



**ÂNGELA MARI DOS SANTOS COSTELLA**

**“SÍNTESE DE MATERIAIS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA  
UTILIZAÇÃO COMO RESTAURADORES DENTÁRIOS:  
COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES”**

**Campinas – São Paulo  
29 de Maio de 2014**





UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÂNGELA MARI DOS SANTOS COSTELLA**

**“SÍNTESE DE MATERIAIS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PARA  
UTILIZAÇÃO COMO RESTAURADORES DENTÁRIOS:  
COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES”**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

**Orientador: Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira**

Este Exemplar corresponde à versão final da Tese defendida por Ângela Mari dos Santos Costella e orientada pelo Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



---

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

**Campinas – São Paulo  
29 de Maio de 2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C824s Costella, Ângela Mari dos Santos, 1971-  
Síntese de materiais fotopolimerizáveis para utilização como restauradores dentários : composição e propriedades / Ângela Mari dos Santos Costella. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Wagner dos Santos Oliveira.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Materiais dentários. 2. Coeficiente de difusão. 3. Sorção. I. Oliveira, Wagner dos Santos, 1947-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Synthesis of photopolymerizable materials to restorative dentistry purposes : composition and properties

**Palavras-chave em inglês:**

Dental materials

Diffusion coefficient

Sorption

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Wagner dos Santos Oliveira [Orientador]

Leonardo Eloy Rodrigues Filho

Julio Roberto Bartoli

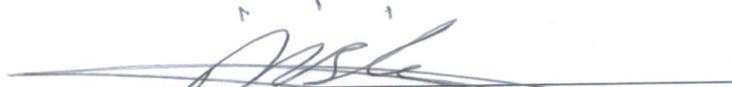
Virginia Mansanares Giacon

Zaida Jova Aguila

**Data de defesa:** 29-05-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Ângela Mari dos Santos Costella e aprovada em 29 de maio de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
Prof. Dr. – Wagner dos Santos Oliveira

Orientador

  
Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

Titular

  
Profª. Drª. Virginia Mansanares Giacon

Titular

  
Profª. Drª. Zaida Jova Aguila

Titular

  
Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

Titular



Este Exemplar corresponde à versão final da Tese defendida por Ângela Mari dos Santos Costella e orientada pelo Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



*Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na  
minha vida, meu pai Ângelo Costella (in memoriam) e  
minha querida mãe, Mariza dos Santos Costella.*



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o resultado do incentivo e da colaboração de várias pessoas que foram fundamentais para que o mesmo se concretizasse. A todas essas pessoas agradeço sinceramente.

Ao Professor Wagner, da faculdade de Engenharia Química, pela orientação.

A Prof<sup>a</sup> Leila (FEQ/UNICAMP) que sempre facilitou o acesso e a utilização do laboratório. Aos professores responsáveis pelos Laboratórios de Física de Polímeros (DTP/FEQ), Laboratório de Materiais vítreos e propriedades Ópticas (IFGW/IF), Laboratório de análises térmicas, da Faculdade de Engenharia mecânica (LABIOMEC) e a técnica Claudenete pela realização dos ensaios de DMTA.

Ao Prof. Barbosa do Instituto de Física da Unicamp (IFGW/IF) e ao técnico Enver, pela disponibilidade de uso do equipamento de TGA.

Ao CPQD e ao Professor Fábio Noronha, pela disponibilização do equipamento para realização das análises de Infravermelho. Ao Prof. Dr Rubens e ao André Jardini da FEQ/UNICAMP, pela disponibilidade de utilização do equipamento para os ensaios de DSC.

Ao Dr. José Luiz, pela sua grande contribuição dedicada ao trabalho da tese e ao artigo publicado.

Ao pessoal da faculdade de Engenharia química especialmente à Teresinha do DTP e ao Daniel, que se dedicou com profissionalismo na confecção dos moldes utilizados.

As empresas Degussa, Sartomer e Dentispaly pelo fornecimento de amostras de parte dos reagentes usados na pesquisa. À CAPES, por financiar este trabalho.

Aos amigos e colegas da Unicamp em especial ao Allan, Alexandre, Adriana, Luciana, Ana, Pri, Andréa, Márcio, Ruth, Vicente, Clara, Rodolfo, Adriano, Rodrigo, André Jardini, André Giraldi, Denise, Denilton, David, Ana Beatriz, Nilton Júnior, Ana Gláucia, Wilson, Fabiana, Fabrício, Fernanda, Carol, Paulinha, Noronha, Hildo, Ana Tereza, Priscila, Mara, Graça e Jones.

Ao Rafa, Vinícius, Fabiano, Carlos, Rafinha, Ângelo, Léo, Fernando e à Sandrinha pelo companheirismo, amizade e momentos de descontração. Aos meus amigos Preta e João, pela sincera amizade e apoio.

As minhas queridas amigas Virgínia e Zaida, que muito me incentivaram e me apoiaram durante a realização do trabalho.

À Mariza, minha mãe; à Didi, minha querida tia e madrinha; às minhas irmãs Mari, Rosa, Rô e ao meu irmão Régis. Pessoas fundamentais na minha vida, que sempre me apoiaram, incondicionalmente.

À Deus que nos desperta todas as manhãs com seu sopro de vida, nos dá coragem, inspiração e confiança e nos conforta a cada tropeço.



## RESUMO

Os materiais restauradores para uso odontológico visam restituir os tecidos dentários danificados pelos efeitos do ambiente bucal que, pode causar danos por atrito, abrasão, erosão e cáries. O presente trabalho teve como objetivo principal formular e caracterizar compósitos experimentais para uso como materiais restauradores dentários, visando relacionar as características de composição destes materiais às suas propriedades finais, bem como desenvolver uma formulação que reunisse condições satisfatórias para a sua utilização como material restaurador. Tendo em vista a complexidade da formulação dos materiais dentários comercialmente utilizados que, dificulta o estudo de suas características, neste trabalho, a formulação das resinas experimentais priorizou a variação da composição da parte orgânica do compósito com o objetivo de facilitar a avaliação de sua influência sobre as propriedades finais dos materiais obtidos. Os compósitos formulados contêm como principais componentes dióxido de silício silanizado de alta pureza, possuindo partículas de tamanho nanométrico e, uma mistura de polímeros dimetacrilatos, obtidos utilizando-se fonte de Luz Halógena para promover a reação de polimerização radicalar em cadeia. Os monômeros utilizados para a obtenção das formulações são conhecidos comercialmente como: bisfenol A glicidilmetacrilato ou dimetacrilato glicerolato de bisfenol A, dimetacrilato etoxilato de bisfenol A e trietileno glicol dimetacrilato. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada através de espectroscopia de infravermelho, análise dinâmico mecânica, calorimetria diferencial exploratória, análise termogravimétrica, medidas de índice de refração, testes de sorção e difusão, medidas de ângulo de contato e ensaios de dureza. Os materiais foram analisados segundo o grau de conversão, características físicas, propriedades termomecânicas, sorção de água e coeficiente de difusão. Os resultados mostraram características apropriadas dos materiais obtidos e o comportamento observado foi comparado aos resultados referentes a materiais semelhantes.

Palavras-chave: materiais dentários, coeficiente de difusão, sorção.



## **ABSTRACT**

Restorative materials for dental purposes must recover tooth tissues damaged by oral environmental adverse effects as friction, abrasion, wear and caries. The main purpose of this work was the development and characterization of resin composites for dental restoration purpose intending to establish the relationship of composition characteristics and final properties and achieve a composition suitable for restorative purpose. Taking into account the complex formulation involved in the typical restorative composites commercially available, in this work we regard mainly the organic portion of the compound to the aim further evaluations of its influence on the final properties of composites materials. The obtained composites are constituted by high purity surface modified nanosilica dioxide and dimethacrylate polymers, obtained by chain radicalar reaction. The monomers used are commercially known as Bisphenol A glycol dimethacrylate, Bisphenol A ethoxylated dimethacrylate and Triethylene glycol dimethacrylate. The polymerization process was performed using a halogen lamp source. The obtained composites were studied with respect to degree of conversion, physical characteristics, thermomechanical properties and water sorption and diffusion process. Infrared spectroscopy, thermal mechanical analysis, differential scanning calorimetry , thermogravimetric analysis, refractive index, contact angle and hardness tests, water sorption uptake and diffusion tests were performed for materials characterization. For comparison purposes the obtained data were compared to similar materials.

Key words: Dental materials, diffusion coefficient, sorption.



## Índice de figuras

Figura 2.1– Esquema de dente humano evidenciando as regiões de sua estrutura.....	3
Figura 2.2 - M.E.V (Microscopia Eletronica de varredura ) da Dentina .....	5
Figura 2.3– Composto vinílico, Acrilato de metila , Metacrilato de metila .....	13
Figura 2.4- Principais monômeros utilizados em compósitos restauradores odontológicos. ....	14
Figura 2.5– Estrutura química de agentes silanos comumente utilizados.....	18
Figura 2.6 –Interface material restaurador/substrato dentário (500X).....	41
Figura 3.1 – Aparelho fotoativador com fonte de luz Halógena .....	47
Figura 3.2– Aparelho fotoativador tipo LED ( <i>Light Emitting diode</i> ) .....	48
Figura 3.3 –Durômetro Microtest 7206 SB- Dureza Shore D .....	51
Figura 4.1 – Espectros de FTIR (composição 2 em 0, 12, 170 e 500 horas) após fotopolimerização inicial .....	61
Figura 4.2 – Correspondência entre as quantidades de TEG(%) e grau de conversão (GC%) .....	64
Figura 4.3 - Correspondência entre as quantidades de BISGMA (%) e grau de conversão (GC%) ..	65
Figura 4.4 - Correspondência entre as quantidades de BISEMA (%) e grau de conversão (GC%) ...	65
Figura 4.5 - Número de Dureza Shore D e correspondente quantidade porcentual (%) do monômero BISGMA para as composições experimentais. ....	67
Figura 4.6 – Curvas de DSC obtidas para amostras da composição 3 .....	68
Figura 4.7 - Curva de DSC obtida para a composição nº 1 em bloco único. ....	70
Figura 4.8 – Análises Termogravimétricas das composições 1-7 .....	71
Figura 4.9 - Módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e medidas de tan ( $\delta$ ) para a composição nº 1. ....	76
Figura 4.10- Módulo de armazenamento (E'), de perda(E'') e medidas de tan ( $\delta$ ) para a composição nº 2. ....	78
Figura 4.11 - Módulo de armazenamento (E'), de perda(E'') e medidas de tan ( $\delta$ ) para a composição nº 3. ....	79

Figura 4.12 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de $\tan(\delta)$ para a composição nº4. ....	80
Figura 4.13 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de $\tan(\delta)$ para a composição nº 5 .....	80
Figura 4.14 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de $\tan(\delta)$ para a composição nº 6 .....	81
Figura 4.15 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de $\tan(\delta)$ para a composição nº 7. ....	82
Figura 4.16– Medidas de índice de refração das composições 1-7 .....	83
Figura 4.17- Medida de massa específica ( $\text{Kg/m}^3$ ) para as composições obtidas .....	87
Figura 4.18 - Sorção de água ( $\square$ 0, 5 mm, $\circ$ 1,0 mm, $\Delta$ 1, 5 mm, $\nabla$ 2, 0 mm, $\diamond$ 2, 5 mm). Valores médios para n=5 .....	89
Figura 4.19 - Cinética da sorção de água. Valores médios para n=5 .....	90

## Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Parâmetros de dureza e módulo de elasticidade da dentina e do esmalte .....	4
Tabela 2.2 – Composição do esmalte e dentina .....	6
Tabela 2.3 - Principais características dos monômeros .....	15
Tabela 2.4 - Difusividade térmica de materiais restauradores típicos .....	42
Tabela 3.1 - Características dos monômeros .....	46
Tabela 3.2 – Composição de monômeros na matriz .....	49
Tabela 4.1 – Valores de grau de conversão G.C.(%) .....	62
Tabela 4.2– Medidas de Dureza Shore D .....	67
Tabela 4.3 – Faixas de temperaturas da análise de TGA .....	74
Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos .....	83
Tabela 4.5 – Medidas de Índices de Refração .....	84
Tabela 4.6 - Medidas de Ângulo de Contato .....	86
Tabela 4.7 – Medidas de Massa Específica para as composições .....	87
Tabela 4.8 - Sorção de água máxima $W_i$ (%) e $W_i$ ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) e valores de solubilidade $W_{sl}$ ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) .....	88



## Lista de Abreviaturas

BisGMA - dimetacrilato glicerolato de bisfenol A  
CG- cromatografia gasosa  
DMTA-Análise dinâmica termo-mecânica  
DS- Dimetil silicone  
DSC-Calorimetria diferencial exploratória  
E' - módulo de armazenamento  
E''- módulo de perda  
EGDMA- etileno glicol dimetacrilato  
FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier  
GC – Grau de conversão  
GICs- Cimentos de ionômeros de vidro  
HEMA-2-hidroxietil metacrilato  
HNV- número de dureza Vickers  
HPLC- cromatografia líquida de alto desempenho  
IR- Índice de Refração  
LED- diodo emissor de luz  
MEV- Microscopia eletrônica exploratória  
MPS-3-Methacriloxipropiltrimetoxissilano  
MS - espectroscopia de massa  
OTMS- Octiltrimetoxissilano  
PMMA-poli(metacrilato de metila)  
PVA-poliacetato de vinila  
RMGIGs- Cimentos de ionômeros de vidro modificados por resinas  
TEGDMA- trietileno glicol dimetacrilato  
Tg- temperatura de transição vítrea  
TGA-Análise termogravimétrica  
TPO- óxido difenilfosfínico 2,4,6 – trimetilbenzoil  
UDMA- diuretano dimetacrilato  
UDMS- Uretano Dimetacrilato silano  
U<sub>R</sub> – umidade relativa  
XPS- espectroscopia fotoeletrônica de raios X  
IR- Índice de Refração  
KBr- Brometo de potássio



## Lista de Símbolos

$\Delta$ - difusividade térmica

K- condutividade térmica

$C_p$  - calor específico

$\rho$  - densidade

A- absorbância

$\xi$ - coeficiente de extinção molar

$I_o$ - intensidade de luz incidente

$I_a$  - intensidade de luz absorvida pelo fotoiniciador

$\delta_d$ - forças de dispersão

$\delta_p$  - forças polares

$\delta_h$  - forças de ligação por pontes de hidrogênio

$\delta_t$  - forças totais de coesão

D- coeficiente de difusão



## ÍNDICE GERAL:

AGRADECIMENTOS.....	XI
RESUMO .....	XIII
ABSTRACT .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XXI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XXIII
<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 - OBJETIVOS.....	2
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 - COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DO DENTE .....	3
2.1.1 - <i>Esmalte</i> .....	3
2.1.2 - <i>Dentina</i> .....	4
2.1.3 - <i>Polpa dentária</i> .....	6
2.2 - AMBIENTE ORAL .....	6
2.3 – HISTÓRICO DOS MATERIAIS DENTÁRIOS .....	7
2.4 - TIPOS DE MATERIAIS RESTAURADORES DENTÁRIOS .....	8
2.4.1 - <i>Amálgamas</i> .....	9
2.4.2 - <i>Cimentos de ionômero de vidro (GICs)</i> .....	9
2.4.3 - <i>RMGICs</i> .....	9
2.4.4 – <i>Compósitos de resinas</i> .....	10
2.5 - PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO .....	21
2.6- FATORES ENVOLVIDOS NA DURABILIDADE DO MATERIAL RESTAURADOR .....	23
2.6.1 - <i>Sorção</i> .....	23
2.6.1.1 – <i>Sorção e natureza do polímero</i> .....	25
2.6.1.2 – <i>Sorção e alterações dimensionais</i> .....	26
2.6.1.3 - <i>Sorção e parâmetro de solubilidade</i> .....	27
2.6.2 – <i>Propriedades termodinâmicas da água</i> .....	30
2.6.3 – <i>Degradação Hidrolítica</i> .....	31
2.6.4 – <i>Dissolução de Monômeros</i> .....	32
2.6.4.1 – <i>Métodos de eluição de monômeros</i> .....	34
2.6.5 – <i>Contração à polimerização</i> .....	35
2.6.6 – <i>Grau de conversão</i> .....	36
2.6.7 – <i>Estrutura do monômero</i> .....	37
2.6.8 – <i>Características da fonte</i> .....	38
2.6.9 - <i>Resistência adesiva</i> .....	40
2.7-PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	42
2.8 - COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES .....	43
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1 – MATERIAIS.....	45
3.1.1 – <i>Monômeros e sistema iniciador</i> .....	45
3.1.2 – <i>Carga Inorgânica</i> .....	46
3.2 – MÉTODOS ANALÍTICOS E EQUIPAMENTOS.....	46
3.3 – MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	48
3.4- MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO .....	49

3.5 - MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO POR MEDIDA DE DUREZA .....	51
3.6 – MÉTODO DE ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (D.S.C).....	51
3.7 – MÉTODO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	52
3.8- MÉTODO DE ANÁLISE DE DMTA .....	52
3.9 – MÉTODO DE MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO .....	53
3.10 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO .....	53
3.11 – MÉTODO DE MEDIDA DE MASSA ESPECÍFICA.....	54
3.12 – MEDIDAS DE SORÇÃO, SOLUBILIDADE E COEFICIENTE DIFUSÃO.....	54
3.12.1 – <i>Preparo das amostras</i> .....	54
3.12.2 – <i>Procedimento de medida de sorção</i> .....	55
3.12.3– <i>Coefficiente de difusão</i> .....	56
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1 – CONSIDERAÇÕES NA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	59
4.1.1 – <i>Composições analisadas</i> .....	59
4.1.2 – <i>Espectroscopia Infravermelho</i> .....	59
4.2 –MEDIDAS DE DUREZA SHORE D .....	66
4.3 - ANÁLISES DE DSC .....	68
4.4 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) .....	70
4.5 – ANÁLISES TÉRMICAS DINÂMICO-MECÂNICAS .....	74
4.6 - MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO .....	83
4.7- MEDIDAS DE ÂNGULOS DE CONTATO .....	84
4.8 - MEDIDAS DE MASSA ESPECÍFICA .....	87
4.9 - MEDIDAS DE SORÇÃO.....	88
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>96</b>
ANEXO I - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FOTOINICIADOR .....	96
ANEXO II- DADOS ESTATÍSTICOS ANOVA PARA AS MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO.....	97
ANEXO III- TESTE DE TUKEY KRAMER REFERENTE AO CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO .....	98
ANEXO IV - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO .....	103
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>105</b>

# *CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO*

---

## **1- Introdução**

Materiais fotopolimerizáveis representam um atraente mercado para aplicação na área odontológica restauradora. Dentre as vantagens de utilização destes materiais destacam-se suas melhores características estéticas quando comparados a outros restauradores convencionais tais como ligas metálicas ou materiais à base de cimentos de ionômeros de vidro.

Os materiais restauradores dentários visam substituir a parte danificada do substrato dentário, especialmente a dentina, a fim de restituir-lhe a função mastigatória.<sup>1</sup> Devido à contínua interação dos materiais restauradores com os fluidos fisiológicos contendo espécies iônicas, lipídeos, sacarídeos e proteínas, para que os materiais possam cumprir a função a que se destinam, sua composição é baseada na própria constituição dos tecidos dentários do esmalte e dentina. Tais tecidos são compostos basicamente por uma parte orgânica e uma parte inorgânica ou mineral. A parte orgânica desempenha, entre outras funções, o papel de agente aglutinante para a parte inorgânica ou mineral. A composição e a estrutura do dente estão descritas no item 2.1

Visto que os materiais empregados em restaurações dentárias precisam atender a uma série de especificações, faz-se necessário o aprimoramento das características finais destes materiais para que sua utilização torne-se mais eficiente e vantajosa para este tipo de aplicação.

Existem muitos materiais restauradores disponíveis no mercado odontológico, porém, pode-se dizer que o restaurador que aporte todas as características desejáveis ainda não foi desenvolvido.

Dentre as características requeridas em um material restaurador incluem-se:

- Alta estabilidade térmica e dimensional;
- Resistência à compressão;
- Baixa solubilidade;
- Resistência à abrasão;
- Estabilidade de cor;
- Biocompatibilidade;
- Baixo índice de contração e dissolução de monômeros (eluição).

Neste trabalho foram obtidas diferentes composições, variando-se as quantidades relativas dos monômeros, com o intuito de investigar a influência da composição nas propriedades finais dos materiais restauradores.

## **1.1 - OBJETIVOS**

Os principais objetivos deste trabalho foram: a síntese de resinas restauradoras experimentais, a determinação do grau de conversão dos materiais, a determinação das propriedades físicas dos materiais, a avaliação das propriedades termomecânicas, o estudo da influência do tipo e quantidade de monômero nas propriedades termomecânicas e no grau de conversão das resinas experimentais obtidas, o grau de sorção de água dos materiais restauradores e o coeficiente de difusão de água.

# CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

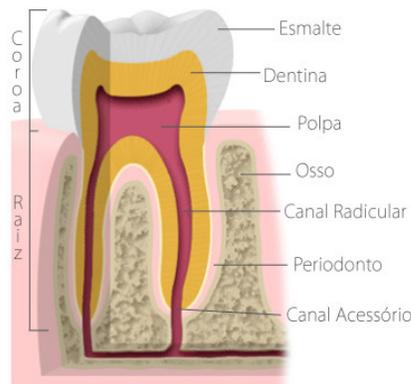
---

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A natureza interdisciplinar do estudo de materiais restauradores para uso odontológico acaba por requerer não apenas conceitos na área de materiais, mas também torna necessária uma abordagem sobre alguns conhecimentos básicos na área odontológica. Desta forma, será realizada uma breve apresentação de aspectos relacionados ao substrato dentário.

### 2.1 - Composição e estrutura do dente

O dente é composto basicamente por esmalte, dentina e cavidade ou câmara pulpar (polpa dentária).<sup>1</sup> Na figura 2.1 observa-se o desenho esquemático de um dente humano evidenciando as partes que o compõe.



**Figura 2.1– Esquema de dente humano evidenciando as regiões de sua estrutura.**

#### 2.1.1 - Esmalte

O esmalte dentário constitui a camada mais superficial. Rígido, possui espessura média de 2 mm e tem a função de proteger a dentina.<sup>1</sup> O esmalte dentário constitui o tecido mais rígido do corpo humano. Testes de dureza Knoop resultam em medidas na faixa entre 200 e 500 KHN (Knoop Hardness Number). A larga faixa de dureza é atribuída ao elevado grau de calcificação, à orientação dos prismas que compõem a sua estrutura e à distribuição dos íons metálicos, que mostra diferenças em relação às regiões mais periféricas ou mais profundas.

Composto principalmente por material inorgânico tais como cristais de hidroxiapatita e quantidades menores de outras apatitas, como a fluoroapatita, o esmalte pode conter ainda pequenas quantidades de minerais com larga variedade de traços de metais. Água e substâncias orgânicas perfazem cerca de 3 % de sua composição, sendo que a parte orgânica é composta basicamente de peptídeos e proteínas.<sup>2</sup> Estruturalmente, o esmalte é formado por milhões de prismas calcificados que atravessam toda a sua espessura em direção perpendicular à superfície da dentina. O esmalte é semi-translúcido com a coloração característica dependendo de sua espessura. Observa-se ainda que, em porções onde se apresenta em camada mais fina, a coloração amarelada da dentina pode ser visível através do esmalte.

O esmalte tem alto módulo de elasticidade (130 GPa) e alta dureza. Porém, as características do esmalte não são suficientes para suportar os esforços mastigatórios, pelo contrário poderiam fazer com que o mesmo sofresse quebras ou fissuras. No entanto, este efeito é contrabalanceado pela dentina<sup>2</sup>

### 2.1.2 - Dentina

Estruturalmente, a dentina pode ser dividida em dentina coronária e dentina radicular. A dentina encontra-se revestida pelo esmalte na coroa e pelo cimento na raiz.

Em termos de composição, a dentina é constituída basicamente de uma porção mineral, de uma porção orgânica e de fluido dentinário. O conteúdo orgânico da dentina é constituído basicamente por colágeno e proteínas, caracterizadas por quatro aminoácidos: glicina, alanina, prolina e hidroxiprolina. O conteúdo inorgânico é rico em carbonato de cálcio apresentando traços de zinco, flúor e chumbo.<sup>2</sup>

As diferenças de composição entre a dentina e o esmalte resultam em diferenças significativas nas propriedades características de dureza e módulo de elasticidade destes substratos.

Na tabela 2.1 estão dispostos os valores médios típicos de dureza e de módulo de elasticidade para a dentina e para o esmalte dentário.

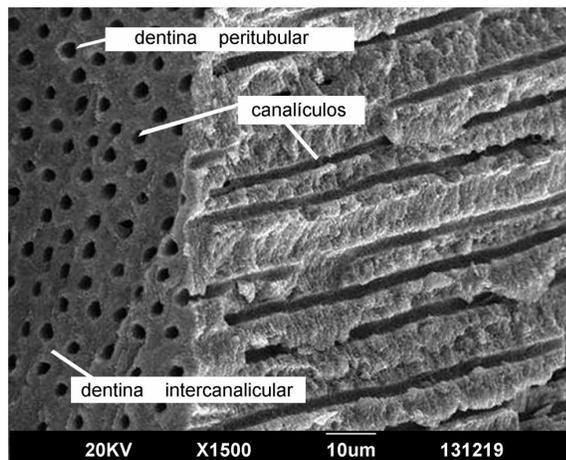
**Tabela 2.1 - Parâmetros de dureza e módulo de elasticidade da dentina e do esmalte**

Propriedade	Dentina	Esmalte
Dureza knoop	0,67 Gpa	3,4 Gpa
Módulo de elasticidade (E)	13-17 GPa	84 Gpa

Valores compilados de MEIRA<sup>3</sup>

Conforme visto na tabela acima, comparada ao esmalte, a dentina possui baixo módulo de elasticidade o que permite a mesma funcionar como uma espécie de amortecedor para o rígido esmalte.

A dentina é composta por células, denominadas odontoblastos e por uma matriz intercelular permeada por túbulos dentinários. Os túbulos atravessam a superfície da dentina convergindo para a cavidade pulpar. Cada túbulo é revestido com uma camada altamente mineralizada e pobre em colágeno conhecida como dentina peritubular. Os túbulos da dentina peritubular são separados por uma rede de fibras de colágeno reforçada por pequenas quantidades de cristais de apatita. A matriz dentinária intertubular (intercanalicular) é menos mineralizada do que a dentina peritubular e forma o principal componente estrutural da dentina.<sup>2</sup> Conforme mostra a figura 2.2 a seguir, a dentina pode ser descrita como um compósito biológico poroso formado por cristais de apatita envoltos por uma matriz de colágeno.



**Figura 2.2 - M.E.V (Microscopia Eletrônica de varredura ) da Dentina**

Fonte: DELFINO C.S ET AL<sup>4</sup>, 2010

Devido à complexidade de sua estrutura, a dentina constitui um substrato crítico para a adesão dos materiais restauradores.<sup>5</sup> Muitas técnicas foram desenvolvidas para promover a adesão entre o material restaurador e o substrato dentário. Cita-se o procedimento de aplicação de ácido fosfórico a 37%, introduzido por Buonocore<sup>6</sup> em 1955, que promove a desmineralização do substrato dentário<sup>3</sup> e cria microporosidades na superfície possibilitando, após a polimerização, uma retenção mecânica da restauração. Um procedimento alternativo, de uso mais recente, é feito através de métodos de aplicação de sistema adesivos que dispensam o prévio condicionamento ácido.<sup>5</sup>

Historicamente, o desenvolvimento de resinas adesivas à estrutura dentária progrediu em estágios, chamados de gerações, melhorando a resistência a adesão conforme o avanço no entendimento da microestrutura e da adesão da interface.<sup>2</sup>

As diferenças nas características entre esmalte e dentina resultam das particularidades de composição e estrutura destes dois substratos. Para efeito comparativo, na tabela 2.2 estão dispostos os valores característicos médios em massa (w%) e volume (v%) de composição do esmalte e dentina.

**Tabela 2.2 – Composição do esmalte e dentina**

Conteúdo	Esmalte(w%)	Esmalte(v%)	Dentina(w%)	Dentina(v%)
Mineral	97	92	70	45
Orgânico	1	2	20	33
Água	2	6	10	22

Compilado de Combe<sup>2</sup>

### **2.1.3 - Polpa dentária**

Enclausurada no interior da dentina, a polpa dentária é constituída de 75% de água e 25% de material orgânico (fibras de colágeno e substâncias que suportam o sistema nervoso, vascular e celular do tecido pulpar). A polpa dentinária constitui o tecido de conectividade vital do dente e é responsável pelo suprimento de fluxo sanguíneo tendo função protetora através da remoção de substâncias tóxicas, além de ter função sensorial.

### **2.2 - Ambiente oral**

O ambiente oral tem a saliva como fluido principal. A saliva é uma mistura complexa de fluidos secretados pelas glândulas salivares. A produção média diária de saliva é de 500 mL, dos quais 200 mL são secretados durante a alimentação. É um fluido diluído composto de 99% de água com concentração variável de sólidos dissolvidos que incluem enzimas, imunoglobulinas e proteínas antibacterianas.

Constituintes inorgânicos incluem sódio, potássio, cálcio, fósforo e cloretos. O ambiente oral é importante para o desempenho dos materiais dentários, dado que constitui o meio no qual os dentes e os materiais restauradores devem coexistir. A saliva fornece substâncias capazes de neutralizar os ácidos produzidos pela placa bacteriana e íons inorgânicos, como cálcio e fosfato, capazes de remineralizar os tecidos dentários.<sup>2</sup>

Devido à grande variedade de concentrações iônicas da saliva natural, a mesma torna-se imprópria para padronizar seu uso em estudos *in vitro*. Assim, muitos dos testes dessa natureza são realizados fazendo-se uso de salivas artificiais<sup>7</sup>.

Além dos fluidos salivares, os materiais restauradores estão sujeitos a interações com substâncias presentes nos alimentos e bebidas ingeridas. Estas interações provocam reações que reduzem a durabilidade das restaurações. Estudos<sup>8</sup> já demonstraram que os copolímeros que compõem os materiais dentários são altamente susceptíveis ao amolecimento por substâncias como alcoóis, ciclohexanos e água resultando na diminuição da dureza e resistência ao desgaste. A resistência à

flexão dos materiais compósitos mostra sofrer redução com o tempo de exposição a diversos solventes, mostrando-se também influenciada pela natureza da carga presente no compósito.<sup>9</sup>

Para se ter uma visão mais abrangente dos materiais utilizados como restauradores dentários é feito, a seguir, um levantamento histórico e breve apresentação dos diferentes tipos de materiais.

### **2.3 – Histórico dos materiais dentários**

Anteriormente ao desenvolvimento de sistemas poliméricos sintéticos, resinas exsudadas de plantas tais como a borracha natural e a *gutta percha* já eram utilizadas como materiais dentários.<sup>10</sup> Entre 1930 e 1940, uma grande variedade de materiais poliméricos tais como produtos de fenol formaldeído e PVA também foram utilizados para fabricação base de dentaduras. Porém, as técnicas de processamento resultavam em materiais com alto nível de tensões residuais e pouca durabilidade. Além disso, eram difíceis de fabricar e envolviam altos custos de equipamentos. Por volta de 1946, materiais à base de PMMA já representavam aproximadamente 95% dos materiais utilizados como base de dentaduras.<sup>10</sup> Em contrapartida, a evolução dos processos de polimerização em temperatura ambiente só se tornou corrente após a segunda guerra mundial. A partir daí, tornou-se possível o uso de materiais polimerizáveis como restauradores diretos. A evolução de monômeros de metacrilato de metila começa com estudos desenvolvidos por Redtenbacher<sup>11</sup>, um químico alemão que em 1843 descobre um novo ácido, o qual foi denominado ácido acrílico. Por volta de 1900, o ácido metacrílico bem como a maioria de seus ésteres, incluindo o metacrilato de metila, já haviam sido sintetizados e polimerizados. O monômero metacrilato de metila polimeriza por mecanismo de adição através das duplas ligações de carbono-carbono formando o polímero conhecido como poli (metacrilato de metila) ou PMMA.

No final da década de 1930, o poli (metacrilato de metila) era utilizado para dentaduras com base polimérica e, poucos anos mais tarde, com a descoberta do sistema de iniciador-acelerador peróxido de benzoila-amina terciária, foi viabilizada a polimerização do metacrilato de metila a temperatura ambiente estendendo o seu uso como material de restauração direta com carga. Estes materiais tiveram o início de seu desenvolvimento na Alemanha durante a segunda guerra mundial.<sup>12,13</sup> Os cimentos de silicato, únicos materiais de restauração diretos na época, sofriam degradação ácida e tinham uma duração de 4 ou 5 anos em média<sup>14</sup> de modo que as expectativas sobre o uso de materiais restauradores à base de polímeros de metacrilatos de metila eram grandes. Tais expectativas, no entanto, não foram atendidas, pois os materiais formulados com base nesse polímero apresentavam muitos defeitos incluindo grande contração à polimerização, alto índice de expansão térmica e severa descoloração. Adicionalmente o seu uso era responsável pela ocorrência de danos à polpa dentária e também pela alta incidência de cáries secundárias.

As limitações de uso dos sistemas à base de poli(metacrilato de metila) motivaram a continuidade das pesquisas na área. O dentista americano Rafael Bowen, desenvolveu um sistema baseado em resinas epóxi<sup>15</sup> que polimerizam através da abertura do anel epóxi. No entanto, apesar das boas características estéticas na cavidade oral, o uso de resinas epóxi como material restaurador direto foi abandonado devido às baixas taxas de polimerização.

Finalmente em 1956 foi sintetizado, por Bowen<sup>16</sup>, um novo monômero dando início à era dos compósitos de resinas dentárias. O novo monômero assemelhava-se às resinas epóxi, porém os grupos epóxis eram substituídos por grupos metacrilatos. A síntese era preparada a partir do bisfenol A e do glicidil metacrilato e mais tarde, do éster diglicidil do bisfenol A. A polimerização do monômero, que ficou conhecido como BisGMA, ocorre através das duplas ligações carbono-carbono dos dois grupos metacrilatos. Este monômero difuncional é superior ao metacrilato de metila devido a sua alta massa molecular e a uma estrutura química que lhe confere baixa volatilidade, baixo grau de contração à polimerização, maiores taxas de endurecimento e produção de resinas mais resistentes.

A partir da descoberta do monômero BisGMA muitos avanços foram feitos no desenvolvimento de novos monômeros porém, o monômero de Bowen continua sendo exaustivamente utilizado como um dos principais componentes nos compósitos restauradores contemporâneos.

## **2.4 - Tipos de materiais restauradores dentários**

As restaurações dentárias podem ser classificadas como diretas ou indiretas. As restaurações consideradas indiretas são fabricadas e moldadas externamente ao ambiente bucal e incluem as próteses, as coroas e os implantes dentários. Para este tipo de restauração são utilizados principalmente materiais cerâmicos, ligas metálicas e também os compósitos de resinas.<sup>2</sup>

Como restauração direta entende-se o tipo de restauração em que os materiais são inseridos nas cavidades dentárias e polimerizados '*in situ*'. Materiais restauradores diretos incluem os amálgamas, os compósitos polimerizáveis e os cimentos de ionômeros de vidro.

Os principais materiais restauradores diretos podem ser divididos conforme suas características e propriedades, em quatro grupos distintos. Quais sejam:

- Amálgamas;
- Cimentos ou ionômeros de vidro;
- Cimentos ou ionômeros de vidro modificados por resinas;
- Compósitos de resinas.

A seguir são feitas considerações a respeito de cada um destes grupos.

### **2.4.1 - Amálgamas**

Os materiais dentários conhecidos como amálgamas são compostos ou ligas metálicas contendo mercúrio e metais. As ligas mais utilizadas baseiam-se em composições de prata e estanho enriquecidas com cobre e zinco.<sup>2</sup>

Como características vantajosas, os amálgamas apresentam boa resistência mecânica, auto-vedação marginal e boa durabilidade. Além disso, enquanto o tempo de vida dos compósitos restauradores poliméricos situa-se entre dois a oito anos para restaurações posteriores e anteriores respectivamente, os amálgamas apresentam durabilidade média de 10 a 20 anos.

No entanto, os amálgamas são deficitários em suas características estéticas, podem sofrer expansão térmica e são bons condutores de calor. A condução de calor, para este tipo de uso, é uma característica indesejável, pois dependendo da extensão da restauração pode sujeitar os tecidos dentários adjacentes a variações de temperatura, danificando-os.

### **2.4.2 - Cimentos de ionômero de vidro (GICs)**

Os cimentos de ionômero de vidro constituem o conjunto de materiais fabricados a partir de substâncias que possuem grupos ácidos solúveis em água e uma base vítrea tipicamente composta por cálcio ou silicatos de flúor e alumínio. São também conhecidos como cimentos ácido-base e sua síntese envolve reações de neutralização dos grupos ácidos pela base sólida. Alguns destes materiais apresentam a vantagem de liberação de flúor para o meio bucal e possuem boas características estéticas e propriedades de auto-adesão. Todavia, os CIGs apresentam baixas propriedades mecânicas.

### **2.4.3 - RMGICs**

Os cimentos de ionômeros de vidro modificados por resinas (RMGICs) são materiais híbridos que envolvem a incorporação de componentes polimerizáveis, tipicamente 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), na formulação do GIC convencional.<sup>17</sup> Tais materiais surgiram como uma alternativa para os cimentos ionômeros convencionais visando a melhoria de suas propriedades mecânicas.

Os RMGICs são obtidos através de inúmeras reações competitivas e possuem uma estrutura complexa.<sup>18</sup> As reações dos componentes do cimento têm início após a mistura de seus constituintes ácido-base. A polimerização ocorre por mecanismo de radical livre e pode ser iniciada por ativação de luz ou reações redox.

