



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO PROCESSO DE DIFUSÃO EM RESINAS
DENTÁRIAS**

Autor: Ana Elisa Lavezo

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Novembro/2010

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

L389e Lavezo, Ana Elisa
Estudo do processo de difusão em resinas dentárias /
Ana Elisa Lavezo. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Sergio Persio Ravagnani, Leonardo
Eloy Rodrigues Filho.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Difusão. 2. Resinas dentárias. 3. Modelagem
matemática. 4. Sorção. 5. Solubilidade. I. Ravagnani,
Sergio Persio. II. Rodrigues Filho, Leonardo Eloy. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of diffusion process in dental resins

Palavras-chave em Inglês: Diffusion, Dental resins, Mathematical
modeling, Sorption, Solubility

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres, Lucia Helena Innocentini Mei, Antônio
Pascoal Del'Arco Junior, Míriam Lacalle Turbino

Data da defesa: 23/11/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Ana Elisa Lavezo e aprovada em 23 de novembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



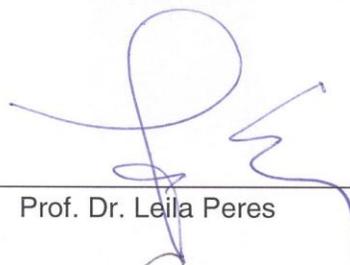
Prof. Dr – Sergio Persio Ravagnani - (orientador)



Prof.Dr. Míriam Lacalle Turbino



Prof. Dr. Antônio Pascoal Del'Arco Junior



Prof. Dr. Leila Peres



Prof.Dr. Lucia Helena Innocentini Mei

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and a surname, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo;
- A Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP; ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da UNICAMP, pela oportunidade de desenvolver meu doutorado;
- Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani, pela orientação, paciência, amizade, compreensão, ensinamentos e dedicação oferecida;
- A Faculdade de Odontologia da USP; ao Departamento de Materiais Dentários da USP por ter cedido o laboratório para todos os experimentos realizados neste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho, pela coorientação, pelos ensinamentos e dedicação oferecida;
- Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Francci do Departamento de Materiais Dentários da USP por ter emprestado o Fotopolimerizador para a realização dos experimentos;
- Aos alunos de pós graduação, funcionários e técnicos do Departamento de Materiais Dentários da USP pela ajuda;
- Aos meus pais, José e Ana Simara, pelo incentivo, ajudas, apoio incondicional e torcida a qualquer hora e durante todos esses anos;
- Aos meus irmãos, Fernando e Fabio, cunhadas e ao Pedro, meu sobrinho, pela torcida, força e alegria;
- Aos meus amigos da UNICAMP, UEM, pela amizade, sugestões, apoio e muitas risadas;
- A CNPQ, pelo auxílio financeiro;
- Aos técnicos, funcionários e a todos que influenciaram direta e indiretamente a realização desta tese da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

RESUMO

Atualmente os fabricantes de resinas odontológicas visam obter uma resina que possa associar maior durabilidade, com uma efetiva ligação dentina-resina. As resinas dentárias podem absorver água e produtos químicos do ambiente, além de liberar componentes para os ambientes circunvizinhos. A intrusão de água no material dentário pode ocasionar deterioração das propriedades físico-mecânicas, diminuindo assim a vida da resina. Assim ambas, a sorção e a solubilidade de meio podem resultar em efeitos danosos na estrutura e na função de polímero. Os objetivos deste trabalho são a avaliação da sorção e da solubilidade de meio em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ em duas resinas comerciais de composições diferentes, em função do tempo de imersão, diâmetro do corpo de prova (6,00 e 15,00 mm) e meios de imersão (água destilada e etanol), por um período de até 60 dias. Com os resultados de variação de massa obtiveram-se as curvas de sorção e solubilidade para cada condição analisada. A partir dos resultados obtidos, foram feitas análises da modificação das superfícies dos corpos de prova, por meio de MEV; bem como de análises térmicas, análise diferencial gravimétrica, análise diferencial gravimétrica e calorimetria exploratória diferencial, para verificação do comportamento dos corpos de prova após vários tempos de imersão com aumento de temperatura. Análises de cromatografia líquida de alta eficiência, dos meios de imersão de cada tipo de corpo de prova da resina Filtek Supreme foram realizadas para verificar quanto e quais dos monômeros não reagidos migraram para o meio de imersão. A partir das variações de massa obtidas correlações foram propostas com as variáveis utilizadas na tese, para tentar reproduzir os dados experimentais. Fez-se também, a partir das variações de massa, uma modelagem matemática para obtenção dos coeficientes de difusão de cada resina, para as várias condições estudadas. Conclui-se que ocorreu sorção de água ou etanol nas amostras analisadas; a alteração da superfície das amostras em contato com o etanol foi visivelmente maior. Além disso, ocorrendo também, como esperado, uma perda de massa com o aumento da temperatura. Houve migração de monômeros não reagidos das amostras para o meio. As correlações propostas reproduziram adequadamente os dados experimentais e, em adição, através da modelagem matemática obtiveram-se valores dos coeficientes de difusão que variaram entre $3,65 \cdot 10^{-10}$ a $42,68 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, dependendo da resina, do meio de imersão e do diâmetro do corpo de prova que estão coerentes com os encontrados com a literatura.

Palavras Chaves: Difusão, Resinas dentárias, Modelagem Matemática.

ABSTRACT

Currently, manufacturers of dental resins aim to obtain a resin which can involve greater durability, with an effective dentin-resin bond. The dental resin can absorb water and chemicals from the environment, and release components for the surrounding environments. The intrusion of water in dental materials can cause deterioration of physical and mechanical properties, thus decreasing the life of the resin. Thus, both sorption and solubility leads to a variety of chemical and physical processes that can result in harmful effects in the structure and function of polymer. This study is refers to the verification of sorption and solubility $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ of two commercial resins of different compositions, as a function of immersion time, the specimen diameter and immersion environment for a period of 60 days. With the results of mass variation curves were obtained curves for sorption and solubility for each condition analyzed, whose values found for these two parameters were consistent with the limit of ISO 4049/2002. From the results obtained, analysis of the specimens by SEM were performed to follow the surface modification, in addition to thermal analysis, TGA, DTG and DSC to verify the behavior of the specimens after several immersion times with increasing temperature. HPLC analysis of immersion media of Filtek Supreme resin were done after dipping ever sample of it to check the amount and which of the unreacted monomers migrated during immersion. From the variations of mass obtained, were made correlations in order to reproduce the experimental data by equations with the variables used in this thesis; it was also made, from the variations of mass, a mathematical model for the diffusion coefficients of each resin and changing their experimental conditions. It is concluded that there was sorption of water or alcohol in the specimen and that the surface damage of the samples in ethanol was more evident compared to the water. There was also a mass loss with increasing temperature and migration of unreacted monomers specimen for the environment. With the correlation, we were able to get the equations that reproduce the experimental data and, with the aid of the mathematical modeling we found values of the diffusion coefficients ranging from $3,65 \cdot 10^{-10}$ to $42,68 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, depending on the resin, the immersion medium and the diameter of the specimen. The values found are consistent with the literature.

Keywords: Diffusion, Dental resins, Mathematical Modeling.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
SUMÁRIO	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE QUADROS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE GRÁFICOS	xv
NOMENCLATURA	i
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos Gerais	2
1.2 - Objetivos Específicos	2
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Materiais Restauradores, Compositos e evolução	4
2.2 - Sorção e Solubilidade	23
2.3 - Introdução à Difusão	30
2.3.1 - Placa Plana	34
2.4 - Análises Térmicas	38
2.4.1 - Curvas Termogravimétricas	39
2.4.1.1 - Fatores que podem afetar os resultados obtidos por TG	40
2.4.1.1.1 Efeito da forma da amostra	41
2.4.1.1.2 Efeito da velocidade de aquecimento	41
2.4.1.1.3 Efeito do tipo e condições do gás de arraste	41
2.4.1.1.4 Geometria do cadinho	42
2.4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura	42
2.4.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial	44
2.4.2.1.1 Aplicações gerais do DSC	44
2.4.2.1.2 Fatores que interferem nas curvas DSC	44
2.4.2.1.3 Amostras	45
2.4.2.1.4 Análise da curva de DSC	47
2.4.2.1.4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	47
2.5 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	48
2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura	52
3 - METODOLOGIAS	55
3.1 - Metodologia experimental	55
3.2 - Metodologia das Análises Térmicas	59
3.2.1 - Metodologia da Análise Termogravimétrica e sua derivada	59
3.2.2 - Metodologia da Análise Calorimétrica Diferencial Exploratória (DSC)	60
3.3 - Metodologia da Análise da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	61
3.4 - Metodologia Microscopia eletrônica de varredura	62
4 - MODELAGEM MATEMÁTICA	64
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
5.1 - Experimentais	70
5.2 - Correlações	74
5.2.1 - Correlação Completa da Sorção	76
5.2.2 - Correlação Completa da Solubilidade	80
5.2.3 - Comparação das Correlações de Sorção para a Resina Filtek Supreme	84

5.2.4 -	Comparação das Correlações de Sorção para a Resina Estelite Σ	86
5.2.5 -	Comparação das Correlações de Solubilidade para a Resina Filtek Supreme 88	
5.2.6 -	Comparação das Correlações de Solubilidade para a Resina Estelite Σ	90
5.3 -	Determinação do Coeficiente de Difusão.....	94
6 -	ANÁLISES.....	102
6.1 -	Análises Térmicas.....	102
6.1.1 -	Análise Termogravimétrica	102
6.1.2 -	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	112
6.2 -	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	115
6.3 -	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	123
7 -	CONCLUSÕES	152
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	154
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
	ANEXO A	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Classificação das três técnicas termoanalíticas utilizadas.	38
Tabela 2. 2 – Características da amostra.	45
Tabela 2. 3 – Fatores instrumentais que afetam as curvas DSC.....	46
Tabela 3. 1 - Especificações das resinas.....	55
Tabela 5. 1– Tabela dos fatores	70
Tabela 5. 2 – Resumo das correlações.....	94
Tabela 5. 3 – Valores do coeficiente de difusão.....	95
Tabela 6. 1 – Valores de cada curva de TGA para as duas resinas e seus padrões	103
Tabela 6. 2 - Valores de cada curva de DTG dos gráficos a seguir.....	109
Tabela 6. 3 – Valores obtidos das curvas de DSC.....	113
Tabela 6. 4 - Resultados Obtidos das amostras imersas em água.....	117
Tabela 6. 5 - Resultados Obtidos das amostras imersas em etanol	120
Tabela A. 1- Tabela de dados – resina Filtek Supreme, diâmetro 15,00 mm.....	168
Tabela A. 2 – Tabela de resultados – resina Filtek Supreme, diâmetro 6,00 mm.	172
Tabela A. 3 - Tabela de dados – resina Estelite Σ , diâmetro 15,00 mm.....	176
Tabela A. 4 - Tabela de dados – resina Estelite Σ , diâmetro 6,00 mm.....	180

LISTA DE QUADROS

Quadro 2. 1 – Classificação das resinas compostas segundo Nagem Filho, de acordo com o tipo de matriz e de carga.....	22
Quadro 2. 2 – Adaptação da classificação de Nagem Filho para resinas compostas de acordo com a massas específicas de carga.	23

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Representação de um filme polimérico	34
Figura 3. 1 – Resinas utilizadas	55
Figura 3. 2 – Molde metálico aberto	56
Figura 3. 3 – Molde metálico montado	56
Figura 3. 4 – Fotopolimerizador de luz halógena.....	57
Figura 3. 5- Forma de polimerização para diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm	57
Figura 3. 6 – Equipamento de TGA 2960 TA Instruments	59
Figura 3. 7 - Equipamento DSC 2920 TA Instruments	60
Figura 3. 8 - Cromatografia líquida de alta eficiência.....	62
Figura 3. 9 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e EDX.....	62
Figura 4. 1 - Método gráfico de Newton-Raphson.....	65
Figura 5. 1– Demonstração das correlações feitas	75
Figura 6. 1 – Limites de detecção do HPLC.....	117
Figura 6. 2 – MEV Padrão da Resina Filtek Supreme 60x (a) na superfície e (b) na fratura, 1000x (c) superfície e (d) na fratura, 5000x (e) na superfície e (f) na fratura.....	124
Figura 6. 3– MEV Resina Filtek Supreme, 60x na superfície, imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	126
Figura 6. 4– MEV Resina Filtek Supreme, 1000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	128
Figura 6. 5– MEV Resina Filtek Supreme, 5000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	130
Figura 6. 6– MEV Resina Filtek Supreme, 60x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h)	

etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	132
Figura 6. 7– MEV Resina Filtek Supreme, 1000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	134
Figura 6. 8– MEV Resina Filtek Supreme, 5000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	136
Figura 6. 9– MEV do Padrão da Resina Estelite Σ 60x (a) na superfície e (b) na fratura, 1000x (c) superfície e (d) na fratura, 5000x (e) na superfície e (f) na fratura.	137
Figura 6. 10– MEV Resina Estelite Σ , 60x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	139
Figura 6. 11– MEV Resina Estelite Σ , 1000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	141
Figura 6. 12– MEV Resina Estelite Σ , 5000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	143
Figura 6. 13– MEV Resina Estelite Σ , 60x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.....	145
Figura 6. 14– MEV Resina Estelite Σ , 1000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	147

Figura 6. 15– MEV Resina Estelite Σ , 5000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.	149
Figura 6. 16 – Imagem de EDS para os padrões (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ	151
Figura 6. 17 – Imagem de EDS para 60 dias imersas em água (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ	151
Figura 6. 18 - – Imagem de EDS para 60 dias imersas em etanol (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ	151

