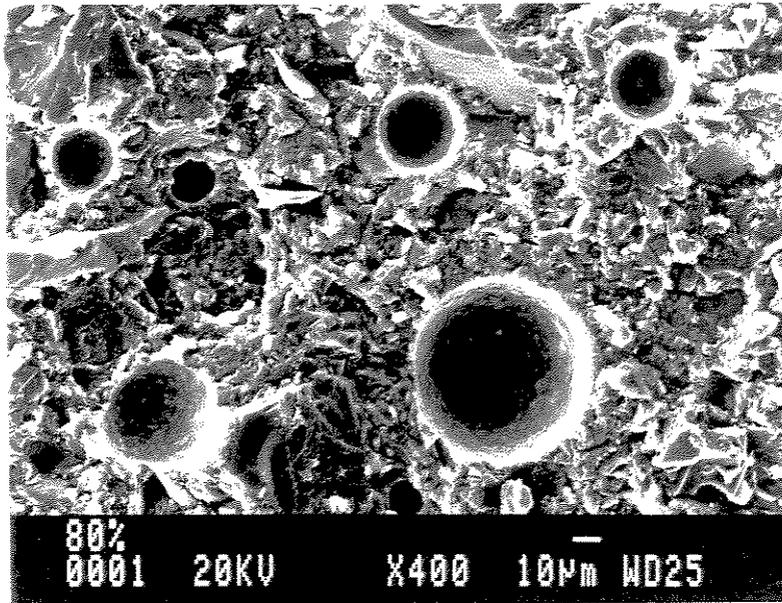


FOTO 9. COMPÓSITO (80 % de Carga).

Elétrons Secundários (METALIZAÇÃO COM OURO)

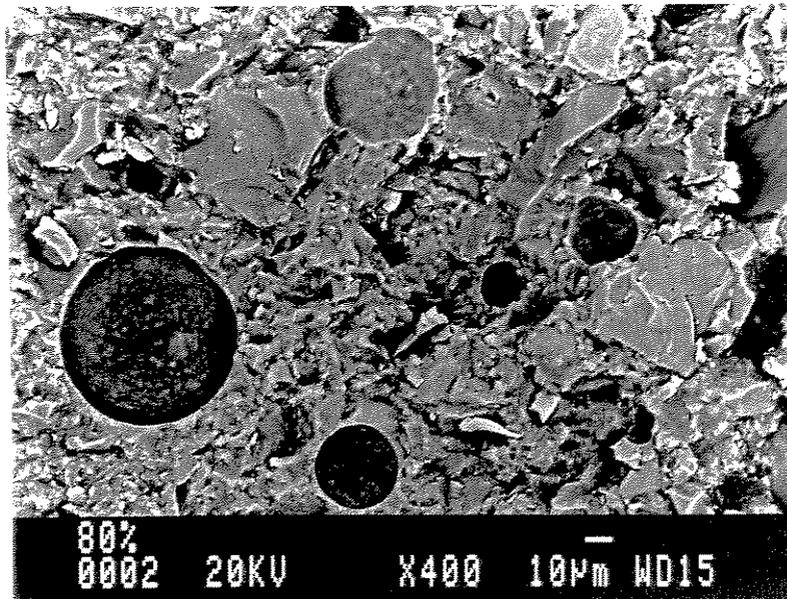


FOTO 10 COMPÓSITO (80 % de Carga).

Elétrons Retroespalhado (METALIZAÇÃO COM OURO)