#### 2.4.4 – Compósitos de resinas

Um material compósito pode ser definido como uma combinação de, pelo menos, dois materiais quimicamente diferentes com uma distinta interface de separação entre eles. Os materiais compósitos são projetados para apresentarem propriedades superiores em relação aos seus componentes individuais.<sup>2</sup>

Na natureza, materiais compósitos ocorrem em grande número. A dentina, conforme anteriormente mencionado (item 2.1.2), é um compósito natural constituído por uma parte orgânica, o colágeno, e uma parte mineral, a apatita.<sup>2</sup> O desenvolvimento de novos materiais tem imitado a natureza pela combinação de dois ou mais componentes para sintetizar compósitos híbridos orgânico-inorgânico visando à obtenção de melhores propriedades.<sup>19</sup> No caso de materiais restauradores dentários, a composição orgânica é constituída pelos monômeros sintéticos e a parte inorgânica pelas cargas minerais.

Um ambicioso objetivo seria obter-se materiais com propriedades semelhantes às propriedades do esmalte dentário, pois o mesmo contém, dentro de sua microestrutura, cerca de 90% em volume de cristais de hidroxiapatita. Por outro lado, em materiais compósitos restauradores não se consegue incorporar quantidades elevadas de carga inorgânica ficando esta restrita a faixa entre 70% e 85% da massa total do compósito.

Desta forma, compósitos de resinas dentárias consistem em uma mistura de rígidas partículas inorgânicas unidas por uma matriz resinosa,<sup>20</sup> sendo a matriz composta tipicamente de polímeros mono ou dimetacrilatos ainda que, moléculas com maior funcionalidade também possam ser utilizadas.<sup>21</sup>

Os principais componentes dos compósitos restauradores dentários atualmente utilizados incluem:

- Monômero principal: considerado como monômero principal aquele que possui a maior massa molecular;
- Monômeros diluentes: monômeros de baixa massa molecular;
- Cargas inorgânicas e pigmentos;
- Agentes silanos;
- Inibidores de polimerização;
- Sistemas fotoiniciadores.

Nos compósitos restauradores, as partículas de carga têm significativo impacto sobre as propriedades físicas. Apesar disso, a parte orgânica também tem influência sobre as propriedades físicas destes materiais.

#### **2.4.4.1 - Monômero principal**

A maioria dos compósitos é baseada em sistemas contendo monômeros aromáticos dimetacrilatos como monômero principal. Um dos mais utilizados é o já citado monômero de Bowen ou BisGMA. A estrutura química do BisGMA inclui grupos hidrofílicos e hidrofóbicos sendo que o núcleo central da molécula, difenil isopropano, confere significativa hidrofobicidade enquanto os dois grupos hidroxil são a principal fonte de hidrofiliabilidade da molécula. Globalmente, o BisGMA é um monômero relativamente hidrofóbico<sup>22</sup> e altamente viscoso que ao ser polimerizado produz um material rígido e altamente reticulado. Para diminuir o efeito da viscosidade, as composições que contêm o BisGMA são frequentemente diluídas com monômeros mais fluidos, denominados monômeros diluentes<sup>10</sup>.

A utilização de monômeros diluentes facilita a incorporação de cargas inorgânicas de reforço. Para termos uma referência comparativa da elevada viscosidade do monômero BisGMA cita-se que, enquanto a viscosidade da água é de aproximadamente 1mPa.s a 23°C, a viscosidade do BisGMA situa-se em torno de  $1 \cdot 10^6$  mPa.s para a mesma temperatura.<sup>20</sup>

Compósitos obtidos à base de diuretano dimetacrilato (UDMA), como monômero principal, são amplamente conhecidos. A funcionalidade oferecida pelo grupo uretano provê flexibilidade à cadeia monomérica<sup>10</sup>. Em condições normais, o grupo uretano é conhecido por formar ligações mais fracas do que os grupos hidroxil dos monômeros BisGMA, fato este que confere menor densidade de energia coesiva do grupo uretano quando comparado com o grupo hidroxila<sup>22</sup>.

É importante observar que algumas pesquisas<sup>23</sup> têm priorizado a busca de monômeros alternativos para o uso em materiais restauradores dentários. Estudos mostram que a utilização de monômeros multifuncionais, como monômero principal, tem significativo efeito sobre a redução da contração à polimerização.

#### **2.4.4.2 - Monômeros diluentes**

Os monômeros diluentes têm a propriedade de reduzir a viscosidade do sistema. Tais monômeros desempenham um papel fundamental por tornar o material mais fluido, facilitar a incorporação da carga inorgânica e melhorar a consistência para a manipulação clínica.

Os monômeros diluentes podem ser mono ou difuncionais, dependendo do número de grupos ativos por molécula. A quantidade de incorporação destes monômeros na formulação deve ser ponderada, pois além de reduzirem a viscosidade durante a síntese do composto, elevam os efeitos de contração à polimerização. Um monômero correntemente utilizado como diluente é o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA). A incorporação deste componente, além de conferir menor viscosidade ao sistema, facilita a difusão dos radicais livres durante o processo de polimerização trazendo, como

consequência, um maior grau de conversão ao compósito final. À medida que a viscosidade da mistura diminui, a difusão das espécies reativas aumenta, aumentando também as taxas de polimerização.

Viljanen e colaboradores<sup>23</sup> relatam a obtenção de compósitos à base de monômeros multifuncionais dendríticos, compondo o monômero principal e de monômeros monofuncionais e difuncionais utilizados como monômeros diluentes. O aumento da quantidade de monômeros diluentes na composição aumenta o grau de conversão dos compósitos obtidos favorecendo suas propriedades finais.

#### **2.4.4.3 – Sistemas monoméricos alternativos e convencionais**

Os desafios na obtenção de novos monômeros sintéticos, monômeros com grupos funcionais diferenciados e o estudo de seus efeitos sobre as propriedades finais dos compósitos obtidos oferecem um vasto campo de pesquisa. É interessante notar que a substituição ou inserção de grupos pendentes na cadeia principal do monômero pode alterar significativamente a estrutura e as propriedades do polímero resultante. Um exemplo bem característico é a substituição dos grupamentos hidroxil por grupos etoxil na cadeia do BisGMA dando origem ao monômero etoxilado de BisGMA. Conhecido como BisEMA, este monômero oferece uma excelente facilidade de manipulação por apresentar propriedades reológicas que permitem a sua utilização como monômero diluente. Observa-se que a sua viscosidade a temperatura ambiente é reduzida de 1200 Pa.s, característica do BisGMA, para valores em torno de 0,9 Pa.s.

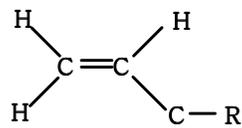
Cita-se ainda, que a modificação de propriedades através de alteração de grupos funcionais pode ocorrer através de diversas outras rotas como, por exemplo, pela acetilação dos grupos hidroxil em monômeros metacrilatos trifuncionais que reduz a contração à polimerização e a solubilidade desses monômeros.<sup>24</sup>

A obtenção de monômeros cíclicos, polimerizados por abertura de anel,<sup>25</sup> ou de monômeros altamente ramificados<sup>26</sup> tem sido motivada pela potencial melhoria das características finais dos compósitos tais como: redução da contração à polimerização, melhor resistência ao desgaste, maior biocompatibilidade e melhores propriedades de processamento. Monômeros *spiro orto carbonatos* (S.O.C) podem experimentar rotas de polimerização envolvendo dupla abertura de anel, processo que conduz à menor contração à polimerização<sup>27</sup>. Porém, fatores como reduzida reatividade e menor estabilidade à estocagem desestimulam o uso destes componentes. Além disso, algumas rotas de polimerização apresentam caminhos competitivos podendo ocorrer polimerização através da abertura de um único anel ou mesmo através de grupos funcionais de final de cadeia contrapondo-se ao objetivo de redução de contração durante o processo de polimerização.

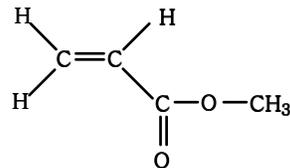
A busca de materiais para compor compósitos dentários teve o grupo de monômeros acrílicos como um dos seus precursores. O grupo de monômeros denominados acrílicos possui como característica comum a presença de carbonos vinílicos no grupo terminal pendente na cadeia principal.

A ocorrência de um grupamento éster e a subseqüente polimerização do monômero produz polímeros acrílicos que, devido às deficientes propriedades físicas, não resultam em polímeros com propriedades adequadas para aplicação como restauradores dentários. O poliacrilato de metila, por exemplo, apresenta-se como um material de aspecto ‘borrachoso’ em temperatura ambiente.

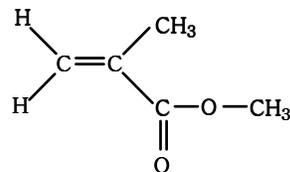
As estruturas químicas do composto vinílico, do acrilato de metila e do metacrilato de metila estão representadas na figura 2.3 a seguir.



Composto vinílico



Acrilato de metila



Metacrilato de metila

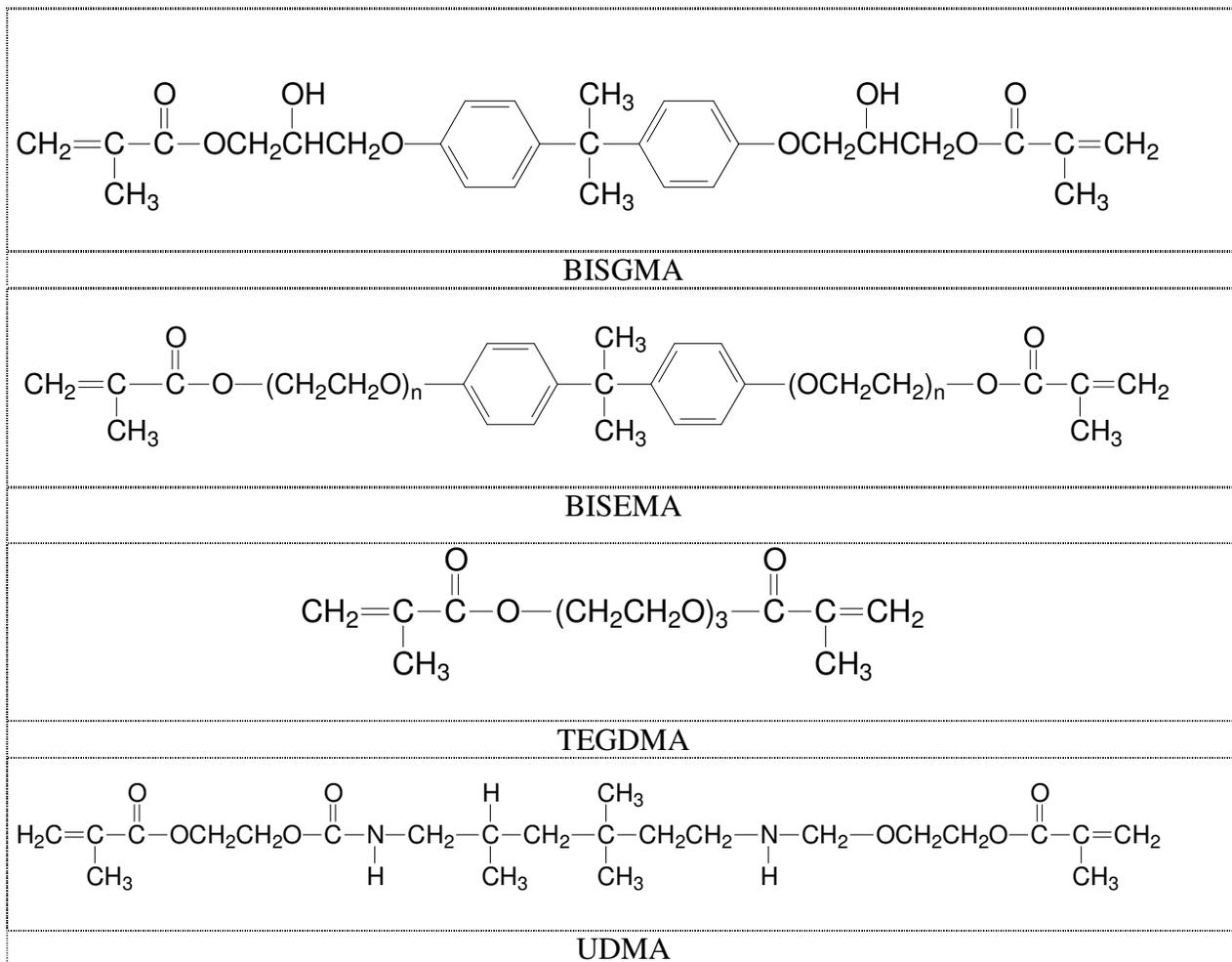
**Figura 2.3– Composto vinílico, Acrilato de metila , Metacrilato de metila  
Compilado de Peutzfeldt <sup>20</sup>**

A diferença estrutural entre monômeros acrilatos e monômeros metacrilatos é a substituição do hidrogênio adjacente ao grupo éster por um grupo metil. Esta substituição altera completamente as propriedades destes monômeros permitindo, ao contrário dos monômeros acrilatos, sua utilização em compósitos restauradores de materiais dentários.<sup>10</sup> O metacrilato de metila, por exemplo, é comumente utilizado na fabricação da base de dentaduras, em sistemas adesivos e também em materiais de

aplicação ortodôntica. Cita-se ainda, o monômero Hidroxietil metacrilato (HEMA) que, por ter afinidade com grupos hidrofílico e hidrofóbicos, é um comumente utilizado na composição de agentes de adesão à dentina.

Embora várias pesquisas busquem alternativas para diversificar os monômeros utilizados em compósitos restauradores dentários, a maioria dos materiais em uso corrente é ainda formada a partir de volumosos monômeros bifuncionais dimetacrilatos convencionais possuindo duplas ligações terminais polimerizáveis.

Na figura 2.4 estão dispostos alguns exemplos de monômeros tipicamente utilizados na composição destes materiais.



**Figura 2.4- Principais monômeros utilizados em compósitos restauradores odontológicos. Compilado de Rueggeberg<sup>10</sup>**

As estruturas monoméricas mostradas na figura 2.4 são conhecidas comercialmente como: (BISGMA), dimetacrilato glicerolato de bisfenol A ou bisfenol A glicidimetacrilato, (BISEMA) dimetacrilato etoxilato de bisfenol A, (TEGDMA) trietileno glicol dimetacrilato e (UDMA) ou diuretano dimetacrilato.

O monômero dimetacrilato glicerolato de bisfenol A (BISGMA) é sintetizado<sup>28</sup> a partir da reação do éter diglicídico do bisfenol A com o monômero olefínico metacrilato de metila e, devido às suas propriedades químicas e físicas, é convenientemente usado na formulação dos materiais restauradores. O Bis-GMA apresenta-se como um líquido bastante viscoso e transparente a temperatura ambiente, possui índice de refração de 1,54; é insolúvel e pouco volátil. Os dois grupamentos aromáticos intermediários conferem à estrutura molecular uma baixa mobilidade e alta rigidez. Os grupamentos hidroxila (OH), pendentos na porção alifática da molécula, promovem a alta viscosidade deste monômero devido à formação de ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio, que causam um aumento da interação entre as cadeias e diminuição da mobilidade ou do deslizamento entre as mesmas.<sup>29</sup>

O tamanho e estrutura da cadeia do monômero dimetacrilato BisGMA oferece vantagens nas propriedades finais do compósito que incluem menor contração à polimerização, alto módulo de elasticidade e reduzida toxicidade devido a sua menor volatilidade e difusividade para os tecidos.<sup>30</sup>

Na formulação e desenvolvimento de novos materiais é necessário levar-se em conta as características individuais de cada componente e os possíveis efeitos sinérgicos da mistura. Segundo Rodrigues e Neumann<sup>31</sup>, a seleção do monômero é determinada pelos seguintes requisitos: controle de viscosidade, efeito na velocidade de polimerização e nas propriedades do material final, volatilidade, odor e toxicidade.

Na tabela a seguir, são mostradas algumas características dos monômeros acima citados.

**Tabela 2.3 - Principais características dos monômeros**

Resinas/ monômeros	Massa Molecular (g/mol)	Viscosidade (Pa.s 25° C )	Tg (°C)	Índice de refração	Sorção (% 7d)	Contração de Polimerização (% vol.)	Grau de conversão (% Max.)
BisGMA	512	1200	-7	1,54	3	6,1	39
*BisEMA	540	0,9	-46	1,53	0,2	5,7	52
UDMA	470	23	-35	1,48	33,5	6,7	70
TEGDMA	286	0,011	-83	1,46	11,3	14,3	76

Compilado de Corrêa<sup>29</sup>

\* A Massa molecular do BisEMA, depende de (n), número de Grupos (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> no monômero.

#### 2.4.4.4 - Cargas inorgânicas

As peculiaridades das partículas de carga, como sua forma e tamanho, são fatores que influenciam no empacotamento e distribuição da mesma no interior da matriz polimérica. As partículas de carga devem, preferencialmente, possuir distribuição granulométrica variada e formas arredondadas para que se tenha maior densidade de partículas por área e maior resistência do material ao desgaste.

Existe grande variedade de cargas inorgânicas a serem utilizadas para este tipo de aplicação. São encontrados compósitos contendo fosfatos de cálcio, variedades de silicatos e sílicas fundidas. Muitos compósitos contêm uma combinação de cargas de diferente natureza ou tamanho ou ainda cargas denominadas híbridas, quando existe uma variedade descontínua de tamanho de partícula.

Os primeiros compostos restauradores apresentavam maior tamanho de partículas de carga, apresentando variações entre 10 e 50  $\mu\text{m}$ . Na década de 70, foram sendo substituídos por materiais restauradores carregados com partículas de diâmetros menores possuindo tamanhos entre 0,1 e 0,04  $\mu\text{m}$ . Esta substituição representou um significativo avanço nas características estéticas destes materiais.

<sup>2</sup> Atualmente é freqüente a utilização de carga de tamanho nanométrico.

A incorporação de cargas atua na melhoria das propriedades mecânicas tais como resistência a compressão, módulo de elasticidade e dureza; reduz o coeficiente de expansão térmica e a contração à polimerização e também melhora as características estéticas, pois as propriedades ópticas do composto são influenciadas pela presença da carga.

Embora o grau de conversão e de contração dos compósitos esteja intrinsecamente relacionado à fração polimérica do material, estudo realizado<sup>32</sup> descreve o efeito da incorporação de partículas de carga sobre a cinética de contração e o grau de conversão de materiais compósitos. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da fração volumétrica de carga no compósito causa a diminuição da contração à polimerização devido à redução da fração volumétrica de monômero no compósito que é responsável pela contração. Para o referido estudo, o grau de conversão não apresentou variação significativa entre os compósitos com diferentes volumes de carregamento. Outro relato<sup>33</sup>, porém, mostra um progressivo decaimento nos valores de conversão com o aumento da quantidade de carga nos compósitos. Neste caso, a diminuição do grau de conversão estaria relacionada à restrição da mobilidade dos monômeros sobre a superfície da carga o que conduziria a um decréscimo na mobilidade radicalar e difusão de monômeros. Porém, esta influência na mobilidade estaria restrita a sistemas com cargas inorgânicas possuindo grandes áreas superficiais como no caso das partículas de ordem nanométrica. Desta forma, o efeito da carga na mobilidade dos monômeros ou radicais mostra-

se depende do tamanho e área superficial da partícula, sendo negligenciável para áreas superficiais menores e partículas maiores.

A carga inorgânica é particularmente importante para a obtenção de características de radiopacidade do compósito final. A importância da radiopacidade para materiais restauradores reside no fato de que os mesmos precisam demonstrar certo grau de radiopacidade para permitir a detecção de cáries secundárias, defeitos ou imperfeições através de raios-X. Valores de radiopacidade maiores do que a radiopacidade dentinária são requeridos para compósitos restauradores segundo a norma ISO 4049<sup>34</sup>.

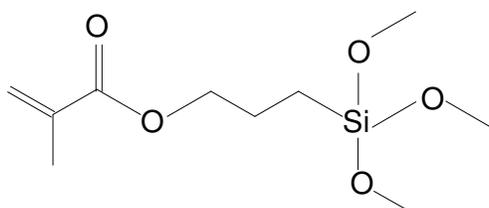
Embora, de forma geral, a radiopacidade do material restaurador seja encontrada através da adição das partículas de carga, a matriz polimérica pode conferir características radiopacas ao material se for composta por monômeros contendo metais pesados ou monômeros contendo íons como iodo ou bromo.<sup>26</sup>

Os compósitos, carregados com materiais sólidos, geralmente quartzo ou sílica em pó, são silanizados para melhorar as propriedades interativas com a matriz polimérica. Nanomateriais são extensivamente utilizados como carga nos compósitos restauradores dentários, devido às excelentes propriedades ópticas, à baixa abrasão e à alta radiopacidade. O uso de materiais como silicatos e cargas híbridas, compostas por materiais de diferentes tamanhos, têm como vantagens: aumento da densidade de empacotamento, aumento da fração mássica da carga, redução da contração à polimerização e melhoria das propriedades mecânicas do compósito resultante.<sup>35</sup>

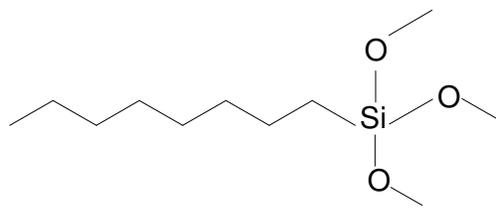
#### **2.4.4.5 - Agente silanos**

Os agentes silanos atuam melhorando a interação entre a parte orgânica e inorgânica de um compósito, facilitando a incorporação da carga e conferindo uma maior homogeneidade do material. Usados para reforçar a adesão entre carga e matriz polimérica e também para aumentar a estabilidade hidrolítica dos compósitos, os agentes silanos organofuncionais, tais como o metacriloxipropil trimetoxisilano, têm sido extensivamente utilizados em compósitos de restaurações dentárias<sup>36</sup>. Os agentes silanos são moléculas bifuncionais capazes de reagir por meio de grupos metoxi-silanos com a carga e através de ligações de Van der Waals ou ligações covalentes com a resina, conferindo maior estabilidade aos materiais compósitos. A reatividade dos grupos irá depender da natureza química dos reagentes e também do arranjo espacial do silano sobre a carga.

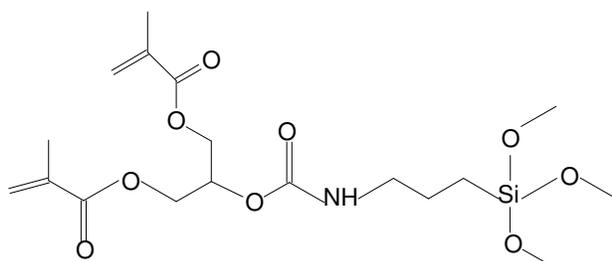
A figura 2.5 a seguir, mostra a estrutura química de agentes silanos comumente utilizados.



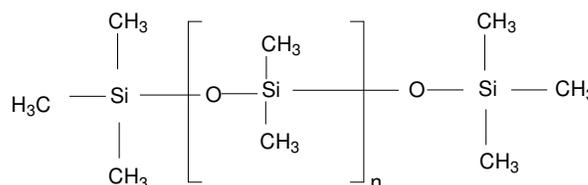
3-Methacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS)



Octiltrimetoxisilano (OTMS)



Uretano Dimetacrilato silano (UDMS)



Dimetil silicone (DS)

**Figura 2.5– Estrutura química de agentes silanos comumente utilizados.**  
Referência Karabela <sup>37</sup>

Os compostos MPS e UDMS e OTMS apresentam o mesmo grupo tri(metoxi) silano porém, variam em polaridade das funções orgânicas. Os compostos MPS e UDMS possuem um grupo orgânico polar com duplas ligações capazes de ligarem-se covalentemente com a matriz polimérica, enquanto o composto OTMS e DS tendem a formar ligações de Van der Waals.

A ligação do grupo siloxano Si-O-Si que forma-se entre o agente silano e a sílica pode ser especialmente vulnerável à hidrólise porque esta ligação covalente tem um significativo caráter iônico, por outro lado, a ligação covalente C=C que pode ser formada entre o agente silano e a matriz é consideravelmente mais estável ao ataque hidrolítico.

A sorção de água tende a causar o rompimento preferencial das ligações entre agente silano e carga. O rompimento desta interface produz um caminho para a migração de água para camadas mais internas do compósito de resina. No entanto, quando os compostos não possuem agentes silanizantes, a degradação é mais severa uma vez que a camada de silano tende a formar um filme que resiste à difusão da água.<sup>37</sup>

As interações entre as camadas de silano e a carga podem apresentar diferentes características estruturais e dependem de algumas variáveis do processo de silanização. Dentre estas variáveis, a

concentração da solução de agente silano tem um impacto considerável. As soluções de agente silano, em concentrações mais diluídas, tendem a formar filmes ou camadas monomoleculares com um arranjo paralelo ao substrato da carga. Esta formação monocamada não é, necessariamente, a mais desejável para a melhor reatividade com a matriz e por isso, os agentes silanos são frequentemente processados em concentrações maiores com o objetivo de produzir adsorção de camadas com altas massas moleculares e que formam uma interface não homogênea de grupos poli-siloxanos. Esta interface não homogênea é formada de frações ligadas covalentemente ao substrato, quimio-sorvidas, e outras frações fisio-sorvidas. A combinação de tais interações produz uma rede que reforça a ligação entre a partícula e agente silanizante melhorando sensivelmente a compatibilidade entre as fases.<sup>33</sup>

#### **2.4.4.6- Inibidores de polimerização**

Para evitar que os monômeros iniciem o processo de polimerização espontaneamente durante a armazenagem faz-se necessário a presença deste tipo de inibidor em compósitos restauradores dentários. Hidroquinona e monometil éter de hidroquinona são agentes freqüentemente utilizados.

#### **2.4.4.7 - Sistemas ativadores**

Sistemas ativadores são substâncias utilizadas para desencadear a reação de polimerização durante a aplicação do material.

Ao absorver luz, o fotoiniciador é elevado a um estado eletronicamente excitado pela promoção de um elétron a um estado de mais alta energia. A absorção de luz requer que o espectro de emissão da fonte abranja a faixa de absorção do fotoiniciador.<sup>38</sup>

Assim, o agente fotoiniciador é o componente que, sob absorção de luz, sofre fotoreação produzindo espécies capazes de iniciar ou catalisar reações químicas as quais resultam em significantes variações na solubilidade e propriedades físicas das formulações.

O tempo de vida de um fotoiniciador é limitado a períodos menores que  $10^{-6}$  segundos. Durante este curto intervalo, o fotoiniciador sofre vários processos que incluem o decaimento eletrônico, a complexação do fotoiniciador, pelo oxigênio ou outro agente de acoplamento, e reações químicas que geram espécies propagadoras ou radicais livres.<sup>2</sup>

A intensidade de luz absorvida pelo fotoiniciador ( $I_a$ ) está relacionada à absorbância ( $A$ ) e à intensidade de luz incidente ( $I_o$ ), que depende do número de fótons incidentes no sistema por unidade de tempo e área. A relação entre os parâmetros é mostrada na equação [1], na qual  $d$  representa o caminho percorrido pela luz ou espessura do filme.

$$I_a = I_o(1 - 10^{-A})/d \quad [1]$$

A absorvância A é proporcional à concentração(c) do fotoiniciador, ao caminho percorrido(d), e à absorvidade molar ( $\xi$ ) ou coeficiente de extinção molar do fotoiniciador. Nestes termos, a absorvância pode ser escrita conforme a equação [2]

$$A = \varepsilon.d.c \quad [2]$$

O coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar ( $\xi$ ) é uma característica intrínseca de cada substância em relação ao comprimento de onda da luz e constitui uma medida quantitativa da intensidade de absorção de um fóton. O conceito de coeficiente de extinção molar está associado à lei de Beer-Lambert, equação [1]. Devido ao baixo coeficiente de extinção molar dos monômeros, é necessário adicionar um sistema fotoiniciador na formulação que promova a absorção da luz e produza espécies reativas, radicais ou íons iniciadores da polimerização.<sup>31</sup>

Nos processos de polimerização conduzidos em ar, pode haver inibição das espécies ativas que tendem a ser reduzidas pelas moléculas de oxigênio.<sup>38</sup> As espécies ativas podem reagir com o oxigênio formando radicais peróxido RO<sub>2</sub> que, geralmente, são ineficientes como iniciadores de polimerização. A indesejável reação com oxigênio ocorre preferencialmente na interface, de modo que a polimerização interfacial é seletivamente retardada.<sup>38</sup>

Em geral, radicais iniciadores são fotogerados por fotoclivagem de ligações intramoleculares, notadamente alquil ou aril cetonas e abstração de um próton doador derivado de amins terciárias. É conhecido que os fotoiniciadores que sofrem clivagem intramolecular são classificados como tipo I uma vez que são produzidos os radicais iniciadores por um processo unimoleclar. Fotoiniciadores que sofrem abstração de H são classificados como classe II, pois uma reação bimolecular é envolvida.<sup>38</sup>

A substância que absorve luz é chamada de fotossensibilizadora e a doadora de hidrogênio é chamada de co-iniciadora.<sup>29</sup> As cetonas como a fenil propanodiona e a canforquinona são exemplos de fotoiniciadores tipo I, agem liberando radicais livres depois de sofrerem fotoclivagem da ligação entre carbonos dos grupos carbonila gerando dois radicais diferentes. A canforquinona, que é uma dicetona que possui grupamento dicarbonílico conjugado possui uma coloração amarelada e geralmente é introduzida na formulação das composições em concentrações de 0,15 a 0,30%, em massa. A utilização de excesso de iniciador deve ser evitada pois, valores acima de 0,5% em massa comprometem a aparência final da resina causando amarelamento e não influenciam as propriedades mecânicas<sup>39</sup>.

Na reação de ativação do processo de polimerização, o oxigênio atmosférico exerce um efeito negativo no processo de geração de radicais livres e na cinética da reação de dimetacrilatos. O oxigênio tem alta afinidade pelo canforquinona em seu estado excitado, interage com a substância reduzindo a

possibilidade de interação da mesma com a amina. Ou ainda, o oxigênio pode reagir com o radical da cadeia em propagação no meio reacional, formando peróxidos menos reativos.

O óxido difenilfosfínico-2,4,6-trimetilbenzoínico, exemplo de fotoiniciador com mecanismo tipo I, também é bastante utilizado nas formulações das resinas odontológicas. Apresenta absorção máxima na região UVA, próxima a 380 nm. Após a absorção de energia luminosa, a molécula sofre fragmentação ou clivagem da ligação carbono fósforo gerando dois radicais livres o difenil fosfínico e o 2,4,6- trimetil benzoínico. Os dois radicais podem iniciar a reação de polimerização porém, a reatividade do grupamento fosfínico é maior.<sup>29</sup>

## 2.5 - Processo de polimerização

O processo de polimerização para obtenção dos materiais restauradores dimetacrilatos ocorre através da formação de radicais livres gerados pela interação do fotoiniciador com a luz. O tipo de polimerização é denominado polimerização em cadeia por radical livre.

Em termos gerais, polimerizações por crescimento em cadeia caracterizam-se por serem processos rápidos nos quais se obtêm polímeros de alta massa molecular em curtos intervalos de tempo. Neste tipo de polimerização, ao contrário da polimerização por crescimento em etapas, na qual o aumento da massa molar da cadeia em crescimento ocorre durante todo o tempo de evolução da reação, há sempre uma mistura de polímero e monômero no decorrer do processo.

As equações a seguir descrevem os processos cinéticos da polimerização em cadeia via radical livre considerando a produção de radicais livres tanto por fragmentação como por reações bimoleculares.<sup>40</sup>

Na etapa de iniciação, após absorção de fótons de luz, ocorre a produção de radicais livres  $R'$ . Esta fase pode ser representada pela equação [3]:



Após a formação de espécies no estado excitado  $R'$ , as mesmas reagem com moléculas de monômero  $M$  para produzirem espécies iniciadores de cadeia  $M'$ , conhecidas como radicais iniciadores ou radicais primários, conforme descrito pela equação [4]:



A etapa de propagação é responsável pelo crescimento de  $M'$  por adições sucessivas de moléculas do monômero  $M$ , conforme equação [5], que é consumido rapidamente.



Na etapa de terminação ocorre a reação bimolecular entre dois macrorradicais. A terminação pode ocorrer por desproporção ou combinação. Os dois modos de terminação podem ser representados pelas equações a seguir [6] e [7], representadas a seguir:



A propagação das espécies reativas depende da viscosidade do meio. Estudos mostram que para sistemas utilizando-se monômeros diluentes e com menor Tg nas composições com BisGMA, as taxas de polimerização aumentam. Na tabela 2.3, o monômero BisGMA, quando comparado ao BISEMA, UDMA ou TEGDMA, exibe alta temperatura de transição vítrea (-6,6°C). Isto se deve às fortes ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio, as quais requerem grande energia térmica para o seu rompimento.<sup>41</sup>

A maior conversão dos sistemas possuindo monômeros com menor Tg é atribuída à maior janela de polimerização entre a temperatura de polimerização e a temperatura de transição vítrea, na qual a polimerização é afetada pela vitrificação do material.<sup>42,43</sup>

A polimerização de monômeros dimetacrilatos por radicais livres exibe mecanismos complexos como auto-aceleração, autodesaceleração e um limite máximo de conversão bem abaixo de 100% a despeito da presença de duplas não reagidas e radicais livres presos no interior da rede polimérica. Este comportamento complexo é devido à perda de mobilidade do meio reacional com o decorrer do processo de polimerização. Para baixos níveis de conversão, quando o meio reacional encontra-se em estado líquido, as etapas de propagação e terminação são controladas pela química da reação e a polimerização procede com uma taxa constante. No decorrer da reação, forma-se uma rede insolúvel e o meio torna-se mais viscoso de modo que a difusão das espécies reativas é restrita e a etapa de terminação, que envolve a reação de dois macro-radicaís, torna-se controlada pela difusão. O decréscimo nas taxas de terminação conduz a um correspondente aumento nas taxas de polimerização, conhecido como efeito de autoaceleração ou efeito gel. Durante a fase gel o sistema reacional transforma-se de líquido para 'borrachoso' e consiste de duas espécies: o componente sol consistindo de monômeros residuais e a fase gel, constituída de cadeias poliméricas ramificadas e, principalmente, reticuladas. A fase gel é insolúvel, mas pode intumescer na presença de solventes adequados. Conforme a polimerização procede, o sistema torna-se mais reticulado e mais restrito. Assim, a etapa de propagação que envolve a reação de pequenas moléculas de monômeros com macro-radicaís também se torna controlada pela difusão. Do equilíbrio entre a propagação, controlada pela difusão, que causa um decréscimo na velocidade da reação e a terminação controlada pela difusão, que causa o

aumento da velocidade da reação resulta um pico de máximo na velocidade de polimerização. Esta velocidade máxima ocorre quando a temperatura de transição vítrea do sistema em reação torna-se coincidente com a temperatura da polimerização. Imediatamente após a polimerização alcançar a velocidade máxima, começa o processo de vitrificação com a transformação do sistema do estado 'borrachoso' para o estado vítreo.<sup>30</sup>

A reação de polimerização de monômeros metacrilatos e acrilatos tem sido classificada como um processo controlado por difusão.<sup>44</sup>

## **2.6- Fatores envolvidos na durabilidade do material restaurador**

A durabilidade do material restaurador depende, além da composição do material e suas condições de síntese, das condições do meio bucal como variações de temperatura, pH dos alimentos ingeridos e intensidade de esforços mastigatórios. Da combinação destes fatores irá depender, por exemplo, o nível de sorção dos fluidos orais, a dissolução de monômeros e o grau de contração à polimerização. A seguir, abordaremos aspectos relacionados a fatores envolvidos na durabilidade dos materiais restauradores dentários.

### **2.6.1 - Sorção**

A durabilidade do material restaurador está sujeita às modificações impostas pela sorção de água e fluidos orais. Isto ocorre porque a difusão de fluidos no interior do material acarreta modificações na estrutura do material, relaxamento e reorganização das cadeias poliméricas, degradação e eluição de componentes.

O mecanismo de transporte de líquidos no interior de polímeros pode ser determinado por variadas técnicas experimentais, sendo a técnica gravimétrica da sorção a mais simples e mais comumente utilizada. Em experimentos de sorção, a variação de massa do material, incluindo sorção e dessorção de um líquido, é monitorada em função do tempo. Os dados obtidos permitem determinar as características da sorção e o coeficiente de difusão, o qual expressa a taxa de difusão do líquido no interior da rede polimérica. Além disso, o estudo permite investigar as quantidades de monômeros extraídos pelo líquido, fenômeno conhecido como solubilidade.<sup>45</sup>

O estudo de sorção dos materiais restauradores dentários é normatizado através de norma internacional<sup>34</sup>. A partir dos dados de aquisição da massa com o tempo para os materiais submetidos à imersão em líquidos e testes de sorção, é possível gerar curvas da variação de massa acumulada pelo material com o tempo de imersão. Nas curvas de sorção obtidas para materiais dentários observa-se

inicialmente um aumento acentuado da massa, geralmente linear com o tempo e seguido por um patamar de estabilização.

A teoria matemática para difusão é baseada na hipótese de que a taxa de transferência da substância em difusão é proporcional ao gradiente de concentração de líquido medido perpendicularmente à seção transversal. A equação parcial diferencial para a transferência de massa (difusão) é expressa por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad [8]$$

Na equação,  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam as coordenadas do plano cartesiano,  $C(\%)$  é a concentração de líquido,  $t$  é o tempo e  $D(m^2/s)$ , o coeficiente de difusão. Frequentemente, a difusão ocorre efetivamente em apenas uma direção.<sup>46</sup> Nestes casos, o gradiente de concentração é diferente de zero apenas no eixo  $x$ . Então, a equação reduz-se a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad [9]$$

A equação [9] é conhecida como a equação de Fick para difusão. No caso de materiais dentários, a determinação das taxas de difusão é feita com amostras de dimensões reduzidas ao longo do eixo  $y$  e  $z$ , o que nos possibilita trabalhar com a hipótese de difusão em apenas uma dimensão conforme equação [9].