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5. 1 – Sorção e Solubilidade da resina Filtek Supreme 15,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol.....	71
Gráfico 5. 2 – Sorção e Solubilidade da resina Estelite Σ 15,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol.....	72
Gráfico 5. 3 – Sorção e Solubilidade da resina Filtek Supreme 6,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol.....	73
Gráfico 5. 4 – Sorção e Solubilidade da resina Estelite Σ 6,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol.....	74
Gráfico 5. 5- Comparação das Correlações Completa da Sorção.....	77
Gráfico 5. 6- Correlação Completa da Sorção.....	77
Gráfico 5. 7– Comparação dos dados de sorção simulada da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	78
Gráfico 5. 8– Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	79
Gráfico 5. 9 - Comparação das Correlações Completa da Solubilidade	80
Gráfico 5. 10- Correlação Completa da Solubilidade.....	81
Gráfico 5. 11 – Comparação dos dado de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol.	82
Gráfico 5. 12 – Comparação dos dados de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	83
Gráfico 5. 13 - Comparação das Correlações Gerais da Sorção para a resina Filtek Supreme	84

Gráfico 5. 14 - Correlação Geral da Sorção para a resina Filtek Supreme.....	85
Gráfico 5. 15– Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	86
Gráfico 5. 16- Comparação das Correlações Gerais da Sorção para a Resina Estelite Σ	87
Gráfico 5. 17- Correlação Geral da Sorção para a resina Estelite Σ	88
Gráfico 5. 18 – Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	89
Gráfico 5. 19 - Comparação das Correlações Gerais da Solubilidade para a resina Filtek Supreme	90
Gráfico 5. 20- Comparação das Correlações Gerais da Solubilidade para a resina Estelite Σ	91
Gráfico 5. 21- Correlação Geral da Solubilidade para a resina Estelite Σ	92
Gráfico 5. 22 – Comparação dos dados de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol	93
Gráfico 5. 23 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em água e 15,00 mm.	96
Gráfico 5. 24 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em etanol e 15,00 mm.	96
Gráfico 5. 25 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em água e 6,00 mm.	97
Gráfico 5. 26 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em etanol e 6,00 mm.	98
Gráfico 5. 27 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em água e 15,00 mm.....	99
Gráfico 5. 28– Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em etanol e 15,00 mm.	99

Gráfico 5. 29 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em água e 6,00 mm.....	100
Gráfico 5. 30–Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em etanol e 6,00 mm.	101
Gráfico 6. 1 - Comparação do TGA da resina Filtek Supreme, meio água, diâmetro 15,00 mm.....	104
Gráfico 6. 2 – Comparação do TGA da resina Filtek Supreme, meio etanol, diâmetro 15,00 mm.....	105
Gráfico 6. 3 - Comparação do TGA da resina Estelite Σ , meio água, diâmetro 15,00 mm.	106
Gráfico 6. 4 - Comparação do TGA da resina Estelite Σ , meio etanol, diâmetro 15,00 mm.	107
Gráfico 6. 5 - Comparação do DTG da resina Filtek Supreme, imersa em meio água, diâmetro 15,00 mm.....	108
Gráfico 6. 6 – Comparação do DTG da resina Filtek Supreme, imersa em meio etanol, diâmetro 15,00 mm.....	110
Gráfico 6. 7 - Comparação do DTG da resina Estelite Σ ,imersa em meio água, diâmetro 15,00 mm.....	111
Gráfico 6. 8 - Comparação do DTG da resina Estelite Σ , imersa em meio etanol, diâmetro 15,00 mm.....	111
Gráfico 6. 9- Comparação DSC-TM da resina Filtek Supreme, meio água, diâmetro 15,00 mm.....	112
Gráfico 6. 10 – Comparação DSC-TM da resina Filtek Supreme, meio etanol, diâmetro 15,00 mm.....	113
Gráfico 6. 11 – Comparação DSC-TM da resina Estelite Σ , meio água, diâmetro 15,00 mm.	114
Gráfico 6. 12 – Comparação DSC-TM da resina Estelite Σ , meio etanol, diâmetro 15,00 mm.....	115
Gráfico 6. 13 – Cromatograma de HPLC – Padrão BIS-EMA	116
Gráfico 6. 14 – Cromatograma de HPLC – Padrão TEGDMA, UDMA e Bis-GMA	116
Gráfico 6. 15 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 1 hora (b) 6 horas.	118

Gráfico 6. 16 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 1 dia (b) 2 dias.....	118
Gráfico 6. 17 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 3 dias (b) 5 dias.....	118
Gráfico 6. 18 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 7 dias (b) 10 dias.....	119
Gráfico 6. 19 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 15 dias (b) 30 dias.....	119
Gráfico 6. 20 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água por 60 dias. ...	119
Gráfico 6. 21 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 1 hora (b) 6 horas.	120
Gráfico 6. 22 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 1 dia (b) 2 dias.	121
Gráfico 6. 23 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 3 dias (b) 5 dias.....	121
Gráfico 6. 24 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 7 dias (b) 10 dias.....	121
Gráfico 6. 25 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 15 dias (b) 30 dias.....	122
Gráfico 6. 26 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol por 60 dias. .	122

NOMENCLATURA

Bis-GMA- Bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato

Bis-EMA - Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

C - concentração difundida da substância tempo t

cp = *Corpo de Prova*

D - coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Análise diferencial gravimétrica

ESL - solubilidade no equilíbrio

EWS - sorção da água ou etanol

EWD - equilíbrio de dessorção

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

LC-MS - Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa

$2l$ - espessura do corpo de prova (cm)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m_1 - massa do corpo de prova inicial, em μg , antes de imersão em meio.

m_2 - massa do corpo de prova, em μg após imersão em meio pelos tempos estipulados.

m_3 - massa do corpo de prova dessecada em μg

V - volume das amostras

M_t - massa (g) no tempo t

M_∞ - massa de sorção e dessorção por tempo infinito ou no equilíbrio

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

T_g – Temperatura de transição vítrea.

TGA – Análise termogravimétrica

UDMA - Diuretano dimetacrilato

w - porcentagem de solução de água ou etanol sorvida

W_0 - massa inicial

W_{S1} , e W_{S2} , - massas constantes obtidas durante a primeira e segunda sorção

W_{d1} e W_{d2} - massas constantes obtidas durante a primeira e segunda dessorção

ρ_d - massas específicas das espécies secas

ρ_s e ρ_{ew} - massas específicas das espécies saturadas e da solução de água ou etanol



1 - INTRODUÇÃO

Durante décadas, diversos métodos e materiais restauradores dentários foram desenvolvidos com a intenção de se conseguir um material restaurador ideal. Com o passar dos anos, os pacientes buscavam a possibilidade de conseguir uma restauração mais estética, mas com uma durabilidade alta e com menor custo e isso foi um dos incentivos para o desenvolvimento desses materiais restauradores.

Pesquisas recentes na área da odontologia restauradora têm buscado um aperfeiçoamento dos materiais para a obtenção de uma efetiva adesão na interface dente-material restaurador, face à importância dessa união na longevidade da restauração. Este é um ambiente complexo onde o material está em contato com a saliva, um líquido que contém uma variedade de espécies inorgânicas e orgânicas junto com um complexo bacteriano (Kanchanasita et al, 1997). O desenvolvimento dos compósitos dentários tem o amálgama como parâmetro de resistência e durabilidade.

Com a realização de intensas pesquisas, os fabricantes foram conseguindo melhorar a composição das resinas dentárias, aumentando sua resistência conferindo melhor união aos tecidos dentários.

Polímeros reticulados deveriam ser materiais insolúveis com estabilidade química e térmica relativamente alta. Porém, a maioria dos monômeros usados em materiais de resinas dentárias pode absorver água e produtos químicos do ambiente, e também liberam componentes para os ambientes circunvizinhos (Malacarne et al, 2006).

A intrusão da água no material dental pode conduzir a uma deterioração das propriedades físico-mecânicas, diminuindo assim a vida dos compostos de resina principalmente pela hidrólise e a *microcracking* (Sideridou et al, 2003). A absorção excessiva de água pode promover avaria, causando um inchamento da matriz polimérica (Santos et al, 2002).

Portanto, ambas as sorção e solubilidade de água conduzem a uma variedade de processos químicos e físicos que podem resultar em efeitos danosos na estrutura e função do polímero dental (Malacarne et al, 2006).

Conforme Asaoka e Hirano (2003), em teoria, o processo de sorção de água é determinado pelo coeficiente de solubilidade e as condições na superfície do material. As

dimensões adequadas para as espécies de teste e o tempo de imersão na água destilada deveriam ser determinadas no processo de sorção de água. Em geral, a taxa de sorção é representada pelo coeficiente de difusão. Uma vez determinado o coeficiente de difusão é possível estimar o processo de difusão da água em um modelo tridimensional.

Diante disso, neste trabalho propõem-se a verificação da sorção de água de duas resinas compostas de composições diferentes, dois diâmetros de corpo de prova diferentes, em função do tempo de imersão e meios de imersão.

1.1 - OBJETIVOS GERAIS

Avaliação da sorção e solubilidade de duas resinas dentárias compostas comerciais de composições diferentes, em função do tempo de imersão, meios de imersão e do diâmetro do corpo de prova.

A obtenção do coeficiente de difusão, D , a partir de um modelo matemático para as duas resinas dentárias.

1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a sorção e a solubilidade de resinas dentárias de acordo com a norma ISO 4049:2002 em função dos parâmetros pré-definidos (comparar as resinas entre si, tempo de imersão, diâmetros dos corpos de prova e meios de imersão).

- Determinação da estabilidade térmica e a influência do tempo de imersão nas amostras, por meio das análises térmicas de termogravimetria (TGA) e sua derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);

- Verificar a presença de monômeros residuais e difundidos, a partir dos meios de imersão dos corpos de prova por a análise de cromatografia líquida de alta eficiência;

- Análise morfologia da resina, a partir dos corpos de prova produzidos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tanto na superfície como na secção transversal obtida pela fratura;

- Analisar por correlação dos dados, a sorção e a solubilidade;



- Obter o coeficiente de difusão, D , pois a partir dele é possível, simular dados que não foram feitos experimentalmente, respeitando todas as condições e os limites de cada coeficiente.



2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo faremos inicialmente uma apresentação dos materiais restauradores dentários, das resinas, dos equipamentos fotopolimerizadores, da sorção e solubilidade e mostraremos a modelagem matemática para a obtenção do coeficiente de difusão.

2.1 - MATERIAIS RESTAURADORES, COMPOSITOS E EVOLUÇÃO

Por mais de 100 anos, o amálgama de prata vem sendo utilizado como material restaurador, devido a características, tais como a facilidade de manipulação, o baixo custo, as propriedades mecânicas (notadamente a resistência ao desgaste), a capacidade de autovedamento marginal com o decorrer do tempo e, sobretudo, pela longa experiência de utilização clínica. O uso do amálgama tem sobrevivido às controvérsias levantadas há mais de cem anos. Na atualidade, as pressões para obtenção de resultados estéticos, ou por parte de grupos ambientalistas, ou de defensores da medicina ortomolecular, preocupados com a toxicidade do mercúrio, têm levado a encontrar alternativas (Ballester et al, 2001).

As restaurações de amálgama são menos sensíveis às variações de técnica e, de modo geral, desempenham bem suas funções, independentemente de quem as esteja trabalhando. Com isso, afirma-se que, em condições adversas, o amálgama dental tem menores chances de falha (Silva e Souza et al, 2000).

Segundo Silva e Souza et al, (2000), sente-se que hoje a discussão não pode girar em torno de um enfoque restrito ao fato de que determinados materiais restauradores duram em média 5, 10 ou 15 anos. Existem situações, que serão oportunamente abordadas, em que outros fatores devem ser considerados para que, conjuntamente, a escolha de material e técnica restauradora seja determinada. Sem dúvida nenhuma, estas considerações não teriam fundamento há alguns anos, quando as resinas compostas exibiam uma série de inconvenientes, o que tornava irrefutáveis as justificativas para a indicação de materiais como o amálgama em dentes posteriores. Porém, muito foi conseguido no sentido de contornar e até superar alguns problemas apresentados pelas resinas compostas. Isso trouxe benefícios aos clínicos e pacientes, que dispõem de mais alternativas para as restaurações de dentes posteriores.

De qualquer modo, para atender às preocupações estéticas dos pacientes, a prática odontológica tem impulsionado e estimulado o desenvolvimento dessa classe de materiais restauradores. Atualmente a resina composta é o material mais utilizado em restaurações estéticas diretas. E, desde seu advento, na década de cinquenta, houve grandes e constantes transformações a fim de aperfeiçoar suas propriedades físicas e mecânicas, inclusive possibilitando seu emprego em regiões posteriores (Souza et al, 2007 e Mondelli, 2003).

Dentro dos avanços das técnicas restauradoras, novas fórmulas de resinas compostas foto polimerizáveis têm sido amplamente utilizadas como materiais restauradores para dentes anteriores e posteriores, são as que mais se destacam principalmente em substituição ao amálgama (Ulhoa et al, 2007).

Em procedimento terapêutico na clínica diária, substitui-se rotineiramente estrutura dentária acometida por cáries ou traumatismos por materiais restauradores. Idealmente, os materiais restauradores deveriam possuir propriedades físicas, mecânicas e ópticas semelhantes às das estruturas dentárias perdidas. Entretanto, esmalte e dentina, embora compostos essencialmente pelo mesmo mineral, diferem bastante em suas propriedades, sendo praticamente impossível que um único material restaurador faça adequada substituição (Silva e Souza . et al, 2000).

Os principais esforços para melhorar o desempenho dos compósitos para restaurações dentárias estão focados na redução da contração de polimerização, melhorar adaptação marginal, resistência à abrasão, e biocompatibilidade (Moszner et al, 2008).

As resinas compostas podem ser utilizadas em dentes posteriores por meio de técnicas diretas e indiretas.

As resinas compostas podem, dessa forma, ser divididas em dois grupos: o de uso direto e os de inserção indireta. Atualmente, percebe-se uma tendência maior ao emprego dos sistemas diretos, por serem mais acessíveis, tanto com relação aos aspectos técnicos quanto aos econômicos. No entanto, pode-se dizer que existem pontos favoráveis e desfavoráveis para ambos os tipos. Os sistemas indiretos parecem ter um maior número de possibilidades clínicas, facilitarem o ato operatório em casos mais extensos e, de certa forma, exibir melhores propriedades mecânicas e estéticas. Já os trabalhos realizados diretamente na cavidade oral atendem a um número maior de situações, está ao alcance da maioria dos profissionais e apresentam atualmente bons resultados clínicos (Silva e Souza, et al, 2001 e Souza et al, 2009).

Situações que apresentam maior envolvimento de estruturas são mais facilmente tratadas por meio de técnicas restauradoras indiretas. A possibilidade de realizar passos num modelo de trabalho, fora do ambiente bucal, facilita o tratamento. Devido à maior complexidade dos casos, pode-se optar por um procedimento restaurador indireto em resinas compostas (Silva e Souza, et al, 2001).

Quando o profissional tem condições de resolver o caso por meio de técnica direta, sem o envolvimento laboratorial, isto é feito, pois o procedimento é mais rápido e menos oneroso. Algumas vezes, no entanto, há dificuldade de obter o contorno correto da restauração. Nestes casos, a realização de um procedimento indireto é vantajoso em relação à aplicação direta de materiais, pois se consegue mais apropriadamente obter uma forma satisfatória, além de haver mais alternativas para realizar a proteção das estruturas dentárias perdidas. Obviamente, existe preferência pela realização deste ou daquele procedimento, entretanto, existem fundamentos básicos que têm de ser respeitados e seguidos, visando sempre à eliminação do maior número possível de variáveis negativas pra alcançar no fim o resultado adequado desejado (Silva e Souza, et al, 2001).

Adicionalmente, as resinas de uso indireto, utilizam diferentes sistemas para melhorar a polimerização, como: calor, pressão, vácuo e luz, que isolados ou combinados devem promover maior grau de conversão desses materiais. Uma melhor polimerização da resina, importante para o desempenho clínico do material, uma vez que o grau de conversão do material polimérico está diretamente relacionado com a resistência ao desgaste e a estabilidade de cor. Entretanto, os sistemas resinosos indiretos disponíveis no mercado odontológico são, em sua maioria, inacessíveis financeiramente para muitos dos profissionais e técnicos de laboratório, o que os leva, muitas vezes, a confeccionar restaurações extensas (*onlay e overlay*) em resina composta direta pela inviabilidade do sistema resinoso indireto (Souza et al, 2009).

O preceito da polimerização pode acarretar em problemas, mas para entender a causa dos problemas precisamos admitir a premissa de que o processo de endurecimento de um polímero ocorre pela ligação de moléculas que, depois de se unirem, ocupam um volume menor que o inicial. Esse processo ocorre em fases ou etapas: inicialmente, a massa de resina composta começa a se tornar viscosa, mas ainda pode escoar e mudar de formato, sendo esta etapa conhecida como *fase pré-gel*. Durante esta fase, a contração do material não produz consequências maiores, já que a diminuição de volume é facilmente



compensada pelo excesso de material que, podendo escoar, ainda pode se redistribuir e ocupar todo o volume da cavidade. Na sequência, o processo de polimerização continua e moléculas maiores de polímeros são formadas, transformando a massa num material sólido: a partir deste ponto, conhecido como estado “gel”, a movimentação ou difusão das moléculas fica prejudicada, e qualquer diminuição de volume só ocorrerá à custa de tencionar as regiões onde a resina estiver aderida, podendo vir a se soltar, ou a deformar o dente se estiver muito firmemente aderida (Cardoso e Gonçalves, 2002).

O encolhimento volumétrico total pode ser observado durante duas fases: pré-gel e pós-gel. O início do encolhimento da polimerização se inicia imediatamente após a ativação da luz e durante o estado do pré-gel. No estado de pós-gel, quando o material não é mais capaz de fluir devido à sua viscosidade elevada, não é possível compensar a contração da polimerização, esta fase está relacionada a um aumento na dureza da resina composta e reflete, conseqüentemente, em seu módulo de elasticidade (Beatrice et al, 2009).

Assim, a fase do pós-gel pode comprometer o procedimento restaurador e a adesão da resina composta ao dente. Alguns estudos têm sugerido que a modulação da velocidade da reação de polimerização prolongaria a fase pré-gel da resina, fornecendo condições para o escoamento do material e para um maior alívio das tensões geradas durante este processo. Deste modo, a formação de fendas na interface poderia ser reduzida caso o material fosse foto ativado mais lentamente. Uma foto ativação inicial com baixa intensidade de luz seguida por uma foto ativação final com alta intensidade de luz tenderia a minimizar as fendas marginais, sem, no entanto, prejudicar as propriedades físico-mecânicas das resinas compostas (Beatrice et al, 2009).

As partículas inorgânicas dispersas podem ser constituídas de vários materiais inorgânicos, tais como o vidro ou quartzo (partículas finas) ou sílica colonial (partículas microfinas). O agente de união, um organossilano (silano), é aplicado pelo fabricante às partículas inorgânicas, antes de serem misturadas com o oligômero não reagido. Os silanos contêm grupos funcionais (como o metoxi), que hidrolisam e reagem com as partículas inorgânicas, como também grupos orgânicos insaturados, que reagem com os oligômeros durante a polimerização. Os silanos são chamados agentes de união, porque formam uma ligação entre as fases orgânicas e inorgânicas do compósito (Craig e Powers, 2004).

Segundo Cardoso e Gonçalves (2002), o agente de união é o material responsável pela união entre as partículas de carga e a matriz polimérica. Este agente é essencial à

melhoria das propriedades físicas e mecânicas, pois estabelece uma transferência de tensões da matriz, a qual se deforma mais facilmente, para as partículas, que são mais rígidas e praticamente indeformáveis. Também conhecidos como silanos, os agentes de união previnem a penetração de água na interface resina/carga promovendo estabilidade hidrolítica.

Ocorre uma reação de união que une a partícula com o oligômero, para que, quando cargas são aplicadas ao compósito, ela possa ser transferida de uma partícula forte para outra através do polímero de resistência razoavelmente baixa. Como resultados, a resistência dos compósitos é intermediária à das partículas e do polímero separadamente. Essa união pode ser degradada pela água absorvida pelo compósito durante o seu uso clínico (Craig e Powers, 2004).

Quando são aplicadas tensões em compósitos, estas são absorvidas pela resina de matriz e transferidas através do agente de ligação para a base mais dura, mais forte, partículas de carga inorgânica. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a diminuição das propriedades mecânicas após o envelhecimento em vários líquidos. Poderia ser atribuídas ao amolecimento da resina matriz e/ou às falhas na região interfacial matriz-silano. Não se sabe se tais "interfase" falhas interfaciais são induzidas, nem se uma das regiões acima pode ser considerada como o elo mais fraco de um composto dental (Sideridou et al, 2007).

Para um compósito apresentar boas propriedades, ele deve formar uma boa adesão entre as partículas inorgânicas e o oligômero orgânico durante a presa. A adesão é preparada pelo fabricante, que trata a superfície das partículas com agente de união antes de misturá-las com o oligômero. Os agentes de união mais comuns são os compostos orgânicos de silício chamados de silanos (Craig e Powers, 2004).

De acordo com Cardoso e Gonçalves (2002), os iniciadores de polimerização, por sua vez, são agentes químicos que quando ativados ou excitados dão principio ao processo de polimerização. Nas resinas compostas autopolimerizáveis, por exemplo, o peróxido de benzofla é o iniciador de polimerização. Nas resinas foto polimerizáveis são as canforoquinonas ou outras dicetonas, que quando excitadas por uma luz azul visível, com comprimento de onda que varia entre 420 e 450 nm, iniciam o processo. Segundo Craig e Powers, (2004), os compósitos podem conter aceleradores e iniciadores que permitem a autoativação, a foto ativação e a dupla ativação.

Nas últimas décadas na odontologia observamos uma mudança na preferência para a utilização de base polimérica restauração dental em vez de materiais como o amálgama. A razão pela qual os materiais de base polimérica ultrapassaram o amálgama nas últimas décadas tem muitas explicações. A demanda para a odontologia estética e a maior ênfase para a preservação da estrutura dentária são as principais razões pelas quais os dentistas preferem materiais da cor dos dentes (Michelsen et al, 2003).

Resina composta é o termo utilizado na odontologia para um material constituído por monômero principal, monômero diluente, cargas inorgânicas, agente silano, inibidor de polimerização, componentes iniciador-ativadores e estabilizantes ultravioleta, Combe (1999). As resinas dentárias compostas são utilizadas para substituir a estrutura dentária perdida e modificar a cor e o contorno dos dentes, melhorando, assim, a estética facial. De todos os materiais restauradores diretos, os silicatos foram os primeiros a ser desenvolvidos, seguidos pelas resinas acrílicas, e depois pelas resinas compostas. (Craig e Powers, 2004). As resinas compostas surgiram no início dos anos sessenta, como resultado de tentativa de se obter um material restaurador estético que fosse superior aos materiais até então existentes (Silva e Souza et al, 2000). É interessante notar que os problemas com os materiais restauradores podem ir sendo percebidos só com o passar do tempo; os novos materiais procuram resolver defeitos dos anteriores, mas pode apresentar outros diferentes, dificultando a escolha do clínico, que desejaria dos fabricantes uma solução “definitiva” para seus problemas diários (Cardoso e Gonçalves, 2002).

Uma resina composta é constituída de quatro componentes principais: matriz de polímero orgânico, carga de partículas inorgânicas, agente de união e sistemas iniciador-acelerador. A matriz de polímero orgânico, na maioria dos compósitos, é um oligômero diacrilato uretano ou aromático. Os oligômeros são líquidos viscosos, cuja viscosidade é reduzida para um nível clínico útil por meio da adição de monômeros diluentes (Craig e Powers, 2004).

Os silicatos foram introduzidos em 1871 e eram preparados do pó de vidro de silicato de alumina e um líquido de ácido fosfórico. Embora os silicatos forneçam uma característica anticariogênica, foi notada falha clínica precoce mais frequentemente relacionada com a sua dissolução nos fluidos orais, perda de translucidez, rachadura de superfície e falta de propriedades mecânicas adequadas. Essas deficiências causaram a diminuição do uso de silicatos nos anos 60 (Craig e Powers, 2004).

O cimento de silicato era um material restaurador para dentes anteriores que tinha como principal vantagem a liberação de flúor, que poderia ser absorvido pela estrutura dentária adjacente e apresentava um coeficiente de expansão térmica parecido com o das estruturas dentárias. No entanto, apresentava propriedades mecânicas insuficientes para ser aplicado em áreas onde houvesse a incidência de esforços, como nas incisais. Além do mais, esse material era muito sensível às variações de umidade, podendo sofrer embebição (ganho de água), se exposto de maneira precoce à umidade do meio bucal ou sinérese (perda de água), se aplicado em um paciente com hábitos de respiração bucal. Devido a uma rugosidade superficial excessiva, também não deveria ser indicado em áreas subgingivais por facilitar o acúmulo de placa. Desta maneira suas indicações tornavam-se bastante restritas (Silva e Souza et al, 2000).

Conforme Cardoso e Gonçalves, (2002), os processos de autopolimerização de resinas em Odontologia começaram a ser utilizados após a 2ª Guerra Mundial com a introdução de acrílicos para a base de dentadura e restauração de dentes anteriores, em substituição ao cimento de silicato. As resinas acrílicas restauradoras proporcionavam um resultado estético imediato de boa qualidade (Silva e Souza et al, 2000). Segundo Craig e Powers, (2004), as resinas acrílicas restauradoras eram polímeros de baixo peso molecular e não possuíam reforço fornecido pelas partículas de carga de cerâmica, utilizadas nos compósitos.

O acrílico em relação aos silicatos tinha como vantagem as melhores características estéticas (cor mais natural e superfície mais lisa). As falhas clínicas iniciais dos acrílicos observavam um comportamento insatisfatório tendo em vista a contração de polimerização excessiva e o alto coeficiente de expansão térmica, isto quer dizer que, com pequenas variações de temperatura o material sofre grandes variações dimensionais, tendendo a se descolar das paredes da caixa como resposta às alterações de temperatura, causas da sensibilidade pós-operatória em curto prazo e da descoloração marginal, reincidência de cárie a médio e longo prazos e manchas visíveis (Craig e Powers, 2004, Silva e Souza et al, 2000 e Cardoso e Gonçalves, 2002).

As resinas compostas propriamente ditas apareceram no mercado como evolução das resinas acrílicas restauradoras. A estrutura orgânica das resinas foi bastante modificada para melhorar sua estabilidade e, com a finalidade de aprimorar as propriedades mecânicas desses materiais, também houve a inclusão de componentes inorgânicos tratados para



possibilitar uma interação entre essas duas fases. Quando comparadas com as resinas acrílicas restauradoras apresentavam melhores propriedades, no entanto, deixavam a desejar, entre outros aspectos, em relação ao desgaste e à rugosidade superficial. O desgaste, ao longo do tempo, acarretava perda de contorno; já a rugosidade de superfície, que era alta mesmo depois do polimento, aumentava ainda mais com o avanço do desgaste, facilitando o acúmulo de placa e agressão ao complexo periodontal (Silva e Souza et al, 2000).

O sistema de ativação desses materiais era químico e havia a necessidade de misturar duas partes, uma base e outra catalisadora, para que houvesse a polimerização. Essa característica resultava em dois inconvenientes: havia uma limitação de tempo de trabalho e, durante a mistura, ocorria à inclusão de bolhas de ar dentro da massa do material restaurador. Esses detalhes, como a baixa resistência ao desgaste, excessiva rugosidade de superfície, tempo de trabalho limitado e presença de porosidades internas foram às principais razões para estes materiais sofressem rápidas modificações. E verificou-se que após várias restaurações feitas com resina composta convencional apresentaram comportamento clínico insatisfatório após vários anos de uso, verificando-se perda de contorno causado por desgaste excessivo, mudanças de cor e textura superficial áspera, provavelmente devido ao tipo e, principalmente, ao tamanho médio das partículas de carga (Silva e Souza et al, 2000).