Nas curvas obtidas para descrever o comportamento de sorção podem ocorrer ainda, picos de máximo. Estes picos têm sido observados para vários sistemas polímeros-solventes, sugerindo que estão relacionados ao fenômeno de relaxação das cadeias poliméricas. Ou seja, o solvente pode ser incorporado ao material antes mesmo das cadeias encontrarem tempo hábil para sofrer as relaxações e rearranjos estruturais. Na completa ocorrência das relaxações das cadeias do polímero, pode ocorrer reorientação das mesmas levando à rejeição de parte do solvente absorvido. Esta parcial exclusão será tanto mais pronunciada quanto maior for a taxa de difusão em relação à velocidade de relaxação das cadeias.<sup>47</sup> Quando a sorção ocorre com velocidades de difusão dos solventes significativamente menores que as velocidades de relaxação das cadeias poliméricas, a sorção obedece à lei de difusão de Fick [9].

Dependendo das condições do meio, os efeitos adversos da sorção podem ser mais pronunciados, por exemplo, a sorção associada a elevadas temperaturas pode causar efeitos irreversíveis no material dentário resultando em fissuras e degradação química do material. Significativas correlações positivas foram encontradas entre a elevação da temperatura e efeitos de

sorção de água, solubilidade e os coeficientes de difusão para os materiais dentários estudados.<sup>22</sup> Uma vez que a temperatura oral não é constante variando conforme a rotina de ingestão de alimentos e bebidas, os efeitos desta variação devem ser considerados na formulação dos materiais dentários.

### **2.6.1.1 – Sorção e natureza do polímero**

Segundo CRAIG<sup>48</sup>, a sorção de água de um material representa a quantidade de água absorvida sobre a superfície ou difundida para o interior do material durante sua fabricação e vida útil. A natureza hidrofílica do polímero que compõe a parte orgânica dos compósitos restauradores é, em grande parte, função das características químicas de seus monômeros e de suas ligações de polimerização. Um exame da estrutura dos monômeros mais comumente utilizados em materiais restauradores (vide figura 2.4) revela que os mesmos constituem-se em materiais de natureza heteroatômica possuindo carbono, oxigênio e nitrogênio como principais átomos presentes. Adicionalmente, sua estrutura apresenta grupos hidroliticamente susceptíveis como éteres, uretanos, ésteres e hidroxilas.

Pesquisa relatando<sup>49</sup> o comportamento da sorção de água para monômeros dimetacrilatos discute o fato, já observado por Kalachandra<sup>50</sup>, de que para os monômeros puros BISGMA e TEGDMA os valores de água sorvida são muito próximos (2,35% e 2,74%, respectivamente) enquanto que para os homopolímeros obtidos a partir destes monômeros os valores são significativamente diferentes 2,93% e 6,33%, respectivamente. A sorção de água, sendo maior para o poly-TEGDMA comparado ao poly-BISGMA, representa um indício de que a estrutura física da rede de polímero exerce um efeito predominante sobre a sua natureza química. Ou seja, embora o caráter hidrofílico dos monômeros situe-se em valores próximos, a absorção de água pelos polímeros difere significativamente. Isto pode ser explicado considerando-se o fato de que redes poliméricas obtidas a partir da polimerização de dimetacrilatos por radicais livres apresentam uma heterogeneidade espacial, com a formação de domínios de microgéis de alta densidade de reticulação dispersos em domínios de monômeros não reagidos. Estas diferenças são mais acentuadas para polímeros mais reticulados como no caso do poly-TEGDMA sendo que a maior heterogeneidade na estrutura do polímero favorece a sorção de água em razão do maior espaço criado entre os domínios que facilita a acomodação de maior quantidade de moléculas de água. Além da água acomodada nos espaços já existentes na rede polimérica, a flexibilidade do poly-TEGDMA também facilita a incorporação de água.<sup>49</sup> Assim, a hidrofilicidade do material, sendo suficientemente alta, irá promover a distensão das cadeias e facilitar a incorporação de novas moléculas de água. Por outro lado, para que a sorção seja efetiva, o módulo de elasticidade deve ser baixo o suficiente para manter a referida distensão de cadeias. Desta forma, a

hidrofilicidade e o módulo de elasticidade podem servir como parâmetros para determinar a capacidade de alteração dimensional do material.<sup>51</sup>

### **2.6.1.2 – Sorção e alterações dimensionais**

Variações dimensionais e alteração de massa foram estudadas para diferentes tipos de compósitos restauradores mostrando que ocorre uma grande diferença de volume expandido dependendo da natureza dos constituintes do material e do meio.<sup>52</sup> O aumento nas dimensões do material causado pela incorporação do solvente pode ter um efeito benéfico na compensação de tensões geradas pela contração à polimerização, aumentando a durabilidade da resistência adesiva ao substrato dentário.<sup>53</sup> Porém, o coeficiente de expansão não deve causar um aumento excessivo, pois poderia gerar tensões e forçar a cavidade restaurada ocasionando a ocorrência de fraturas.

A absorção de água ou solventes pela resina causa dois processos opostos. O solvente poderá extrair componentes não reagidos, notadamente monômeros, presentes na massa polimérica resultando na contração, na perda de massa e de propriedades mecânicas dos materiais. Por outro lado, a incorporação de solvente acarreta intumescimento do compósito e aumento de massa. O solvente incorporado difunde-se no interior da massa polimérica e separa as cadeias, criando uma expansão. Entretanto os espaços e volumes livres característicos criados durante a polimerização podem acomodar o solvente sem causar variação de volume do material. Deste modo, a variação dimensional de um material compósito é complexa e de difícil predição.<sup>54</sup>

Estudo avaliou<sup>45</sup> a sorção de água para copolímeros de monômeros dimetacrilatos e 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e encontrou que o aumento de volume do material é causado pela sorção de 76-88% do total da água absorvida. Os autores constataram que porcentagem restante de água absorvida fica acomodada em espaços da rede do copolímero sem causar intumescimento do material. Os autores também observaram que a quantidade de água desorvida é ligeiramente menor do que a água sorvida o que pode significar que uma pequena quantidade de água permanece retida na matriz do copolímero após a dessorção.

Estudos realizados levando-se em conta a natureza dos monômeros e as variações dimensionais do material causadas pela sorção comprovaram a dependência entre ambos. O aumento no volume do material devido à sorção de água mostra obedecer a uma ordem decrescente para polímeros compostos à base de monômeros de TEGDMA, BISGMA, UDMA, BISEMA e decanodiol dimetacrilato. O maior aumento de volume para o TEGDMA está associado à presença dos grupos hidroxílicos, altamente hidrofílicos que formam pontes de hidrogênio com a água. Associado a isto, este monômero tende a formar redes heterogêneas onde os espaços criados no interior da rede tendem a acomodar moléculas

de água. No caso de polímeros à base de BISGMA, a hidrofiliçidade também está associada à presença de grupos hidroxila, já para o UDMA a sorção de água é favorecida pelo grupamento uretano. Polímeros à base de BISEMA possuem grupamentos éter que formam ligações mais fracas por pontes de hidrogênio. Finalmente, o polímero à base de decanodiol dimetacrilato mostra baixa hidrofiliçidade devido à presença de hidrofóbico grupo decil.<sup>54</sup>

A natureza dos grupos funcionais, apresentando maior ou menor hidrofiliçidade, estabelece a quantidade de água incorporada ao polímero e a consequente alteração dimensional.

### 2.6.1.3 - Sorção e parâmetro de solubilidade

A sorção de água no interior da rede polimérica ocorre através de três mecanismos: difusão, capilaridade e transporte via '*microcracks*'. Entre os vários fatores, a difusão é considerada o mecanismo principal.<sup>22</sup> A água em contato com as superfícies dos materiais compósitos difunde-se na rede polimérica através dos espaços intermoleculares e da porosidade. A extensão da sorção de água depende da densidade da rede polimérica e do potencial do material para formar ligações polares e por pontes de hidrogênio. As interações polares podem ser expressas em função do parâmetro de solubilidade, que representa a energia coesiva das moléculas do solvente em um dado volume. A extensão da incorporação de diferentes solventes pelo material polimérico também pode ser explicada em função da diferença do parâmetro de solubilidade entre o polímero e o solvente, sendo que quanto menor a diferença maior é a quantidade de solvente possível de ser incorporada.

Na presença de um bom solvente, as forças atrativas ente as cadeias poliméricas são excedidas pelas forças de atração ente as moléculas de solventes e os componentes da cadeia do polímero. A redução na dureza e em outras propriedades é, portanto, uma consequência da separação das cadeias poliméricas pelas moléculas do solvente que se interpõem entre as cadeias, ocupando os espaços, sem necessariamente formar ligações químicas, mas simplesmente diminuindo as interações, os entrelaçamentos e ligações secundárias por meio de um efeito plastificante.<sup>21</sup>

O parâmetro de solubilidade de Hoy fornece estimativas da contribuição relativa das forças de dispersão ( $\delta_d$ ), das forças polares ( $\delta_p$ ), das forças de ligação por pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) e das forças totais de coesão ( $\delta_t$ ), que mantêm a estrutura dos polímeros. Os parâmetros são calculados somando as constantes de atração molar das moléculas individuais.<sup>55</sup> O parâmetro de solubilidade tem sido utilizado para estabelecer uma ordem relativa de hidrofiliçidade das resinas de composição conhecida. Polímeros com poucos grupos polares ou poucos constituintes capazes de formar pontes de hidrogênio são relativamente hidrofóbicos e têm valores de  $\delta_d$  maiores em relação aos valores de  $\delta_p$  ou  $\delta_h$ .

Estudos conduzidos nesta área<sup>55,56</sup> mostraram que a sorção de água por polímeros dimetacrilatos está positivamente correlacionada com a polaridade destes materiais conforme definido pelo parâmetros de solubilidade de Hoy para forças polares ( $\delta_p$ ). Conforme a sorção e o parâmetro de Hoy aumentam observa-se o decréscimo significativo dos módulos de elasticidade do material.<sup>55</sup> Por outro lado, os coeficientes de difusão para a sorção e dessorção de água mostraram-se, neste caso, independentes da hidrofiliçidde do material mostrando-se, porém, aumentar com o aumento da temperatura do meio<sup>56</sup>.

Estudos baseados na classificação da hidrofiliçidade encontraram correlações positivas entre a sorção de água e parâmetros ( $\delta_t$ ) e ( $\delta_h$ ) de resinas experimentais sugerindo que a água absorvida forma pontes de hidrogênio com os domínios hidrofílicos e iônicos nas resinas de monômeros metacrilatos pesquisados.<sup>57</sup>

Desta forma, vários estudos apontam a intrínseca relação entre a quantidade de substância absorvida e os valores dos parâmetros de solubilidade.

#### **2.6.1.4 – Sorção e propriedades dos materiais**

A importância de considerar-se a sorção de água por materiais restauradores reside no fato de que a mesma pode acarretar variações nas propriedades dos materiais<sup>58</sup> ou ainda, estimular reações químicas secundárias. Dentre as propriedades afetadas pode-se citar a dureza da superfície, que está correlacionada com a resistência à abrasão e com os esforços de compressão advindos da mastigação e das cargas oclusais, a redução do módulo de elasticidade e o abaixamento da temperatura de transição vítrea.<sup>22</sup>

Adicionalmente, a sorção de água ou fluidos orais pode contribuir para a perda da integridade marginal das restaurações, aumentar a solubilidade, causar a perda de íons e de partículas de carga<sup>59</sup> e alterar a estética ou as propriedades de superfície. Todas estas contribuições de degradação podem acabar resultando na ocorrência de falhas nas restaurações. Tem-se ainda a possibilidade de os efeitos da incorporação do líquido ocasionar degradação hidrolítica dos constituintes do material, que pode conduzir à redução no tempo de vida das restaurações dentárias.

O endurecimento superficial de materiais restauradores pode ser monitorado pelo aumento de dureza da superfície. Estudo relata a variação da dureza Vickers para diferentes materiais imersos em água ou saliva por períodos de 1 a 40 dias.<sup>60</sup> Dos materiais estudados, todos apresentaram maiores valores de dureza quando estocados em saliva. Na composição química da superfície, analisada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e Microscopia eletrônica exploratória (MEV), não se

detectou a presença de elementos químicos adicionais à superfície nas amostras estocadas em água destilada. No entanto, para algumas amostras conservadas em saliva, observou-se a incorporação de íons Ca, P e Si. Os dados apresentados mostraram que a saliva contribui para o endurecimento superficial de materiais restauradores através de interações químicas com íons Ca e P, que se difundem para o interior do compósito.

Conforme mencionado, a sorção de fluidos orais pelos materiais restauradores dentários também está relacionada com a diminuição do módulo de elasticidade dos materiais. Estudos mostram que sistemas que apresentam maiores índices de absorção de água, apresentam também maior declínio no módulo de elasticidade<sup>61</sup>. Além disso, os materiais restauradores polimerizáveis possuem módulos de elasticidade apreciavelmente menores do que os amálgamas. Testes comparativos mostraram que os mesmos também apresentam maiores índices de desgaste e abrasão à escovação quando comparados com os amálgamas.<sup>62</sup>

Estudos de materiais dentários com diferentes parâmetros de solubilidade mostraram que o módulo de elasticidade do material está negativamente correlacionado com a hidroflicidade, ou seja, quanto mais hidrofílico o material menor o módulo de elasticidade e maior a taxa de redução do módulo após a imersão em água.<sup>63</sup>

Por outro lado, as cargas inorgânicas presentes nos compósitos não apresentam significativa absorção de água sendo, a mesma, absorvida basicamente pela matriz resinosa. Dados<sup>61</sup> mostram, porém, que os compósitos absorvem mais água do que o esperado levando-se em consideração apenas conteúdo de resina. Esta observação conduz à hipótese de que a água adicional incorporada aos compósitos acomoda-se na interface entre as partículas de carga inorgânica e a matriz polimérica. Em concordância com esta hipótese, está o fato de que os valores dos coeficientes de difusão de água para sistemas sem carga apresentam valores menores quando comparados a sistemas contendo cargas. Assim, pode-se inferir que a interface carga/resina propicia um meio de fácil difusão.

A interação entre a matriz e as partículas de carga também afeta os níveis de absorção de água. Foi observado que em compósitos onde as partículas de carga foram silanizadas e, portanto, possuem melhor interação com a matriz, ocorrem menores índices de absorção de água.

O processo e a extensão da sorção também diferem dependendo do tipo de material. Estudos<sup>64</sup> avaliaram que a absorção de água ou fluidos orais para materiais restauradores do tipo cimentos de ionômeros de vidro modificados com resinas (RMGICs) resulta na contínua absorção de água enquanto para os convencionais cimentos de ionômeros de vidro (GICs), a sorção é limitada e cessa após determinados níveis serem atingidos. Os resultados mostraram que o processo de sorção é controlado por difusão quando os RMGICs são imersos em água e que o maior volume de sorção ocorre para estes

materiais quando estocados em saliva artificial. Uma vez que, teoricamente, polímeros imersos em água destilada absorveriam mais água do que quando imersos em saliva, por conta dos efeitos da pressão osmótica, há uma indicação de que a sorção nestes sistemas não seja controlada puramente pelo processo de difusão. Neste caso, associado ao processo de sorção podem estar ocorrendo variações estruturais e formação de ‘clusters’ de água na matriz do compósito ou ainda, incorporação de espécies iônicas provenientes da saliva.

Os efeitos da hidratação e desidratação são alvo de muitas investigações e controvérsias. Enquanto alguns estudos relatam efeitos negativos sobre as propriedades dos materiais, outros não encontram significativas alterações nas propriedades dos materiais submetidos à sorção de água ou fluidos orais. Os autores observam que, dependendo da extensão, a sorção pode ser benéfica para a preservação da adesão da restauração e para o controle da integridade marginal da restauração.

### 2.6.2 – Propriedades termodinâmicas da água

A água absorvida por um polímero apresenta propriedades termodinâmicas que diferem das propriedades da água livre em fase líquida. Baseados nas propriedades termodinâmicas da água retida em um polímero, pesquisadores<sup>65</sup> propuseram três estados para a água: *free water* ou água livre, *freezable bound water* (água ligada que pode ser congelada) e *nonfreezable bound water* (água ligada não passível de congelamento).

Água livre e *freezable bound water* são caracterizadas por alta mobilidade e baixa eficiência plastificante, enquanto que na forma *nonfreezable bound water*, as moléculas de água possuem baixa mobilidade e exibem alto efeito plastificante.

O tipo de ligação que a água forma com a rede polimérica pode ser identificado através de técnicas de espectroscopia por FTIR<sup>66</sup> ou medidas de DSC e RMN<sup>67</sup> e define os ‘estados termodinâmicos da água’.

As moléculas de água absorvidas pela matriz e que ocupam os volumes livres no interior da rede polimérica, podendo congelar a 0°C por não estarem quimicamente ligadas, constituem a fração de água denominada água livre. As moléculas de água que se ligam aos dímeros e possuem ligações por pontes de hidrogênio congelam em temperaturas abaixo de 0°C e são conhecidas como *freezable bound water*. Já a porção das moléculas de água ligada aos sítios polares ao longo da rede polimérica que exibe alto efeito plastificante e constitui a porção de água que não sofre congelamento, mesmo a baixas temperaturas, é denominada *nonfreezable bound water*. Neste estado a água não cristaliza mesmo quando a temperatura do material fica em torno de -100°C.<sup>67</sup> Este tipo de água adsorvida pode romper as pontes de hidrogênio existentes entre as cadeias do polímero, alterar a estrutura molecular e

aumentar a mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas, causando o denominado efeito plastificante. Estas variações na estrutura causam decréscimo na temperatura de transição vítrea do material e conseqüente decréscimo no módulo de elasticidade.<sup>55</sup> Devido ao efeito plastificante, a água induz o material ao intumescimento e causa variações dimensionais na rede polimérica.<sup>45</sup>

A existência da '*non-freezable water*' em polímeros sugere que as interações entre a molécula de água e as moléculas que compõe o material polimérico são suficientemente fortes para evitar que as moléculas de água se desloquem para formar cristais de gelo quando a amostra é resfriada. Para baixos patamares de água, toda a água absorvida encontra-se como '*non-freezable water*'. Quando a quantidade de água presente no interior do material ultrapassa esse patamar, que depende da estrutura física e química do mesmo, a água absorvida pode cristalizar em temperatura normal, característica para a água livre.<sup>67</sup>

Os estudos relatados sugerem que as propriedades termodinâmicas da água, que definem a forma de ligação entre as suas moléculas e a rede do polímero, ditam a extensão da influência exercida sobre as propriedades do material.

### **2.6.3 – Degradação Hidrolítica**

Como consequência da incorporação de água e solventes no interior da rede polimérica, os materiais estão sujeitos à degradação hidrolítica que pode ocorrer por meio de mecanismos de hidrólise ou reações enzimáticas.

Os polímeros, que constituem os materiais dentários, ao sofrerem degradação podem produzir pequenas moléculas oriundas das reações de oxidação, de ataques aos grupos funcionais ou cisão de cadeia.

As enzimas contidas na saliva, quando em determinadas concentrações, podem causar esterificação dos metacrilatos liberando ácido metacrilato e alcoóis. A extensão da degradação enzimática pode ser influenciada pelo grau de conversão sendo que, materiais com menor grau de conversão estão mais susceptíveis à degradação, pois, neste caso, os grupos funcionais estarão mais disponíveis para reagirem em redes com menor grau de reticulação.

Sobre as propriedades mecânicas do material, o efeito da degradação enzimática se manifesta como uma redução em propriedades tais como dureza superficial<sup>68</sup> e resistência ao desgaste.<sup>69</sup> Uma grande preocupação, no entanto, é a possibilidade de efeitos biológicos serem desencadeados a partir das espécies liberadas pelos materiais para o ambiente bucal, gerando toxicidade e danos à saúde do paciente.

#### 2.6.4 – Dissolução de Monômeros

Durante a vida útil da restauração pode ocorrer dissolução e difusão de monômeros e outras substâncias para o meio bucal. Muitos são os fatores que contribuem para este processo de eluição. Estudos mostram que a eluição está relacionada com a química das substâncias que compõem o ambiente bucal, o tamanho e a natureza dos componentes do material dentário.<sup>70</sup>

A eluição é favorecida também pelo baixo grau de conversão dos materiais, que conduz a existência de monômeros residuais no interior do material. Conforme relatado por Peutzfeldt<sup>20</sup>, cerca de 25 a 50% dos grupos metacrilatos permanecem sem reagir. Deste percentual aproximadamente 10% apresenta-se como monômero residual. Estes monômeros em contato com os fluidos bucais são facilmente difundidos para fora do composto. Adicionalmente, as duplas ligações são susceptíveis à hidrólise e oxidação e, portanto, favorecem a degradação do material.

O tamanho e a natureza química dos componentes influenciam o processo de eluição, pois pequenas moléculas mostram maior mobilidade e conseqüentemente, a expectativa das mesmas serem eluídas a taxas mais elevadas é maior quando comparada a moléculas mais volumosas.

Estudos<sup>71</sup> sobre a influência do ambiente oral e do tempo sobre três compósitos restauradores destacam os seguintes aspectos para a importância do tema:

- O ambiente oral pode causar degradação química e erosão dos constituintes dos compósitos devido à hidrólise enzimática. As enzimas presentes na saliva tomam parte no processo de degradação química.
- A constante presença de água possui crucial importância para a deterioração de materiais compósitos podendo conduzir à incompatibilidade da interface carga/resina e, conseqüentemente afetar as propriedades mecânicas. Adicionalmente, pode causar a liberação de componentes potencialmente tóxicos do compósito afetando sua biocompatibilidade.

A solubilidade dos materiais mostra-se sensível ao tempo. Na pesquisa<sup>71</sup>, os autores apontaram um significativo aumento para todos os materiais e níveis de pH entre 1 e 7 dias de estocagem. Para maiores tempos de estocagem ocorreu diminuição da solubilidade tendendo a um patamar de estabilidade entre 60 e 180 dias. A sorção também mostra influência do tempo para os materiais estudados sendo que os níveis de sorção aumentam rapidamente para até sete dias de estocagem diminuindo, após este período.

O aumento do pH mostra reduzir o nível de sorção exceto para tempos prolongados. A variação da sorção e da solubilidade com o tempo e o pH dos materiais testados mostra estar relacionada com a hidrofiliabilidade da matriz e a composição química das cargas usadas. A presença de pontes de hidrogênio é também importante para os mecanismos de sorção e expansão higroscópica.

O processo de degradação mostra estar associado ao intumescimento da matriz durante o processo de sorção. O intumescimento causa formação de poros dentro do material a partir dos quais, as substâncias orgânicas podem ser liberadas resultando na perda de massa.

Entre os produtos eluídos da degradação de compósitos comercialmente utilizados como materiais restauradores dentários à base de metacrilatos e dimetacrilatos pode-se citar o formaldeído e o ácido benzóico ácido metacrílico e álcool<sup>72</sup>. Outras espécies não identificadas podem ser provenientes da degradação de aditivos, inibidores, catalisadores, aceleradores e estabilizadores de U.V.

Um dos mecanismos de liberação de ácido metacrílico é explicado através da hidrólise causada por enzimas presentes na saliva. Estas enzimas atacam o polímero, provavelmente, através da quebra da ligação do grupo éster pendente, liberando o ácido metacrílico. A parte central da molécula do polímero converte-se então em álcool divalente, no caso do BisGMA. A presença do álcool divalente e de monômeros remanescentes na massa polimérica pode conduzir a outras reações levando à formação de bisfenol A, composto com atividade estrogênica. Também existe a possibilidade do polímero BisGMA ser metabolizado para formar o bisfenol A, sem a interferência de ação enzimática.<sup>73</sup>

Felizmente, a eluição de bisfenol A não é relatada para meios aquosos simulando as condições do ambiente oral.<sup>74</sup> Entretanto, foi observada em estudos com vigorosas condições e utilizando-se soluções alcalinas ou ácidas à temperatura de 100°C.<sup>75</sup> Sob estas severas condições, pode ocorrer hidrólise das moléculas de BisGMA resultando na formação de componentes individuais como ácido metacrílico, bisfenol A e glicerol. Além disso, BisGMA de baixa qualidade pode conter impurezas de bisfenol A.

A difusão da água no interior dos compósitos de resinas, além da eluição de monômeros também acarreta a eluição das partículas de carga e íons. A água ataca partículas de quartzo e outras composições de micropartículas liberando íons de silício, estrôncio, bário, etc. Para manter o balanço de carga dentro da rede de sílica, os íons de hidrogênio da água penetram nos espaços deixados pelos íons eluídos aumentando a concentração de grupos hidroxil na interface das partículas de carga. Esses grupos OH, ao alcançarem determinada concentração iniciam um mecanismo de quebra da rede de sílica(Si-O-Si).

O ataque das moléculas de água sobre as ligações da rede de sílica pode ser descrito como visto na equação 10, a seguir:



Estas reações, desencadeadas a partir da sorção e difusão da água no interior dos compósitos, auxiliam na degradação e nos mecanismos de falha dos materiais restauradores modificando também a

sua estética, pois as partículas de carga tendem a se desprender do compósito ocasionando a formação de ‘gaps’ entre a resina e a carga o que pode resultar na variação do índice de refração e tornar o material mais opaco. Além disso, fluidos podem se acumular no interior dos ‘gaps’ causando descoloração da restauração.<sup>76</sup>

#### **2.6.4.1 – Métodos de eluição de monômeros**

A maioria dos métodos de extração de monômeros em materiais dentários, para simular sua eluição natural que ocorre durante o uso, utiliza água para simular as condições do ambiente oral. Alternativamente, os testes podem ser realizados utilizando-se saliva artificial ou ainda uma solução de etanol e água para reproduzir as condições do meio. Segundo pesquisas mais recentes <sup>[74,77]</sup>, o meio etanol/água é o que melhor reproduz as condições do ambiente bucal e, portanto mostra resultados mais confiáveis.

Como técnicas de caracterização de componentes eluídos de compósitos freqüentemente são utilizados métodos de análise de cromatografia gasosa(CG), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e espectroscopia de massa (MS). A análise de componentes de maior massa molecular, solúveis e não voláteis é feita preferencialmente através de técnicas de HPLC.<sup>78</sup>

Devido à maior hidrofiliabilidade do monômero TEGDMA e ao comportamento relativamente hidrofóbico dos monômeros à base de BisGMA podem ocorrer falsos resultados na quantificação de monômeros extraídos, quando utiliza-se água como solvente. Estudos conduzidos em ambiente aquoso mostraram uma maior quantidade de TEGDMA nos produtos de eluição para diferentes períodos de sorção estudados.<sup>78,79,80</sup> Os autores atribuíram a maior eluição do TEGDMA a fatores como maior hidrofiliabilidade do monômero e ao tamanho reduzido da molécula que facilita a sua difusão.

De forma geral, materiais imersos em água mostram maiores índices de solubilidade quando comparados a materiais imersos em saliva artificial.<sup>52</sup> Esta constatação está relacionada ao gradiente osmótico do meio. Uma vez que a saliva contém maiores concentrações de íons, a eluição dos mesmos em saliva artificial fica dificultada pela alta concentração externa.

O uso da mistura etanol/água para compósitos dentários tem mostrado resultados mais confiáveis. Uma pesquisa utilizando composições contendo TEGDMA demonstrou que a reatividade relativa do monômero é maior, em relação aos volumosos monômeros base comumente utilizados, durante todo o processo de polimerização, de modo que a quantidade de TEG encontrada na fração sol é menor dada a sua maior incorporação à rede polimérica.<sup>77</sup> Quando a conversão da reação atinge valores limites, a proporção dos monômeros-base BISGMA na fração sol aumenta dramaticamente.

Este fato é devido à maior dificuldade de difusão dos volumosos grupos que compõem o BISGMA fazendo com que suas moléculas permaneçam não reagidas podendo ser facilmente solvatadas.

Estas constatações foram confirmadas por Polydorou e colaboradores<sup>74</sup> que observaram, através de resultados de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e espectroscopia de massa (MS), uma maior concentração de monômeros BISGMA nos produtos de eluição de resinas restauradoras dentárias após imersão em soluções de etanol/água. A eluição do BISGMA mostrou níveis mais elevados quando comparada à liberação de TEGDMA mesmo após quatro semanas de teste. Os autores acreditam que o fato pode estar relacionado com as diferenças nas propriedades químicas e reatividades potenciais dos monômeros, já que a conversão do TEGDMA é maior.

Deste modo, embora alguns testes utilizando-se água para estudar a eluição dos monômeros tenham apontado o monômero TEGDMA como o componente eluído em maior quantidade, os resultados obtidos para soluções etanol/água, testando os mesmos materiais apontam a maior concentração de BISGMA na porção eluída.

### **2.6.5 – Contração à polimerização**

Na conversão de monômeros em polímeros, as distâncias intermoleculares passam de valores da ordem de 0,3 a 0,4 nm, características de ligações primárias de Van der Waals, para distâncias de ordem de 0,15 nm, características de ligações covalentes.<sup>20</sup> Esta redução na distância entre as ligações aumenta o empacotamento do material causando a conhecida contração polimérica.

Alguns estudos são dedicados à medição da contração de compósitos dentários durante a polimerização<sup>81</sup> e mostram que a contração ocorre durante a formação das redes de cadeias macromoleculares, sendo dependente de fatores como quantidade de inibidor, massa molecular e funcionalidade do monômero. A contração do material é diretamente proporcional à funcionalidade e inversamente proporcional a massa molecular do monômero. Consequentemente, a diluição do BisGMA por exemplo, aumenta o grau de contração na polimerização.<sup>20</sup>

A contração apresenta-se em duas diferentes fases ou estágios, quais sejam: a contração que ocorre antes do ponto de gel, enquanto o sistema polímero-monômero ainda flui e as tensões de contração podem ser dissipadas. Nesta fase, na qual a conversão procede a velocidades reduzidas até o inibidor ser completamente consumido mantendo-se a fase pré- gel, a contração pode ser compensada por nova adição de resina sobre a cavidade dentária. A subsequente contração, ou seja, aquela que ocorre a partir do ponto de gel não pode ser compensada. A partir desta etapa, a densidade de reticulação alcança um determinado ponto em que o deslocamento molecular torna-se impossível e a contração passa a gerar tensões.<sup>82</sup>

As tensões geradas ao atingirem determinado patamar podem resultar em defeitos na interface com possíveis consequências como micro infiltração de fluidos, desenvolvimento de cáries, detrimento das propriedades mecânicas, falhas na adesão do material, sensibilidade pós-operatória e fratura do dente ou da restauração.<sup>83</sup>

Tanto as falhas adesivas como as falhas coesivas aparecem como consequência direta das tensões geradas durante o processo de polimerização. A diferença básica entre os dois tipos de falhas é que nas falhas adesivas, o material restaurador desloca-se para fora da cavidade dentária enquanto que nas falhas coesivas, espaços ou micro-fissuras são produzidas no interior do material restaurador<sup>16, 84</sup>

A minimização das falhas tem sido buscada através de vários caminhos. O uso de cargas inorgânicas na composição do restaurador é uma alternativa uma vez que basicamente toda a água ou fluidos bucais são absorvidos essencialmente pela matriz resinosa, o aumento da proporção de carga diminuiria os efeitos da sorção e solubilização dos componentes, diminuindo as variações dimensionais e consequente geração de tensões.

#### **2.6.6 – Grau de conversão**

O grau de conversão representa uma medida que caracteriza quantitativamente a transformação dos monômeros em polímeros<sup>40</sup>.

O grau de conversão experimentado pelo material depende, entre outros fatores, das características dos monômeros constituintes. Estudos para a formação de homopolímeros de dimetacrilatos mostram que a reatividade dos monômeros aumenta com o aumento da distância entre os grupos metacrilatos para mono, di, tri e tetraetilenoglicol aumentando o grau de conversão.

Devido à estequiometria favorável e comprimento de cadeia, monômeros etileno glicóis de cadeia flexível exibem elevados índices de conversão. A flexibilidade do TEGDMA está relacionada às ligações do grupo éter da molécula que geram poucas barreiras para a livre rotação das ligações.

Monômeros aromáticos, entretanto, quando comparados com os dimetacrilatos (EGDMA e TEGDMA) apresentam uma maior rigidez da cadeia devido ao volume da cadeia que acaba por causar impedimentos estéricos para a rotação das ligações. Como consequência, o aumento do conteúdo de BisGMA nas formulações diminui o grau de conversão. Porém, embora se observe a diminuição do grau de conversão para composições com maior conteúdo de BisGMA, esta característica nem sempre resulta na redução da dureza destes materiais. Assim, algumas propriedades podem ser influenciadas não somente pelo grau de conversão, mas também pela natureza das subunidades poliméricas presentes.

A diminuição do grau de conversão não acompanhada pela diminuição da dureza ou resistência pode estar relacionada ao aumento das cadeias mais rígidas de BisGMA na rede polimérica<sup>85</sup> ou ainda estar relacionada ao fato de que certas propriedades mostram ser mais dependentes da qualidade da rede polimérica do que do grau de conversão propriamente. Desta forma, uma vez formada a rede polimérica, um aumento no grau de conversão não seria significativo para melhorar certas propriedades mecânicas.<sup>86</sup> Por outro lado, o baixo grau de conversão gera efeitos indesejáveis sobre as propriedades do material tais como o efeito plastificante, a maior susceptibilidade da matriz à degradação, a diminuição da estabilidade da cor e da resistência ao desgaste.<sup>20</sup>

Diferentes metodologias podem ser empregadas para a análise do grau de conversão de um polímero. Métodos vibracionais como espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman oferecem medidas de determinação direta da extensão de polimerização.<sup>87</sup> Em ambos os métodos as moléculas são submetidas a variações no estado de energia vibracional por serem submetidas à interação com a fonte e sofrerem excitação do espectro de radiação. FTIR e Raman diferem no modo pelo qual a energia do fóton é transferida para a molécula, FTIR é uma técnica de absorção enquanto a espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento.

Para resinas com grupos metacrilatos é possível avaliar a conversão de monômeros em polímeros comparando-se o estiramento do grupo vinil C=C a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , presente nos grupos metacrilatos não polimerizados, com o estiramento do grupo aromático C=C a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , usado como padrão interno, pois não sofre alteração durante a polimerização.<sup>88</sup>

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) permite medir a conversão dos grupos metacrilatos por meio da exotermia da reação de polimerização.<sup>89,90</sup>

A medida do grau de conversão também pode ser feita de maneira indireta através de testes de dureza<sup>91</sup> ou através de medidas da eluição de monômeros não reagidos<sup>70</sup>, porém a validade destes testes é limitada e a simplicidade dos métodos pode conduzir a resultados de baixa precisão.

### **2.6.7 – Estrutura do monômero**

A estrutura do monômero afeta diretamente o volume de contração do compósito. Assim, o estudo destas estruturas representa um importante parâmetro a ser pesquisado. Para o caso de monômeros acrilatos e metacrilatos convencionais foram estudados os efeitos da estrutura sobre o volume de contração, considerando-se a importância do tamanho dos grupos pendentes, da massa molecular e das duplas ligações reativas.<sup>92</sup> Os resultados obtidos mostraram que a contração polimérica decresce com o aumento do tamanho dos grupos pendentes dos monômeros e que os compósitos à base de monômeros metacrilatos apresentam menor volume de contração quando comparados aos

compósitos à base de monômeros acrilatos. Este efeito está associado com o maior impedimento estérico do grupo metil, característico do metacrilato, em contraste com o hidrogênio que compõe os monômeros acrilatos.

A contração polimérica também se mostra dependente do comprimento da cadeia principal do monômero. Monômeros possuindo maior distância entre as duplas ligações possuem menores índices de contração. Este fato é devido à maior massa molecular associado aos monômeros constituintes e menor densidade de empacotamento devido à maior distância entre as duplas ligações reativas. A contração dos materiais estudados variou entre 3,5- 13,5% em volume.<sup>92</sup>

PATEL e colaboradores<sup>93</sup> estudaram a relação entre a contração à polimerização e o tamanho da cadeia do monômero para ésteres metacrilatos de cadeia alifática de C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> e alguns de seus isômeros. A contração polimérica total foi calculada pelas variações de densidades relativas entre o polímero e o monômero originário. Os resultados mostraram que a contração à polimerização decresce com o aumento do número de carbonos da cadeia principal.

Há relatos<sup>94</sup> de decréscimos significativos na contração à polimerização e na tensão de contração para materiais obtidos a partir de monômeros cíclicos quando comparados com monômeros metacrilatos convencionais. A redução na tensão de polimerização é atribuída ao mecanismo de polimerização que, neste caso, é do tipo catiônica por abertura de anel.

Desta forma, a utilização de monômeros com maiores comprimentos de cadeia ou monômeros cíclicos pode ser vantajosa para minimizar o efeito da contração polimérica.

### **2.6.8 – Características da fonte**

As características da fonte luminosa tais como intensidade ou densidade de potência aplicada ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) bem como, os seus respectivos efeitos sobre os índices de contração e propriedades dos materiais restauradores são alvos de vários estudos.<sup>92,95</sup> O grau de conversão dos compósitos depende não apenas da intensidade de luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador, mas também do tempo de irradiação ao qual o material é submetido, ou seja, depende da quantidade total de exposição que consiste no produto entre a intensidade de luz ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) e o tempo de exposição(s) que é entendido como a densidade total de energia, medida em  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

Os resultados de pesquisas mostram que a redução da intensidade de luz pode ser vantajosa por diminuir significativamente a contração à polimerização enquanto o grau de conversão permanece em níveis aceitáveis quando a densidade total de energia recebida ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) é mantida. Além disso, a redução da intensidade de fonte pode trazer resultados benéficos para a qualidade do material

restaurador, como a melhor adaptação marginal e maior integridade da interface restauração/cavidade dentária, devido à redução das tensões geradas durante a polimerização.