Conforme Cardoso e Gonçalves (2002), as partículas de carga proporcionam estabilidade dimensional à matriz resinosa e melhoram suas propriedades. A adição dessas partículas à matriz reduz a contração de polimerização, a sorção de água e o coeficiente de expansão térmica, além do que aumenta sua resistência à tração, à compressão e a abrasão, além do módulo de elasticidade (rigidez). Partículas de quartzo ou vidro, obtidas de diferentes tamanhos através do processo de moagem, são as partículas de cargas mais empregadas. Também são utilizadas partículas de sílica, com aproximadamente 0,04 μm (micropartículas), obtidas através de processos pirolíticos (queima) e de precipitação (sílica coloidal). As partículas, juntamente com a matriz polimérica, são o principal objetivo de investigação dos fabricantes, pois são os principais ingredientes para a fórmula ideal.

A tendência atual é a diminuição do tamanho das partículas maiores, fazendo com que a distribuição seja a mais estreita possível, em torno de 0,5 μm . É importante comentar

que sempre se acreditou que quanto maior fosse à incorporação de agentes de carga na matriz, melhor seriam as propriedades da resina, dada a uma possível menor contração de polimerização e conseqüente menor infiltração marginal (base de raciocínio para o surgimento das resinas condensáveis). No entanto, percebeu-se que mais importante do que a contração de polimerização é a tensão de contração de polimerização, ou seja, a relação importantíssima entre a contração da resina e seu módulo de elasticidade (rigidez). Com isso, as resinas com altíssima incorporação de carga acabam contraindo menos, porém causando maior infiltração, por serem demasiadamente rígidas (Cardoso e Gonçalves, 2002).

Para contornar o problema da rugosidade excessiva, houve uma modificação drástica na composição e no tamanho das partículas de carga. Surgiram, então, no início dos anos setenta, as resinas de micropartículas. O componente inorgânico dessas resinas era a sílica coloidal e o tamanho médio das partículas obtidas era de 0,04 μm a 0,4 μm . Uma das principais diferenças sentidas foi na consistência, pois as resinas de micropartículas apresentaram consistência mais fluida e com isso alguns ajustes na técnica de inserção do material na cavidade tornaram-se necessários. No entanto, a alteração mais visível acontecia após o polimento. Era notória a superioridade com relação à lisura superficial e isso acontecia porque a composição, formato e qualidade das partículas de carga eram diferentes das resinas convencionais (Silva e Souza et al, 2000).

Apesar dos resultados estéticos iniciais serem altamente satisfatórios, as primeiras resinas de micropartículas apresentaram alguns problemas clínicos. Não se pode esquecer que ocorreram também profundas modificações nas propriedades mecânicas desses materiais, modificações essas que acarretaram mudanças no seu comportamento clínico. Duas alterações ficaram bem evidentes: maior deformação sob tensões e alterações de cor mais rápida. Devido à menor quantidade de carga, houve redução no módulo de elasticidade desses materiais, ou seja, a relação tensão versus deformação foi alterada. Percebeu-se maior tendência à deformação quando a restauração era submetida a esforços. Essa maior propensão à deformação provocava, com o passar do tempo, desadaptação mais acentuada na interface dente/restauração e poderia ocasionar, algumas vezes, rompimento das ligações adesivas, especialmente nas regiões cervicais, permitindo que houvesse microinfiltração e reincidência de cárie (Silva e Souza et al, 2000).

Os compósitos de micropartículas contêm sílica com área de superfície muito alta (100 a 300m²/g), cujo diâmetro das partículas de carga varia entre 0,04 µm e 0,4 µm. Devido à grande área de superfície, apenas 25% por volume ou 38% do peso podem ser adicionados aos oligômeros para manter uma pasta com consistência suficientemente baixa para as aplicações clínicas. Cargas de sílica microfina em oligômeros polimerizados são preparadas e moídas em partículas com 10 a 20 µm de diâmetro e essas partículas reforçadas podem ser adicionadas aos oligômeros em concentração que permitam que o conteúdo inorgânico possa ser aumentado de 32 para 50% em volume ou de aproximadamente 50 a 60% em peso. Uma variação desta modificação é utilizada quando a maioria da carga é constituída por partículas reforçadas, com menores quantidades de sílica adicionadas ao oligômero. Outra modificação (micropartículas homogêneas) não possui partículas reforçadas, mas sim sílica microfina (Craig e Powers, 2004).

Com relação à modificação de cor das resinas de micropartículas, tem-se observado melhoras significativas, provavelmente por algumas alterações na sua estrutura química, tornando a parte orgânica menos propensa à sorção de água, o que, de fato, é responsável pela incorporação e fixação de pigmentos. Outros ajustes, como a substituição de certos monômeros que causavam descolorações com o passar do tempo, também foram efetuados pelos fabricantes (Silva e Souza et al, 2000).

Considerando que as resinas compostas passaram a ser mais utilizadas, pois houve aumento de situações clínicas em que esses materiais eram empregados, existiu também a necessidade de se conseguir avanços em suas propriedades mecânicas, químicas e estéticas. O surgimento das resinas chamadas de híbridas ocorreu justamente pelas tentativas de se desenvolver um material que reunisse algumas propriedades mecânicas das resinas compostas convencionais e, principalmente, a textura superficial e o brilho das resinas de micropartículas. As resinas compostas híbridas tem sua fase inorgânica composta de partículas de sílica extremamente pequenas e um ou mais tipos diferentes de partículas com tamanho entre 1 e 5 µm, podendo haver variações nessas dimensões. Existem inúmeras resinas híbridas no mercado, as quais apresentam, de modo geral, boas propriedades, tanto para serem empregadas em áreas anteriores, onde a exigência mecânica é menor, quanto em áreas posteriores, onde o tipo de esforços exige mais do material restaurador. É notado, entretanto, que as resinas com maior massas específicas de carga e com tamanho médio de

partículas por volta de 1,2 μm apresentam bom comportamento clínico, especialmente no que diz respeito ao desgaste (Silva e Souza et al, 2000).

As resinas híbridas são resinas compostas que possuem mistura de partículas de carga, apresentando características de ambas. A combinação de macro e micropartículas melhora a transferência de tensões entre as partículas no compósito, conferindo propriedades únicas e superiores a esta classe de resina. O aumento percentual da carga diminui a distância interparticular aliviando a tensão na matriz resinosa e, conseqüentemente, melhorando a resistência do material. Obviamente que nem todas as resinas híbridas são iguais, e elas possuem diferenças sutis, porém minuciosas que muito as diferenciam. De maneira mais específica, as resinas compostas híbridas podem ser divididas em: híbridas de pequenas partículas (macro partículas entre 1 e 5 μm com aproximadamente 15% em peso de micropartículas); híbridas submicrométricas (grande maioria das partículas com menos de 1 μm , com alta incorporação de micropartículas); híbridas de alta viscosidade (condensáveis); híbridas de baixa viscosidade (*flow*) (Cardoso e Gonçalves, 2002).

Resinas à base de metacrilato e resinas compostas são amplamente utilizadas na odontologia para diversos fins, como por exemplo, como selante de fissuras, cimento e material de restauração. Estes são polimerizados pela luz em um comprimento de onda na faixa de 400-500 nm (Munksgaard et al, 2000).

A intensidade de polimerização de uma resina composta, segundo Hansen e Asmussen (1993), é considerado indicativo de sucesso clínico de uma restauração em resina composta. O grau de polimerização das resinas compostas foto ativadas pode diminuir com o aumento da profundidade da restauração, porém importante é encontrarmos uma adequada polimerização em todas as profundidades do material restaurador.

A introdução dos fotopolimerizadores de luz halógena visou resolver o problema que a luz ultravioleta representava para a saúde dos olhos dos dentistas e do paciente, bem como dispor de um tipo de luz que conseguisse atravessar os tecidos dentais e penetrar mais profundamente na resina (Cardoso e Gonçalves, 2002).

Segundo Corrêa (2004), o aparelho fotopolimerizador tipo luz halógena possui uma lâmpada onde se utiliza um gás inerte derivado de halogênios. Este aparelho possui um filamento do metal, tungstênio, protegido por uma cápsula de quartzo.

A intensidade de luz emitida por um fotopolimerizador do tipo luz halógena varia bastante, podendo ultrapassar a 1000 mW/cm^2 , conforme Rueggeberg (2000).

A eficácia do sistema de polimerização baseado em lâmpadas halógenas (LH) é amplamente relatada e pouco contestada. Igualmente, há limitações no tocante à durabilidade e produção de calor neste tipo de aparelho. A deterioração gradativa do bulbo, refletor e filtro, conjugada com a negligência dos profissionais em realizar a manutenção e a monitorização periódica da energia luminosa emitida, corroboram para que apresentem frequentemente uma irradiância muitas vezes inferior à média preconizada de 300 mW/cm (Lopes et al, 2006).

A polimerização pelo sistema físico só é efetiva nos locais em que há incidência da luz, daí a importância da maior proximidade possível da luz sobre a resina. O grau de profundidade de polimerização das resinas foto ativadas diminui à medida que a fonte de luz se distancia. A presença de uma superfície polimerizada não significa que as camadas mais internas de resina também estejam polimerizadas. Uma polimerização não eficiente está associada à perda de propriedades físico-mecânicas, menor biocompatibilidade e inadequado desempenho clínico. A luz deve ficar o mais próximo possível da área do dente a ser restaurado. Resinas de cores claras polimerizam mais depressa, ao passo que às escuras e opacas necessitam mais tempo (Beltrami et al, 1994).

Reduções das propriedades biomecânicas são indicativos de uma menor extensão do grau de conversão traduzido pela presença excessiva de monômeros residuais. A composição das resinas compostas associada com as características da unidade fotopolimerizadora, tais como massas específicas de potência e comprimento de onda da luz, constitui fatores que concorrem para obtenção de adequados valores de cura (Lopes et al, 2006).

Como a reticulação da matriz é muitas vezes relacionada com o grau de conversão, também seria esperado que a sorção de água aumentasse com o decréscimo no grau de conversão do material. Portanto, a reticulação da matriz parece ser mais importante para a cinética da sorção de água (coeficiente de difusão), mas tem uma influência limitada na sorção de água por volume. O estudo da sorção de água parece estar influenciada pela afinidade com a água, dependendo da quantidade de grupos hidroxila na matriz, criando pontes de hidrogênio com a água. O monômero TEGDMA não contém grupos hidroxila,

mas ainda tem alguma afinidade com a água por causa da compatibilidade da água com a estrutura do éter dentro da molécula (Örtengren et al, 2001).

Quanto maior a quantidade de monômeros que se transformam em polímeros, maior o grau de conversão da resina e melhores as propriedades do material. Entretanto, a completa polimerização das resinas compostas não é conseguida na maioria das vezes, e seu grau de conversão é de 50 a 70% em média. O grau de conversão depende, dentre outros fatores, do tempo de exposição à luz do fotopolimerizador. Quando esse tempo não é respeitado, pode-se obter uma restauração subpolimerizada, com grau de conversão baixo e, conseqüentemente, com propriedades comprometidas (Guimarães et al, 2008).

Uma polimerização inadequada da resina composta resulta em propriedades químicas, mecânicas e físicas inferiores, e uma alta solubilidade podendo levar ao fracasso das restaurações estéticas em resina composta. Vários fatores exercem influência sobre o grau e a profundidade de polimerização das resinas compostas. Dentre esses fatores, podemos destacar a intensidade de luz, o tempo de exposição e o comprimento de onda dos diversos aparelhos fotopolimerizadores disponíveis para essa finalidade. Já há algum tempo, os fabricantes introduziram no mercado aparelhos que utilizam novas fontes de luz como energia, sendo responsáveis pela foto ativação das resinas compostas. (Alencar Junior et al, 2005).

Degradação e erosão de compósitos de materiais dentais irão ocorrer (Geurtzen, 1998) como resultado da polimerização incompleta e influência de fluidos orais, principalmente a água (Ruyter, 1995). O grau de degradação depende da composição química dos monômeros, dímeros e oligômeros, o grau de reticulação na matriz polimerizada, o grau de conversão e de impacto ambiental (Ferracane, 1994). A degradação química geralmente é causada por processos de oxidação e/ou hidrólise onde a água desempenha um papel importante no processo de degradação (Ruyter, 1995).

Uma grande quantidade de monômeros lixiviáveis em resina composta pode indicar conversão pobre e, conseqüentemente, pobres propriedades mecânicas. Além disso, a lixiviação de monômeros de um restaurador resinoso pode, em casos raros, levar ao desenvolvimento de reações alérgicas (Jacobsen et al, 1991).

A maioria das unidades fotopolimerizadoras, utilizadas na Odontologia, é uma fonte de luz de quartzo-tungstênio-halogênio. Em meados dos anos 90, foram introduzidas

luzes de arco de plasma, de alta intensidade. Em 2000, tornou-se disponível a luz azul proveniente de diodos emissores de luz (Craig e Powers, 2004).

Estes aparelhos consistem de: uma fonte luminosa, uma lente para formatação do feixe, um filtro para selecionar o comprimento de luz (de 400 a 500 nm) e um cabo para transmissão de luz à área de aplicação, ou com a lâmpada, no próprio cabo condutor da radiação. Essa transmissão de luz pode ser feita por: fibras ópticas, bastão de vidro, cordão de gel, etc (Beltrami et al, 1994).

A radiação laser também tem sido utilizada para ativação de resinas. A cor da luz produzida varia de acordo com o tipo de elemento químico que dá origem ao feixe laser e, no caso de foto ativadores, tem sido usado laser de argônio, pois emite luz em faixas, muito bem controladas, próximas de 480 nm, o que é apropriado para a canforoquinona que é um dos principais foto iniciadores utilizados nas resinas compostas (Cardoso e Gonçalves, 2002).

As resinas compostas sofreram modificações no seu sistema de ativação ainda na década de setenta, até então de natureza química. Quando iniciador e ativador estavam em contato, ocorria uma energização que provocava a formação de radicais livres, pela quebra da dupla ligação do carbono, os quais procuravam se unir a outros para determinar estabilidade química. Esse processo promovia a ligação de várias moléculas para formar uma molécula maior, o polímero. Esse processo requeria a mistura de duas partes da resina para que a reação se processasse, o que trazia como consequência a incorporação de bolhas de ar, sem contar o tempo limitado de trabalho e a dificuldade de se obter uma correta proporção, o que poderia acarretar em excesso de iniciador ou ativador sem reação e posterior mudança de cor da resina. Posteriormente, esses materiais foram modificados para foto ativação que se dava por uma fonte de luz ultravioleta. Esta fonte apresentava alguns inconvenientes como uma profundidade limitada de polimerização, não transposição pelo esmalte e os possíveis efeitos secundários dos raios ultravioletas para paciente e operador, especialmente para pele e olhos (Silva e Souza et al, 2000).

Posteriormente, surgiram resinas compostas, cujas formulações eram preparadas para que a foto ativação fosse possível pela luz visível, no espectro da luz azul. Com o intuito de contornar alguns desses problemas foram desenvolvidos sistemas foto ativadas e a reação de polimerização era desencadeada pela exposição da resina à luz, não havendo necessidade de proporcionar e misturar duas partes. O iniciador normalmente era uma

diquetona (canforoquinona) e a maioria desses sistemas trabalhava com um comprimento de luz que variava, no espectro, entre 400 a 500nm. Com isso, os problemas de possíveis agressões a algumas estruturas e a deficiência de profundidade de polimerização foram contornados; no entanto, outros inconvenientes continuaram como a contração de polimerização, a possível agressão ao sistema ocular do paciente e operador pelo alto grau de luminosidade e a perda gradativa da intensidade, diminuindo a efetividade de luz dos aparelhos (Silva e Souza et al, 2000).

Desde 1962, as resinas compostas são utilizadas na odontologia como material estético restaurador. O desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais, utilizados no princípio somente em restaurações de dentes anteriores, tornou possível também seu emprego em restaurações posteriores, embora ainda apresentem limitações que não foram totalmente contornadas como, o maior desgaste em relação ao amálgama e a contração de polimerização, além dos problemas vinculados ao sistema adesivo, tais como a possibilidade de haver sensibilidade pós-operatória e danos pulpares (Garcia et al, 2002, Susin et al, 2003).

Na verdade, o histórico das resinas compostas para dentes anteriores e posteriores mistura-se um pouco, pois foi também no início dos anos setenta que esses materiais começaram a ser usados e avaliados na área posterior, onde a solicitação mecânica é, sem dúvida, muito maior.

Conforme Silva e Souza et al, (2000), desde que as resinas compostas foram introduzidas no mercado odontológico, vêm sofrendo críticas, elogios e logicamente, alterações, as quais têm contribuído para melhorias no comportamento clínico desses materiais. O assunto é mais polêmico ainda quando a discussão se refere ao uso de resinas compostas em dentes posteriores. Em dentes anteriores, desde que o paciente apresente bom padrão de higiene e baixo risco para cárie, uma resina composta é, sem dúvida, a primeira opção como material restaurador. No entanto, quando a questão for seu uso em dentes posteriores, a discussão vai bastante além de uma simples análise do tipo do paciente ou da influencia do fator estético. Vários aspectos estão relacionados com esta discussão, sendo que muito deles são pertinentes e importantes, porém outros espelham uma resistência natural de alguns profissionais mais dogmáticos.

Desde a sua introdução comercial para restaurar dentes anteriores, em meados dos anos 1960 as suas características, tais como as propriedades físicas, qualidades

manipuladora, durabilidade e resistência ao desgaste melhoraram notavelmente. Assim, o escopo de aplicações têm se expandido continuamente desde pequenas restaurações anteriores às grandes restaurações posteriores e até mesmo próteses parciais fixas (Kim J.W. et al, 2006, Sideridou e Achilias, 2005 e Sideridou e Karabela, 2009).

As resinas compostas vêm sofrendo modificações na composição, no tipo, na forma e na quantidade de carga inorgânica, bem como na fase orgânica, promovendo melhorias não somente em suas propriedades físico-químicas como também, em suas propriedades ópticas, possibilitando ao profissional uma maior indicação clínica destes materiais (Franco et al, 2007).

As resinas compostas inicialmente desenvolvidas para restaurações de dentes anteriores vêm sendo usadas largamente em dentes posteriores. Assim sendo, é grande a atenção dos pesquisadores, principalmente no que diz respeito à resistência à compressão das resinas compostas para dentes posteriores. A resistência à compressão indica a habilidade demonstrada por um material para suportar estresses verticais, sendo propriedade mecânica importante para as resinas compostas, pois se sabe que durante o ato mastigatório as forças que são transmitidas a essas restaurações podem fraturá-las ou então provocar a fratura dental (Souza et al, 2007 e Gonçalves et al, 2008).

Seria ideal que estes materiais restauradores se desgastassem de modo semelhante ao material dentário (dente), mas não é isso que ocorre. O fator limitante do uso das resinas compostas é a deterioração que ocorre quando estes materiais são utilizados onde estão sujeitos ao desgaste oclusal (Reis et al, 2000, Ulhoa et al, 2007 e Santana et al, 2005).

As resinas compostas e as técnicas adesivas apresentam limitações e são suscetíveis a uma série de fatores externos e inerentes à técnica que podem influenciar na longevidade dos procedimentos realizados. A contração de polimerização, a expansão térmica linear e a infiltração marginal são algumas das deficiências que podem alterar o resultado positivo de um trabalho restaurador (Campos et al, 1999 e Busato et al, 2002).

Monômeros básicos utilizados na matriz de resina são trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), bisfenol A metacrilato de glicídio (BisGMA) e diuretano dimetacrilato (UDMA). Monômeros residuais podem ser liberados de compósitos dentais curados e estão implicados nas reações adversas (Moharamzadeh et al, 2007).

Uma preocupação dos profissionais, especialmente da área acadêmica é apresentar uma classificação para as resinas compostas. Tal preocupação deve ser entendida, pois

facilita o ensino e a fixação de informações, principalmente por alunos que iniciam seus estudos nas áreas de materiais dentários e dentística. Conforme Nagem Filho *apud* Silva e Souza et al, (2000), sugeriu uma classificação para as resinas compostas, considerando tanto o tipo de matriz quanto a proporção inorgânica. O Quadro 2. 1 ilustra esta forma de classificar as resinas compostas. De acordo com a classificação, têm-se três tipos de matrizes orgânicas: Bis-GMA, poliuretanas e sílica-orgânicas.

Com relação ao tipo de carga, pode-se fazer a diferenciação por tamanho médio das partículas, sendo que as resinas são divididas em macropartículas, micropartículas e híbridas. Ainda com relação á carga, poderiam ser separadas de acordo com a variabilidade do formato das partículas: monomodal, bimodal, trimodal, tetramodal e pentamodal, e também pela quantidade de partículas por peso (%).

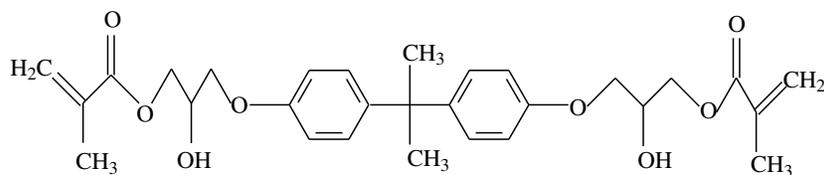
Os dois oligômeros mais comuns que têm sido utilizados nos compósitos dentários são os dimetacrilatos (Bis-GMA) Bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato e o diuretano dimetacrilato (UDMA). Ambos contêm ligações duplas de carbono reativo em cada extremidade que sofre polimerização por adição. Poucos produtos utilizam tanto o oligômero Bis-GMA quanto o UDMA (Craig e Powers, 2004).

A viscosidade dos oligômeros, principalmente a do Bis-GMA, é tão alta que se devem adicionar diluentes para atingir uma consistência clínica, quando misturados com as partículas de carga. Os compostos de baixo peso molecular com ligações duplas de carbono difuncionais, geralmente o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), são adicionados pelos fabricantes para reduzir e controlar a viscosidade dos compósitos. Novos monômeros estão sendo desenvolvidos para reduzir a contração e o acúmulo de tensões internas resultantes da polimerização, na tentativa de melhorar a durabilidade clínica (Craig e Powers, 2004).

Para aumentar a vida útil, evitando a polimerização indesejada espontânea, por ação do calor e da luz, apresentam agentes estabilizadores e inibidores de polimerização. O éter monometílico de hidroquinona aumenta a vida útil do Bis-GMA e diminui a sua descoloração (Beltrami et al, 1994).

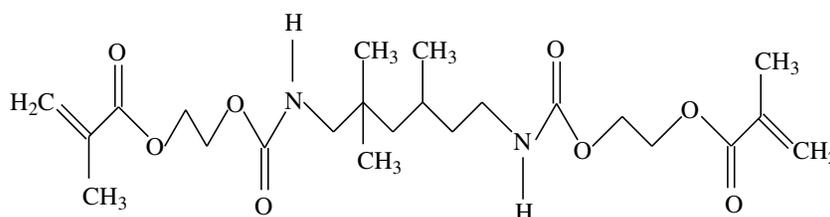
Segundo Cardoso e Gonçalves (2002), novos monômeros menos viscosos como o Bis-EMA6 (Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato), vêm sendo incorporados em algumas resinas, o que permite uma redução do teor de TEGDMA. O Bis-EMA6 há uma redução da contração de polimerização, um problema inerente às resinas compostas. Além da menor contração de polimerização, as substituições diminuem o envelhecimento da resina,

conferem-na uma matriz mais macia, e também mais hidrofobicidade, o que diminui sua sensibilidade às alterações de umidade na atmosfera (Filtek – 3M Company). O Bis-EMA6 possui maior número de grupos éter na cadeia, facilitando a diminuição da viscosidade. As estruturas dos monômeros estão abaixo:



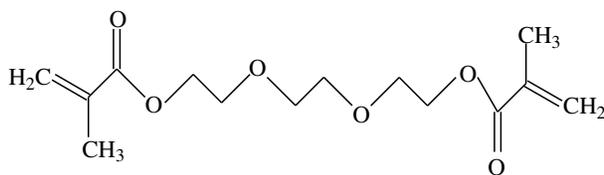
Bis-GMA (MM=512,6)

Bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato



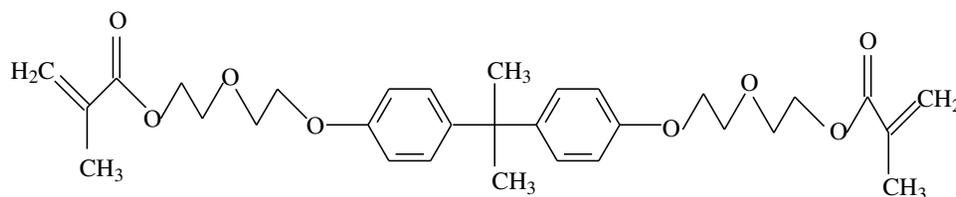
UDMA (MM=470)

Diuretano dimetacrilato



TEGDMA (MM=286,2)

Trietilenoglicol dimetacrilato



Bis-EMA (MM=540)

Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

Os compósitos são polimerizáveis pela luz ou autoativáveis, sendo o primeiro mais comum. A ativação pela luz é executada com a luz, com pico de comprimento de onda de aproximadamente 470 nm, o qual é geralmente absorvido por um foto ativador como a canforoquinona, adicionado pelo fabricante em quantidades que variam de 0,2 a 1,0%. A reação é acelerada pela presença de uma amina orgânica que contém uma ligação dupla de carbono. A amina e a canforoquinona são estáveis na presença do oligômero em temperatura ambiente, na condição de o compósito não ser exposto à luz (Craig e Powers, 2004).

Segundo Mitra et al (2003), a Filtek Supreme é uma resina composta de nanopartículas que apresenta melhor translucidez, excelente polimento e retenção de polimento similar as microparticuladas e apresenta propriedades físicas e mecânicas equivalentes às resinas micro-híbridas.

Quadro 2. 1 – Classificação das resinas compostas segundo Nagem Filho, de acordo com o tipo de matriz e de carga.

Resinas Compostas	Matriz	Bis- GMA	Linear	
			Ramificado	
			Etoxilado	
		Poliuretanas		
	Sílico-orgânica			
	Carga	Tamanho de Partículas	Macro 15 μ m (média)	
			Micro 0,04 μ m (média)	
			Híbridas 0,6 μ m a 2,0 μ m (média)	
		Número de Partículas	AD > 80%	Monomodal
			MD 70-80%	Bimodal
			BD < 40%	Trimodal
				Tetramodal
			Pentamodal	

AD= alta massas específicas, MD=média massas específicas, BD= baixa massas específicas. % em peso

De acordo com essa última categoria estaria assim dividida: alta massas específicas, acima de 80%; média massas específicas, entre 70-80% e baixa massas específicas, inferior a 40%.

De acordo com Silva e Souza et al, (2000), como a forma de posicionar a maioria das resinas com relação à massas específicas de carga fica proposta uma adaptação da classificação de Nagem Filho, assim sendo, as resinas poderiam ser substituídas de acordo

com o Quadro 2. 2. Dessa maneira, fica possível correlacionar a maioria das marcas de resinas com a massas específicas de carga, o que pode auxiliar clínicos e estudantes a se basear também neste aspecto para selecionar uma resina.