Variadas técnicas de restauração têm sido testadas para avaliar a influência do modo de polimerização sobre as propriedades do compósito obtido. A técnica de restauração conhecida como '*soft-start polymerization*', que utiliza inicialmente baixa intensidade luminosa ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) seguida por um período de alta intensidade, não mostra decréscimos estatisticamente significativos na contração final do compósito quando comparado à técnica convencional que utiliza intensidade constante.

Alternativamente, a polimerização do material utilizando mais de um estágio de ativação, com um tempo intermediário entre cada estágio, e mantendo a densidade total de energia irradiada sobre o material, mostra reduzir a tensão de contração quando comparado ao método convencional de apenas um estágio.<sup>96</sup> Esta redução das tensões pode estar associada a um período mais prolongado do sistema sob o estado viscoso da massa polimérica, que aumenta a possibilidade de rearranjos moleculares das cadeias antes da ocorrência da vitrificação. Isto ocorre porque ao atingir a vitrificação o compósito continua a desenvolver as tensões de contração, porém estas não podem ser dissipadas, pois a mobilidade do sistema é reduzida devido ao aumento do grau de conversão.

Outro ramo de pesquisa investiga a dependência entre o grau de conversão e o coeficiente de atenuação, que é uma característica intrínseca do material.<sup>97</sup> O referido coeficiente pode ser medido através da relação entre o grau de conversão e o logaritmo da densidade total de energia recebida. Os estudos mostram que a diminuição do grau de conversão ocorre com o aumento da profundidade do material polimerizado e é devida à atenuação da intensidade total de energia recebida.

Estudos<sup>98,99</sup> realizados por Moreira relatam a influência da densidade de potência do aparelho fotoativador ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) sobre os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de materiais restauradores comerciais mostrando que o aumento da densidade de potência da fonte luminosa resulta em materiais com maiores valores de  $T_g$ . No referido estudo, os materiais foram polimerizados mantendo-se o mesmo tempo de exposição à luz e utilizando-se duas fontes com diferentes intensidades, portanto a densidade total de energia em  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  foi diferente. Outras pesquisas desenvolvidas<sup>100</sup> concluíram que a temperatura de cura e a intensidade da fonte não modificam as propriedades mecânicas e a  $T_g$  desde que o material seja obtido com o mesmo grau de conversão, seja através da pós-cura ou pelo aumento do tempo de cura. Então as propriedades dos materiais não se mostram puramente dependentes da temperatura ou intensidade da fonte, mas sim fortemente dependentes do grau de cura experimentado pelo material. Os estudos mostram que aumento da temperatura de cura, promove maiores velocidades de polimerização alterando a cinética da reação,

porém materiais com o mesmo grau de cura mostram propriedades finais idênticas, independente da cinética do processo.

Tendo em vista a vantajosa minimização do tempo requerido para realização de restaurações dentárias em consultórios odontológicos, um desafio atual é buscar o desenvolvimento de materiais com características que permitam uma polimerização rápida e eficiente sem, no entanto, causar depreciação nas propriedades mecânicas dos materiais. A tendência ao desenvolvimento desses materiais é relatada para restauradores comerciais desenvolvidos que mostram a possibilidade de efetiva polimerização em profundidades de até 4 mm sem evidências de efeitos adversos sobre as características de sorção, solubilidade e propriedades mecânicas quando comparados com materiais curados com a técnica convencional utilizando 2 mm de profundidade.<sup>101</sup>

### **2.6.9 - Resistência adesiva**

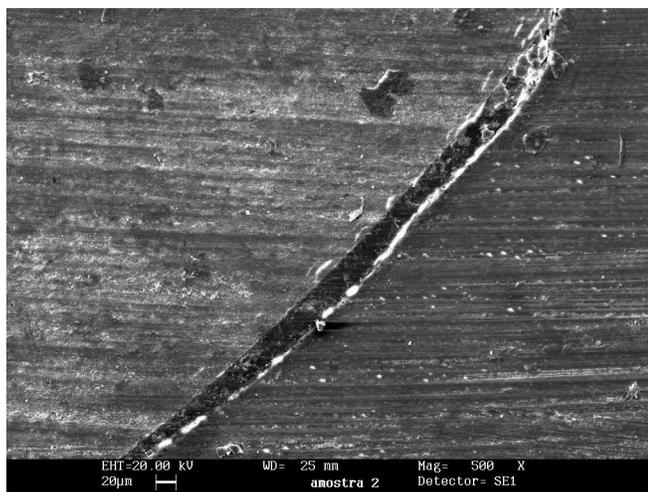
A resistência adesiva entre os materiais restauradores e o substrato dentário é obtida pela formação de uma interface que aporte boa resistência à fratura e que minimize a ocorrência de microinfiltrações.

Enquanto a adesão ao esmalte é facilitada pelas características fisiológicas do mesmo, a adesão à dentina é mais crítica pela complexidade de sua constituição. O mecanismo de adesão da resina à dentina é baseado na formação de uma camada híbrida. Pode-se dizer que a formação da camada híbrida ocorre através de mecanismos que envolvem os seguintes estágios:

- desmineralização da dentina: realizada através de ácidos, a desmineralização diminui a rigidez dentinária;
- exposição das fibras de colágeno: cria caminhos para que o material restaurador possa penetrar no interior dos túbulos da dentina desmineralizada.
- infiltração dos monômeros: no interior dos túbulos dentinários os monômeros polimerizam criando uma forte adesão.

As fibras de colágeno expostas após o tratamento ácido necessitam permanecer em estado suspenso para que as resinas adesivas possam penetrar a camada, polimerizar e promover a retenção mecânica na camada híbrida.<sup>10</sup>

Na figura 2.6 a seguir, observa-se uma análise de microscopia eletrônica de varredura de amostra de material restaurador unido a um substrato dentário. A região mais porosa vista na figura mostra a interface entre os dois substratos.



**Figura 2.6 –Interface material restaurador/substrato dentário (500X).**

Fonte: Moreira, F.A., Faria, E., Costella, A.M.S., Oliveira, W.S., Sousa, W.L.P <sup>102</sup>

Durante o processo de polimerização e formação da camada híbrida, a presença de ar entre as fibras de colágeno atua como um agente inibidor do processo, pois o oxigênio presente atua retardando ou mesmo impedindo a propagação da reação. A determinação das duplas ligações remanescentes fornece a indicação da extensão da polimerização e formação da camada híbrida.<sup>103</sup>

O mecanismo de adesão é geralmente entendido em termos de um número de fenômenos físicos e químicos inter-relacionados que incluem: a formação de ligações químicas na interface aderente-adesivo; a força coesiva do adesivo curado; a topografia ou rugosidade do substrato que promove adesão por meio de retenção mecânica e a cinética e termodinâmica da superfície que estabelecem que a adesão não ocorre sem que adesivo e aderente estabeleçam um íntimo contato.<sup>38</sup>

Do ponto de vista prático o desempenho das juntas adesivas é baseado nos resultados experimentais das mesmas sob a influência de uma força externa. Este tipo de análise, no entanto, não mede apenas o desempenho do adesivo, mas também o desenho da junta, a técnica de adesão, os aderentes, a natureza e limpeza das superfícies, o tratamento das superfícies e a condições de cura.

Os valores dos módulos de elasticidade dos materiais e substratos presentes na interface de adesão mostram relacionar-se com a resistência da junta adesiva. Estudos que avaliaram a influência da rigidez da interface dentina-compósito sugerem que a resistência à fratura aumenta conforme aumenta a rigidez da camada híbrida formada.<sup>104</sup> Por outro lado, os efeitos do calor e da temperatura sobre a resistência adesiva mostram uma relação inversa entre a resistência adesiva e Tg das resinas curadas. A perda da adesão é atribuída a tensões internas geradas durante a polimerização, com maior formação de tensões ocorrendo nas composições com alta Tg e alta densidade de reticulação.<sup>38</sup>

Portanto, para que se tenha um bom resultado de adesão é preciso haver um equilíbrio entre as características de módulo elástico e geração de tensões devido à reticulação.

## 2.7-Propriedades térmicas

Os materiais utilizados em restaurações dentárias estão constantemente submetidos a variações de temperatura devido à ingestão de alimentos e bebidas. Decorre daí a importância de se conhecer os efeitos causados por estas variações.

As variações de temperatura podem causar degradação térmica do material, aumentar a difusão de componentes dissolvidos no interior da rede polimérica e causar perda de componentes, modificar o comportamento de sorção e acarretar variações dimensionais.

Dentre os efeitos da temperatura, destacam-se as variações dimensionais que o material poderá sofrer se existir diferença significativa entre o grau de expansão térmica do material restaurador e o substrato dentário (esmalte e dentina). As variações térmicas poderão causar tensões na interface causando trincas, infiltrações e cáries secundárias.

A difusividade térmica do material também constitui uma importante característica. A difusividade térmica ( $\Delta$ ) é definida, conforme a equação [11], como o quociente entre a condutividade térmica ( $\kappa$ ) pelo produto do calor específico ( $C_p$ ) e a densidade ( $\rho$ ).

$$\Delta = \left( \frac{\kappa}{C_p \cdot \rho} \right) \quad [11]$$

A unidade para difusividade é  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Dados típicos para alguns materiais comuns são mostrados na tabela 2.4, a seguir:

**Tabela 2.4 - Difusividade térmica de materiais restauradores típicos**

Material	Difusividade térmica ( $\Delta$ ) $\text{mm}^2/\text{s}$
Ouro	118
Amálgama	9,6
Cimentos de reação Ácido base	0,26-0,47
PMMA	0,124
Compósitos de resinas	0,30-0,70
Esmalte	0,469
Dentina	0,183

Fonte: Combe, E.C – Dental biomaterials<sup>105</sup>

Conforme visto na tabela, os tecidos dentários, esmalte e dentina, possuem baixos coeficientes de difusividade térmica, indicando que os mesmos oferecem boa proteção térmica para a polpa dentária. À exemplo do substrato dentário, o material restaurador deve possuir baixa difusividade térmica a fim de evitar-se que o calor conduzido através do mesmo possa ocasionar danos à polpa dentária e dores ao paciente.

## **2.8 - Composição, estrutura e propriedades**

A composição do material afeta visivelmente a sua estrutura e as propriedades finais. Os monômeros bifuncionais metacrilatos polimerizam dando origem a polímeros com estrutura altamente reticulada, a qual pode ser caracterizada pela quantidade de ligações remanescentes e pela densidade de reticulação. A densidade de reticulação é dependente da quantidade de fotoiniciador presente na formulação, pois quanto maior a quantidade, maior o número de centros ativos formados que irão desencadear a reação e, portanto, maior a tendência a formar estruturas poliméricas altamente reticuladas.

A formação do polímero depende da velocidade de formação das cadeias poliméricas de modo que é assumido que o desenvolvimento de polímeros a taxas mais baixas está associado ao menor número de núcleos de crescimento de cadeias tendo como resultado estruturas poliméricas mais lineares. A polimerização depende, então, além da composição do material, da intensidade de luz usada no processo fotoquímico.

Os seguintes fatores têm mostrado afetar a conversão: proporções de monômeros diluentes, conteúdo de monômeros monofuncionais e concentração de iniciadores e co-iniciadores.

Deve ser notado que polímeros apresentando graus de conversão similares podem ter diferentes graus de reticulação. A presença de duplas ligações remanescentes quantifica a extensão da conversão, porém, o grau de reticulação pode ser melhor avaliado pelas medidas de Tg, testes de sorção, intumescimento e medidas de dureza dos compósitos.

Para polímeros com o mesmo grau de conversão, o aumento no amolecimento pode ser interpretado como a manifestação de uma estrutura polimérica com menor densidade de reticulação.<sup>106</sup> Os compósitos mais reticulados, devido à estrutura da rede, mostram-se menos susceptíveis à penetração de água e eluição de monômeros e, portanto, tendem a manter as suas características de dureza após imersão em solventes. Estudos<sup>107</sup> conduzidos comprovaram, através de medidas de dureza após imersão em etanol, que o aumento da reticulação é favorecido pelo aumento de concentração de TEGDMA, diminuição da concentração de monômeros monofuncionais e aumento da quantidade de fotoiniciador. Os testes realizados também apontam que materiais, com mesma quantidade de ligações

remanescentes e semelhante extensão de conversão, mostram diferentes graus de amolecimento ao solvente o que confirma que a diferença na linearidade de cadeias influencia na resistência à dissolução por solventes.

Estudos<sup>108</sup> investigando a formação da estrutura da rede de compósitos restauradores experimentais mostraram que o aumento da quantidade percentual de monômero diluente TEGDMA nas composições traz efeitos positivos para as propriedades finais do compósito, porém causa o aumento da contração polimérica e a tendência à diminuição da resistência à flexão. A baixa resistência à flexão de resinas ricas em TEGDMA pode ser causada pela ciclização do mesmo<sup>109</sup> que, aumenta a conversão sem contribuir para a formação da rede podendo formar polímeros não homogêneos. Os efeitos da ciclização e o aumento da heterogeneidade da rede polimérica acabam por causar decréscimo na densidade de reticulação, aumentando a capacidade de sorção de água do polímero. Desta forma, na ocorrência da ciclização, os compósitos contendo maior quantidade do monômero TEGDMA apresentam maiores taxas de sorção.<sup>30</sup>

A resistência ao amolecimento por solvente constitui uma característica desejável para materiais restauradores dentários. Solventes como etanol, presentes em alimentos e bebidas, e alguns ácidos gerados pela ação da placa bacteriana, tais como os ácidos acético e propiônico possuem comprovado efeito de amolecimento sobre os compósitos dentários dimetacrilatos.<sup>110</sup>

A variação da resistência à flexão dos materiais após a absorção de água tem sido um tema controverso na literatura. Algumas pesquisas<sup>58</sup> mostram modificações não significativas na resistência à flexão após a imersão dos materiais enquanto outras têm reportado decréscimo na resistência à flexão dos compósitos dentários.<sup>109, 111, 112</sup>

Do que foi exposto nesta revisão bibliográfica é possível perceber a variedade de fatores que afetam o comportamento dos materiais restauradores no ambiente bucal, que envolve solicitações mecânicas, tais como esforços mastigatórios e forças de oclusão, bem como variações térmicas e químicas decorrentes do contato dos materiais restauradores com enzimas e substâncias provenientes da ingestão de alimentos.

# *CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS*

---

## **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo é feita uma descrição da preparação dos compósitos de resinas, dos tipos de reagentes utilizados, dos métodos para a obtenção dos corpos de prova, do processo de polimerização, dos equipamentos empregados na caracterização dos materiais e da metodologia e normas de ensaio dos testes realizados.

### **3.1 – Materiais**

A seguir é feita uma descrição dos materiais e substâncias reagentes utilizadas na preparação das composições.

#### **3.1.1 – Monômeros e sistema iniciador**

Para a formulação dos compósitos experimentais foram utilizados os seguintes monômeros bifuncionais:

- Dimetacrilato glicerolato de bisfenol A- BISGMA (Aldrich, Dentsply): monômero altamente viscoso à temperatura ambiente e que possui aspecto de um fluido transparente quando aquecido e de material opaco e pegajoso em temperaturas mais baixas. Devido à sua alta viscosidade é de difícil manipulação. Dado às suas características, entre as quais a alta massa molecular e viscosidade, foi utilizado como monômero principal nas composições dos materiais.
- Dimetacrilato etoxilato de bisfenol A: BISEMA<sub>(6)</sub> (Sartomer): massa molecular de 660 g/mol (especificada pelo fabricante) , com viscosidade de 0,9 Pa.s, possui aspecto transparente em temperatura ambiente.
- Trietileno glicol dimetacrilato: TEGDMA (Aldrich): altamente fluido e transparente, de fácil manipulação.

Os materiais foram utilizados conforme recebidos, sem prévia purificação. Os valores característicos de massa molecular e de viscosidade dos monômeros utilizados estão dispostos na tabela 3.1, a seguir:

**Tabela 3.1 - Características dos monômeros**

Monômero	Massa Molar (g/mol)	Viscosidade (Pa.s 25° C )
*BISGMA	512	1.200
**BISEMA	540 <sup>a</sup> a 660 <sup>b</sup>	0,9
*TEGDMA	286	0,011

Fonte: \* Moszner & Salz <sup>26</sup>, <sup>a</sup>Sideridou et al<sup>30</sup>, <sup>b</sup>Especificação Sartomer

Como material fotoiniciador foi utilizado o óxido 2,4,6 – trimetilbenzoiil difenilfosfínico conhecido como T.P.O (New Sun Chemical Co)<sup>®</sup>. O material utilizado apresenta-se como pó de coloração amarelo claro e pureza de 97 %, sua faixa de absorção máxima encontra-se na região UVA entre 380-400 nm.

O espectro característico de absorção do fotoiniciador encontra-se no Anexo I.

### 3.1.2 – Carga Inorgânica

Para compor a parte inorgânica das resinas foi utilizado dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) de alta pureza com tratamento de superfície à base de agente de silanização. O dióxido de silício utilizado apresenta-se comercialmente como CAB-O-SIL TS-720 (Cabot<sup>®</sup>). O tratamento com agente silano torna a sílica altamente hidrofóbica ao trocar os grupos hidroxila (OH) da superfície com os grupos siloxanos (Si-O) do agente silanizante (dimetil silicone). Durante o preparo de fabricação a superfície da sílica é coberta com o agente dimetil silicone. O agente silanizante reage com os grupos hidroxil isolados ou adjacentes da superfície da sílica. No processo de silanização, devido ao impedimento estérico, nem todos os grupos OH adjacentes podem reagir e alguns permanecem livres. Entretanto, as modificações na superfície da sílica a tornam extremamente hidrofóbica. As principais características da sílica utilizada são:

- substância amorfa com alto grau de pureza química
- tamanho de partícula de ordem nanométrica (12 nm)
- área de superfície de 100±20 (m<sup>2</sup>/g)
- índice de refração de 1,46
- altamente hidrofóbica

### 3.2 – Métodos analíticos e equipamentos

Os principais equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização dos compósitos estão listados a seguir:

- Fonte luminosa de polimerização: aparelho fotoiniciador de Luz Halógena. Modelo Optilight Plus, marca Gnatus®. Potência 75 W-12V, fusível de 1 A, densidade de potência 380mW/cm<sup>2</sup> - aferido com radiômetro da marca Gnatus®
- Balança analítica da marca AND HM-202 , CE, Japan
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC): da marca Mettler®
- Espectrômetro na região do infravermelho (FTIR)- Modelo Magna 550, marca Nicolet® utilizado para medidas de grau de conversão através da presença de ligações C=C e C-C,
- Analisador termo-dinâmico mecânico (DMTA) – Equipamento Modelo DMA 242, marca Netzsch® . Estudos de temperatura de transição vítrea e módulo de elasticidade dos materiais
- Analisador Termogravimétrico – Equipamento Modelo TGA – 50, marca Shimadzu® 50WS.
- Durômetro tipo Shore D - Durômetro Microtest Modelo 7206 SB
- Goniômetro – Modelo Contact Angle Meter-Micro, fabricante TANTEC Incorporation.
- Refratômetro - Marca Rudolph - Auto El Technologies, Inc., com laser Hélio-Neônio, comprimento de onda de 632,8 nm.

Os aparelhos fotoativadores do tipo luz halógena são constituídos de uma lâmpada de halogênio (35-100 W/ 12 V), um sistema de filtros ópticos para a seleção do espectro a ser emitido, um sistema de ventilação para resfriamento da lâmpada e uma sonda óptica para a transmissão do feixe de luz.<sup>29</sup>

O sistema de filtros ópticos é necessário para o bloqueio das radiações na faixa do infravermelho e do ultravioleta, pois estas radiações não participam ativamente na fotopolimerização. Além disso, a absorção de radiação na faixa do infravermelho causa aumento na vibração molecular e geração de calor, aumentando a temperatura da região pulpar do paciente. Por sua vez, a radiação U.V. é indesejável por ser capaz de provocar alterações biológicas em tecidos conjuntivos e em tecidos moles da cavidade bucal.

A figura 3.1 ilustra um exemplo de aparelho fotoativador do tipo luz halógena.



**Figura 3.1 – Aparelho fotoativador com fonte de luz Halógena**

Os LED's (*Light Emitting Diodes*) ou diodos emissores de luz são fotoativadores que utilizam semicondutores para a emissão de luz, enquanto que os fotoativadores halógenos utilizam filamentos. Os LED's apresentam faixa mais seletiva de emissão luminosa e devido a esta característica, não existe necessidade da utilização de filtros. Além disso, as unidades fotoativadores LED's não causam a geração de calor. Segundo Nomura *et al*<sup>90</sup> baseado nestas características, este tipo de fotoativador representa um avanço tecnológico sobre as lâmpadas halógenas. A figura 3.2 ilustra um exemplo de um fotoativador do tipo LED.



**Figura 3.2– Aparelho fotoativador tipo LED (*Light Emitting diode*)**

### **3.3 – Métodos de obtenção das amostras**

Os compósitos foram obtidos pela diluição e homogeneização do monômero principal, BisGMA, em monômeros diluentes, TEGDMA e BISEMA, utilizando-se diferentes proporções. A adição dos monômeros diluentes na formulação reduz a viscosidade do meio e facilita a difusão e a mobilidade das cadeias e dos radicais iniciadores durante a reação de polimerização.

Primeiramente os monômeros foram pesados utilizando-se uma balança analítica da marca AND HM-202, CE, Japan. Após a pesagem foi feita a homogeneização manual utilizando-se béquer e bastão de vidro. A seguir foi feita a adição de 0,25% em massa do óxido 2,4,6 – trimetilbenzoil difenilfosfínico (TPO), utilizado como agente fotoiniciador. Todo o processo foi realizado evitando-se a incidência direta de luz a fim de impedir a ativação da reação de polimerização antes da etapa de foto-iniciação.

Para a completa homogeneização dos monômeros e eliminação de bolhas de ar, que se incorporam à massa de reagentes durante a mistura, as composições obtidas foram colocadas em equipamento de ultrassom por 12 minutos e em seguida em dessecador acoplado a uma bomba de baixo vácuo (50 mmHg), por 2 horas.

A composição da matriz orgânica para as sete composições está listada na tabela 3.2, a seguir.

**Tabela 3.2 – Composição de monômeros na matriz**

Composição	BISGMA(w%)	BISEMA(w%)	TEGDMA(W%)
1	70	10	20
2	30	60	10
3	30	10	60
4	50	10	40
5	50	40	10
6	50	30	20
7	50	20	30

A fração relativa entre o monômero principal e os monômeros diluentes é objeto de análise neste estudo, pois, além de influenciar a incorporação de carga inorgânica exerce influência sobre as propriedades mecânicas dos materiais obtidos conforme já relatado na literatura<sup>113</sup>.

Para a obtenção dos corpos de prova, os compósitos foram dispostos em dois diferentes moldes de teflon, especialmente confeccionados para este fim, que permitiram a confecção de corpos de prova em formas de pastilhas (15 mm de diâmetro e 2 mm de profundidade) e no formato de barras com 35 mm de comprimento, 15 mm de largura e 2 mm de espessura. As dimensões utilizadas para a confecção dos moldes foram baseadas na norma internacional ISO 4049<sup>34</sup> para testes de materiais dentários, sendo as amostras em barra utilizadas unicamente para análises de DMTA.

Para a fotoativação, foi utilizado aparelho com fonte de luz Halógena mostrado na figura 3.1. As amostras de cada composição foram irradiadas por 40 segundos de cada lado com unidade fotoativadora Optlight Plus da marca Gnatus<sup>®</sup>. A fonte é dotada de lâmpada halógena de tungstênio de 75 W, uma série de filtros óticos e lentes, tendo 11 mm de diâmetro de guia de luz. O dispositivo emite radiação na faixa entre 420- 500 nm. A faixa espectral de absorção do TPO (fotoativador utilizado), pode ser vista no anexo I , encontra-se dentro desta faixa de emissão do aparelho.

Para os ensaios mecânicos de DMTA após a completa homogeneização dos monômeros e fotoiniciador, foi adicionado dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) na proporção de 60% em volume. A adição do SiO<sub>2</sub> modifica as características reológicas dos materiais que adquirem aspecto de pastas brancas, opacas e altamente viscosas. Todos os outros testes foram realizados para amostras sem carga.

### **3.4- Método de caracterização por espectroscopia por infravermelho**

Os espectros foram obtidos utilizando Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Nicolet<sup>®</sup>, modelo Magna 550 possuindo cristal de silício. As medidas foram obtidas pelo método direto utilizando-se refletância total atenuada (A.T.R) e a faixa espectral foi de

4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As espectroscopias foram realizadas utilizando-se varreduras de 16 *scans* com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Para as análises de espectroscopia de infravermelho foram utilizados corpos de prova na forma de pastilhas com dimensões de 15 mm de diâmetro e espessura de 2 mm. A preparação dos corpos de prova seguiu o procedimento descrito no item 3.3 e as composições foram feitas conforme a tabela 3.2, sem carga inorgânica ( $\text{SiO}_2$ ) a fim de evitar-se a interferência de bandas de absorção dos grupos Si, Si-O e OH característicos da carga.

Para as medidas das amostras antes da cura foram utilizadas as composições preparadas contendo a mistura de monômeros e fotoiniciador. Nestas condições, as amostras apresentam-se como líquidos viscosos e os espectros foram obtidos da leitura direta de uma gota do líquido disposto sobre o porta amostra. Para medir o grau de conversão usou-se o método padrão de linha de base com cálculo que compara os resultados antes e depois da cura, conforme descrito na seção 4.1.2.

A análise de espectroscopia de infravermelho constitui uma técnica bastante difundida para medida de grau de conversão das resinas dentárias. Os modos de vibração nos espectros de infravermelho são determinados pelas variações momento de dipolo das moléculas.<sup>88</sup> A extensão do grau de conversão mostra ter um papel determinante nas propriedades mecânicas e físicas do material obtido.<sup>114</sup> A presença de grupos metacrilatos e monômeros residuais não reagidos causam a redução da dureza e da resistência ao desgaste e instabilidade da cor.

Além das medidas de grau de conversão, as composições foram avaliadas em diferentes períodos após a polimerização. Mais especificamente, 12 horas, uma semana (170 horas) e três semanas após a polimerização (500 horas). Esse acompanhamento teve como objetivo verificar a ocorrência de reações pós-cura. Deve-se ressaltar que as amostras curadas foram sempre mantidas em ambientes protegidos da luz.

O tempo decorrido entre a polimerização e as análises de infravermelho foi estipulado arbitrariamente para acompanhar as possíveis variações do grau de cura.

### 3.5 - Método de caracterização por medida de dureza

As medidas de dureza foram realizadas utilizando-se Durômetro Microtest 7206 SB, mostrado na figura 3.3.



Figura 3.3 –Durômetro Microtest 7206 SB- Dureza Shore D

A dureza *Shore* pode ser definida como a resistência que a superfície do material oferece à penetração de um corpo de forma pré-determinada sob uma carga de compressão definida. A dureza é inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material. Os valores da dureza são obtidos em uma escala entre 0 e 100.

O aumento das forças coesivas intermacromoleculares resulta em acréscimo na dureza do material. Materiais que possuem alto teor de segmentos rígidos segregados são mais duros. O uso de plastificantes resulta em redução da dureza, pois diminui as interações intermacromoleculares. A dureza de materiais sólidos é medida em escalas arbitrárias descritas no método ASTM D 2240<sup>115</sup>.

As amostras foram obtidas através da polimerização das composições 1 a 7 utilizando-se molde de teflon para obter pastilhas sem carga, conforme detalhado na tabela 3.2, com 15 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura.

Foram feitas cinco medidas em cada lado da amostra, sendo uma medida localizada em cada quadrante da amostra e uma no ponto central da pastilha. Os valores obtidos representam valores médios.

### 3.6 – Método de análise de calorimetria diferencial exploratória (D.S.C)

As análises foram realizadas utilizando-se equipamento da marca Mettler®. As amostras foram as composições 1 e 3 preparadas conforme o item 3.3 e estão dispostas na tabela 3.2. Para a

composição de número 3, os ensaios de DSC foram realizados de forma exploratória utilizando-se o método dinâmico com rampa de aquecimento de 10° C/min na faixa de temperatura de 25° a 300° C. O experimento foi realizado com panela fechada e atmosfera inerte de N<sub>2</sub> gasoso à vazão de 40 mL/min.

Para estudar a influência da forma de apresentação da amostra nos resultados de DSC, foram realizadas três corridas com a mesma composição. A primeira e a segunda corridas foram feitas com um bloco maciço de amostra enquanto que a terceira corrida foi feita com a amostra triturada.

A amostra de composição nº 1 foi analisada imediatamente após a cura com amostra em único bloco maciço. Foi utilizado o método dinâmico com rampa de aquecimento de 20° C/min na faixa de temperatura de 25° a 500° C. O experimento foi realizado com panela fechada e atmosfera inerte de N<sub>2</sub> gasoso à vazão de 40 mL/min..

### **3.7 – Método de análise termogravimétrica (TGA)**

O equipamento de análise é composto por uma balança de registro contínuo localizada no interior de um forno com aquecimento controlado e programado. As análises Termogravimétricas foram realizadas com amostras em blocos maciços, utilizando-se células de alumínio e sob fluxo de ar a 20 mL/min na faixa de aquecimento entre 25 e 500 °C.

A aquisição de dados foi feita combinando-se os métodos estático e dinâmico. Para reproduzir as condições do ambiente bucal, o equipamento de TGA foi programado para manter a amostra a 37°C durante 10 minutos. Após este patamar de temperatura, o teste prosseguiu utilizando-se aquecimento a uma taxa constante de 5 graus por minuto até a temperatura de 500°C. As amostras foram ensaiadas blocos maciços.

Esta metodologia de ensaio teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica da matriz polimérica na temperatura média corporal de 36,5 °C e de simular as variações de temperatura sofridas pela ingestão de alimentos.

### **3.8- Método de análise de DMTA**

As medidas de DMTA foram obtidas em equipamento da marca Netzsch® modelo DMA 242.

O modo de deformação utilizado foi o de flexão por três pontos com amplitude de 10 µm e frequência de 2 Hz , utilizando-se força fixa e tensão variável. Os corpos de prova foram confeccionados em barras com as dimensões de 35 mm de comprimento, 15 mm de largura e 2 mm de espessura. As medidas foram realizadas utilizando-se taxa de aquecimento de 2°C por minuto na faixa de temperatura entre 25 e 185 °C.

Devido ao comprimento da barra (35 mm), a polimerização foi realizada em três pontos distintos, sendo dois pontos localizados próximos às extremidades do molde e um ponto na parte central do molde. O método foi utilizado para garantir que todo o material disposto no molde recebesse equivalente quantidade de energia luminosa. A polimerização foi realizada nos dois lados do compósito, contendo 60% de carga em volume, e o tempo de polimerização foi de 40 segundos por área irradiada.

### **3.9 – Método de medidas de índice de refração**

As medidas de índices de refração foram realizadas utilizando-se refratômetro da marca Rudolph - Auto El Technologies, Inc., com laser Hélio-Neônio, que utiliza uma fonte monocromática de laser Hélio-Neônio para os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de 632,8 nm, 1305 nm e 1536 nm.

Após a cura as amostras foram lixadas utilizando-se as lixas nº 400, 600 e 1200, nessa ordem. Posteriormente, as amostras foram tratadas em banho ultrasônico em água deionizada por um período de 12 minutos para retirar impurezas aderidas à superfície.

Finalmente, as amostras foram acondicionadas em estufa a temperatura constante 37 °C por 48 horas até a estabilização das massas. A pesagem das amostras foi feita em sala com controle de umidade e temperatura ( $U_R= 61\%$ ) e  $T= 20^\circ\text{C}$ .

Foram tomadas duas amostras de cada composição da série 1 a 7, sendo utilizadas amostras em formato de pastilhas de 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Os valores obtidos foram idênticos para as composições em duplicata para duas casas decimais.

### **3.10 – Medidas de ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato foram obtidas, para as sete composições, em Goniômetro modelo Contact Angle Meter-Micro da marca TANTEC Incorporation. Foram tomadas 5 medidas para cada lado de cada corpo de prova. As medidas foram feitas em duplicata para cada composição e para ambos os lados de cada corpo de prova. Os pontos de medida foram assim distribuídos: um na parte central e um em cada quadrante totalizando 10 medidas por corpo de prova. O ambiente de teste foi condicionado com temperatura e umidade controladas.

Como fluido de teste foi utilizada água deionizada para o método de gota séssil. Durante o teste, a amostra sofre a deposição de uma gotícula de água deionizada sendo então feita a leitura do ângulo formado entre a gota e a superfície da amostra.

### **3.11 – Método de medida de massa específica**

As medidas de massa específica foram realizadas pela aferição da massa e pelo cálculo direto de volume dos corpos de prova a partir de medidas de suas dimensões. Para a obtenção das medidas de diâmetro e espessura das dimensões foi utilizado paquímetro digital da marca Max-Cal, fabricante Fowler & NSK USA, com resolução de 0,01mm. Foram utilizadas 14 amostras para o teste. As amostras, duas para cada composição, foram pesadas até obtenção de massa constante utilizando-se uma balança analítica com precisão de  $\pm 0,001$  g, da marca AND HM-202, CE.

### **3.12 – Medidas de sorção, solubilidade e coeficiente Difusão**

A composição utilizada para os teste foi obtida pela mistura e homogeneização dos monômeros BisGMA (Dentsply), BisEMA e TEGDMA (Sartomer) na proporção de 50:20:30 respectivamente. Os materiais foram utilizados conforme recebidos e sem prévia purificação. Esta composição foi escolhida para o teste com base em estudos preliminares de dureza e grau de conversão. Os monômeros foram misturados manualmente utilizando-se bastão de vidro. Após a homogeneização, a mistura foi acrescida de 0,25% do fotoiniciador denominado óxido 2,4,6 – trimetilbenzoyl difenilfosfínico (TPO). A manipulação, pesagem e mistura dos materiais foi feita em uma sala com iluminação indireta para evitar a interferência do ambiente na polimerização do material. Para eliminar o efeito de incorporação de bolhas de ar, o material foi submetido à baixo vácuo (50 mmHg) durante duas horas após completada a mistura.<sup>116</sup>

#### **3.12.1 – Preparo das amostras**

Amostras no formato de discos possuindo diâmetros de aproximadamente 15 mm ( $14,81 \pm 0,15$  mm) e espessuras de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mm foram obtidas utilizando-se molde de teflon. Os discos foram irradiados por 40 segundos de cada lado com unidade fotoativadora Optlight Plus da marca Gnatus®. A fonte é dotada de lâmpada halógena de tungstênio de 75 W, uma série de filtros óticos e lentes, tendo 11 mm de diâmetro de guia de luz. O dispositivo emite radiação na faixa entre 420- 500 nm.

Após a etapa de fotopolimerização, as amostras foram polidas utilizando-se uma série de lixas (números 600, 800 e 1200) e um acabamento mais uniforme foi feito na medida de espessura. As

dimensões das amostras foram avaliadas usando um paquímetro digital Max-Cal, Fowler & NSK, com 0,01mm de resolução, USA. Um conjunto de cinco discos para cada valor de espessura foi preparado, num total de 25 corpos de prova. As espécies possuindo diâmetros acima de 2mm foram recobertas em suas superfícies laterais utilizando-se cera altamente hidrofóbica para evitar a incorporação de água na região recoberta e, desse modo, para garantir a aproximação da sorção unidimensional.

A cera utilizada é composta de hidrocarbonetos, óleo mineral e pigmentos e, devido a sua composição altamente hidrofóbica, a absorção de água através de sua superfície pode ser desprezada. Para garantir a não interferência da cera de recobrimento nos testes, foram feitas análises preliminares da mesma em condições de imersão e não foram observadas variações de massa.

Após o recobrimento com cera, os corpos de prova foram lavados com água deionizada em equipamento de ultrassom durante 15 minutos, transferidos para um dessecador com sílica gel no qual foram mantidos no interior de estufa a  $37^{\circ}\text{C} \pm 5$  e permaneceram por sete dias até a estabilização da massa. O valor de massa constante ( $m_i$ ) foi obtido com uma precisão de  $\pm 0,001$  g usando-se uma balança analítica da marca AND HM-202, CE.

### 3.12.2 – Procedimento de medida de sorção

Os testes de sorção foram feitos conforme descrito pelo padrão ISO 4047<sup>34</sup>. Todas as espécies foram imersas em água deionizada a temperatura de  $37^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  °C. Em intervalos pré-fixados os discos eram removidos, movimentados em ar para remover o excesso de água. Em seguida, era feita a aferição das massas e os discos eram retornados para a imersão. Os intervalos de pesagem foram menores durante os dois primeiros dias e aumentaram conforme a diminuição das taxas de incorporação de água. O procedimento foi repetido até ser obtida uma massa constante ( $m_t$ ). Este processo teve uma duração aproximada de 2016 horas (3 meses). Posteriormente, o aumento de massa porcentual dos corpos de prova foi calculado utilizando-se as equações [12] e [13], conforme rege a norma ISO 4047<sup>34</sup>

$$W_i(\%) = 100 \left( \frac{m_t - m_i}{m_i} \right) \quad [12]$$

$$W_i = \left( \frac{m_t - m_i}{V} \right) \quad [13]$$

Nas equações,  $m_t$  e  $m_i$  e  $V$  representam, respectivamente: a massa final de equilíbrio após a sorção, a massa inicial de equilíbrio antes do teste de sorção e o volume dos corpos de prova calculados pelas suas dimensões obtidas experimentalmente. Os resultados obtidos através destas equações são

considerados valores aparentes de ganho de massa uma vez que, tratando-se de um processo dinâmico, concomitantemente com o aumento de massa devido à absorção de água, também ocorre a perda relacionada à eluição de monômeros.