Quadro 2. 2 – Adaptação da classificação de Nagem Filho para resinas compostas de acordo com a massas específicas de carga.

Massas específicas (tipo)	Massas específicas (% peso)
AD- Alta massas específicas	> 80%
MD – Média massas específicas	60 a 80 %
BD – Baixa massas específicas	< 60%

2.2 - SORÇÃO E SOLUBILIDADE

Compósitos odontológicos estão se tornando cada vez mais populares devido às suas propriedades mecânicas (resistência), polimerização rápida e estética. No entanto, compósitos têm sorção de água no ambiente oral, e alguns efeitos negativos ocorrem junto com a sorção, tais como amolecimento das matrizes de resina, a liberação de algumas substâncias (monômeros não reagidos, as impurezas de monômeros, aditivos, de produtos degradados) e lixiviação dos íons de carga. Estas substâncias liberadas podem estimular o crescimento de bactérias em torno da restauração, promover a reação alérgica, levar à cárie secundária, e prejudicando a biocompatibilidade dos compósitos. Tem sido sugerido que a exposição prolongada a estas substâncias podem prejudicar a nossa saúde (Zhang e Xu, 2008 e Donnelly et al, 2007).

Idealmente, polímeros reticulados deveriam ser materiais insolúveis com relativa estabilidade química e térmica. Porém, a maioria dos monômeros usados em materiais de resinas dentária podem absorver água e produtos químicos do ambiente, como também, liberam componentes para os ambientes circunvizinhos (Santerre et al, 2001 e Ferracane, 2006).

Dois mecanismos diferentes ocorrem quando um composto está imerso em água: (1) absorção de água, que leva ao inchaço e aumento da massa e (2) eluição de componentes de partículas de carga ou monômeros que leva a uma migração, perda da massa. A

polimerização incompleta e conversão reduzida de monômeros podem resultar em aumento da solubilidade do composto. Alguns estudos demonstraram monômeros não reagidos são os principais componentes lixiviados de compósitos odontológicos e a maioria destes monômeros são liberados no do primeiro dia (Archegas et al, 2008).

A instabilidade das ligações resina-dentina é atribuída pela natureza porosa da camada híbrida (Wang e Spencer, 2003), que se comporta como uma estrutura permeável, portanto mais suscetível à hidrólise da água. Na teoria, as ligações de hidrólise da resina-dentina envolvem a degradação de ambos os componentes de hibridização da dentina, resinas e fibras de colágeno. Não obstante, em um recente estudo “in vitro”, os componentes das resinas de camada híbrida foram rapidamente perdidos sugerindo que alterações em componentes da resina pode ser a primeira etapa na degradação de tal interface (Malacarne et al, 2006).

Os fabricantes adicionaram monômeros hidrofílicos aos dimetacrilatos hidrofóbicos numa tentativa de promover a ligação eficaz entre a dentina hidratada e os compósitos da resina. Embora tais resinas hidrofílicas pudessem conseguir uma elevada rapidez na ligação da dentina, muitos estudos “in vitro” e “in vivo” têm mostrado que interface resina-dentina torna muito mais fraco com o passar do tempo (Malacarne et al, 2006).

Embora o processo de absorção de água seja multifatorial, a absorção de umidade de uma resina composta polimerizada pode ser em grande parte devido à natureza hidrofílica das unidades de monômeros. Inicialmente, a água que é absorvida pela matriz de polímero seco, forma um polímero compacto por causa das ligações de hidrogênio intramoleculares polares com os grupos carbonila da cadeia polimérica. Como a sorção de água continua a aumentar, as moléculas de água começam a romper as ligações de hidrogênio inter-moleculares entre nitrogênio carbamato (sal ou éster de ácido carbâmico) e átomos de oxigênio carbonila das cadeias poliméricas vizinhas (Kerby et al, 2009).

Estudos mostraram que a água é absorvida predominantemente dentro da matriz de resina e é mais afetada pela estrutura e o montante desta fase; assim, os estudos de sorção de água e solubilidade em resinas de polidimetacrilato feita com monômeros limpos são importantes para compreender seu comportamento nos compósitos (Fan et al, 1985 *apud* Sideridou et al, 2003 e Santos et al, 2002).

A sorção de água é evidente, pelas resinas dentárias e a camada híbrida é mais complexa do que o esperado. As resinas absorvem água rapidamente, o que resulta em inchaço do polímero, plastificação e o enfraquecimento da rede do polímero. A absorção de água em polímeros é assumido como sendo diretamente relacionada com a hidrofiliabilidade dos polímeros (Ito et al, 2010). Quando um composto de resina acrílica ou resina é embebido em água dois processos ocorrem. A eluição rápida de monômero não reagido, que parece estar concluída dentro de alguns dias. Simultaneamente a água é absorvida pela resina e ocupa os buracos deixados pela eluição dos monômeros e os espaços entre as cadeias poliméricas, este processo é lento, a difusão controlada e requer semanas para ser concluída (Sideridou, 2007 e Pereira et al, 2007).

Conforme Yiu et al (2006) a sorção de água da resina depende da polaridade da resina e topologia de rede. A polaridade da resina influencia o número de sítios de ligação de hidrogênio e a atração entre o polímero e as moléculas de água, enquanto topologia de rede determina a configuração espacial dos segmentos moleculares e a disponibilidade de nanoporos dentro da estrutura do polímero. O aumento da taxa de absorção da água em alta temperatura pode produzir degradação irreversível da rede de polímero.

A sorção de água em materiais compósitos é um processo de difusão controlada e ocorre principalmente na matriz da resina (Braden et al., 1976; Braden e Clarke, 1984). O fator tempo e o conteúdo de restauração dos materiais compósitos afetam as características de sorção de água (Söderholm et al., 1984; Oysaed e Ruyter, 1986). As moléculas de água difundem no material, provocando a degradação química e resultando na formação de produtos de degradação, que pode ser liberada, a partir do material (Ruyter, 1995; Geurtzen, 1998). A difusão da água também vai levar à erosão do material de compósito da resina causado pela liberação de monômeros não reagidos (monômeros residuais). Estes processos de erosão irão resultar em perda de massa do material de compósito dental.

Por razões óbvias, a maioria dos estudos de resina dentária e extração dos compósitos dos monômeros não reagidos foram realizadas na água para simular condições orais. Estudos também têm sido realizados em saliva artificial e vários solventes orgânicos, por exemplo, etanol, metanol, acetona, tetrahidrofurano e clorofórmio. Verificou-se que a quantidade eluída é geralmente proporcional à hidrofobicidade e capacidade de inchar os solventes orgânicos (Sideridou e Achilias, 2005).

A sorção de água pode acelerar a degradação dos compósitos e deteriorar as propriedades físico-mecânicas, tais como resistência à tração, flexão, flexão ao módulo elástico e resistência ao desgaste, que ocorrem essencialmente devido a duas razões: em primeiro lugar repartição hidrolítica da ligação entre silano e partículas de carga e resina de inchamento de descolamento da matriz, em última instância, em segundo lugar, o amolecimento das resinas odontológicas por meio da ação de plastificação da água. No entanto, a sorção de água moderada tem um efeito colateral positivo: alívio de algumas das tensões internas criadas durante a contração de polimerização, compensando da contração de polimerização e melhorar a vedação marginal (Zhang e Xu, 2008).

A difusão de água em matrizes de resina pode resultar na deterioração da propriedades físico-mecânicas, diminuindo a expectativa de vida das interfaces por hidrólise e formação de microtrincas (Donnelly et al, 2007).

A intrusão da água no material dental pode conduzir em uma deterioração das propriedades físico-mecânicas, diminuindo assim a vida de compostos de resina principalmente pela hidrólise e a formação de “microcrack” (Oysaed e Ruyter, 1986 e Soderholm et al, 1984 *apud* Sideridou, et al, 2004). A absorção excessiva de água pode promover avaria causando um inchamento da matriz (Santos et al, 2002).

O ingresso da água na resina pode ter, entretanto, efeitos benéficos a respeito da expansão do composto, compensando assim a contração na polimerização melhorando a vedação marginal e o relaxamento ao stress dentro da matriz (Martin e Jedynekiewicz, 1998). Desde que a água seja predominantemente absorvida dentro da matriz da resina, é muito importante conhecer o comportamento da resina de polidimetacrilato, que depende ambos de sua estrutura química e física, a fim compreender ou nivelar para predizer o desempenho dos compostos feitos deste polímero (Sideridou, et al, 2003).

Efeitos negativos causados por absorção de água foram mostrados, por exemplo, considerando a resistência à tração (Soderholm et al, 1990, *apud* Sideridou et al, 2003), força articulares, módulo de elasticidade (Oyasaed et al, 1986) e resistência ao desgaste (Scarret et al, 1991 e Sideridou et al, 2003). Alguns ingressos de água podem ter, no entanto um lado positivo efeito, como a expansão os composto podem compensar as perdas de polimerização e que leva a melhor selagem marginal (Bower et al, 1982 *apud* Sideridou, et al, 2003 e Torstenson e Brännström, 1988 *apud* Kanchanasavita, et al, 1997).

Assim, ambas a sorção de água e a solubilidade conduzem a uma variedade de processos químicos e físicos que podem resultar em efeitos danosos na estrutura e função de polímero dental, incluímos a sua capacidade das resinas dentárias.

Os resultados dos experimentos de acordo com Moharamzadeh et al, (2007) revelaram que BisGMA e UDMA não se infiltram no meio aquoso. Valores quantificáveis de TEGDMA foram detectados em todos os meios de extração. Tanaka et al, (1991) descobriram que os monômeros de pequenos pesos moleculares podem ser extraídos em quantidades muito superiores a monômeros de grandes pesos moleculares. Monômeros de pequenos pesos moleculares, tais como TEGDMA têm maior mobilidade e será eluído mais rápido do que as grandes pesos moleculares como BisGMA e UDMA.

A presença de monômero residual em resinas ou com resinas compostas podem afetar adversamente as propriedades mecânicas de um efeito de plastificação, o que reduz eficazmente as forças intercadeias. Os materiais restauradores usados na odontologia são requeridos para ter a durabilidade em longo prazo na cavidade oral. Este é um ambiente complexo onde o material está em contato com a saliva, um líquido que contém uma variedade de espécie inorgânica e orgânica, junto com um complexo bacteriano. Em consequência, a absorção de líquido e a solubilidade destes materiais são de significado clínico considerável (Bowen, 1982 *apud* Kanchanavasita et al, 1997).

Os monômeros residuais são responsáveis por vários problemas, como diminuição das propriedades mecânicas e efeitos tóxicos para células pulpares; além disso, o monômero residual pode propiciar uma estrutura para o desenvolvimento do biofilme bacteriano. Muitos fatores interferem na qualidade da foto polimerização, como a degradação dos componentes do fotopolimerizador, tempo de polimerização e características inerentes à resina. As principais consequências de uma polimerização inadequada são o comprometimento estético, maior possibilidade de infiltração marginal e o teor aumentado de monômeros residuais, impossibilitando que as propriedades físicas e biológicas desejadas em uma restauração sejam alcançadas (Guimarães et al, 2008).

Compostos poliméricos curados com luz visível são agora rotineiramente usados tanto quando materiais de restaurações no lugar de restauradores dentais. Esses processos possuem muitas vantagens, como propriedades mecânicas comparáveis o amálgama comercial e a cerâmica dentária que são a excelente qualidade estética e a capacidade da superfície do esmalte ficar clara (Craig e Powers, 2004). No entanto, em ambiente aquoso

eles absorver água e liberaram os monômeros não reagidos. A libertação dos monômeros não reagidos a partir de um composto de resina pode estimular o crescimento de bactérias em torno da restauração (Hansel et al, 1998, *apud* Sideridou et al, 2003) e promover a reações alérgicas em alguns pacientes (Spahl et al, 1994, *apud* Sideridou et al, 2003).

Conforme Zhang e Xu, (2008), as amostras imersas em água destilada e saliva artificial mostraram um comportamento similar. Em etanol/água, foi necessário um maior tempo para atingir o máximo de absorção e adsorção, em seguida, começou a diminuir, talvez devido à liberação contínua de monômeros não reagidos e cargas inorgânicas. Além disso, o valor máximo de sorção em etanol/água é muito maior do que em água destilada e saliva artificial, que deve ser devido à maior facilidade de penetração do etanol na matriz da resina.

Segundo Zhang e Xu (2008), a quantidade de monômeros eluídos em etano/água é maior, em segundo lugar em água destilada e em terceiro em saliva artificial para ambos os compósitos odontológicos. Sabe-se que BisGMA, TEGDMA e UDMA pode ser dissolvido em etanol. O etanol penetrou na matriz da resina e inchou a rede de polímero, que promoveu a liberação de monômeros não reagidos (Rogalewicz, 2006).

A fim de melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros de UDMA, um polímero modificado de UDMA foi preparado, que integrava grupos laterais carboxílicos. Melhorias das propriedades mecânicas foram obtidas através de um aumento intermolecular não covalente com reticulação, no entanto, a adição de grupos polares carboxílicos tenderia a tornar o polímero mais hidrofílico (Kerby et al, 2009).

No trabalho de Malacarne et al (2006), mostrou-se que a sorção, a solubilidade da água e o coeficiente de difusão da água em resinas de metacrilato, formuladas para ser usadas como agentes de pontes da dentina-esmalte, são certamente dependentes da composição e da sua hidrofiliicidade.

Segundo Kanchanasavita et al, (1997) a absorção e a solubilidade de água para cada corpo de prova pode ser determinado como segue:

$$\text{Primeiro Ciclo: } \frac{(W_{s1} - W_{d1})}{W_0} \times 100 \quad \text{Eq. 2. 1}$$

$$\text{Segundo Ciclo: } \frac{(W_{S2} - W_{d2})}{W_{d1}} \times 100 \quad \text{Eq. 2. 2}$$

$$\% \text{ Solubilidade do primeiro ciclo: } \frac{(W_0 - W_{d1})}{W_0} \times 100 \quad \text{Eq. 2. 3}$$

$$\% \text{ Solubilidade do segundo ciclo: } \frac{(W_{d1} - W_{d2})}{W_{d1}} \times 100 \quad \text{Eq. 2. 4}$$

Em que: W_0 é o massa inicial, W_{S1} , e W_{S2} , são as massas constantes obtidas durante a primeira e segunda sorção, e o W_{d1} e W_{d2} são as massas constantes obtidas durante a primeira e segunda dessorção. Se $W_{d1} > W_0$ ou $W_{d2} > W_0$, então não houve nenhuma matéria solúvel na lixiviação.

Segundo Sideridou et al (2006) e Sideridou et al (2008), o equilíbrio da sorção da água ou etanol (EWS) e o de dessorção (EWD) podem ser calculados da seguinte forma:

$$EWS = \frac{m_s - m_i}{m_i}, \quad EWD = \frac{m_s - m_d}{m_s} \quad \text{Eq. 2. 5}$$

Em que: m_i é a massa do corpo de prova inicial (48 horas dessecando antes de colocar no meio de sorção), m_s representa a massa do corpo de prova saturada depois de 30 dias de imersão, este valor é aparente para o líquido sorvido, porque os monômeros não reagidos são simultaneamente extraídos resultando do decréscimo do peso do corpo de prova; m_d é a massa do corpo de prova depois de dessorção também de 30 dias, a quantidade de monômeros não reagidos, que foram extraídos da solução de água ou etanol durante os 30 dias de imersão é chamado de solubilidade. Conforme Sideridou et al (2006), Sideridou et al (2008), Wu e Nie (2006) e Archegas et al (2008), Se as massas no denominador das Eq.2.5 forem substituídas pelo volume das amostras, V , então a sorção da água ou etanol no equilíbrio ou a dessorção pode ser calculada nas unidades de $\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

$$EWS = \frac{m_s - m_i}{V}, \quad EWD = \frac{m_s - m_d}{V} \quad \text{Eq. 2. 6}$$

Adicionando, a solubilidade no equilíbrio (ESL) pode ser calculado outra vez em unidades dimensionais ou em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

$$ESL(\%) = \frac{m_i - m_d}{m_i} \quad \text{ou} \quad ESL(\mu\text{g} / \text{mm}^3) = \frac{m_i - m_d}{V} \quad \text{Eq. 2. 7}$$

As resinas polimerizadas inadequadamente possuem maiores sorção de água e solubilidade, possivelmente manifestadas clinicamente com instabilidade precoce da cor. Durante o armazenamento dos compósitos micro-híbridos em água, pode ser detectada a liberação dos íons inorgânicos, e estes íons estão associados ao enfraquecimento da união interfacial. A liberação de silício em banho, em maior quantidade (15 a 17 μ g/ml) durante os primeiros 30 dias de armazenamento, diminui com o tempo de exposição. Os compósitos de micropartículas liberam a sílica mais lentamente e mostram aumento de 100% de qualidade durante o segundo período de 30 dias (14,2 μ g/ml). A decomposição e infiltração podem ser fatores contribuintes para reduzir a resistência ao desgaste e a abrasão dos compósitos (Craig e Powers, 2004).

2.3 - INTRODUÇÃO À DIFUSÃO

A teoria matemática da difusão de substâncias é baseada na hipótese na qual a taxa de difusão em uma seção transversal é proporcional ao gradiente de concentração medido em relação à sua normal.

A definição mais aceita para o processo de difusão diz que os átomos ou moléculas localizados numa área de alta concentração se movimentam para outra área de baixa concentração até que seja atingido o equilíbrio entre estas duas regiões (Crank e Park, 1968).

Apesar da simplicidade do conceito o estudo do processo de difusão não é tarefa fácil, pois envolve uma série de conhecimentos sobre os tipos de materiais envolvidos, seus estados físicos, sua morfologia, temperatura entre outros parâmetros. A complexidade para se determinar o coeficiente de difusão também se deve, em grande parte, à existência de uma infinidade de sistemas no qual o fenômeno pode ocorrer, como a difusão de gases simples em sólidos metálicos ou em polímeros, ou a difusão de vapores orgânicos em elastômeros ou a difusão de líquidos em materiais sólidos (Crank e Park, 1968).

Devido às características peculiares de cada sistema de difusão a movimentação das moléculas ocorre por meio de diferentes mecanismos, que dependem de seu estado físico, temperatura, do meio em que se difunde entre outros parâmetros. Estes fatores são

responsáveis pela classificação da difusão em diversos fenômenos, como: permeação, sorção, migração e osmose (Ajithkumar et al, 1998 e Kumar e Siddaramaiah, 2005).

Conforme Asaoka e Hirano (2003), em teoria, o processo de sorção de água é determinado pelo coeficiente de difusão e as condições na superfície do material. As dimensões adequadas para as espécies de teste e o tempo de imersão na água destilada deveriam ser determinadas no processo de sorção de água. Em geral, a taxa de sorção é representada pelo coeficiente de difusão. Uma vez determinado o coeficiente de difusão é possível estimar o processo de difusão da água em um modelo tridimensional em condições adequadas de limite. Se subsequente expansão causada por sorção ou distorção de água, causar um alívio na força pode ser incorporado na simulação do programa, distribuição de stress dependente do tempo, e estabilidade dimensional pode ser computado. O modelo de simulação de vida útil de resinas obturadas pode ser desenvolvido de forma análoga como um modelo de simulação movendo-se lentamente as restaurações de amálgama por Asaoka, 1994. Brande et al (1976) em diversos trabalhos seus relatou um método de estimativa do coeficiente de difusão usando a segunda lei de Fick. No entanto, a solução não incluía a distribuição de concentração da água, que fornece informações úteis para entender o processo de sorção no sistema. Além disso, a solução utilizada pode ser aplicada somente nos primeiros estágios do processo porque a solução é para difusão em líquidos.

O primeiro pesquisador a perceber a analogia dos movimentos randômicos das moléculas que sofriam transferência de calor por condução com as moléculas que sofriam difusão foi Fick em 1855. Baseando seus estudos na equação de condução de calor de Fourier, 1822 desenvolveu a teoria matemática da difusão apoiando-se na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração medido em relação à normal desta seção (Crank e Park, 1968).

A primeira lei de Fick relaciona o fluxo de material com o gradiente de concentração, descreve o processo de difusão sob condições de estado estacionário, ou seja,

o gradiente de concentração, $\frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial x}$, não varia com o tempo e esta equação

estendida pode ser reduzida apenas na direção x, para o caso deste trabalho.

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Eq. 2. 8

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

O sinal negativo indica decréscimo da concentração da substância com o sentido do fluxo, ou seja, o fluxo se dá de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração difusora, F é a taxa de transferência por unidade de área, C é a concentração da substância, x é a coordenada medida em relação seção normal e D é o coeficiente de difusão. Se F e C são ambos expressos na mesma unidade, D é então independente e tem as seguintes dimensões ($\text{comprimento}^2 \cdot \text{tempo}^{-1}$), conforme Crank e Park, 1968.

Duas características da Lei de Fick devem ser notadas:

- Primeiro, ela é uma lei linear, por maior que a diferença de concentração entre os dois lados da membrana se torne, o fluxo permanece proporcional ao gradiente, ou seja, não existe um processo de saturação.
- Segundo, a lei implica uma independência de fluxos, o fluxo do soluto S é independente do fluxo de outros solutos X e Y, ou seja, não existe acoplamento entre os fluxos.

Em alguns casos, como na difusão de uma substância em solução diluída, este coeficiente pode ser considerado constante, enquanto que em outras situações, como a difusão em polímeros com alto peso molecular, D vai depender da concentração do meio (Crank e Park, 1968).

Em geral, a equação diferencial parcial de transferência de massa (difusão) é seguinte expressão:

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

Eq. 2. 9

onde, $x(m)$, $y(m)$, $z(m)$, são as coordenadas, $C(\%)$ é a concentração, $t(s)$ é o tempo, e D (m^2/s) é o coeficiente de difusão.

Nos sistemas poliméricos não homogêneos o coeficiente de difusão depende da concentração e pode variar de ponto a ponto na amostra. Considerando o balanço de massa



de um elemento de volume e sendo D uma constante que varia de ponto a ponto e é depende da concentração C , a equação fundamental assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Eq. 2. 10}$$

Onde D deve ser uma função de x , y , z e C . Frequentemente, a difusão ocorre efetivamente somente ao longo de um único eixo, onde há um gradiente de concentração.

Na maioria dos métodos experimentais utilizados para estudar a difusão, tem-se interesse na variação da concentração com o tempo e a distância. Neste caso, a 1ª lei pode ser convertida em uma equação diferencial parcial de 2ª ordem, a 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 2. 11}$$

A segunda Lei de Fick representa a velocidade de alteração da concentração de soluto em função do tempo e o deslocamento, ou seja, dois fatores importantes na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em diferentes sistemas.

As condições limites de sorção de água na superfície do sólido podem ser mostradas da seguinte forma, a quantidade de água absorvida é proporcional ao gradiente de concentração:

$$q = -\rho D \frac{\partial c}{\partial n} \quad \text{Eq. 2. 12}$$

Onde q (g/m²s) é a quantidade de água absorvida por segundos, ρ (g/m³) é a massas específicas, e n é a superfície normal.

A concentração é constante na superfície, $c=c_0$, onde c_0 (%) é a constante da concentração. A taxa de sorção da superfície é constante, $q=q_0$, onde, q_0 (g/m²s) é constante. A sorção é determinada por um gradiente de concentração entre a superfície e o ambiente.

$$q = \alpha (c_0 - c_1) \quad \text{Eq. 2. 13}$$

Onde, c_1 (%) é a concentração da água no ambiente, e α (g/m²s) é o “coeficiente de transferência de massa”.

2.3.1 - Placa Plana

Observou-se que o coeficiente de difusão das resinas difere com o tempo e com a composição (Fan et al, 1985). Através do processo de hidratação e secagem de amostras de resinas compostas, viu-se que a absorção de água ocorre pela matriz resinosa até o alcance de um equilíbrio, sendo que para algumas resinas (com Bis-GMA) este processo é mais lento. Essa menor velocidade se deve ao fato delas possuírem um menor coeficiente de difusão, pois nelas existe um maior número de ligações cruzadas (Braden et al, 1976).

Conforme Braden et al (1976), Kanchanasita et al, (1997), Sideridou et al (2006) e Karabela e Sideridou (2008), para o cálculo do coeficiente de difusão as taxas de sorção e de dessorção para cada material foi obtido usando soluções convencionais da lei de Fick da difusão para uma geometria plana.

Os corpos de prova utilizados no desenvolvimento deste trabalho são no formato de placa plana (espessura= 1,00 mm, diâmetro=15,00 mm ou 6,00 mm). Desta forma, a escolha da geometria plana é a mais indicada, uma vez que as áreas de escoamento são maiores para esta geometria.

Conhecendo-se as condições nas quais a difusão ocorre e limitando-se à direção z , para um filme polimérico, de acordo com o esquema ilustrado abaixo, pode-se ter a solução para a Eq. 2.11.

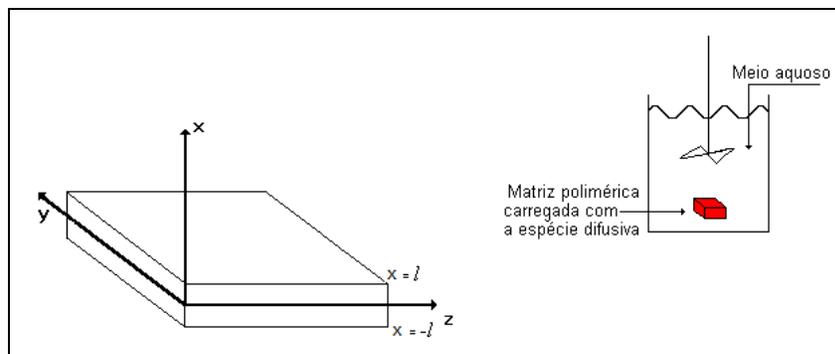


Figura 2. 1 - Representação de um filme polimérico

Deve-se considerar que a região $-l < x < l$, em um filme com espessura $2l$, está inicialmente ($t=0$) a uma concentração constante C_0 e as superfícies são mantidas a uma

concentração C_1 , ou seja:

- Condição Inicial: $p/ t=0$ e $\forall -l < x < l \rightarrow C(l,0) = C_0$

e,

- condições de contorno: $p/ t > 0$ e $x = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = 0$ (simetria)

$$p/ t > 0 \text{ e } x = l \rightarrow C(l, t) = C_1$$

Resolvendo a Eq. 2.11 por método de separação de variáveis ou por transformada de Laplace, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2} \cdot \cos \frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{2l} \quad \text{Eq. 2. 14}$$

Sendo M , a soma total da substância difundida em um filme de área superficial unitária:

$$M = \int_{-l}^{+l} C dx \quad \text{Eq. 2. 15}$$

Levando-se em conta a primeira e a segunda Lei da Difusão de Fick, admitindo que o coeficiente de Difusão D é constante com a concentração e que o sistema é uma placa plana Crank (1975) resolveu analiticamente estas equações relacionando a massa no instante t (M_t) pela massa no tempo final em equilíbrio (M_∞) com o tempo (t) e obteve a Eq. 2.16 como a equação da difusão na geometria plana.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{4 \cdot l^2}\right) \quad \text{Eq. 2. 16}$$

Considerando-se tempos pequenos, obtemos a seguinte solução para a equação anterior:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{(Dt)}} \right\} \quad \text{Eq. 2. 17}$$

Usualmente os dados são apresentados através de uma curva com M_t/M_∞ versus $t^{1/2}$. Um dos critérios do “comportamento fickiano” assegura que esta curva deverá ser linear ascendente até 60% da liberação da substância bioativa ($0 < M_t/M_\infty < 0,6$), se utilizarmos a Eq. 2.17 modificada, no início da difusão, se M_t é o ganho e a perda de massa (g) no tempo t , M_∞ são os ganhos ou perda de massa (g) no equilíbrio, $2l$ é a espessura do corpo de prova (cm) e D o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}), então:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{L\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 2. 18}$$

A taxa de liberação, depois disso, está relacionada ao tempo exponencial, devendo-se utilizar a Eq. 2.16, não modificada, para cálculos.