Após ser completado o teste do ciclo de sorção, os corpos de prova foram mantidos em dessecador contendo sílica gel e tiveram suas massas monitoradas até a estabilização das mesmas dentro de uma faixa de variação de  $\pm 0,001$  gramas. A massa estabilizada nessas condições é denominada  $m_t'$  e é uma medida utilizada para o cálculo da solubilidade dos materiais. O valor da solubilidade, obtidos em microgramas por milímetro cúbico é calculado utilizando-se a seguinte equação<sup>34</sup>:

$$W_{sl} = \left( \frac{m_i - m_t'}{V} \right) \quad [14]$$

Na equação [14],  $m_i$  representa o valor, em microgramas, da massa condicionada antes do teste de imersão e  $V$ , o volume do corpo de prova em milímetros cúbicos<sup>34</sup>.

A soma das equações [13] e [14] representa o valor da sorção global para os materiais em estudo.

### 3.12.3– Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão foi calculado a partir de amostras de material composto somente pela mistura de polímeros, com a finalidade de quantificar a contribuição do conteúdo polimérico no processo de sorção de água sem a contribuição do conteúdo de sílica. Nas resinas comerciais esta medida é dificultada devido à presença de carga inorgânica e outros componentes como pigmentos, agentes silanos, agentes inibidores e outras substâncias que são incorporadas na complexa formulação destes materiais.

A Lei de Fick para difusão unidimensional conforme descrita pela equação [9] pode ser resolvida considerando-se o coeficiente de difusão ( $D$ ) constante no plano geométrico e sendo  $C_0$  a concentração na superfície da amostra.<sup>117</sup> Usando-se estas condições de contorno, a equação pode ser expressa da seguinte forma<sup>46</sup>:

$$\frac{C(\xi)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-(2n+1)^2 \pi^2 T/4} \cos \frac{(2n+1)\pi\xi}{2} \quad [15]$$

Na equação [15],  $T$  e  $\xi$  são parâmetros adimensionais, onde:

$$T = \frac{Dt}{h^2}$$

$$\xi = \frac{x}{h}$$

$h$  – representa a espessura da amostra em centímetros

$x$  – representa a difusão quando a concentração de água na direção da seção transversal é máxima.

A solução numérica da equação [15] é obtida e as funções de distribuição são integradas por métodos numéricos para obter-se uma função de difusão *Fickiana* integrada, a qual pode ser ajustada numericamente para a estimativa do coeficiente de difusão. Os valores de concentração reduzida ( $C/C_o$ ), para os diferentes conjuntos de corpos de prova com igual espessura, são ajustados na função de difusão integrada usando regressão não linear e o coeficiente de difusão global  $D$  é calculado dentro de uma variância de 0,01%.<sup>46</sup>



# ***CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 – Considerações na análise de espectroscopia de infravermelho**

O grau de conversão das resinas pode ser acompanhado pela técnica de espectroscopia de infravermelho através do monitoramento das duplas ligações remanescentes.<sup>100</sup>

Alguns aspectos devem ser levados em consideração na análise dos resultados de infravermelho, dentre eles destacam-se: a natureza exotérmica da reação de polimerização que aumenta a temperatura no interior do material restaurador em vários graus; a inibição da polimerização na superfície pelo oxigênio do ar que pode ocasionar diferenças entre o grau de conversão obtido na superfície e no interior do material e o método de preparação da amostra. Todavia, um estudo realizado comparando-se métodos de medidas de espectroscopia através de filmes ou pastilhas de KBr mostrou que esta diferença não é significativa e os resultados apresentam boa precisão e reprodutibilidade.<sup>118</sup>

Para evitar as possíveis interferências, nas análises aqui realizadas, utilizou-se o método direto de medida de infravermelho. As composições foram analisadas antes e depois do processo de fotopolimerização.

#### **4.1.1 – Composições analisadas**

Foram analisados os materiais cujas composições estão descritas no item 3.3 e tabela 3.2. Conforme foi visto, cada composição é constituída por dois monômeros diluentes e um monômero principal.

#### **4.1.2 – Espectroscopia Infravermelho**

As análises de infravermelho foram feitas para cada uma das sete composições da tabela 3.2 comparando-se a amostra não polimerizada de cada grupo e as amostras polimerizadas após períodos de 12, 170 e 500 horas. Essa análise permitiu-nos inferir a respeito da continuidade da reação após a incidência inicial de luz.

Os espectrogramas obtidos para as amostras curadas são comparados entre si e também em relação ao espectro obtido para o material antes da cura. Os resultados foram obtidos em duplicatas e apresentaram-se com excelente reprodutibilidade.

Para o cálculo do grau de conversão foi utilizada a altura da banda correspondente à vibração do anel aromático centrada em  $1608\text{ cm}^{-1}$  como padrão interno, comparada com a banda da ligação alifática C=C centrada em  $1637\text{ cm}^{-1}$ . O grau de conversão do compósito pode ser acompanhado por essa técnica já que, durante a reação de polimerização, a ligação alifática C=C é rompida diminuindo de intensidade em relação ao padrão interno. Neste tipo de estudo, os raios entre as alturas das bandas são utilizados na equação do cálculo de conversão.<sup>86,119,120</sup>

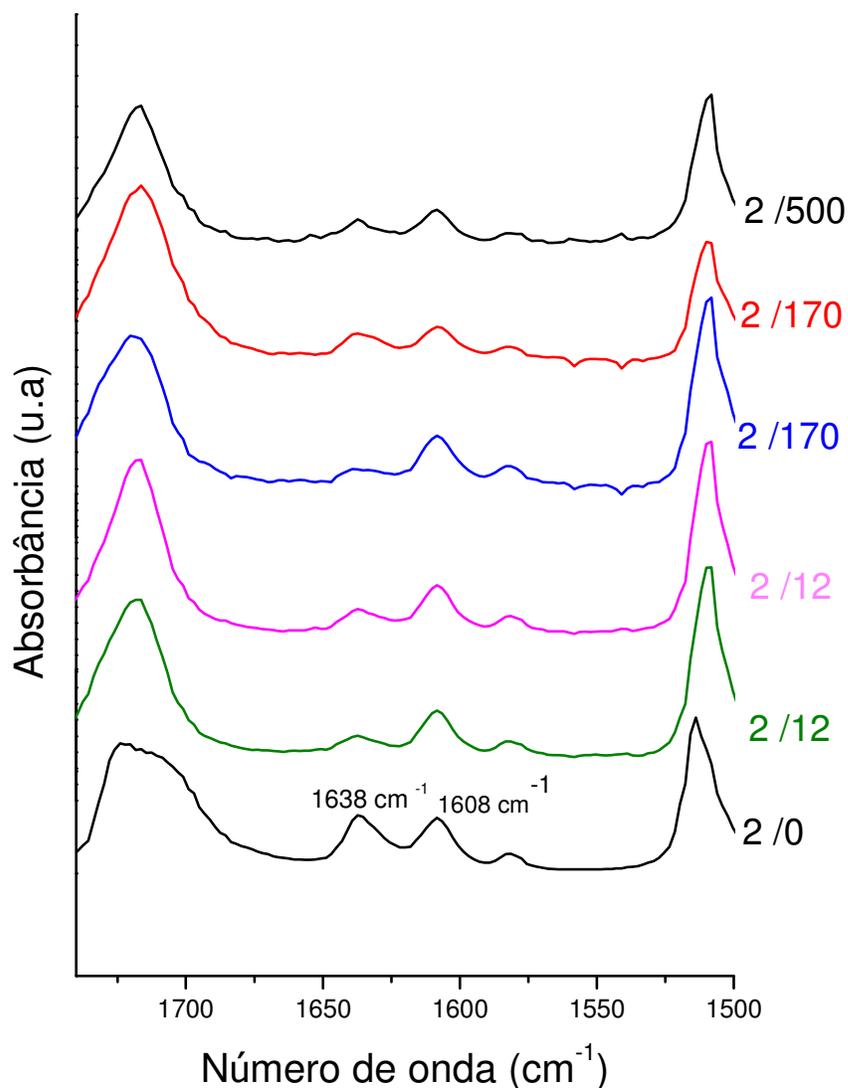
O cálculo do Grau de Conversão (G.C.) é realizado com base na equação [16], a seguir. O cálculo do grau de conversão tem sido frequentemente obtido pela referida equação, que foi descrita anteriormente por Ruyter e Svendsen.<sup>123</sup>

$$GC(\%) = \left\{ 1 - \frac{(A_{1638\text{cm}^{-1}}/A_{1608\text{cm}^{-1}})_{\text{polímero}}}{(A_{1638\text{cm}^{-1}})/(A_{1608\text{cm}^{-1}})_{\text{monômero}}} \right\} \quad [16]$$

Na equação,  $A_{1638\text{ cm}^{-1}}/ A_{1608\text{ cm}^{-1}}$  representa o raio relativo entre as alturas das bandas centradas em  $1638\text{ cm}^{-1}$  e  $1608\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem respectivamente à vibração da ligação C=C alifática e à vibração da ligação C=C do anel aromático, aqui utilizado como padrão interno.<sup>85</sup>

Na fórmula, a razão entre as alturas das bandas de absorção do polímero e monômero representam a quantidade porcentual de duplas ligações não reagidas. O grau de conversão é obtido pela subtração deste valor de duplas remanescentes de um total de 100% de ligações possíveis.<sup>118</sup>

Na figura a seguir, estão dispostos os espectrogramas de infravermelho obtidos para as composições de número dois. Todas as amostras polimerizadas foram obtidas em formas de discos contendo 2 mm de espessura e 15 mm de diâmetro. Os resultados dos corpos de provas sólidos, polimerizados, foram comparados com os resultados obtidos para o material antes da polimerização em forma de líquido viscoso.



**Figura 4.1 – Espectros de FTIR (composição 2 em 0, 12, 170 e 500 horas) após fotopolimerização inicial**

Na figura 4.1, todos os espectros referem-se a análises da resina de composição de número 2. O primeiro número na figura corresponde ao número da composição (2) e o segundo (2/n), ao tempo em horas decorrido entre a polimerização e a realização da análise. Assim, o espectro 2/0 corresponde à análise realizada imediatamente após o processo de polimerização, o espectro 2/12 corresponde à análise espectroscópica realizada 12 horas após a cura. E assim sucessivamente. Os espectros com mesma denominação são análises em duplicata.

Observa-se, na figura 4.1, que ocorre uma inversão entre a altura relativa da banda relacionada às ligações C=C alifática, centrada em  $1638\text{ cm}^{-1}$  e a altura da banda correspondente às ligações C=C do anel aromático, centrada em  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Esta observação é feita ao compararmos os espectros relativos à amostra não polimerizada com os materiais obtidos após a polimerização. Isso ocorre porque a banda

relativa à ligação C=C alifática perde intensidade após a polimerização devido ao rompimento das duplas ligações.

A banda centrada em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , à esquerda da figura, corresponde ao modo de estiramento da ligação carbonil C=O. A intensidade desta banda pode sofrer uma variação dependendo do nível de polimerização, o que impossibilita o seu uso como padrão interno já que a variação sofrida poderia alterar significativamente o cálculo do grau de conversão. Este fenômeno é observado nos espectros de infravermelho devido ao decréscimo da intensidade da banda em decorrência da conjugação do grupo carbonil com as duplas ligações.<sup>88</sup>

O grupo carbonil, para materiais não polimerizados, apresenta-se conjugado com a ligação C=C. Quando ocorre a reação de polimerização a conjugação é perdida resultando no estreitamento e deslocamento da banda de  $1720\text{ cm}^{-1}$  para frequências mais altas, a ligação torna-se mais forte devido ao fato de os elétrons não estarem mais delocalizados.<sup>30</sup>

Nas amostras analisadas nos diferentes tempos após a cura ou seja, 12, 170 e 500 horas observa-se um pequeno deslocamento da banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, não aparecem variações dos valores de grau de conversão pela análise da técnica de infravermelho. Significando que o efeito da pós-cura para estes materiais pode ser desprezado para as composições estudadas. Porém, em relação às diferentes composições, observou-se a variação dos valores de conversão. Os valores obtidos estão sumariados na tabela 4.1, a seguir.

**Tabela 4.1 – Valores de grau de conversão G.C.(%)**

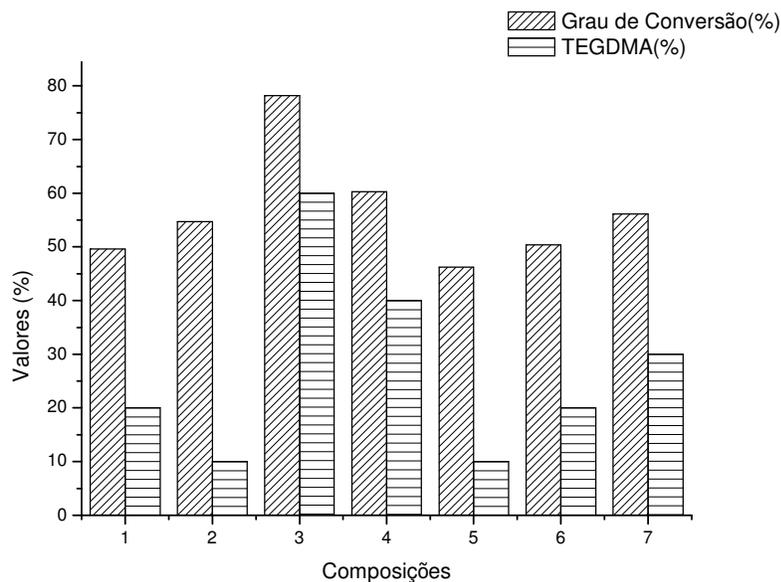
Composição	G.C.(%)	BISGMA(W%)	BISEMA(w%)	TEGDMA(%)
1	49,6	70	10	20
2	54,7	30	60	10
3	78,2	30	10	60
4	60,3	50	10	40
5	46,2	50	40	10
6	50,4	50	30	20
7	56,1	50	20	30

Observa-se que as composições que apresentam os valores de conversão mais elevados, composições números 3 e 4, correspondem àquelas que têm maiores quantidades do monômero diluente (TEGDMA). Sendo que, para as composições de números 3,4,5,6 e 7 observa-se uma correlação positiva entre a quantidade porcentual de TEGDMA e o grau de conversão. No entanto, para composições de número 1 e 2 contendo porcentuais de TEGDMA de 20 e 10% respectivamente, observa-se uma relação inversa entre o aumento de TEGDMA e o grau de conversão. Este resultado

pode ser melhor entendido quando considera-se a diferença entre as quantidades do monômero principal para estas duas composições, sendo 70% de BISGMA para a composição de número 1 e 30 % de BISGMA para a composição de número 2. Este monômero, devido a sua estrutura dotada de grupos volumosos, dificulta a difusão dos radicais livres em propagação podendo reduzir a eficiência da polimerização. Adicionalmente, a difusão e a propagação da reação de polimerização nessas composições são reduzidas pelo aumento de viscosidade causado pela maior quantidade de componente BISGMA. Conforme já evidenciado em outros trabalhos a polimerização do sistema BISGMA/TEGDMA exibe uma cinética controlada pela difusão<sup>100,119</sup>.

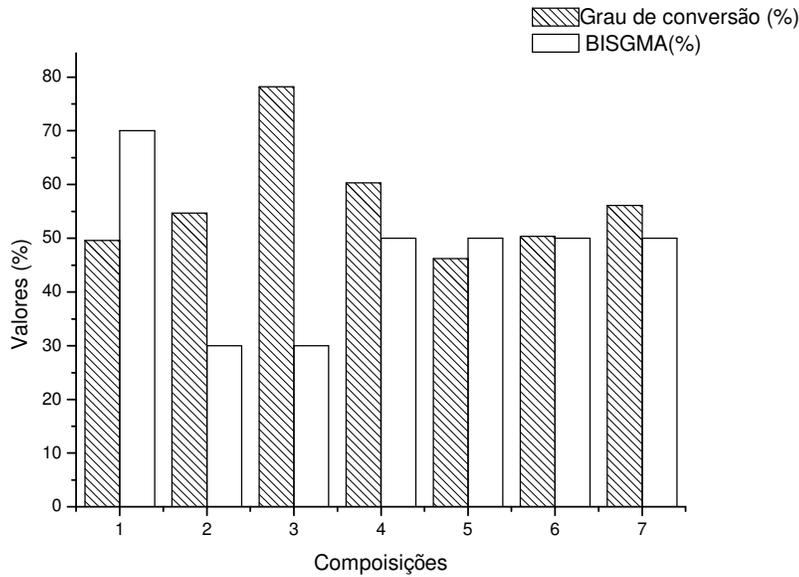
Embora concentrações muito elevadas de TEGDMA elevem o grau de conversão, não se deve utilizar quantidades muito elevadas deste monômero, sob pena de obter-se um alto grau de contração devido ao efeito reticulante deste monômero. A habilidade de reticulação do TEGDMA é atribuída à presença dos três grupos etileno glicol ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), os quais alongam a molécula de modo que os grupos metacrilatos ficam distantes o bastante para terem uma excelente reatividade.<sup>121</sup> Além disso, os grupos éteres presentes permitem considerável flexibilidade e mobilidade da cadeia durante o efeito de gel, o qual promove sua efetiva reticulação<sup>122,123</sup>. Deve-se notar que o aumento da flexibilidade pode trazer como consequência a redução do módulo de elasticidade e também o aumento da sorção de água. Estes efeitos podem ser mais pronunciados em determinadas regiões do material, pois a densidade de reticulação não é uniforme dentro da estrutura polimérica. Conforme já observado em outras pesquisas<sup>123,124</sup>, a formação da rede polimérica pode ser desigual dentro do polímero uma vez que durante a geleificação pode haver diferenças nas taxas de polimerização resultando em regiões altamente reticuladas circundada por regiões de menor reticulação.

Para comparação dos resultados, as figuras 4.2, 4.3 e 4.4 a seguir exibem os valores dos graus de conversão CG (%) frente às quantidades percentuais do monômero TEGDMA, BisGMA e BisEMA para as composições em análise.

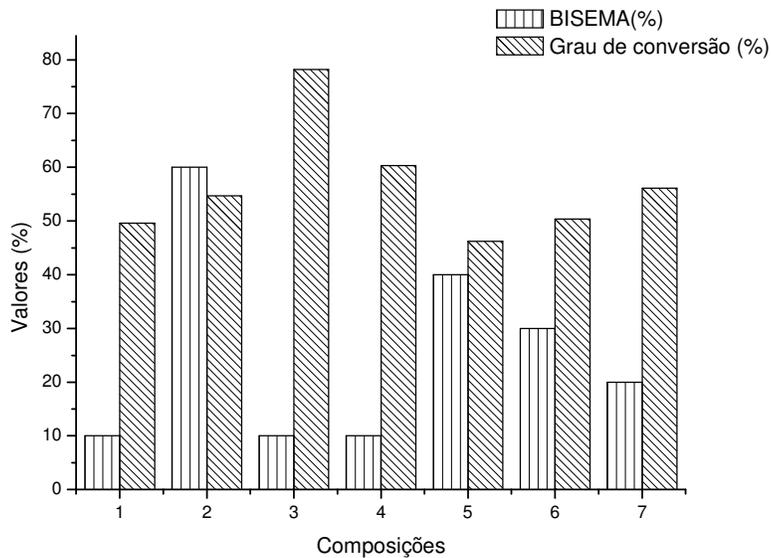


**Figura 4.2 – Correspondência entre as quantidades de TEG(%) e grau de conversão (GC%)**

É interessante notar que as barras referentes aos valores do grau de conversão acompanham as quantidades percentuais de TEGDMA mostrando a forte dependência estabelecida entre esses dois parâmetros. As quantidades percentuais do monômero BISGMA mostram um efeito contrário sobre os percentuais de conversão das composições, fato que fica mais evidente para a composição de número 1 com o valor de máxima quantidade do monômero BISGMA (70%) e uma das menores taxas de conversão. Para a composição de número 3 com o percentual mínimo do monômero BISGMA (30%) o grau de conversão obtido é o mais elevado das composições experimentais obtidas. No entanto, é importante ressaltar que os efeitos dos valores de conversão não dependem isoladamente das quantidades dos monômeros e sim das propriedades resultantes da combinação dos três componentes.



**Figura 4.3 - Correspondência entre as quantidades de BISGMA (%) e grau de conversão (GC%)**



**Figura 4.4 - Correspondência entre as quantidades de BISEMA (%) e grau de conversão (GC%)**

A análise das figuras 4.2 a 4.4 sugere que os valores do grau de conversão não estão diretamente relacionados às quantidades percentuais isoladas do monômero BISEMA, mas mostra ter uma dependência predominante da quantidade total de monômeros diluentes frente ao monômero principal na composição.

## 4.2 –Medidas de dureza Shore D

A dureza de um material pode ser descrita como a sua habilidade para suportar a indentação. No teste de dureza Shore D, um identor de dimensões conhecidas é pressionado sobre o material com uma carga padrão por um tempo determinado conforme a norma ASTM D 2240.<sup>15</sup>

As medidas de dureza foram realizadas utilizando-se o durômetro Shore D, indicado para medidas de polímeros. Foram tomadas medidas de ambos os lados do corpo de prova da amostra em formato de pastilha com dimensões de 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Para cada lado da pastilha foram feitas 6 medidas, sendo utilizadas 3 amostras para cada composição totalizando 36 medidas de dureza para cada corpo de prova testado.

A medida média geral de dureza obtida para os compostos foi de 73 (shore D) sendo encontrado um desvio padrão de 4,13 pontos. Os valores de dureza medidos estão dispostos na tabela 4.2.

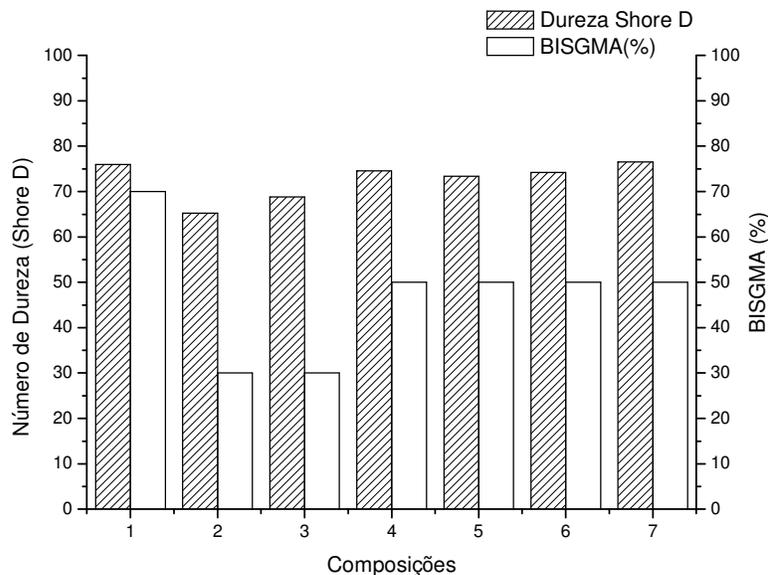
Os valores de dureza mostraram-se ligeiramente sensíveis a quantidade de BISGMA na composição e independentes do tipo de monômero diluente. Para as composições 2 e 3 com as quantidades de 30% do monômero BisGMA a dureza mostrou tendência a menores valores. Isto pode estar associado ao efeito plastificante dos monômeros TEGDMA e BisGMA que, atuam reduzindo as forças de cisalhamento intermoleculares do material causando uma redução da dureza.

‘A dureza é uma medida relativa da resistência à penetração fora do regime elástico, geralmente, no regime plástico do material, onde há deslizamentos cisalhantes entre as macromoléculas. A deformação plástica pode ser facilmente evidenciada ao observar-se que certos materiais poliméricos, representantes das classes dos termoplásticos e termofixos, apresentam marcas de impressão deixadas pelo penetrador, após o ensaio de dureza’.<sup>1</sup>

A redução das quantidades do monômero BisGMA reduz drasticamente a concentração de pontes de hidrogênio que são responsáveis pelo aumento das forças intermoleculares. Assim, as composições 2 e 3 ambas com 30 % em massa de BisGMA, apresentaram uma tendência a valores mais baixos de dureza porém para as composições com 50% ou mais de BisGMA os valores de dureza não mostram variações entre si.

---

<sup>1</sup> Texto extraído da obra do Prof. Ricardo Aurélio da Costa - A última revisão foi realizada em 13/02/2011. A obra está em processo de aperfeiçoamento e não foi publicada. Este texto pode ser copiado somente para fins didáticos ou uso pessoal. O professor não autoriza a divulgação, reprodução e publicação para fins comerciais.



**Figura 4.5 - Número de Dureza Shore D e correspondente quantidade porcentual (%) do monômero BISGMA para as composições experimentais.**

Para as composições que apresentam a quantidade de monômero BISGMA de 50% em massa, composições 4 a 7, as medidas de dureza conservam valores próximos enquanto que, o grau de conversão aumenta conforme o aumento da quantidade porcentual do monômero diluente TEGDMA.

Não foi possível fazer uma correlação direta entre o grau de conversão das composições e a dureza medida. Na tabela 4.2, mostrada a seguir, estão dispostos os valores médios de dureza para as composições estudadas.

**Tabela 4.2– Medidas de Dureza Shore D**

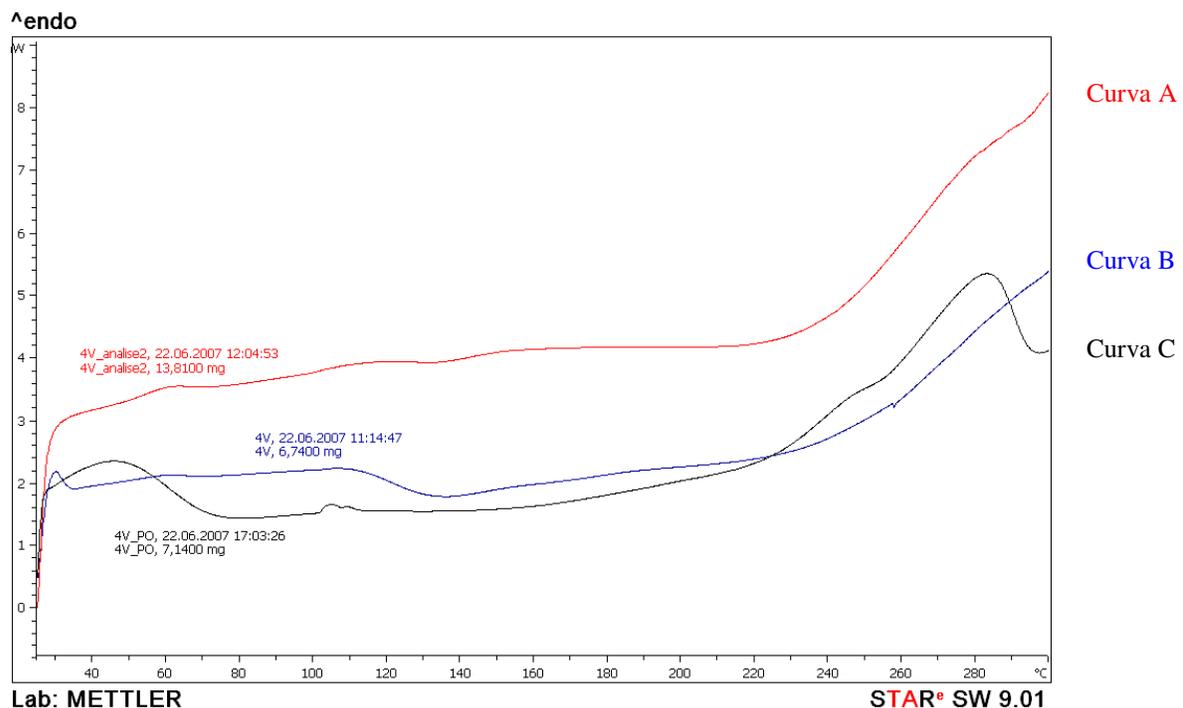
Composição	Dureza Shore D	TEGDMA(%)	BISGMA(%)	BISEMA(%)
1	76	20	70	10
2	<b>65</b>	10	<b>30</b>	60
3	<b>69</b>	60	<b>30</b>	10
4	75	40	50	10
5	73	10	50	40
6	74	20	50	30
7	77	30	50	20
Média	73			
Desvio	4,13			

### 4.3 - Análises de DSC

As amostras de DSC foram realizadas de forma exploratória para a composição de número 3. A primeira e a segunda corridas foram feitas com um bloco maciço de amostra (curvas A e B) enquanto que a terceira corrida (curva C) foi feita com a amostra triturada.

Para as amostras em bloco maciço, o aspecto inicial da amostra antes da análise era a de um material translúcido, apresentando uma coloração levemente amarelada após ser analisado. No caso da amostra em pó o aspecto da amostra não sofreu alteração visível e observou-se liberação de voláteis à temperatura em torno de 300° C.

A variação da massa durante a análise mostrou alterações em cada caso. Para o sólido em bloco maciço, curvas A e B, observou-se uma variação de aproximadamente 8%, relacionada à perda de voláteis. Para a amostra em pó, curva C, foi registrada uma porcentagem de 20% de perda. As variações de massa foram correlacionadas à ocorrência de dois eventos endotérmicos, observados na curva de DSC. A figura 4.6 a seguir mostra os resultados de DSC obtidos para amostras de composição nº 3. Na figura, o eixo vertical representa o fluxo de calor em mW e o eixo horizontal, a temperatura em °C.

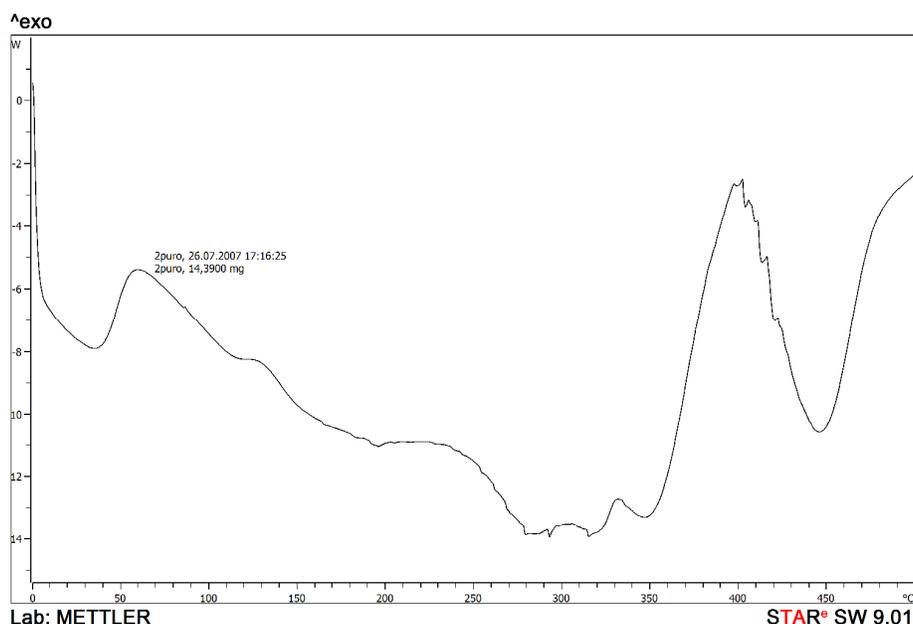


**Figura 4.6 – Curvas de DSC obtidas para amostras da composição 3**  
**Curva A: bloco maciço; curva B: bloco maciço; Curva C: amostra em pó**

As curvas obtidas para as amostras do sólido mostram um perfil semelhante, embora, devido ao efeito da quantidade de massa ocorra um maior achatamento da curva de menor massa. Esta diferença no comportamento pode estar associada a não homogeneidade da formação da rede polimérica, já que esta depende de diversos fatores cinéticos. Porém, para as três curvas obtidas, pode-se observar que existe uma convergência em relação ao último evento endotérmico. Este começa em temperaturas próximas à 220° C e estende-se além da temperatura de 300° C e está associado à perda de massa do material. Esta perda pode também ser observada na análise termogravimétrica, figura 4.8, na qual se mantém um *plateau* de estabilidade térmica até temperatura próxima a 240 °C onde inicia-se uma zona de perda de massa.

Na figura 4.6, a curva B apresenta um evento que se inicia em 110° C e estende-se até 130° C e que poderia estar relacionada a T<sub>g</sub> do material. Porém, este resultado não foi observado nas curvas obtidas para a mesma amostra. Os eventos endotérmicos iniciais observados em temperaturas próximas de 80° C estão relacionados à liberação de água adsorvida à superfície e as substâncias voláteis presentes na composição das resinas. Observa-se que esse comportamento varia dependendo da forma de apresentação da amostra. Para a amostra em pó, o evento apresenta-se em uma maior faixa de temperatura que para as amostras de corpo único. Esta observação pode estar associada à maior absorção de água pela amostra bem como à facilitação da evaporação pelo aumento da área superficial.

A amostra de composição nº 1 foi analisada imediatamente após a cura a uma taxa de aquecimento de 20°/ min. A amostra foi aquecida até 500° C e, ao final da curva, a aparência era escura devido à degradação. Também foi observada intensa liberação de voláteis a partir de temperaturas acima de 300° C. A figura 4.7 mostra a curva obtida.



**Figura 4.7 - Curva de DSC obtida para a composição n° 1 em bloco único.**

Na curva de DSC para a amostra de composição n°1, mostrada na figura 4.7, observa-se um evento exotérmico inicial que pode estar associado à pós cura ou reticulação do material. Este evento inicia-se em temperatura próxima aos 40° C e estende-se até aproximadamente 120° C. Em torno de 130°C inicia-se um segundo evento que, aparentemente relacionado a Tg do material, estende-se até aproximadamente 160° C e é seguido por um outro evento de mudança de linha de base que inicia-se próximo aos 240° C e estende-se até valores próximos a 280° C.

As transições a baixas temperaturas ocorrem como resultado das relaxações das cadeias pelo movimento térmico de cadeias ou grupos pendentes curtos.<sup>23</sup> Em temperaturas mais elevadas observam-se eventos exotérmicos associados à decomposição, perda de massa e liberação de voláteis. Nas análises de DSC, um pico exotérmico após a irradiação inicial também pode indicar que a reação é incompleta <sup>119</sup>. As etapas de decomposição iniciam-se em temperaturas mais elevadas para a composição n°1. Isso é coerente com o fato de os componentes de maior massa molecular e maior estabilidade se apresentarem em maiores quantidades na referida composição.

#### **4.4 – Análises termogravimétricas (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de estudar o comportamento térmico das composições experimentais em função da variação de temperatura. As curvas apresentadas apresentam um perfil semelhante ocorrendo variações nas velocidades de perda de massa, conforme a amostra analisada.

De forma geral, observa-se estabilidade térmica das amostras até a faixa de temperatura entre 250° C e 280° C.

Pode-se dividir as regiões de temperatura em três zonas principais:

- Zona de estabilidade térmica: zona em que a curva termogravimétrica se mantém praticamente inalterada, paralela ao eixo da temperatura. Esta região representa o patamar ou *plateau* de estabilidade e compreende as temperaturas de início do teste (37°C) até temperaturas próximas a 250°C;
- Zona de início da perda de massa: esta região sofre variação para cada amostra ficando na faixa entre 248° e 261 °C;
- Zona de maior perda de massa. Região onde a curva muda a inclinação apresentando-se mais acentuada. Inicia-se em temperaturas acima de 400 °C e estende-se até as proximidades de 450 °C.

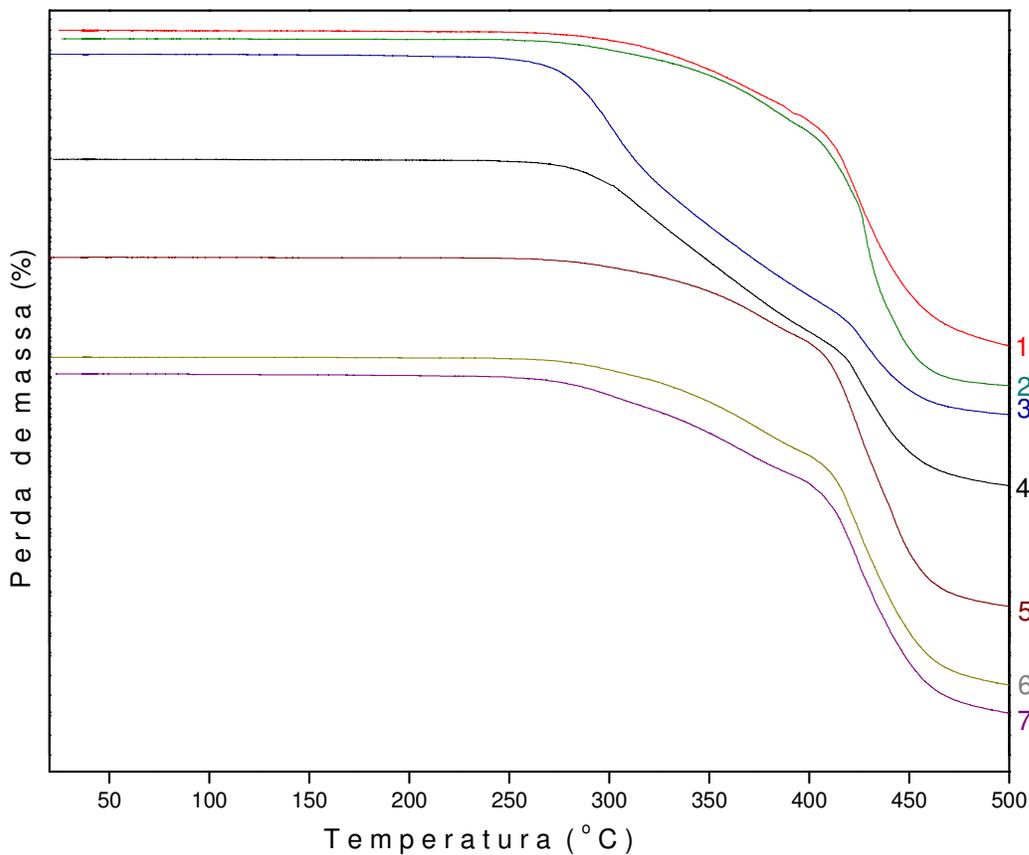


Figura 4.8 – Análises Termogravimétricas das composições 1-7

Conforme citado na literatura, muitos fatores podem influenciar a degradação térmica dos polímeros, dentre eles cite-se a distribuição de massa molecular, a ramificação das cadeias, a densidade de reticulação e os grupos de final de cadeia.<sup>125</sup> Para os copolímeros, como no caso dos materiais aqui estudados, o comportamento térmico é ainda mais complexo, pois existe também a influência da proporção entre os monômeros e o grau de conversão. Entretanto, a relação entre o grau de conversão e o comportamento térmico é ainda pouco conhecida. A Relação entre estabilidade térmica e grau de conversão para os copolímeros baseados em metacrilatos de metila e polímeros reticulados não é simples e, conforme estudos anteriores, muitas vezes, o aumento do grau de conversão nesta classe de polímeros pode não significar um aumento na estabilidade térmica.<sup>126,127</sup>

Da figura 4.8, pode-se observar que as composições 3 e 4 apresentam o perfil de perda de massa mais acentuado em relação às outras composições. O patamar de estabilidade térmica destas composições estende-se a uma faixa mais restrita de temperatura, 248 e 251°C respectivamente. A partir dessas temperaturas a perda de massa é mais acelerada.

Embora as composições 3 e 4 apresentem os dois maiores valores de grau de conversão, estas composições apresentam uma menor estabilidade térmica. Esta característica parece estar relacionada com a concentração do monômero diluente TEGDMA de menor massa molecular e que se apresenta em maior escala para as duas composições, 60 e 40% respectivamente. Da mesma forma, observa-se que a composição que apresentou maior estabilidade térmica foi a de número 1, que contém 70% do monômero principal BISGMA, monômero que conta com massa molecular elevada e que forma fortes ligações por pontes de hidrogênio.

A análise do comportamento térmico das composições, aqui estudadas, sugere que as concentrações de TEGDMA até 30% não comprometem a estabilidade térmica das composições, enquanto que concentrações a partir de 40% do monômero mostram reduzir as propriedades térmicas do material.

Estudos<sup>125</sup> do comportamento térmico e concomitante análise de espectroscopia de massa e cromatografia gasosa para polímeros baseados em monômeros BISGMA e TEGDMA com diferentes graus de conversão revelam que o mecanismo de degradação pode apresentar até três fases, evidenciadas nas curvas de termogravimetria. Para cada fase, o mecanismo de degradação pode ser explicado pelo comportamento dos produtos da pirólise. Os principais produtos de degradação identificados pela análise dos gases eluídos constituem o ácido metacrílico, o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), ácido propiônico e fenol e o monômero TEGDMA, sendo que os dois primeiros produtos são liberados principalmente pela cisão de cadeia dos monômeros remanescentes da reação de polimerização. Desta forma, estes produtos são encontrados de forma mais abundante para materiais com baixos índices de conversão e foram encontrados nos produtos da pirólise de todas as amostras

para as duas fases iniciais da degradação. Já a degradação e liberação de ácido propiônico e fenol ocorrem nas etapas finais do processo, sendo que a liberação de fenol foi detectada em valores constantes para todas as amostras. O estudo evidencia que a liberação de ácido propiônico está diretamente relacionada à liberação de grupos de final de cadeia durante o mecanismo de terminação por desproporção da reação de polimerização. As amostras possuindo maiores graus de conversão mostraram liberação de maior quantidade deste produto. Por outro lado, a liberação de fenol, relacionada à cisão de cadeia dos polímeros formados, foi observada na faixa de temperatura entre 375 e 500 °C, na fase final da degradação térmica dos materiais e a quantidade de fenol liberada permaneceu constante a despeito do grau de conversão dos copolímeros. O comportamento da degradação térmica mostrou ser influenciado nas fases iniciais pelo grau de conversão do polímero, mas independente do mesmo no estágio final da degradação.

Comparando-se o perfil das curvas obtidas no presente estudo com os resultados discutidos no estudo relatado por TESHIMA 2004,<sup>125</sup> observa-se que a fase final do processo de degradação apresenta um perfil semelhante para todas as curvas e inicia-se em temperaturas próximas a 400°C. Segundo as características apresentadas, esta etapa de degradação teria a perda de massa relacionada à degradação de fenol por cisão do polímero.

Para as composições 3 e 4, a maior taxa de perda apresentada na região de perda lenta estaria relacionada com a maior quantidade de TEGDMA destas composições. O TEGDMA, sendo liberado associado aos outros produtos de pirólise principalmente o ácido propiônico, causa um incremento na quantidade e velocidade de perda de massa. Outros produtos de degradação como o HEMA e o ácido metacrílico podem estar presentes porém, por resultarem da cisão de cadeia de monômeros não reagidos, mostram maiores índices de incidência na degradação de copolímeros possuindo graus de conversão mais baixos dos que os obtidos para as composições aqui estudadas.

Na tabela 4.3 a seguir, estão dispostos os patamares de faixas de temperaturas dos eventos térmicos observados para as composições estudadas. A penúltima coluna, mostra o percentual de massa residual medido ao final do teste para a temperatura de 500°C. Observa-se que a composição de número 1 apresenta a maior massa percentual residual. Este dado pode estar relacionado à maior quantidade de monômero principal BISGMA, com massa molecular elevada e fortes ligações intermoleculares, em sua composição formando um material mais estável e com menor tendência à volatilização de pequenas moléculas.

**Tabela 4.3 – Faixas de temperaturas da análise de TGA**

Composição	Faixa de Plateau(°C)	Perda lenta(°C)	Perda acelerada(°C)	Massa Residual (%)	TEGDMA (%)
1	256	256-413	413-443	20,67	20
2	252	252-404	404-449	12,82	10
3	248	248-340	340-442	13,63	60
4	251	251-411	411-448	17,1	40
5	260	260-402	402-450	16,4	10
6	253	253-408	408-450	17,6	20
7	261	261-407	407-449	14,7	30

A estrutura macromolecular estabelecida durante a polimerização mostra-se influenciada pelas características dos monômeros multifuncionais. Além disso, no processo de formação da rede polimérica podem ocorrer diferentes fases que irão causar efeitos nos parâmetros e características térmicas dos materiais obtidos mesmo para materiais formados a partir dos mesmos monômeros, porém, em quantidades diferentes.

Os resultados para as composições estudadas foram comparados com os resultados de decomposição térmica publicados para copolímeros semelhantes baseados em BISGMA/ TEGDMA e dimetacrilatos de cadeia longa.<sup>128</sup>. Os autores observaram que a presença de monômeros de cadeias longas (diol metacrilatos) modificou o perfil global de decomposição térmica e atribuíram esta característica à formação de redes tridimensionais consistentes com alinhamentos macromoleculares que resultam em melhores propriedades térmicas e mecânicas. No referido estudo, a estabilidade térmica ocorre até aproximadamente 250° C e a exemplo dos resultados aqui encontrados, observa-se diferenças no comportamento térmico conforme as variações nas quantidades dos monômeros utilizados na composição.

Desta forma, os resultados aqui encontrados são bastante característicos para os polímeros metacrilatos e dimetacrilatos e estão de acordo com os resultados apresentados na literatura.

#### **4.5 – Análises térmicas dinâmico-mecânicas**

As análises térmicas dinâmico-mecânicas (DMTA) propiciam um estudo do comportamento viscoelástico dos materiais. A importância deste tipo de análise para materiais restauradores dentários deve-se ao fato de que os mesmo estão constantemente expostos à tensões cíclicas oriundas do esforço mastigatório e sujeitos à variações de temperatura impostas pelo ambiente bucal.

Uma variedade de parâmetros do material é obtida com o uso da técnica de DMTA, dentre os quais se inclui o módulo de armazenamento ou elasticidade, temperatura de transição vítrea, variações

na mobilidade das cadeias do polímero e grau de reticulação. Para materiais dentários, o módulo de elasticidade ou armazenamento e a temperatura de transição vítrea são particularmente importantes para determinar a durabilidade e o desempenho clínico dos materiais.<sup>119</sup>

O analisador de DMTA impõe um esforço oscilatório de reduzida amplitude sobre a amostra, como resposta obtêm-se uma série de curvas de tensão *versus* deformação em uma frequência previamente determinada. A força requerida para gerar a deformação específica pode ser medida bem como a força gerada quando o material analisado retorna à posição neutra. Estes valores de força podem ser convertidos em valores de energia pelo uso de valores conhecidos de deformação.<sup>129</sup>

Materiais puramente elásticos possuem as oscilações de tensão/deformação em fase enquanto que, para materiais puramente viscosos a deformação aparece como uma resposta tardia e defasada de 90° em relação à sollicitação. Materiais viscoelásticos exibem um comportamento intermediário.

Os resultados obtidos pela análise de DMTA, sob oscilação mecânica controlada, são: módulo de armazenamento  $E'$ , módulo de perda,  $E''$  e  $\tan \delta$ . O módulo de armazenamento reflete a energia armazenada elasticamente pelo material quando da aplicação da tensão e pode ser correlacionado com o módulo de Young para sólidos elásticos. O módulo de perda  $E''$ , devido às propriedades viscosas do material, está relacionado à energia dissipada pelo material. A razão entre os módulos de perda  $E''$  e de armazenamento  $E'$  é conhecido como amortecimento mecânico ou atrito interno (*mechanical damping*) ou  $\tan \delta$  onde, o valor de  $\delta$  representa o ângulo entre as componentes da tensão e deformação resultantes da sollicitação mecânica.<sup>130,131</sup>

A tangente do ângulo de fase ou  $\tan \delta$  é uma das mais básicas propriedades medidas e representa um indicador da perda de energia por meio de rearranjos moleculares e fricção interna.<sup>132</sup>

Uma das vantagens da técnica de DMTA é sua sensibilidade apurada na detecção das transições que ocorrem no material durante a sollicitação. A análise de DMTA detecta, por exemplo, relaxações moleculares que ocorrem na fase de transição vítrea com uma sensibilidade muito maior que nas análises de DSC, embora a técnica de DSC forneça medidas quantitativas de variações de calor de cristalização e fusão. Pela análise de DMTA, movimentos das cadeias laterais e movimentos da cadeia principal em regiões específicas do polímero e modos locais de relaxação também podem ser detectados.<sup>130</sup>

A temperatura de transição vítrea, medida pela técnica de DMTA, é tipicamente definida como a temperatura de  $\tan \delta$ . Porém, a  $T_g$  pode ter sua detecção perturbada pela reação de pós polimerização posterior à irradiação. Essa pós cura pode ser gerada por efeito da temperatura. Na curva resultante da análise de DMTA relacionando  $\log E'$  *versus* a curva de temperatura, este efeito de pós polimerização

ou reação de cura adicional aparece como uma região de estabilidade ou *'plateau'* entre as duas temperaturas de transição vítrea.<sup>119</sup>

Estas reações de pós polimerização podem ser desencadeadas a partir da mobilidade readquirida, da ação da temperatura, grupos funcionais remanescentes, monômeros residuais e grupos pendent não reagidos com um excesso de volume livre que possuem mobilidade e difusividade para continuar reagindo após a ativação da luz e podem polimerizar mesmo à temperatura do corpo humano. O tempo de vida de radicais livres residuais à temperatura ambiente para sistemas de metil metarilato é reportado alcançar muitos dias ou meses, dependendo da densidade de reticulação ou da temperatura de armazenamento.<sup>133,134</sup>

Na figura 4.9, a seguir, são apresentados os resultados das medidas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  para a composição de número 1.

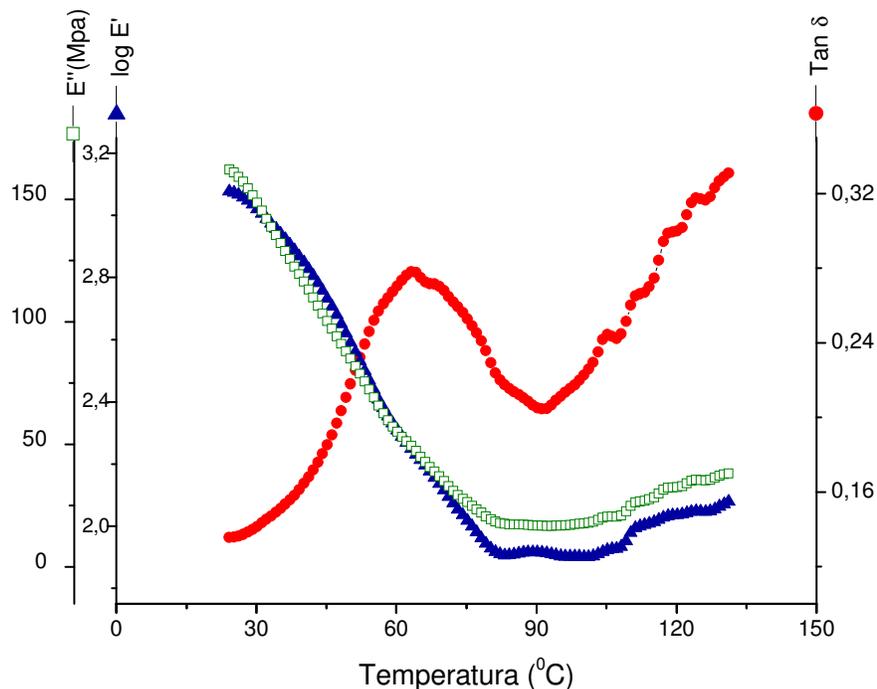


Figura 4.9 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de  $\tan (\delta)$  para a composição nº 1.

A curva de  $\log E'$  versus temperatura, na figura 4.9, pode ser dividida qualitativamente, em regiões: região vítrea (até 49 °C), região de transição a baixa temperatura (49- 80 °C), patamar de estabilidade ou *plateau* (82-105 °C), região de transição a alta temperatura (a partir de 105 °C). O início da região de transição pode ser visto como um decréscimo no módulo de elasticidade  $E'$ . Conforme a temperatura é aumentada  $E'$  continua a decrescer rapidamente até alcançar um ponto de

mínimo (aproximadamente a 83 °C), na temperatura para a qual as cadeias macromoleculares adquirem alta mobilidade. Com a continuidade do incremento de temperatura, ocorre um aumento gradativo de  $E'$  que é indicativo de cura adicional e reações de reticulação por energia térmica. Após este incremento de temperatura, a tendência de  $E'$  é sofrer um novo decréscimo conforme a cura e reticulação adicional são completadas. A faixa de temperatura onde ocorre o aumento de  $E'$  pode ser considerada como uma região onde os efeitos de temperatura de transição e pós cura se sobrepõem. Estas transições criam um novo material com maior grau de cura que resulta no aparecimento de uma nova região de transição e origina uma curva de  $\tan \delta$  (indicativa da  $T_g$ ) com a forma bimodal. Em temperaturas mais elevadas, acima da segunda temperatura de transição vítrea ( $T > 131$  °C), o material adquire aspecto *borrachoso*.

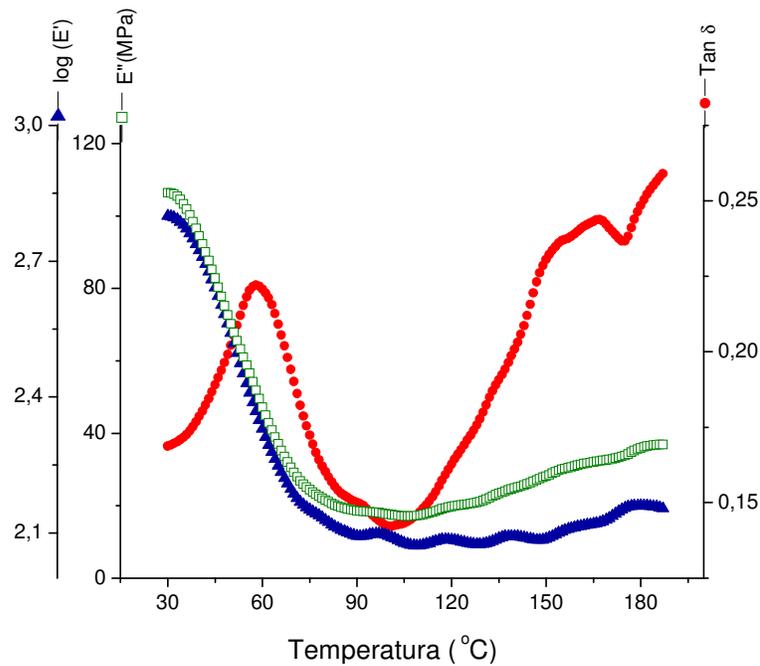
Como mencionado, a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) e a energia estocada por ciclo (totalmente recuperável) é dita amortecimento, atrito interno ou tangente de perda  $\tan \delta$  e é definida como:  $\tan \delta = E''/E'$ .<sup>131</sup>

O baixo valor de  $\tan \delta$  é devido à polimerização parcial da estrutura vitrificada durante o processo. A primeira transição é observada em torno de 64 °C, pico que é observado em  $\tan \delta$ . Conforme a amostra é submetida ao aquecimento durante a análise de DMTA e com o fornecimento de energia térmica ao material, ocorre novamente uma mobilidade molecular suficiente para continuar o processo de polimerização, o que acarreta o aparecimento de uma segunda  $T_g$  (131,2 °C) correspondente a uma estrutura com maior grau de conversão. Esta observação é coerente com o fato da existência de um *plateau* observado nos módulos de  $E'$  e  $E''$ , na faixa de temperatura entre 82 e 108 °C, que caracteriza a ocorrência da reação pós cura segundo relatado por Lee<sup>119</sup>.

O módulo de armazenamento à elevada temperatura é frequentemente utilizado para relacionar a concentração de reticulação existentes na rede polimérica<sup>86</sup>. Neste sentido, o módulo constitui uma medida da estabilidade da rede do polímero, de forma que um valor elevado de  $E'$  é indicativo de um alto grau de reticulação<sup>135</sup>. Quanto maior a estabilidade e densidade da rede polimérica, maior a estabilidade térmica do material o que pode ser evidenciado pelos valores mais elevados de  $T_g$ .

A análise de DMTA para a composição 2 está mostrada na figura 4.10. Observa-se um comportamento semelhante ocorrendo um primeiro pico em  $\tan \delta$  na temperatura de 58° C, seguido por um patamar de estabilidade observado na curva correspondente a  $\log E'$  com pequenas flutuações no módulo. Estas flutuações, observadas na curva correspondente a  $E'$ , podem estar relacionadas com a mobilidade de grupos laterais pendentes ou ramificações de final de cadeia que, ganham energia térmica com o aumento da temperatura e readquirem a mobilidade perdida durante a formação da rede polimérica. A partir da temperatura de 150 °C, uma nova elevação de  $E'$  é observada e deve estar

relacionada com a reação de pós polimerização através do aumento de temperatura ocorrendo um novo pico a 167°C em  $\tan \delta$ , relacionada a uma segunda  $T_g$ .

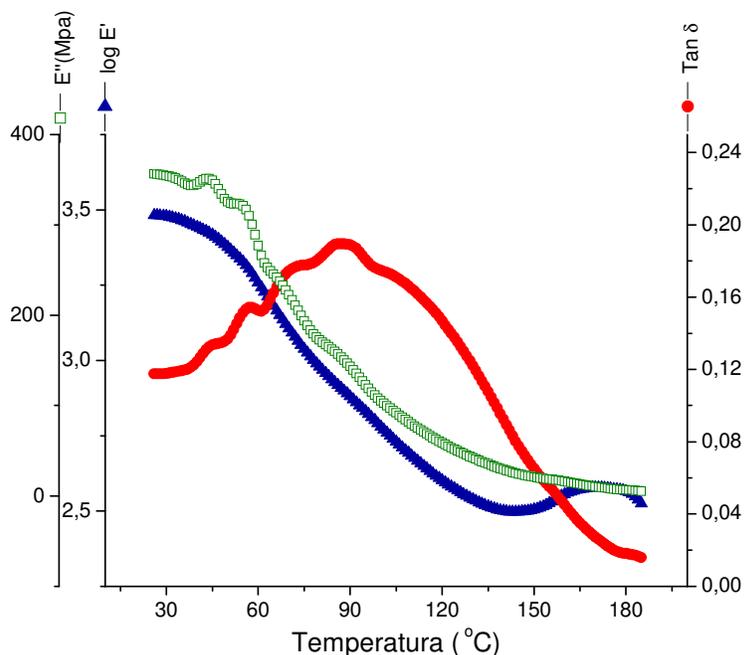


**Figura 4.10-** Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda( $E''$ ) e medidas de  $\tan (\delta)$  para a composição n° 2.

A curva de  $\tan \delta$  para a amostra de número 3 mostra um pico mais largo quando comparado às curvas obtidas para as composições de n° 1 e n° 2. Tem sido demonstrado que a largura da curva de  $\tan \delta$  está diretamente relacionada com a heterogeneidade do polímero de modo que as redes poliméricas mais homogêneas apresentam picos mais estreitos.<sup>136</sup>

Esta observação pode estar relacionada à maior quantidade de diluente TEGDMA na composição n° 3 em relação às outras composições.

As curvas características para as análises de DMTA referentes à amostra n° 3 também mostram uma queda acentuada no módulo de armazenamento  $E'$  conforme o aumento da temperatura. Porém, a partir da temperatura de 145 °C observa-se um aumento do módulo, característico para a reação de polimerização posterior, devido à energia térmica fornecida com o aumento da temperatura.



**Figura 4.11 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda( $E''$ ) e medidas de  $\tan \delta$  para a composição nº 3.**

O comportamento da curva referente ao módulo de armazenamento da composição nº 4 mostra a diminuição do valor do módulo com o aumento da temperatura até a temperatura próxima a 113 °C na qual inicia-se um aumento do módulo indicativo da reação de pós cura térmica e aumento da mobilidade das cadeias. O primeiro pico, de reduzida intensidade, ocorre na faixa entre 113 e 148 °C e pode estar relacionado à movimentação de grupos laterais que começam a ter certa mobilidade enquanto que, um segundo pico, iniciado a partir desta temperatura, apresenta características de estar relacionado à reação de pós cura aumentando a Tg do material para temperaturas próximas a 187°C, conforme indicado pela linha crescente do gráfico de  $\tan \delta$ . O perfil característico da curva de  $\tan \delta$  para o material mostra largura acentuada, que está relacionado à formação de uma rede polimérica heterogênea. As características da análise de DMTA para a composição de número 4 estão mostradas na figura 4.12 , a seguir.

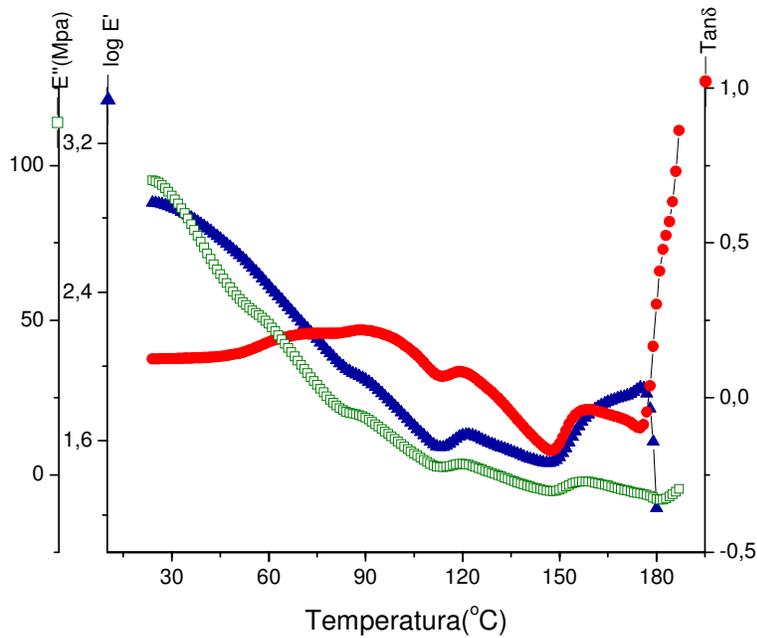


Figura 4.12 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de  $\tan \delta$  para a composição n.º4.

Na composição de número 5, o decaimento acelerado do módulo de elasticidade  $E'$  é contínuo até temperatura próxima a  $80^{\circ}\text{C}$  e uma primeira transição é observada no gráfico de  $\tan \delta$  a  $67^{\circ}\text{C}$  associada à transição vítrea em baixa temperatura. A continuidade do aquecimento a partir de  $80^{\circ}\text{C}$  dá origem a uma flutuação do módulo com aumento do mesmo caracterizando uma segunda transição ( $T_g$ ) relacionada a pós cura térmica e localizada em  $160$  e  $180^{\circ}\text{C}$ .

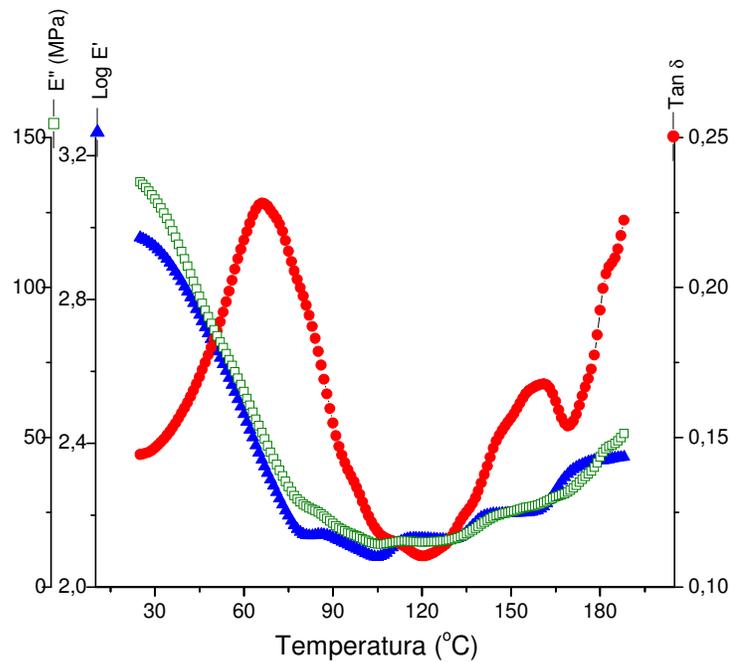
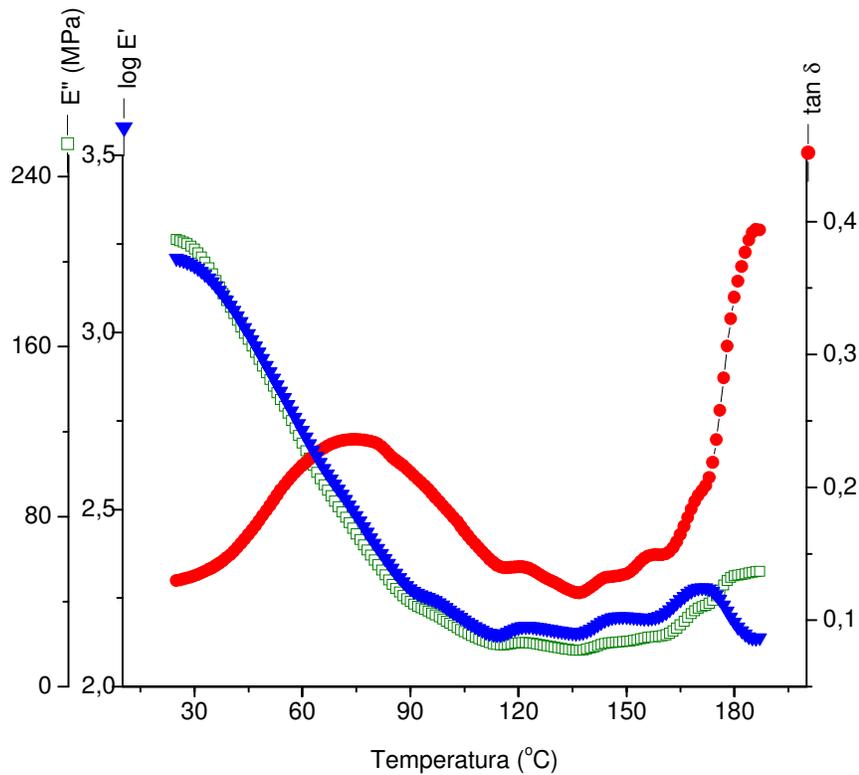


Figura 4.13 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de  $\tan \delta$  para a composição n.º 5

Para a composição de número 6 observa-se o decaimento do módulo até valores de temperatura próximos a 90°C onde começa o patamar de estabilidade do módulo  $E'$  na faixa de 100-160 °C. Com a continuidade do aquecimento inicia-se um novo processo de polimerização com a maior mobilidade das cadeias, semelhante ao comportamento observado para as outras composições. Observa-se o formato bimodal da curva de  $\tan \delta$ , no qual a  $T_g$  inicial do compósito localiza-se em 75°C e após o aquecimento a 186°C.



**Figura 4.14 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de  $\tan (\delta)$  para a composição n° 6**

Na composição 7 observa-se o decaimento do módulo na curva de  $E'$  até valores próximos de 108 °C , com o pico de  $T_g$  em  $\tan \delta$  centralizado em 80 °C . O patamar de estabilidade do módulo ocorre na faixa entre 108-156 °C. O processo de polimerização, devido ao aquecimento, começa a ocorrer a partir de temperaturas em torno de 154°C , mostrando que a composição tende a apresentar uma segunda  $T_g$  em valores acima de 180 °C com a formação do formato bimodal para a curva de  $T_g$ .

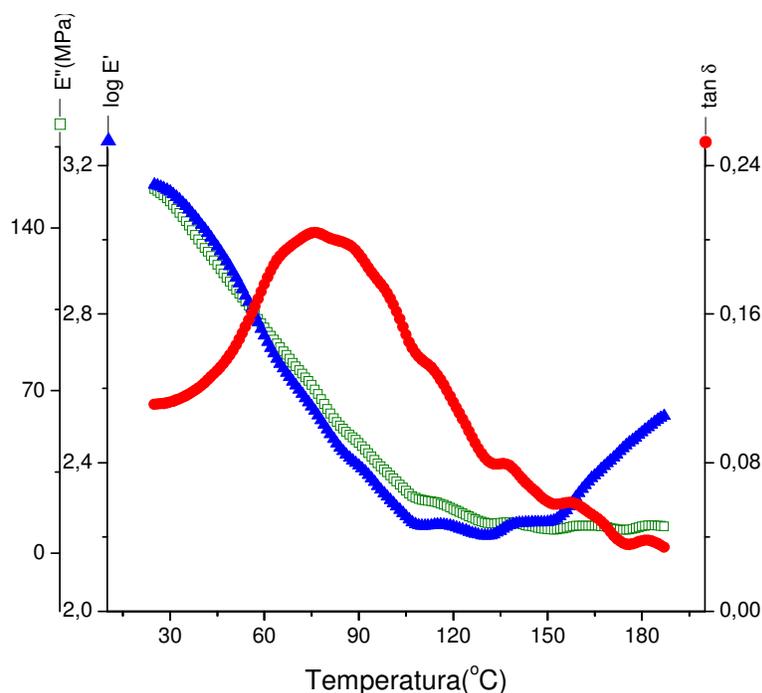


Figura 4.15 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e medidas de  $\tan \delta$  para a composição nº 7.

Observando-se os resultados obtidos para as composições nota-se um perfil semelhante para todas as curvas obtidas com a ocorrência de fases como: decaimento do módulo, patamar de estabilidade, aumento de módulo e ocorrência de pós-cura para todos os compósitos analisados.

Uma análise mais detalhada nos resultados mostra que os maiores valores encontrados para as temperaturas de transição vítrea ocorrem para as composições 3 e 4 com 88 e 87 °C respectivamente. Estes compósitos correspondem aos compósitos que obtiveram os maiores graus de conversão e que apresentam as maiores quantidades do monômero diluente TEGDMA correspondente a 60 e 40 % em massa para cada composição respectiva. Outro fator de destaque é a largura do pico correspondente à  $T_g$  sendo que a maior largura do pico de  $T_g$  corresponde à composição de número 3, fato este que corrobora que a maior heterogeneidade da rede do compósito coincide com a maior quantidade de TEGDMA na composição.

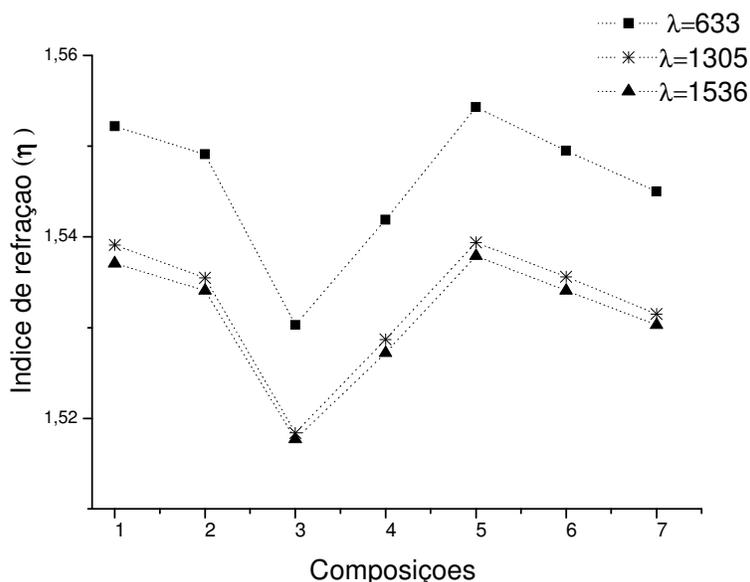
Os compósitos números 1 e 2 apresentaram picos mais estreitos e com menores temperaturas de transição. Estes materiais correspondem aos menores graus de conversão obtidos pela análise de dados de infravermelho. O fato de os picos apresentarem-se mais estreitos sugere a formação de redes mais homogêneas para estas duas composições.

**Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos**

Composição	BISGMA(%)	BISEMA(%)	TEGDMA(%)	Faixa de Tg (°C)	Tg (°C)	Largura tan δ (°C)	E' (37 °C) MPa	E''	G.C
1	70	10	20	50-70	64	20	807	125	49,6
2	30	60	10	34-77	58	43	577	100	54,7
3	30	10	60	36-139	88	103	2866	344	78,2
4	50	10	40	47-115	87	68	618	79	60,3
5	50	40	10	32-92	66	60	754	116	46,2
6	50	30	20	38-115	75	77	1315	187	50,4
7	50	20	30	36-118	77	82	1179	139	56,1

#### 4.6 - Medidas de índice de refração

Na figura 4.16 a seguir, são apresentados os dados das medidas realizadas.



**Figura 4.16– Medidas de índice de refração das composições 1-7**

Do gráfico pode-se observar que os índices de refração, embora experimentem alguma variação de acordo com a natureza da composição, apresentam valores muito próximos. Este resultado corrobora estudo semelhante<sup>137</sup> em que foi observado que a variação na composição dos monômeros não teve influência significativa na translucência para as blendas analisadas.

A tabela 4.5, a seguir, mostra os valores dos índices de refração obtidos para as amostras aqui estudadas.

**Tabela 4.5 – Medidas de Índices de Refração**

Amostra	$\eta$ ( $\lambda=633$ )	$\eta$ ( $\lambda=1305$ )	$\eta$ ( $\lambda=1536$ )
1	1,5522	1,5391	1,5371
2	1,5491	1,5355	1,5341
3	1,5303	1,5184	1,5177
4	1,5419	1,5287	1,5272
5	1,5543	1,5394	1,5379
6	1,5495	1,5356	1,5341
7	1,5450	1,5315	1,5303

O índice de refração, uma das propriedades ópticas mais fundamentais dos materiais, representa medida da redução da velocidade da luz no meio, em relação à velocidade da luz no vácuo ou do ar. Assim, quanto maior a densidade do meio, maior a dificuldade da passagem da luz e maior o índice de refração.<sup>138</sup>

Conforme relato na literatura<sup>139</sup> observa-se uma variação do índice de refração dinâmico durante o processo de polimerização. Em decorrência disso, conforme as amostras são polimerizadas, o índice de refração aumenta com o aumento da densidade de reticulação e da viscosidade do meio reacional.

É importante considerar o índice de refração dos dimetacrilatos, pois a formulação de compósitos restauradores dentários com alto grau de conversão e profundidade de cura depende de índices de refração da matriz polimérica. Quanto maior a convergência entre o índice de refração da matriz polimérica e o índice de refração das cargas inorgânicas, melhor a qualidade óptica do compósito.<sup>30</sup> Cargas inorgânicas típicas apresentam índices de refração em torno de 1,5. Deste ponto de vista, as composições obtidas mostram-se adequadas para o uso em compósitos restauradores.

#### **4.7- Medidas de ângulos de contato**

O caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície polimérica pode ser estimado de acordo com o ângulo de contato formado com uma gotícula de água. Superfícies com características hidrofóbicas tendem a apresentar baixa energia de superfície e formar ângulos maiores com a água.<sup>140</sup> Medidas de energia livre de superfície com altos valores são requeridos quando a adesão é uma característica

importante, mas indesejável se a resistência à formação de placa é necessária. Por outro lado, materiais com maior repelência a água tendem a apresentar melhor estabilidade de cor e maior resistência.

A investigação dos ângulos de contato para materiais dentários é de interesse prático, uma vez que a hidrofiliabilidade dos materiais dentários exerce influência sobre a sorção de água e, conseqüentemente, sobre a eluição de monômeros residuais. Relato disponível na literatura<sup>141</sup> investiga a possibilidade de reduzir a aderência de bactérias e a formação de placa dentária através de agentes ativos, baseados em compostos de silicone e siloxanos, que atuam como redutores de energia de superfície e promotores de aumento do ângulo de contato. No entanto, a resistência adesiva dos materiais aos substratos dentários mostra uma correlação positiva com o aumento dos valores dos parâmetros de medida de energia de superfície.<sup>142</sup> Desta forma, é preciso que as propriedades requeridas sejam minuciosamente estudadas e os elementos de composição sejam dosados com precisão para que a obtenção de uma propriedade não torne inviável a obtenção de outra.

As medidas de ângulos de contato obtidas apresentaram variações entre si com desvios padrões elevados. A ocorrência destas diferenças, para uma mesma composição, pode estar associada à heterogeneidade do material, característica da própria formação da rede polimérica durante o processo de polimerização.

Este tipo de variação foi observado para medidas de ângulos de contato em composições semelhantes em estudo onde se relata a influência da heterogeneidade química ou rugosidade superficial considerando-se que espécies químicas diferentes têm diferentes energias de superfície específica.<sup>143</sup>

Conforme discutido no item 2.4, os monômeros mais comumente utilizados em materiais restauradores constituem-se em materiais de natureza heteroatômica possuindo carbono, oxigênio e nitrogênio como principais átomos presentes. Adicionalmente, sua estrutura apresenta grupos como éteres, uretanos, ésteres e hidroxilas. A existência destes grupos e átomos na superfície pode causar diferentes variações na energia da mesma modificando sua interação com a água e, conseqüentemente, alterando a medida de ângulo de contato. Além das características dos monômeros constituintes, os tipos de ligações formadas durante a reação de polimerização também causam efeitos sobre as propriedades das superfícies dos materiais. As medidas de ângulo de contato podem sofrer variações devido a fatores como: rugosidade da superfície, heterogeneidade química, efeito do tamanho da gota, reorientação molecular e penetração das moléculas de líquido na superfície do sólido. Estes fenômenos estão relacionados à histerese do ângulo de contato que acarreta variações nas medidas observadas.<sup>144</sup>

Outra observação já constatada em relatos na literatura é a de que o caráter de hidrofiliabilidade do polímero pode ser diferente do que seria esperado considerando-se puramente a natureza hidrofílica do

monômero que o formou, mesmo no caso de homopolímeros, pois a estrutura física da rede de polímero formada exerce efeito predominante sobre a natureza química dos monômeros constituintes.

No caso de polímeros formados à base de TEGDMA a situação é ainda mais complexa uma vez que a rede polimérica formada é bastante heterogênea e tende a formar redes nas quais os espaços criados tendem a acomodar moléculas de água.<sup>54</sup>

Embora se tenha obtido medidas de ângulos de contato apresentando desvios elevados para uma mesma composição, as medidas mostram que a superfície das amostras para todas as composições tende a ser hidrofóbica, pois os ângulos formados são elevados.

**Tabela 4.6 - Medidas de Ângulo de Contato**

Composição	Ângulo	Desvio	BISGMA(%)	BISEMA(%)	TEGDMA(%)
1	86	6,8	70	10	20
2	87	7,4	30	60	10
3	84	8,9	30	10	60
4	95	8,6	50	10	40
5	89	6,4	50	40	10
6	93	9,3	50	30	20
7	94	6,1	50	20	30

Estudos realizados<sup>143</sup> analisando-se a evolução do ângulo de contato com o tempo de permanência das amostras em água mostraram que o mesmo avança para valores menores com o tempo de sorção. Os resultados observados para copolímeros contendo TEGDMA e BISGMA mostraram ângulos iniciais, para amostras secas, de 75°, indicando uma superfície hidrofóbica decaindo com o tempo de imersão em água. Durante as primeiras 60 horas o ângulo decai lentamente e então mostra uma acentuada queda chegando a 65°, devido ao efeito plastificante da água. Após 170 horas o decaimento é lento e o ângulo medido chega a 55°. As mesmas medidas feitas para um monômero derivado do BISGMA, porém contendo grupos silanos, mostraram valores do ângulo de contato mais estáveis, o que é condizente com a maior hidrofobicidade do material.

As medidas de ângulo de contato obtidas para as sete composições em estudo mostram a tendência a ângulos de contato elevados que indicam materiais com baixa hidrofiliidade representando um fator favorável às características requeridas na utilização dos mesmos como materiais restauradores dentários.

#### 4.8 - Medidas de massa específica

A medida de massa específica pode ser relacionada com a quantidade de espaços vazios ou ‘gaps’ ou ainda com a densidade da rede do polímero. Quanto mais compactada estiver a massa polimérica, menor a facilidade de ocorrer difusão de pequenas moléculas ou monômeros eluídos e , portanto, maior a estabilidade do ‘bulk’ da composição em estudo.

Na figura 4.17 a seguir, apresentam-se os resultados obtidos para as diferentes composições.

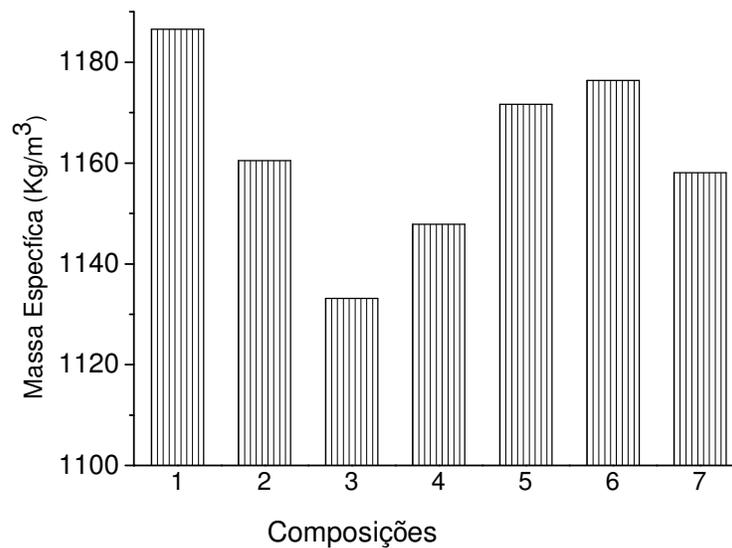


Figura 4.17- Medida de massa específica (Kg/m<sup>3</sup>) para as composições obtidas

A tabela 4.7 a seguir mostra os valores médios de massa específica obtidos para as composições experimentais. Os valores foram calculados a partir de medidas de massa e dimensões dos corpos de prova. As medidas foram feitas para amostras em duplicata.

Tabela 4.7 – Medidas de Massa Específica para as composições

Composição	Massa específica (Kg/m <sup>3</sup> )	BISGMA(%)	BISEMA(%)	TEGDMA(%)
1	1.186,6	70	10	20
2	1.160,5	30	60	10
3	1.133,1	30	10	60
4	1.147,9	50	10	40
5	1.171,6	50	40	10
6	1.176,4	50	30	20
7	1.158,1	50	20	30

Com base nos dados obtidos, não se observa variação nas medidas de massa específica para os materiais com diferentes composições.

#### 4.9 - Medidas de sorção

Estudos têm demonstrado que a maior porção de água absorvida se estabelece predominantemente no interior da matriz polimérica da resina dentária e depende, principalmente, da estrutura e porcentagem de material polimérico. Desta forma o estudo de sorção de água e de solubilidade de materiais dentários à base de polidimetacrilatos, feito a partir dos copolímeros sem a presença da carga inorgânica, constitui um importante aspecto para o entendimento do comportamento de seus compósitos.<sup>116</sup>

As medidas médias da quantidade de sorção de água e os respectivos desvios foram calculados para cada conjunto de 5 amostras com espessuras de discos de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5. As quantidades máximas de sorção de água,  $W_i(\%)$ ,  $W_i (\mu\text{g}/\text{mm}^3)$  e  $W_{sl} (\mu\text{g}/\text{mm}^3)$  foram calculadas para os corpos de prova usando as equações [12], [13] e [14], respectivamente. Os valores médios e desvios padrão, da máxima incorporação de água para os materiais a 37°C, estão dispostos na tabela 4.8.

**Tabela 4.8 - Sorção de água máxima  $W_i$  (%) e  $W_i (\mu\text{g}/\text{mm}^3)$  e valores de solubilidade  $W_{sl} (\mu\text{g}/\text{mm}^3)$**

Espessura (mm)	$W_i(\%)$ máx.	$W_i$ ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )	$W_{sl}$ ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )
0,5	2,998±0,06	34,668±0,15	11,600±0,26
1,0	2,928±0,11	35,296±0,04	10,735±1,61
1,5	2,656±0,07	35,300±0,02	14,844±2,14
2,0	2,653±0,06	32,220±0,03	11,180±2,21
2,5	2,669±0,06	32,736±0,03	07,010±1,60

Conforme mostrado na tabela, os valores médios de sorção  $W_i$  em  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  obtidos no grupo estudado encontram-se na faixa que abrange entre (32,22-35,29  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ). A obtenção de valores dentro desta faixa significa que os materiais obtidos estão em conformidade com as exigências requeridas pelo padrão da norma ISO 4049 que estabelece o parâmetro de (40  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) como o valor máximo de incorporação de água para que o material seja considerado apto para o uso como restaurador dentário. Entretanto, se levarmos em consideração os valores encontrados referentes à eluição de monômeros residuais não reagidos, o parâmetro  $W_{sl}$  ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ), a absorção global de água fica na faixa de 40 a 50  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ . Conseqüentemente, o material estudado, para ser considerado adequado para o uso conforme exigência máxima do parâmetro de sorção deve ter este parâmetro reduzido.

Deve-se observar que os fenômenos de sorção de água e de eluição ou solubilidade de monômeros residuais ocorrem simultaneamente. Assim, embora as medidas mostrem uma tendência a menores valores de sorção de água ( $W_i\%$ ) para as amostras com maiores espessuras (1,5; 2,0 e 2,5 mm), quando comparados aos valores de sorção de água ( $W_i\%$ ) obtidos para as amostras com menores espessuras (0,5 e 1,0 mm), o efeito global de sorção de água e solubilidade tende a ser maior para as amostras com maiores espessuras. Comportamento semelhante foi observado em estudo reportado na literatura no qual, amostras de compósitos dentários comerciais possuindo variadas espessuras foram avaliados em relação à sorção e difusão de água.<sup>46</sup>

A Figura 4.18 mostra a curva de comportamento da cinética de sorção de água para cada grupo de amostras estudadas. Os dados referentes à sorção de água no estágio inicial exibem comportamento linear mostrando um pico de máximo. Conforme pode ainda ser observado na figura, na fase inicial, o processo de sorção é independente da espessura e os valores obtidos encontram-se muito próximos.

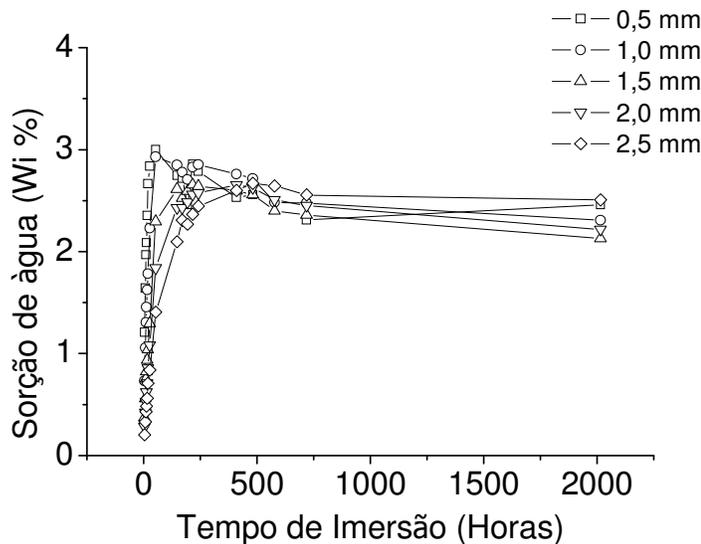
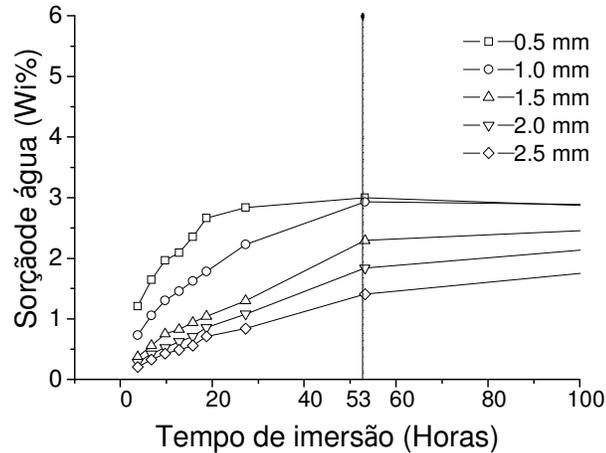


Figura 4.18 - Sorção de água ( □ 0,5 mm, ○ 1,0 mm, △ 1,5 mm, ▽ 2,0 mm, ◇ 2,5 mm). Valores médios para n=5

Para melhor avaliação do estágio inicial da sorção, as curvas correspondentes a esta fase são exibidas em detalhe na figura 4.19. Na figura, observa-se que todos os corpos de prova exibem altas taxas de sorção até aproximadamente 53 horas de imersão. Após este período, as velocidades de sorção sofrem redução.



**Figura 4.19 - Cinética da sorção de água. Valores médios para n=5**

Para os cálculos do coeficiente de difusão, as medidas médias da quantidade de sorção de água e os respectivos desvios foram calculados para cada conjunto de amostras com espessuras de discos de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5. Os dados foram analisados por ANOVA e os grupos foram comparados. Comparações múltiplas também foram realizadas usando testes de Tukey-Kramer. As planilhas de cálculo utilizadas para a análise dos dados por ANOVA e testes de Tukey-Kramer encontram-se nos Anexos II e III, respectivamente.

Os coeficientes de difusão(D) são obtidos pela superposição das curvas experimental e teórica, sendo a última representada pela equação [19]. O valor obtido para o coeficiente de difusão foi de  $6,38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  com uma variância de 0,01 %. A superposição das curvas está mostrada na figura 4.20, na qual a sorção de água é acompanhada através da integração da equação de derivada parcial, (PDE), de Fick a partir dos dados experimentais de  $C/C_0$  para as espessuras de 0,5 mm, 1,0 mm 1,5 mm 2, 0 mm e 2,5 mm.

O valor obtido para o coeficiente de difusão é comparável com valores obtidos por outras pesquisas utilizando-se materiais similares.<sup>37,57,145</sup>

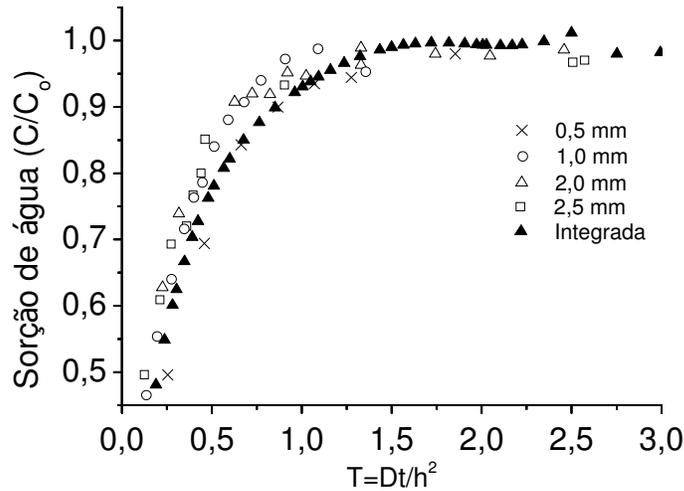


Figura 4.20 - Sorção de água  $C/C_0$  versus  $T$  (parâmetro adimensional) e curva cinética da equação de difusão teórica.

É interessante notar que as simulações teóricas se sobrepõem aos dados experimentalmente obtidos em toda a extensão da curva de sorção. Esta observação confirma que a difusão obedece a Lei de Fick e pode ser assumida para o comportamento do copolímero durante todo o período de sorção. Resultados semelhantes<sup>46</sup> foram obtidos em estudos anteriores e corroboram o resultado aqui encontrado.

A quantidade de água absorvida por um material polimérico depende, entre outros fatores, das características de hidrofiliicidade, dos componentes individuais da mistura e da estrutura da rede polimérica. Numerosos estudos<sup>55,56,66,67</sup> têm relatado que a água absorvida por um polímero hidrofílico pode existir em três formas distintas: água livre, água ligada que pode ser congelada e água não cristalizável. Os diferentes tipos de ligação possíveis para as moléculas de água e suas interações com a rede polimérica resultam em efeitos de natureza distintas, tais como a plastificação, o intumescimento ou as variações dimensionais no polímero. Além disso, a exposição do material ao contato com a água a elevadas temperaturas pode causar efeitos irreversíveis ao material tais como degradação química e origem de fissuras. Alguns estudos têm demonstrado<sup>55,56,57</sup> que a extensão da sorção de água por um determinado polímero ou compósito polimérico pode ser melhor entendido quando consideramos os parâmetros de solubilidade de Hoy ( $\delta$ ) que são calculados pela adição das constantes de atração molar de cada unidade de repetição ou grupo funcional que compõe a cadeia polimérica. Na composição aqui analisada os monômeros BisGMA, BisEMA e TEGDMA foram utilizados na proporção de 50:20:30 % em massa.

Segundo Sideridou et al<sup>49</sup>, os valores de sorção de água para os polímeros puros são de 6,3% para o TEGDMA, 1,8% para o BisEMA e 2,6% para o BisGMA. O elevado valor de sorção relacionado ao TEGDMA pode ser atribuído à alta flexibilidade e heterogeneidade da rede do polímero que disponibiliza espaços sujeitos a acomodar grandes quantidades de moléculas de água.

Devido às diferenças de características dos monômeros constituintes dos materiais dentários poliméricos, um dos caminhos para melhorar as propriedades dos mesmos consiste em determinar as proporções que mostrem efeitos combinados favoráveis tais como o elevado grau de conversão e redução de sorção. O incremento nos valores do grau de conversão dos materiais quando utilizado o monômero TEGDMA quase sempre justifica seu uso nas composições a despeito de seu elevado índice de sorção. Além disso, os valores de sorção e solubilidade esperados para as composições contendo TEGDMA mostram-se menores que os esperados considerando-se puramente as suas quantidades utilizadas e as características de seus homopolímeros, este fato pode ser atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos funcionais OH do BisGMA e os grupos C=O e -O- do TEGDMA que acabam por evitar a solubilidade dos monômeros não reagidos ao torná-los mais estáveis após as ligações por pontes de hidrogênio.

Conforme pode ser visto na tabela 4.8, os resultados de sorção obtidos mostram-se satisfatórios. Por comparação, observa-se que estudos reportados na literatura exibem valores de sorção na faixa de 0,55- 12,83%<sup>55</sup> e 9,9- 19,8  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  para compósitos dentários.<sup>24</sup>

Além disso, deve ser notado que os índices de sorção foram obtidos para os materiais puramente poliméricos sem a presença de qualquer tipo de carga inorgânica na composição, elevando a porcentagem de sorção de água total, pois nos compósitos poliméricos dentários, a água é essencialmente absorvida na porção orgânica do material e a presença de carga inorgânica causaria um significativo decréscimo nos valores de sorção obtidos.

## CONCLUSÕES

As composições com maiores quantidades de monômero diluente TEGDMA, contendo valores a partir de 40% em massa do mesmo, mostraram decréscimo na estabilidade térmica dos compostos formados, evidenciando que se deve evitar quantidades muito elevadas deste monômero nas composições.

As medidas de ângulo de contato mostraram que a superfície das amostras, para todas as composições, tende a ser hidrofóbica tornando-as adequadas para a utilização desejada. Não foram evidenciadas diferenças de medidas de ângulo de contato para as diferentes composições.

Pelos dados obtidos das análises de DMTA, as composições de números 1 (70% de BisGMA , 10% de BisEMA , 20% de TEGDMA) e 2 (30% de BisGMA , 60% de BisEMA , 10% de TEGDMA) apresentaram, comparativamente às demais composições, picos mais estreitos de temperaturas de transição vítrea o que infere-se estar relacionado à maior homogeneidade da rede polimérica formada. Nas análises de dados de infravermelho, as referidas composições apresentaram baixos graus de conversão.

Os testes de sorção realizados para a composição de número 7 (50% de BisGMA , 20% de BisEMA , 30% de TEGDMA) mostraram que a mesma apresenta-se adequada quanto ao parâmetro de sorção de água. O valor obtido para o coeficiente de difusão de água na amostra foi de  $6,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Os resultados de sorção obtidos mostram-se satisfatórios para a aplicação requerida, segundo a norma ISO 4049 para materiais dentários.

Em relação à estabilidade térmica, as composições com 40 e 60% do monômero TEGDMA mostraram-se menos estáveis em relação às demais composições. A análise da influência da temperatura sobre os materiais evidencia que a estabilidade dos compósitos formados não depende apenas do grau de conversão, já que este valor foi elevado para estas composições, mas também das características individuais dos monômeros e dos efeitos sinérgicos da combinação dos materiais na formação da rede polimérica.

Comparando-se as medidas de grau de conversão e de temperaturas de transição vítrea, observa-se que existe uma convergência dos resultados, no sentido de que os maiores graus de conversão foram obtidos para as amostras que apresentaram as maiores temperaturas de transição vítrea.

O valor do grau de conversão mostra-se mais elevado conforme a maior quantidade do monômero diluente TEGDMA, este fato foi relacionado à facilidade de propagação dos centros ativos na reação facilitada pela menor viscosidade do meio reacional que é promovida pelo referido monômero. Assim, os valores de conversão mais elevados foram obtidos para as composições de

número 3(30% de BisGMA , 10% de BisEMA , 60% de TEGDMA) e de número 4 (50% de BisGMA , 10% de BisEMA , 40% de TEGDMA) as quais apresentam as maiores quantidades porcentuais em massa do monômero diluente TEGDMA. Não foi possível estabelecer-se uma correlação entre as medidas de dureza e o grau de conversão dos materiais obtidos.

As composições estudadas mostraram características gerais adequadas para serem utilizadas como materiais restauradores dentários sendo que as composições 1 e 2 apresentaram melhores propriedades devido, provavelmente, à formação de uma rede polimérica mais homogênea o que é desejável para a estabilidade e durabilidade do material, minimizando o aparecimento de tensões durante a sua utilização.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes de sorção, de forma sistemática, contemplando as amostras com diferentes composições de monômeros com a finalidade de analisar a influência da rede polimérica formada nas propriedades de sorção dos materiais testados.

Realizar, em laboratório, testes que simulem o desempenho dos materiais aos esforços mastigatórios tais como testes de abrasão e testes mecânicos aos esforços oscilatórios.

### **Considerações Finais**

Materiais compósitos dentários são versáteis e a sua utilização tem apresentado uso crescente e contínuo desde o início de seu advento, há mais de 50 anos. Muitos avanços vêm sendo feito no desenvolvimento de materiais dentários<sup>146,147,148</sup> e as perspectivas apontam para a utilização de materiais dotados de componentes com propriedades antimicrobianas e de materiais nano-estruturais. Aliando-se este fato ao avanço no entendimento e no uso da nanotecnologia para a composição de materiais restauradores dentários, estabelece-se uma área de pesquisa de grande interesse e reforça-se a expectativa de desenvolvimento de novos materiais com um mercado promissor.

Além disso, existe a perspectiva da utilização de materiais inteligentes, tais como polímeros, que modificam drasticamente sua conformação estrutural diante de um estímulo externo alterando suas propriedades bem como a perspectiva de uso de materiais auto-regenerativos, com capacidade de prolongar a vida útil dos materiais restauradores dentários.

# ANEXOS

## ANEXO I

### Anexo I - Espectro de Absorção do Fotoiniciador

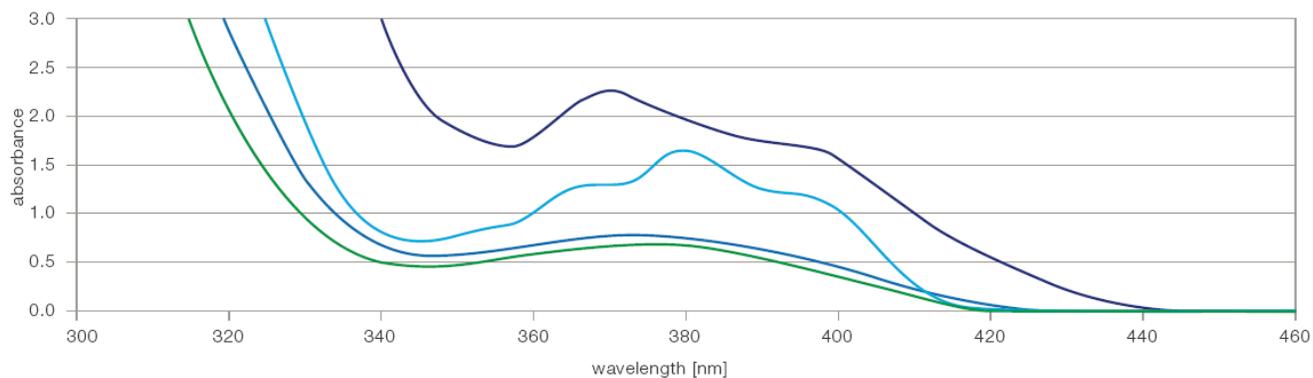


Figura 4.21- \*Espectro de Absorção do Fotoiniciador 2,4,6 – trimetilbenzoil difenilfosfínico

\*O espectro referente ao fotoiniciador corresponde a segunda linha, de cima para baixo na figura, mostrando o pico de absorção do fotoiniciador que abrange a faixa espectral de 340 nm até aproximadamente 410 nm.

## ANEXO II

### Anexo II- Dados Estatísticos ANOVA para as medidas do coeficiente de difusão

Anova: fator único

#### RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
0,343343	4	1,775939	0,443985	0,00777
0,343343	4	1,775939	0,443985	0,00777
0,472973	4	2,050064	0,512516	0,020136
0,447948	4	2,288837	0,572209	0,010652
0,501502	4	2,604431	0,651108	0,011839
0,603604	4	2,874837	0,718709	0,020987
0,713714	4	3,268533	0,817133	0,011556
1	4	3,865509	0,966377	0,002014
1	4	3,865509	0,966377	0,002014
0,921922	4	3,700269	0,925067	0,004929
0,971	4	3,879892	0,969973	0,000602
0,946	4	3,619774	0,904944	0,007966
0,925425	4	3,764224	0,941056	0,003047
0,901401	4	3,705227	0,926307	0,00273
0,90991	4	3,602	0,9005	0,004001
0,90991	4	3,462	0,8655	0,004521
0,881882	4	3,47873	0,869683	0,007888
0,881882	4	3,485444	0,871361	0,007557
0,872	4	3,299011	0,824753	0,009874
0,773273	4	3,19553	0,798882	0,007641
0,84	4	3,199845	0,799961	0,016859

#### ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,352957	20	0,117648	14,33439	1,97E-16	1,739417
Dentro dos grupos	0,517065	63	0,008207			
Total	2,870023	83				

## ANEXO III

### Anexo III- Teste de Tukey Kramer referente ao cálculo do Coeficiente de difusão

Comparison	Absolute Difference	Std. Error of Difference	Critical Range	Results
Group 1 to Group 2	0	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 1 to Group 3	0,068531	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 1 to Group 4	0,128225	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 1 to Group 5	0,207123	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 1 to Group 6	0,274725	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 7	0,373149	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 8	0,522393	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 9	0,522393	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 10	0,481083	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 11	0,525988	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 12	0,460959	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 13	0,497071	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 14	0,482322	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 15	0,456515	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 16	0,421515	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 17	0,425698	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 18	0,427376	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 19	0,380768	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 20	0,354898	0,04529732	0,237	Means are different
Group 1 to Group 21	0,355977	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 3	0,068531	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 2 to Group 4	0,128225	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 2 to Group 5	0,207123	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 2 to Group 6	0,274725	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 7	0,373149	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 8	0,522393	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 9	0,522393	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 10	0,481083	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 11	0,525988	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 12	0,460959	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 13	0,497071	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 14	0,482322	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 15	0,456515	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 16	0,421515	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 17	0,425698	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 18	0,427376	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 19	0,380768	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 20	0,354898	0,04529732	0,237	Means are different
Group 2 to Group 21	0,355977	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 4	0,059693	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 3 to Group 5	0,138592	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 3 to Group 6	0,206193	0,04529732	0,237	Means are not different

Group 3 to Group 7	0,304617	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 8	0,453861	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 9	0,453861	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 10	0,412551	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 11	0,457457	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 12	0,392427	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 13	0,42854	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 14	0,413791	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 15	0,387984	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 16	0,352984	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 17	0,357166	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 18	0,358845	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 19	0,312237	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 20	0,286366	0,04529732	0,237	Means are different
Group 3 to Group 21	0,287445	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 5	0,078899	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 4 to Group 6	0,1465	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 4 to Group 7	0,244924	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 8	0,394168	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 9	0,394168	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 10	0,352858	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 11	0,397764	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 12	0,332734	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 13	0,368847	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 14	0,354098	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 15	0,328291	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 16	0,293291	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 17	0,297473	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 18	0,299152	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 19	0,252544	0,04529732	0,237	Means are different
Group 4 to Group 20	0,226673	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 4 to Group 21	0,227752	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 6	0,067601	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 7	0,166025	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 8	0,315269	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 9	0,315269	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 10	0,27396	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 11	0,318865	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 12	0,253836	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 13	0,289948	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 14	0,275199	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 15	0,249392	0,04529732	0,237	Means are different
Group 5 to Group 16	0,214392	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 17	0,218575	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 18	0,220253	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 19	0,173645	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 20	0,147775	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 5 to Group 21	0,148853	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 7	0,098424	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 8	0,247668	0,04529732	0,237	Means are different
Group 6 to Group 9	0,247668	0,04529732	0,237	Means are different

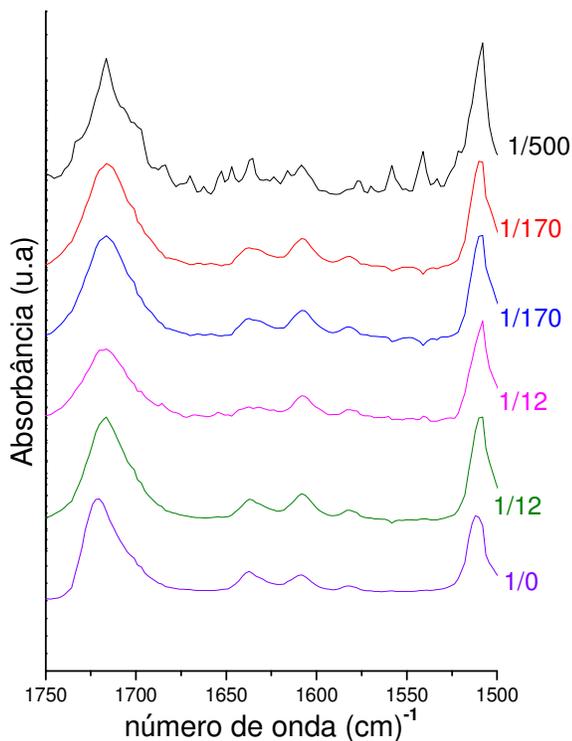
Group 6 to Group 10	0,206358	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 11	0,251264	0,04529732	0,237	Means are different
Group 6 to Group 12	0,186234	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 13	0,222347	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 14	0,207598	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 15	0,181791	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 16	0,146791	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 17	0,150973	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 18	0,152652	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 19	0,106044	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 20	0,080173	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 6 to Group 21	0,081252	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 8	0,149244	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 9	0,149244	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 10	0,107934	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 11	0,15284	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 12	0,08781	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 13	0,123923	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 14	0,109174	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 15	0,083367	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 16	0,048367	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 17	0,052549	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 18	0,054228	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 19	0,00762	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 20	0,018251	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 7 to Group 21	0,017172	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 9	0	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 10	0,04131	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 11	0,003596	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 12	0,061434	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 13	0,025321	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 14	0,040071	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 15	0,065877	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 16	0,100877	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 17	0,096695	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 18	0,095016	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 19	0,141624	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 20	0,167495	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 8 to Group 21	0,166416	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 10	0,04131	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 11	0,003596	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 12	0,061434	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 13	0,025321	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 14	0,040071	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 15	0,065877	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 16	0,100877	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 17	0,096695	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 18	0,095016	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 19	0,141624	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 20	0,167495	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 9 to Group 21	0,166416	0,04529732	0,237	Means are not different

Group 10 to Group 11	0,044906	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 12	0,020124	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 13	0,015989	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 14	0,001239	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 15	0,024567	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 16	0,059567	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 17	0,055385	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 18	0,053706	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 19	0,100315	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 20	0,126185	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 10 to Group 21	0,125106	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 12	0,06503	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 13	0,028917	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 14	0,043666	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 15	0,069473	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 16	0,104473	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 17	0,100291	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 18	0,098612	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 19	0,14522	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 20	0,171091	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 11 to Group 21	0,170012	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 13	0,036112	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 14	0,021363	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 15	0,004444	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 16	0,039444	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 17	0,035261	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 18	0,033582	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 19	0,080191	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 20	0,106061	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 12 to Group 21	0,104982	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 14	0,014749	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 15	0,040556	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 16	0,075556	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 17	0,071373	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 18	0,069695	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 19	0,116303	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 20	0,142174	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 13 to Group 21	0,141095	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 15	0,025807	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 16	0,060807	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 17	0,056624	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 18	0,054946	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 19	0,101554	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 20	0,127424	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 14 to Group 21	0,126345	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 16	0,035	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 17	0,030817	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 18	0,029139	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 19	0,075747	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 20	0,101618	0,04529732	0,237	Means are not different
Group 15 to Group 21	0,100539	0,04529732	0,237	Means are not different

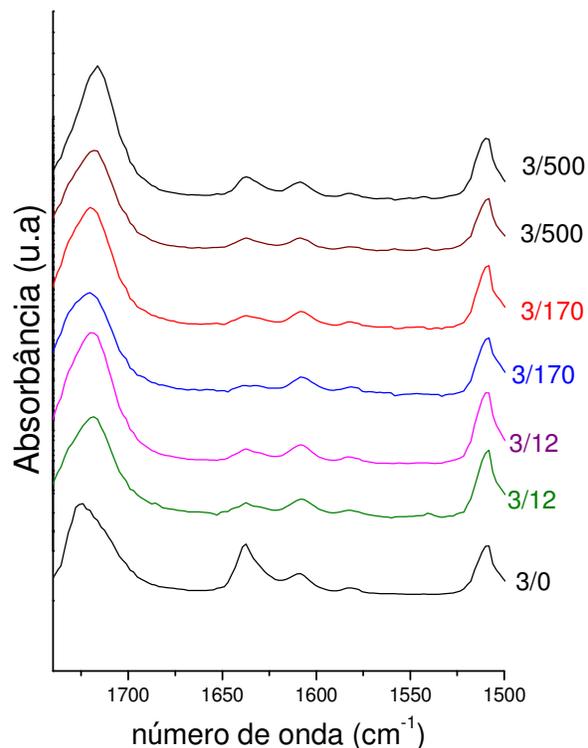
<b>Group 16 to Group 17</b>	0,004183	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 16 to Group 18</b>	0,005861	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 16 to Group 19</b>	0,040747	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 16 to Group 20</b>	0,066618	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 16 to Group 21</b>	0,065539	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 17 to Group 18</b>	0,001679	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 17 to Group 19</b>	0,04493	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 17 to Group 20</b>	0,0708	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 17 to Group 21</b>	0,069721	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 18 to Group 19</b>	0,046608	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 18 to Group 20</b>	0,072479	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 18 to Group 21</b>	0,0714	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 19 to Group 20</b>	0,02587	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 19 to Group 21</b>	0,024792	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>
<b>Group 20 to Group 21</b>	0,001079	0,04529732	0,237	<b>Means are not different</b>

## ANEXO IV

### Anexo IV - Espectros de Infravermelho



**Figura 4.22 – Espectros de absorção FTIR da composição 1.**



**Figura 4.23 – Espectros de absorção FTIR da composição 3.**

Os números nas figuras referem-se :

$n_1/n_2 - n_1$  : número da composição analisada .

As linhas com  $n_2=0$  correspondem às amostras antes da polimerização (para fins de comparação da altura relativa de bandas).

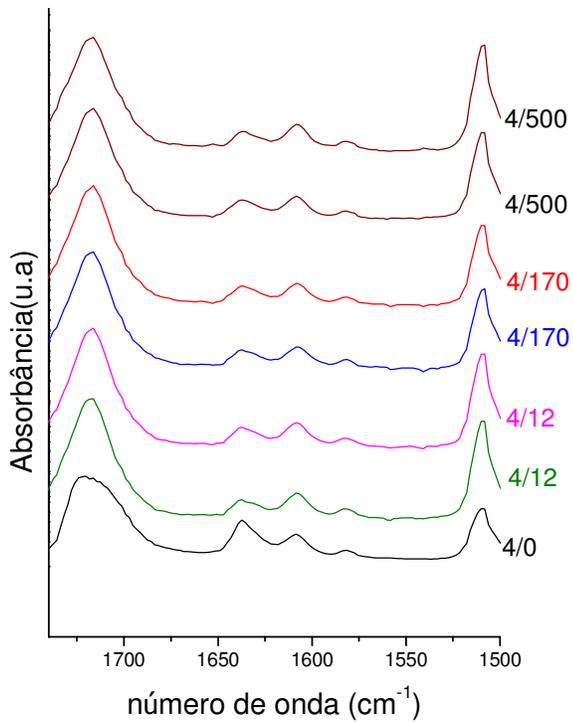
Nas linhas com  $n_2 \neq 0$ ,  $n_2$  corresponde ao número de horas após a polimerização que foi realizada a análise de FTIR.

Por exemplo:

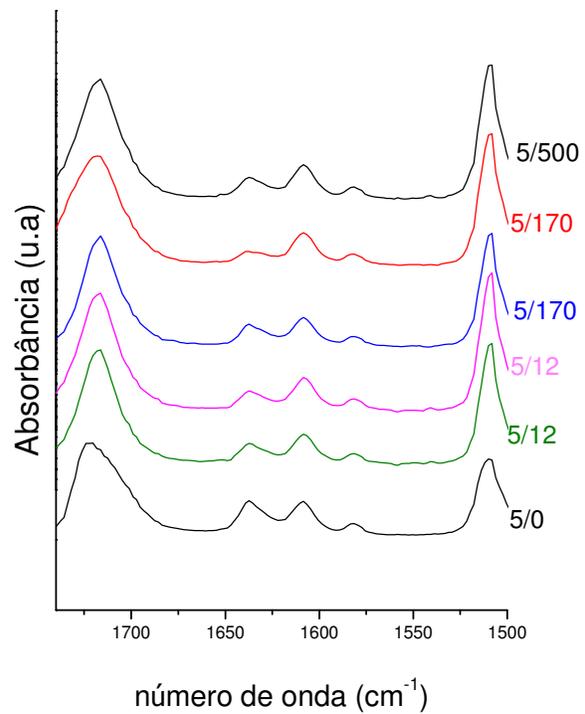
Linha 1/0 – Corresponde à análise de FTIR para a composição de número 1, antes da reação de polimerização.

Linha 1/12– corresponde à análise de FTIR para a composição de número 1 após 12 horas da reação de polimerização.

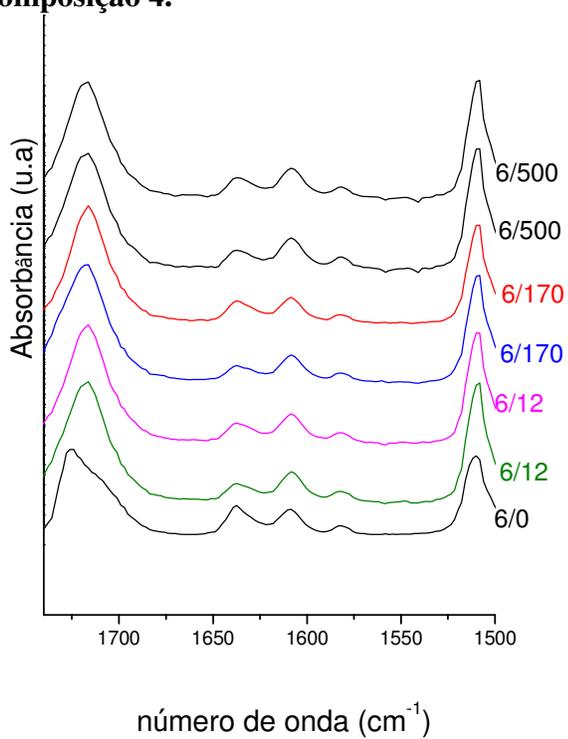
As análises com a mesma numeração correspondem a análises em duplicatas.



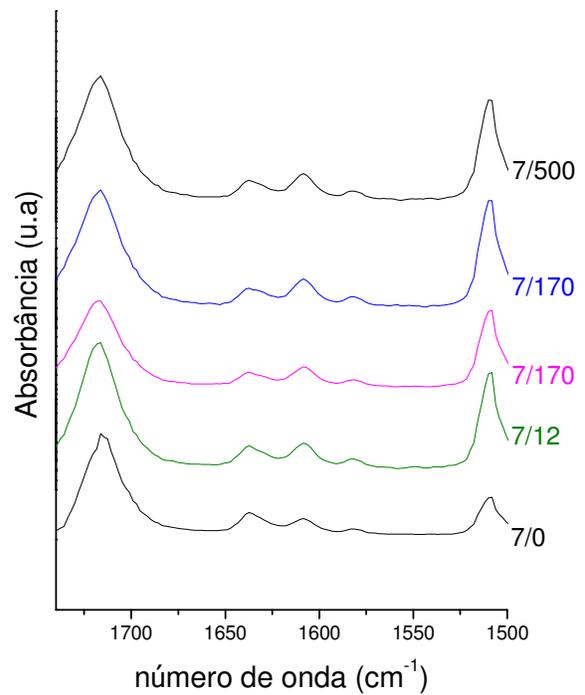
**Figura 4.24 – Espectros de absorção FTIR da composição 4.**



**Figura 4.25 – Espectros de absorção FTIR da composição 5.**



**Figura 4.26 – Espectros de absorção FTIR da composição 6.**



**Figura 4.27 – Espectros de absorção FTIR da composição 7.**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> JONES, F.H. – Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surface Science Reports**. V. 42, p. 75-205, 2001
- <sup>2</sup> COMBE, E.D., BURKE, F.J.T., DOUGLAS, W.H. **Dental Biomaterials**. USA: Kluwer Academic Publishers, 1999, 475 p.
- <sup>3</sup> MEIRA, J.B.C. Avaliação da microinfiltração de restaurações classe II em função do tipo de material, técnica restauradora e fonte de ativação. **Dissertação (Mestrado)**. Faculdade de Odontologia. Universidade de São Paulo – USP, 1999
- <sup>4</sup> DELFINO, C.S., RIBEIRO, C. ,VIEIRA G.F., BRESSIANI, A.H.A., TURBINO, M.L. Uso de novos materiais para o capeamento pulpar(hidroxiapatita-HAp e fosfato tricálcico- $\beta$ -TCP). **Cerâmica**. V. 56, n, 340, 2010
- <sup>5</sup> RODRIGUES FILHO, L.E, LODOVIC, E. Entendendo a utilização de um sistema adesivo autocondicionante. **Revista da APCD**, v.57, n.1, p.53-57, 2003
- <sup>6</sup> BUONOCORE, M.G. Journal of Dental Research. V.34, p. 849, 1955 ‘apud’ NICHOLSON, J.W. Adhesive dental materials and their durability. **International Journal of Adhesion & Adhesives**.v.20, p. 11-16, 2001
- <sup>7</sup> LEUNG, V.W.-H, DARVELL, B.W. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. **Journal of dentistry**. V.25, n.6, p. 475-484, 1997
- <sup>8</sup> McKINNEY, J.E, WU, W. Influence of chemicals on wear of dental composites. **Journal of Dental Research**. v.61, n. 10, p. 1180-1183, 1982
- <sup>9</sup> CALAIS, J.G., SODERHOLM, K.J.M. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composites resins. **Journal of Dental Research**. v.67, n. 5, p. 836-840, 1988
- <sup>10</sup> RUEGGEBERG, F.A. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. **The Journal of Prosthetic Dentistry**. V. 87, n.4, p. 364-379, 2002

- 
- <sup>11</sup> LUKSIN, L.S. Milestones in the history of acrylic products. *Or-chem Topics*. V.23, 1967'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>12</sup> CZAPP A.E., SHNEBEL, E., GOELZ A. Verfahren zur schnebelpolymerisation von gemischten monomeren und polymeren vinylverbindungen. 1941, 975072 'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>13</sup> SCHNEBEL E., Verfahren zur herstellung Von zahnersatzteilen, insbesondere fullungen, aus polymerisations-kunstharzen. Dtsch Reichspatentamt 1940; 7603-7651 'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>14</sup> HENSCHER C.J. Observations concerning in vivo disintegration of silicate cement restorations. **Journal of dental Research**. v.28, p. 528, 1949 'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Science*. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>15</sup> BOWEN, R.L. Use of epoxy resins in restorative materials. *Journal of Dental Research*, v.35, p. 360-369, 1956 'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>16</sup> BOWEN, R.L. Silica resin direct filling material and method of preparation. US Patent 1965, 3,194,783
- <sup>17</sup> KANCHANAVASITA, W, ANSTICE, H.M., PEARSON, G.J. Long term flexural strengths of resin-modified glass ionomer cements. **Biomaterials**. v.19, p. 1703-1713, 1998
- <sup>18</sup> MITRA, S.B. *Journal of Dental Research*, v. 70, p. 72, 1991 'apud' NICHOLSON, J.W. Adhesive dental materials and their durability. **International Journal of Adhesion & Adhesives**.v.20, p. 11-16, 2001
- <sup>19</sup> MAHMOODIAN, M., ARYA, A.B., PORABBAS, B. Synthesis of organic-inorganic hybrid compounds based on BISGMA and its sol-gel behavior analysis using Taguchi method. **Dental Materials**. V. 24, p. 514-521, 2008
- <sup>20</sup> PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p.97-116, 1997

- 
- <sup>21</sup> FERRACANE, J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymers networks. **Dental Materials**. V. 22, p. 211-222, 2005
- <sup>22</sup> DHANPAL, P. YIU, C.K.Y., KING, N.M., TAY, F.R., HIRAISHI, N. Effect of temperature on water sorption and solubility of dental adhesive resins. **Journal of dentistry**. V. 37, p. 122-132, 2009
- <sup>23</sup> VIJANEN, E.K. SKRIFVARS, M., VALLITTU, P.K. Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: Degree of conversion and thermal properties. **Dental Materials**. V. 23, n. 11, p.1420-1427, 2007
- <sup>24</sup> KIM, J.-G., CHUNG, C.-M. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption and water solubility. **Biomaterials**. v. 24, p. 3845-3851, 2003
- <sup>25</sup> CHEN, M-H. CHEN, C-R., HSU, S-H., SUN, S-P, SU, W-F. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. **Dental Materials**. V.22, p. 138-145, 2006
- <sup>26</sup> MOSZNER, N. SALS, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**. V.26, p. 535-576, 2001
- <sup>27</sup> BAYLEY, W.J. US Patent 4,387,215, 1983. 'apud' MOSZNER, N. SALS, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**. V.26, p. 535-576, 2001
- <sup>28</sup> BOWEN, R.L. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 1962, 3,006,112
- <sup>29</sup> CORRÊA, I.C. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: Um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz. **Tese (Doutorado)**. Universidade de São Paulo-USP, 2003
- <sup>30</sup> SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**. v. 23, p. 1819-1829, 2002
- <sup>31</sup> RODRIGUES, M.R., NEUMANN, M.G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n.4, p. 276-286, 2003

- 
- <sup>32</sup> ATAI, M., WATTS, D.C. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. **Dental Materials**. V.22, p. 785-791, 2006
- <sup>33</sup> HALVORSON, R.H., ERICKSON, R.L., DAVIDSON, C.L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dental Materials**. v. 19, n. 4, p. 327-333, 2003
- <sup>34</sup> INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Dentistry – Resin Based Filling Materials. ISO 4049, Switzerland , 1988 (E), 11p
- <sup>35</sup> WANG, H., ZHU M., LI, Y. ZHANG, Q., WANG, H. Mechanical properties of dental resin composites by co-filling diatomite and nanosized silica particles. **Materials science and engineering C**, v.31, p. 600-605, 2011
- <sup>36</sup> PLUEDDEMANN, E.D. Silane Coupling Agents. Second edition. Kluwer:Plenum Press. New York, 1991, 253 p.
- <sup>37</sup> KARABELA, M.M., SIDERIDOU, I.D. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. **Dental Materials**. v. 24 , p. 1631-1639, 2008
- <sup>38</sup> PAPPAS, S.P., YANG, B., KUTAL, C, HOYLE, C. E., DECKER, C. JACOBINE, A.F., NAKOS, S.T., LAPIN, S.C., RAGIN, H.W., BEAM, A.J., WOODS, J.G., MONROE, B.M. *Radiation Curing: Science and Technology*. New york: Plenum Press, 1992, 447 p.
- <sup>39</sup> KRISHNAN, V.K, YAMUNA, V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. **Journal of Oral Rehabilitation**. v.25, p. 747-751, 1998.
- <sup>40</sup> ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. NEW YORK: MCGRAW- HILL. Fourth edition, 2004, 812 p.
- <sup>41</sup> KALACHANDRA, S., SANKARAPANDIAN M., SHOBHA H.K, TAYLOR, D.F., MCGRATH J.E.E. Influence of hydrogen bonding on properties on bis-GMA analogues. **Journal of Materials Science**. V.8, p. 283-286, 1997 ‘apud’ PEREIRA, S.G., NUNES, T.G., KALACHANDRA,S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH<sub>3</sub>Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. **Biomaterials**. v. 23, p. 3799-3866, 2002

- 
- <sup>42</sup> PEREIRA, S.G., NUNES, T.G., KALACHANDRA,S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH<sub>3</sub>Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. **Biomaterials**. v. 23, p. 3799-3866, 2002
- <sup>43</sup> MORGAN, D.R., S., SHOBHA, H.K., GUNDUZ, N., STEJSKAL, E.O. Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and <sup>13</sup>C solution and solid-state NMR spectroscopy. **Biomaterials**. v. 21, p. 1897-1903, 2000
- <sup>44</sup> ANSETH, K.S., WANG, C.M., BOWMAN, C.N. Kinetic evidence of reaction diffusion during the polymerization of multi (meth)acrylate monomers. **Macromolecules**. V. 27, p. 650-655, 1994 ‘apud’ ATAI, M., WATTS, D.C. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. **Dental Materials**. V.22, p. 785-791, 2006
- <sup>45</sup> SIDERIDOU, I.D., KARABELA, M.M. Characteristics of the sorption of water and an ethanol/water solution by light-cured copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with dental dimethacrylates. **Journal of applied polymer science**. V.109, p. 2503-2512, 2008
- <sup>46</sup> ASAOKA, K., HIRANO, S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. **Biomaterials**. v.24, p. 975-979, 2003
- <sup>47</sup> SIDERIDOU, I.D., KARABELA, M.M, VOUVOUDI, E.Ch., PAPANASTASIOU, G.E. Sorption and desorption parameters of water or ethanol in light-cured dental dimethacrylaaate resins. **Journal of applied polymer science**. V.107, p. 463-475, 2008
- <sup>48</sup> CRAIG R.G. Restorative Dental Materials. London: The C.V. Mosby Co., 1989 ‘apud’ YAP, A. U.J. Resin modified glass ionomer cements: a comparison of water sorption characteristics. **Biomaterials**. V. 17, p. 1897-1900, 1996
- <sup>49</sup> SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G. Study of water, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**. v.24, p. 655-665, 2003
- <sup>50</sup> KALACHANDRA, S., KUSY, R.P. Comparasion of water sorption by methacrylate and dimethacrylate monomers and their corresponding polymers. **Polymer**. v.32, p. 2424-2434, 1991 ‘apud’ SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G. Study of water, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**. v.24, p. 655-665, 2003

- 
- <sup>51</sup>MARTIN, N., JEDYNAKIEWCZ, N. Measurement of water sorption in dental composites. **Biomaterials**. v.19, p. 77-83, 1998
- <sup>52</sup> MARTIN, N. JEDYNAKIEWICKZ, N.M., FISHER, A.C. Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives. **Dental Materials**. V.19, p. 77-86, 2003
- <sup>53</sup> BOWEN, R.F., RAPSON, J.E., DICKSON, G. Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins. **Journal of dental research**. V. 61, n. 5, p. 654-658, 1982
- <sup>54</sup> SIDERIDOU, I.D, KARABELA, M.M., VOUVOUDI E.C. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. **Dental materials**. v.24, p. 1131-1136, 2008
- <sup>55</sup>ITO S., HASHIMOTO, M., WADGAONKAR, B., SVIZERO N., CARVALHO, R.M.YIU, C., RUEGGERBERG, F.A., FOULGER, S., SAITO, T., NISHITANI, Y., YOSHIYAMA, M., TAY, F.R., PASHLEY, D.H. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. **Biomaterials**. V.26, P. 6449-6459, 2005
- <sup>56</sup> YIU, C.K.Y., KING, N.M., CARRILHO, M.R.O., SAURO, S., RUEGGERBERG, F.A., PRATI, C., CARVALHO, R.M., PASHLEY, D.H., TAY, F.R. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. **Biomaterials**. v.27, p. 1695-1703, 2006
- <sup>57</sup> MALACARNE, J., CARVALHO, R.M., GOES, M.F., SVIZERO, N., PASHLEY, D.H., TAY, F.R., YUI, C.K, CARRILHO, M.R.O. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. **Dental materials**. v. 22, p. 973-980, 2006
- <sup>58</sup> FERRACANE, J.L. BERGE, H.X., CONDON, J.R., In vitro aging of dental composites in water-Effect of degree of conversion, filler volume, and filler-matrix coupling. **Journal of Biomedical Materials Research**. p. 465-472, 1998
- <sup>59</sup> OYSAED, H. RUYTER, E.I, Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. **Journal of Dental Research**, v.65, n.11, p. 1315-1318, 1986
- <sup>60</sup> OKADA, K., TOSAKI,S., HIROTA, K., HUME, W.R. Surface harness change of restorative filling materials stored in saliva. **Dental Materials**. V. 17, p. 34-39, 2001

- 
- <sup>61</sup> KALACHANDRA, S., WILSON, T.W. Water Sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. **Biomaterials**. v. 13, n. 2, p. 105-109, 1992
- <sup>62</sup> MONDANELLI, R.F.L, MAUAD, C.S.P, MARSOLA,F.P., FRANCO,E.B, ISHIKIRIAMA, A., NAVARRO, M.F.L., MONDELLI, J. Avaliação comparativa de resinas compostas em relação à resistência à abrasão. **Revista da Associação Paulista de cirurgiões dentistas**. v.57, n.6, p. 439-442, 2003
- <sup>63</sup> HOSAKA, K., TAGAMI, J.,NISHITANI, Y., YOSHIYAMA, M., CARRILHO, M, TAY, F.R., AGEE, K.A., PASHLEY, D.H. Effect of wet vs. dry testing on the mechanical properties of hydrophilic self-etching primer polymers. **European journal of oral science**. V. 115, p. 239-245, 2007
- <sup>64</sup> KANCHANAVASITA, W. ANSTICE, H.M., PERSON G.J., Water sorption characteristics of resin-modified glass-ionomer cements. **Biomaterials**. v. 18, n. 4, p. 343-349, 1997
- <sup>65</sup> HIGUCHI, A., IJIMAT. **Polymer**. v.26, p.1207-1211, 1985 ‘apud’ PING, Z.H., NGUYEN, Q.T., CHEN, S.M., ZHOU, J.Q., DING, Y.D. States of water in different hydrophilic polymers-DSC and FTIR studies. **Polymer**. v.42, p. 8461-8467, 2001
- <sup>66</sup> COTUGNO, S., LAROBINA, D., MENSITIERI, G., MUSTO, P., RAGOSTA, G. A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water-epoxy system. **Polymer**. v. 42, p. 6431-6438, 2001
- <sup>67</sup> PING, Z.H., NGUYEN, Q.T., CHEN, S.M., ZHOU, J.Q., DING, Y.D. States of water in different hydrophilic polymers-DSC and FTIR studies. **Polymer**. v.42, p. 8461-8467, 2001
- <sup>68</sup> LARSEN I.B., FREUND M. MUNKSGAARD, E.C. Change in surface hardness of Bis-GMA/TEGDMA polymer due to enzymatic action. **Journal of dental research**. V. 71, p. 1851-1853, 1992 ‘apud’ FERRACANE, J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymers networks. **Dental Materials**. V. 22, p. 211-222, 2005
- <sup>69</sup> FREUND, M. MUNKSGAARD, E.C. Enzymatic degradation os Bis-GMA/TEGDMA polymers causing decrease microhardness and greater wear in vitro. **Scandinavian Journal of dental**

- 
- research**. V. 98, p. 261-267, 1990 'apud' FERRACANE, J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymers networks. **Dental Materials**. V. 22, p. 211-222, 2005
- <sup>70</sup> FERRACANE, J.L. Elution of leachable components from composites. **Journal of Oral Rehabilitation**. v.21, p. 441-452, 1994 . 'apud' IMAZATO, S, McCABE, J.F., TARUMI, H., EHARA, A., EBISU, S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**. V. 17, p. 178-183, 2001
- <sup>71</sup> ÖRTENGREN, U., ANDERSSON, F., ELGH, U., BJ, TERSELIUS, B. KARLSSON, S. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behavior of three composite resin materials. **Journal of Dentistry**. V. 29. p. 35-41, 2001
- <sup>72</sup> YAP, A.U.J, LEE, H.J., SABAPATHY, R. Release of methacrylic acid from dental composites. **Dental Materials**. V. 16, p. 172-179, 2000
- <sup>73</sup> MUNKSGAARD, E.C., FREUND M. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. Scandinavian journal of dental research, v.98, p.261-267, 1990 'apud' PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997
- <sup>74</sup> POLYDOROU, O. TRITTLER, R., HELLWIG, E., KÜMMERER, K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. **Dental Materials**. v. 23, p. 1535-1541, 2007
- <sup>75</sup> OLEA, N., PULGAR, R., PÉREZ, P. OLEA-SERRANO, F., RIVAS, A., NOVILLO-FERTELL, A., PEDRAZA V., SOTO, A, SONNENESCHEIN, C. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. **Environmental Health Perspectives**. v.104, n. 298, 1996 'apud' ÖRTENGREN, U. WELLENDORF, H., KARLSSON, S., RUYTER, I.E. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. **Journal of Oral Rehabilitation**. V.28, p. 1106-1115, 2001
- <sup>76</sup> SODERHOLM, K. J. M. Leaking of fillers in dental composites. **Journal of Dental Research**. V. 62, n.2, p. 126-130, 1983
- <sup>77</sup> STANSBURY, J.W., DICKENS, S.H. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. **Polymer**. V. 42, p. 6363-6369, 2001

- 
- <sup>78</sup> ÖRTENGREN, U. WELLENDORF, H., KARLSSON, S., RUYTER, I.E. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. **Journal of Oral Rehabilitation**. V.28, p. 1106-1115, 2001
- <sup>79</sup> VAUBERT, V.M., MOON, P.C., LEVE, B.J. Extractable free monomers from self-cured dental sealants resulting from dispensing errors. **Journal of Biomedical materials research- Applied biomaterials**. v. 48, n.5, 1999
- <sup>80</sup> MÜLLER, H., OLSSON, S., SÖDERHOLM, K.J. The effect of comonomer composition, silane heating and filler type on aqueous TEGDMA leachability in model resin composites. **European journal of oral science**. V.105, p. 362, 1997 ‘apud’ ÖRTENGREN, U. WELLENDORF, H., KARLSSON, S., RUYTER, I.E. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. **Journal of Oral Rehabilitation**. V.28, p. 1106-1115, 2001
- <sup>81</sup> COOK, W.D., FORREST, M., GOODWIN, A.A., A Simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. **Dental Materials**. V. 15, p. 447-449, 1999
- <sup>82</sup> BRAGA, R.R., FERRACANE, J.L. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. **Journal of Materials Research**. V.81, n.2, p. 114-118, 2002
- <sup>83</sup> MIGUEL, A., MACORRA, J.C de la. A predictive formula of the contraction stress in restorative and luting materials attending to free and adhered surfaces, volume and deformation. **Dental materials**. V. 17, p. 241-246, 2001
- <sup>84</sup> NETTO, N.G. , BURGER, R.C. Inlay e onlay em dentística: cimentações adesivas com cimentos resinosos. In: TODESCAN, F.F., BOTTINO, M.A. Atualização na clínica odontológica: A prática da clínica Geral. São Paulo, APCD: 1996, p.161-190
- <sup>85</sup> ASMUSSEN, E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. **Scandinavian Journal of Dental Research**. v. 90, p. 484-489, 1982 ‘apud’ PEUTZFELDT A., Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Science**. V.105, p-97-116, 1997

- 
- <sup>86</sup> FERRACANE, J.L. GREENER E.H. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 20, p. 121-131, 1986
- <sup>87</sup> GAUTHIER, M.A., STANGEL, I., ELLIS, T.H, ZHU, X.X. A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. **Biomaterials**. v. 26, p. 6440-6448, 2005
- <sup>88</sup> PIANELLI, C, DEVAUX, J. BEBELMAN, S., LELOUP, G. The Micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light activated composite resins. **Journal of Biomedical Materials Research**. p. 675-681,1999
- <sup>89</sup> HAYAKAWA, T. KIKUTAKE, K, NEMOTO, K. Analysis of polymerization behavior of dental dimethacrylate monomers by differential scanning calorimetry. **Journal of Oral Science**. Tokyo, V.41, n 1, p. 9-13, 1999
- <sup>90</sup> NOMURA, Y. TESHIMA, W, TANAKA, N, YOSHIDA, Y, NAHARA, Y, OZAKI, M –Thermal analysis of dental resins cured with blue light emitting diodes. **Journal of Biomedical Materials research**. v.63,n.2, p 209-213, 2002
- <sup>91</sup> FERRACANE, J.L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dental Materials**. V.1, p. 11-14, 1985 ‘apud’ FERRACANE, J.L. GREENER E.H. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of biomedical materials research*, v. 20, p. 121-131, 1986
- <sup>92</sup> BLAND, M.H., PEPPAS, N.A. Photopolymerized multifunctional (meth)acrylates as model polymers for dental applications. **Biomaterials**. v. 17, n.11, p. 1109-1114, 1996
- <sup>93</sup> PATEL, M.P., BRADEN, M. DAVY, K.W.M. Polymerization shrinkage of methacrylate esteres. **Biomaterials**. v. 8, p. 53-56, 1987
- <sup>94</sup> PALIN, W.M., FLEMING, G.J.P., BURKE, F.J.T., MARQUIS, P.M., RANDALL, R.C. The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. **Dental Materials**. V. 21, p. 852-863, 2005

- 
- <sup>95</sup> SILIKAS, N. ELIADES, G., WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**. v. 16, p. 292-296, 2000
- <sup>96</sup> LIM, B.-S., FERRACANE, J.L., SAKAGUCHI, R.L., CONDON, J.R. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light activation. **Dental Materials**, v. 18, p. 436-444, 2002
- <sup>97</sup> NOMOTO, R., ASADA M., McCABE, J.F., SUSUMU, H. Light exposure required for optimum conversion on light activated resin systems. **Dental materials**. V. 22, p. 1135-1142, 2006
- <sup>98</sup> MOREIRA, F.A., COSTELLA, A.M.S., OLIVEIRA, W.S. Estudo da influência do fotoativador na temperatura de transição vítrea de restauradores dentários comerciais. In 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005. Águas de Lindóia-SP. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005
- <sup>99</sup> MOREIRA, F.A. O estudo do efeito de dois modos de fotopolimerização nas propriedades mecânicas e térmicas de duas marcas de resinas dentais comerciais. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, UNICAMP. 2005, Dissertação (mestrado)
- <sup>100</sup> LOVELL, L.G, LU, H, ELLIOTT, J.E., STANSBURY, J.W., BOWMAN, C.N. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dental Materials**. V.17, n.6, p. 471-556, 2001
- <sup>101</sup> FLEMING, G.J.P., AWAN, M., COOPER, P.R., SLOAN, A. The potential of a resin-composite to be cured to a 4 mm depth. **Dental materials**. v. 24, p. 522-529, 2008
- <sup>102</sup> MOREIRA, F.A., COSTELLA, A.M.S., OLIVEIRA, W.S., SOUSA, W.L.P. Resinas Restauradoras Polimerizáveis: Aspectos de Adesão e Contração a Polimerização . In XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2004. Porto Alegre-RS. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004
- <sup>103</sup> MIYAZAKI, M., ONOSE, H., LIDA, N., KAZAMA, H. Determination of residual Double resin dentin interface by Raman Spectroscopy. **Dental Materials**. v.19 , n. 3 p. 245-251 , 2003
- <sup>104</sup> TAM, L.E., PILLIAR, R.M. The effect of interface stiffness on dentin-composite interfacial fracture resistance. **Journal of dentistry**. V. 28, p. 487-493, 2000

- 
- <sup>105</sup> COMBE, E.D., BURKE, F.J.T., DOUGLAS, W.H. **Dental Biomaterials**. USA: Kluwer Academic Publishers, 1999. Cap.6: Thermal Properties. p. 41-4
- <sup>106</sup> ASMUSSEN, E. PEUTZFELDT, A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. **Journal of dental Research**. v. 80, p. 1570-1573, 2001
- <sup>107</sup> ASMUSSEN, E. ,PEUTZFELDT, A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. **European journal of oral sciences**. V. 108, p. 282-285, 2001
- <sup>108</sup> FLOYD, C.J.E, DICKENS, S.H. Network structure of Bis-GMA and UDMA-based resin systems. **Dental Materials**. V. 22, p. 1143-1149, 2006
- <sup>109</sup> ELLIOTT J.E., LOVELL, L.G., BOWMAN, C.N, Primary cyclization in the polymerization of Bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials**. V.17, p. 221-229, 2001
- <sup>110</sup> ASMUSSEN, E. Softening of BisGMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque. **Scandinavian Journal of Dental Research**. v.92, p. 257-261, 1984
- <sup>111</sup> ARIKAWA H., KUWAHATA H., SEKI H. KANIE T., FUJII, K, INOUE K. Deterioration of mechanical properties of composite resins. **Dental Materials**. V.14, p. 78-83, 1995 ‘apud’ PALIN, W.M., FLEMING, G.J.P., BURKE, F.J.T., MARQUIS, P.M., RANDALL, R.C. The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. **Dental Materials**. V. 21, p. 852-863, 2005
- <sup>112</sup> PEGGORETI A., MIGLIARESI, C., Effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical properties of composite dental prosthetic material. **Polymer Comp**. v.23, p. 342-351, 2002
- <sup>113</sup> ASMUSSEN, E., PEUTZFELDT A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dental Materials**. V. 14, p.51-56, 1998
- <sup>114</sup> CONTI, C. GIORGINI, E., LANDI, L., PUTIGNANO, A., TOSI, G. Spectroscopic and mechanical properties of dental resin composites cured with different light sources. **Journal of molecular structure**. V. 744, n. 747, p. 641-646, 2005

- 
- <sup>115</sup> ASTM International, D 2240-05. Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. West Conshohocken: ASTM, 2005.
- <sup>116</sup> COSTELLA, A.M., TROCHMANN, J.L., OLIVEIRA, W.S. Water sorption and diffusion coefficient through an experimental dental resin. **Journal of materials science: Materials in medicine**. v. 21, p.67-72, 2010
- <sup>117</sup> CRANK J. Diffusion in polymers. Great Britain. Academic Press; 1968
- <sup>118</sup> FERRACANE, J.L., GREENER, E.H. Fourier transformed infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins- Methods comparasion. **Journal of dental research**. V. 63, n. 8, p. 1093-1095, 1984
- <sup>119</sup> LEE, J.K, CHOI, J-Y, LIM, B-S, LEE, Y-K, SAKAGUCHI, R.L. Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin. **Journal of Biomedical Materials Reseach B**. V.68 B, n.2, p. 216-221, 2004
- <sup>120</sup> IMAZATO, S, McCABE, J.F., TARUMI, H., EHARA, A., EBISU, S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**. V. 17, p. 178-183, 2001
- <sup>121</sup> BEATTY, M.W., SWARTZ, M.L., MOORE, B.K., PHILLIPS, R.W., ROBERTS, T.A. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. **Journal of Biomedical materials research**. v. 27, p. 403-413, 1993
- <sup>122</sup> LOSHAEK, S, FOX, T.G. Cross-linked polymers I. Factors influencing the efficiency of cross-linking in copolymers of methyl methacrylate and glycol dimethacrylates. **Journal of Americam Chemistry Society**. V. 75. p. 3544-3550, 1953 ‘apud’ BEATTY, M.W., SWARTZ, M.L., MOORE, B.K., PHILLIPS, R.W., ROBERTS, T.A. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. *Journal of Biomedical materials research*, v. 27, p. 403-413, 1993
- <sup>123</sup> RUYTER, E., SVENDSEN, S.A. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. **Acta odontol. Scandinavian**. V. 36, p. 75-82, 1978

- 
- <sup>124</sup> ATSUTA, M. TURNER, D.T. Strength and structure of glassy networks formed from dimethacrylates. **Polymer Engineering science**. V. 22, p. 438-443, 1982 'apud, BEATTY, M.W., SWARTZ, M.L., MOORE, B.K., PHILLIPS, R.W., ROBERTS, T.A. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. *Journal of Biomedical materials research*, v. 27, p. 403-413, 1993
- <sup>125</sup> TESHIMA, W. NOMURA, Y., IKEDA, A., KAWAHARA, T., OKAZAKI, M., NAHARA, Y. Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins. **Polymer Degradation and Stability**. V. 84, p. 167-172, 2004
- <sup>126</sup> LEVCHIK, G.F., LEVCHIK, S.V. CAMINO, G., WILKIE, C.A. The correlation between cross-linking and thermal stability: cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. **Polymer degradation and stability**. V. 65, p. 395-403, 1999
- <sup>127</sup> UHL, F.M., LEVCHIK, G.F., LEVCHIK, S.V., DICK, C., LIGGAT, J.J., SNAPE, C.E., WILKIE, C.A. The thermal stability of cross-linked polymers: methyl methacrylate with divinylbenzene and styrene with dimethacrylates. **Polymer degradation and stability**. V. 71, p. 317-325, 2001
- <sup>128</sup> PIELICHOWSKI, K. , BOGDAL, D. PIELICHOWSKI, J., BORON, A. Thermal decomposition of the copolymers based on long chained diol dimethacrylates and BIS-GMA/TEGDMA. **Thermochimica acta**. V. 307, p. 155-165, 1997
- <sup>129</sup> SIDERIDOU, I.D., KARABELA, M.M., EVAGELIA, V. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. **Dental Materials**. V. 24, p. 737-743, 2008
- <sup>130</sup> HATAKEYAMA, T., QUINN F.X. Thermal analysis: **Fundamentals and applications to polymer science**. John wiley & sons. New York : U.S.A, 1999, 189 p.
- <sup>131</sup> CANEVAROLO, S. jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Brasil : Artliber Editora Ltda. 2003, 448 p.
- <sup>132</sup> MENARD, K.P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. CRC PRESS LLC. U.S.A, 1999, 205 p.

- 
- <sup>133</sup>ZHU, S. , TIAN, Y., HAMIELEC A.E., EATON D.R. Radical trappings and termination in free-radical polymerization of MMA. **Macromolecules**. V. 23, p. 1144-1150, 1990 ‘apud’ LEE, J.K., CHOI, J-Y, LIM, B-S, LEE, Y-K, SAKAGUCHI, R.L. Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin. *Journal of biomedical materials research B*, V.68 B, n.2, p. 216-221, 2004
- <sup>134</sup> TIAN, Y., ZHU, S., HAMIELEC A.E., FULTON D.B., EATON, D.R. Conformation environment and reactivity of radicals in copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate. **Polymer**. v. 33, p. 384-390, 1992. ‘apud’ LEE, J.K., CHOI, J-Y, LIM, B-S, LEE, Y-K, SAKAGUCHI, R.L. Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin. *Journal of biomedical materials research B*, V.68 B, n.2, p. 216-221, 2004
- <sup>135</sup> NIELSON, L.E., *Mechanical Properties of polymers*. Reinhold. New York, 1962 ‘apud’ FERRACANE, J.L., GREENER E.H. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. **Journal of biomedical materials research**. v. 20, p. 121-131, 1986
- <sup>136</sup> LU, H., LOVELL, L.G., BOWMAN, C.N. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-T<sub>g</sub> polymers from polymerizations performed at ambiente conditions. **Macromolecules**. V. 34, p. 8021-8025, 2001
- <sup>137</sup> AZZOPARDI, N., MOHARAMZADEH, K., WOOD, D.J., MARTIN, N., NOORT, R.V. Effect of resin matrix composition on the translucency of experimental dental composite resins. **Dental materials**. v.25, p. 1564-1568, 2009
- <sup>138</sup> SHACKELFORD, J. F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª edição, 2008, 556 p
- <sup>139</sup> HADIS, M.A., TOMLINS, P.H, SHORTALL, A.C., PALIN, W.M. Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins. **Dental materials**. v.26, p. 1106-1112, 2010
- <sup>140</sup> COMBE, E. OWEN, B.A., HODGES, J.S. A protocol for determining the surface free energy of dental materials. **Dental materials**. v.20, p. 262-268, 2004

- 
- <sup>141</sup> RÜTTERMANN S., TRELLENKAMP, T., BERGMANN, N., HELMUT R., RAAB W.H.-M., RITTER H., IANDA R. A new approach to influence contact angle and surface free energy of resin-based dental restorative materials. **Acta Biomaterialia**. V.7, p. 1160-1165, 2011
- <sup>142</sup> ASMUSSEN, E. PEUTZFELDT, A. Resin composites: strength of the bond to dentin versus surface energy parameters. **Dental Materials**. v. 21, p.1039-1043, 2005
- <sup>143</sup> RIVERA-TORRES, F., VERA-GRAZIANO, R. Effects of water on the long-term properties of BIS-GMA and silylated-( BIS-GMA) polymers. **Journal of Applied polymer science**. V. 107, p. 1169-1178, 2008
- <sup>144</sup> POGORZELSKI, S.J., BEREZOWSKI, Z., ROCHOWSKI P., SZURKOWSKI, J. A novel methodology based on contact angle hysteresis approach for surface changes monitoring in model PMMA-corega Tabs system. *Applied surface science*, v. 258, p. 3652-3658, 2012
- <sup>145</sup> SIDERIDOU, I., ACHILIAS, D.A., SPYROUDI, C., KARABELA, M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. **Biomaterials**. v. 25. p. 367-376, 2004
- <sup>146</sup> JANDT, K.D., SIGUSCH, B.W. Future perspectives of resin-based dental materials. **Dental Materials**. v.25, p. 1001-1006, 2009
- <sup>147</sup> FERRACANE, J.L. Resin composite - State of the art. **Dental Materials**. v.27, p. 29-38, 2011
- <sup>148</sup> KAISER, M.R., OLIVEIRA-OGLIARI, A. CENCI, M.S. OPDAM, N.J.M., MORAES, R.R. Do nanofill or submicron composites show improved smoothness and gloss? A systematic review of in vitro studies. *Dental Materials*, v.30, p. e41-e78, 2014.
- SHACKELFORD, J. F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª edição, 2008, 556 p.