Desta forma, considerando-se as condições citadas anteriormente e a Eq 2.16, pode-se calcular o coeficiente de difusão a partir dos dados experimentais. A realização destes cálculos é efetuada por meio do programa computacional em FORTRAN com o emprego de modelos matemáticos iterativos.

Os valores do coeficiente de difusão obtidos por Karabela e Sideridou (2008), estão na faixa de $5,22 \cdot 10^{-8}$ a $6,73 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependendo da resina utilizada para meio álcool. Sideridou et al (2004) obtiveram valores, para diferentes resinas, de $3,00 \cdot 10^{-8}$ a $3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sideridou et al (2006) encontrou valores de $1,4 \cdot 10^{-8}$ a $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Conforme Malacarne et al (2006) e Malacarne-Zanon et al (2009), os coeficientes de difusão da água foram determinados traçando a taxa M_t/M_∞ em função da raiz quadrada do tempo (onde o M_t é o ganho de massa após o tempo t e M_∞ é o ganho de massa final). Considerando que todas as curvas traçadas eram lineares quando $M_t/M_\infty \leq 0,5$, o coeficiente de difusão da água (D) nas resinas poderia ser calculado usando a aproximação de Stefan.

Os valores do coeficiente de difusão obtido por Malacarne et al (2006) são de $8,56 \cdot 10^{-8}$ a $21,71 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependendo da resina experimental utilizada e para resina

comerciais de $6,74 \cdot 10^{-8}$ a $69,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De acordo com Malacarne-Zanon et al (2009), os valores encontrados imersos em água são $4,1 \cdot 10^{-8}$ a $21,50 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, imersos em etanol 15%, são $18,6 \cdot 10^{-8}$ a $84,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependendo da composição da resina. Os valores encontrados por Branden et al, (1976) são de $6,6 \cdot 10^{-9}$ a $38,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Conforme Hunter et al (2003) estabelece-se que a matriz da resina de materiais restauradores compostos absorve líquidos da saliva e do alimento, e afeta algumas das propriedades que influenciam o desempenho clínico. Conseqüentemente, as cinéticas dos processos são importantes. Os valores do coeficiente de difusão obtidos por Hunter et al (2003) foram $2,4 \cdot 10^{-9}$ a $150 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependendo da composição da resina.

A difusão de um líquido em um polímero vítreo o qual conseqüentemente incha segue duas teorias. A lei de Fick é obedecida se a taxa da difusão no polímero inchado for menor em relação à taxa de relaxamento por segmentos do polímero na transição vítrea induzida do solvente. A concentração líquida no polímero cai facilmente à zero com profundidade crescente no polímero e a primeira parte da difusão avança com a raiz quadrada do tempo, $t^{0,5}$ (Hunter et al, 2003).

A difusão do caso II pode esperar-se quando a taxa da difusão é rápida em relação da taxa de relaxamento por segmentos do polímero. O limite entre a penetração e a não penetração do líquido no polímero é acentuado e avança em uma taxa constante, t^1 . O ingresso da água na matriz composta da resina de diacrilato dental foi relatado como consistente com a difusão de Fickiana, embora houvesse uma sugestão que a difusão do caso II ocorre com o alimento que simulam líquidos (por exemplo: misturas) de etanol/água. A medida do ganho de peso por amostra fina de disco sobre o tempo fornece a evidência que a difusão é Fickiana. Por submersão do composto na solução de Nitrato de prata mediu a posição da primeira parte da difusão diretamente e encontrou o avanço no acordo com o comportamento Fickiana (Hunter et al, 2003).

A linguagem FORTRAN foi desenvolvida entre 1954 e 1957 por uma equipe da IBM liderada por John Backus e significa FORMula TRANslation. Esta linguagem é aplicada principalmente para a resolução de simples equações até complexos modelos matemáticos. Após a primeira versão, foram lançadas várias versões, sendo uma das mais recentes o FORTRAN 95. Em cada uma delas surgiram inovações e avanços em relação aos tipos de comandos, compiladores e programação (Chivers e Sleightholme, 2006).

Um programa computacional é um conjunto específico de instruções que executa uma sequência lógica de ações estruturada por meio de um algoritmo. O algoritmo é uma ferramenta essencial para a programação já que organiza as ações a serem executadas por meio de uma série de passos que irão resolver parte ou todo o problema. Os cálculos são feitos por meio de comandos que caracterizam cada linguagem de programação. No caso do FORTRAN, uma expressão matemática mais complexa pode ser descomposta em equações menores para facilitar a programação (Chivers e Sleightholme, 2006).

2.4 - ANÁLISES TÉRMICAS

A análise térmica é definida como “um grupo” de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada. A análise térmica é aplicada a uma variedade de materiais poliméricos. Essa definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: a) uma propriedade física deve ser medida; b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura. Uma classificação lógica dos métodos termoanalíticos se baseia na propriedade física medida em função da temperatura. A Tabela 2. 1 lista a propriedade física medida, a técnica correspondente e a abreviatura utilizada (Canevarolo Jr., 2004).

Tabela 2. 1 – Classificação das três técnicas termoanalíticas utilizadas.

Propriedade Física	Principais Técnicas	Abreviatura utilizada
Massa	Análise Termogravimétrica	TGA
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC

É difícil encontrar uma área da ciência e tecnologia em que as técnicas termoanalíticas não foram ou não podem ser aplicadas. Deve ser notado que, em muitos casos, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema. Informações adicionais são exigidas e podem ser

conseguidas, associando os resultados obtidos entre duas ou mais técnicas termoanalíticas. Por exemplo, é muito comum se completar os dados de DTG ou DSC com os dados de termogravimetria (Canevarolo Jr., 2004)

As análises térmicas já vêm sendo uma realidade dentro do contexto das pesquisas odontológicas para resinas compostas.

2.4.1 - Curvas Termogravimétricas

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (Lucas et al, 2001, Mendham et al, 2002 e Canevarolo Jr., 2004). Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reação de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (Canevarolo Jr., 2004).

Análise termogravimétrica (TG) é um método experimental comum usado para estudar a cinética total ou macroscópica de degradação do polímero. No entanto, além de uma simples varredura da TG, uma análise computacional cinética é necessário para detectar o mecanismo de degradação, bem como para prever a estabilidade térmica de polímeros (Achilias et al, 2010).

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como: desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc. Deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como absorção, oxidação de ligas ou

metais e óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais (Canevarolo Jr., 2004).

A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a uma velocidade na faixa de 5 a 10 °C/min. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada o percentual de massa perdido ou ganho. Ao sofrer degradação, alguns materiais perdem massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor vai registrando essa perda de massa. Apesar do modo mais comum de expressar os resultados de TG ser em termos de percentagem de perda de massa, é possível encontrar na literatura alguns gráficos cuja abscissa expressa em termos de massa (Lucas et al, 2001).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a equação a seguir $m = f(T \text{ ou } t)$.

2.4.1.1 - Fatores que podem afetar os resultados obtidos por TG

Segundo Lucas et al, (2001), se existirem variações nas condições experimentais, as curvas de TG podem apresentar resultados que não serão reprodutíveis. Entre os fatores que afetam as curvas de degradação podem ser citados aqueles relativos a:

- Amostra: a análise é afetada pela massa, volume e forma física da amostra;
- sonda: a forma e natureza da sonda têm influência na análise;
- atmosfera da câmara: tipo, natureza e pressão do gás, tanto o de arraste como aquele ao redor da amostra, constituem fatores que afetam o resultado da análise;
- condições operacionais: velocidade de variação da temperatura (aquecimento ou resfriamento), tamanho e geometria do cadinho e posicionamento do sensor



(termopar) produzem efeitos que têm influência no processo ou detecção da decomposição.

2.4.1.1.1 Efeito da forma da amostra

As formas de amostra consideradas mais adequadas são aquelas sob a forma de pó ou partículas pequenas (Lucas et al, 2001). Quando a amostra é volumosa, observam-se comumente desvios da linearidade quando a temperatura aumenta. Isto é particularmente verdadeiro no caso de reações exotérmicas rápidas (Mendham et al, 2002).

Uma grande quantidade de amostra no cadinho pode impedir a difusão dos gases através dos cristais, outras amostras podem inchar ou liberar espuma ou bolhas. Na prática, é melhor usar uma pequena quantidade de amostra com o menor tamanho de partícula possível (Mendham et al, 2002).

2.4.1.1.2 Efeito da velocidade de aquecimento

Quando uma substância é aquecida rapidamente, a temperatura de decomposição é maior do que se o aquecimento fosse mais lento (Mendham et al, 2002). Desta forma foi constatado que quanto maior for a velocidade de aquecimento, mais deslocada para a temperatura mais elevada estará a curva de degradação do material. Fica claro a importância de relatar a temperatura de degradação de um material, e esta informação deve estar complementada pela indicação da velocidade de aquecimento usada na análise. Isto mostra a importância de se fixar uma mesma velocidade de aquecimento para analisar e comparar materiais distintos (Lucas et al, 2001).

No caso de uma reação rápida reversível, o efeito da velocidade de aquecimento é pequeno (Mendham et al, 2002).

2.4.1.1.3 Efeito do tipo e condições do gás de arraste

A natureza da atmosfera do forno pode ter um efeito profundo na temperatura de decomposição. Normalmente, a função do gás é remover os produtos gasosos desprezíveis

durante a termogravimetria para garantir que o ambiente seja o mais constante possível durante o experimento. Este objetivo é alcançado em muitas termobalanças modernas pelo aquecimento da amostra sob vácuo (Mendham et al, 2002).

As três atmosferas mais comuns em termogravimetria são:

- Ar estático: o ar ambiente difunde-se pelo forno;
- Ar dinâmico: o ar comprimido de um cilindro passa pelo forno em vazão conhecida;
- Nitrogênio: o nitrogênio, livre de oxigênio, é um meio inerte.

Em geral, as análises são realizadas sob o fluxo de um gás (por exemplo, N_2). A maior ou menor vazão desse fluxo irá resultar numa atmosfera mais ou menos rica em N_2 , no local da queima. Assim, observa-se que ocorre uma variação na posição da curva em função da vazão de fluxo de nitrogênio. Então, ao relatar a temperatura de degradação de uma amostra, esta informação deve vir acompanhada, não só da velocidade de aquecimento da análise, como também da atmosfera utilizada (ou vazão de fluxo do gás utilizado) (Lucas et al, 2001).

Como a termogravimetria é uma técnica dinâmica, as correntes de convecção que surgem no forno mudam continuamente a atmosfera. A natureza exata desta mudança depende das características do forno, o que faz com que dados termogravimétricos obtidos com diferentes modelos de termobalanças variem muito (Mendham et al, 2002).

2.4.1.1.4 Geometria do cadinho

A geometria do cadinho pode alterar os coeficientes angulares da curva termogravimétrica. São preferíveis cadinhos baixos em forma de prato aos de formato cônico e alto, porque a difusão dos gases desprendidos é mais fácil (Mendham et al, 2002).

2.4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura

As mudanças de massa monitoradas por termogravimetria envolvem, invariavelmente trocas de energia e podem ser medidas por DSC e DTA. Ocorrem, entretanto, mudanças de energia que não são acompanhadas por ganho ou perda de massa.



Fusão, cristalização, amolecimento e as transições no estado sólido não envolvem mudanças de massa. Por isso, a TG é comumente utilizada com DTA e DSC (Mendham et al, 2002).

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na primeira, a variação, em função da temperatura é detectada pela medida da diferença de temperatura (ΔT) e na segunda, é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão (Lucas et al, 2001).

Nas duas técnicas, como nas demais, a análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20 °C/min). Há ainda a possibilidade de o sistema ser mantido a uma temperatura constante, isto é, operar no modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação equipamento, durante um tempo determinado (Lucas et al, 2001).

Uma observação importante a ser feita sobre a análise de DTA/DSC é que a exemplo do que ocorre na TGA, o valor da temperatura na qual ocorre a transformação depende de fatores instrumentais e de fatores associados à amostra e à referência. Os fatores instrumentais mais significativos são a velocidade de variação de temperatura, o dispositivo que contém a amostra, o sensor de temperatura e a forma de registro (Lucas et al, 2001).

A amostra pode influenciar o resultado pelo seu tamanho, pela forma de empacotamento, pelo tamanho e distribuição de partículas que a constituem, pela atmosfera em que a análise é realizada e pelo tratamento prévio. O efeito da referência é maior no caso do DTA, em que há a necessidade da análise ser realizada com material inerte em toda a faixa de temperatura usada e com características térmicas e faixa de tamanho de partículas próximas da amostra. O DSC utiliza como referência uma cápsula vazia (Lucas et al, 2001).

Os picos de DTA e DSC são influenciados pelos mesmos fatores que afetam as curvas termogravimétricas: velocidades de aquecimentos, atmosferas diferentes e as geometrias dos suportes de amostras podem alterar a posição dos picos de DTA e DSC. Entretanto, o fator mais importante na obtenção de resultados confiáveis em ambas as

técnicas é a preparação da amostra e do material de referência. Deve-se tomar muito cuidado na preparação da amostra e na maneira como o cadinho, ou a ampola, é colocada na balança. Para se obter resultados reprodutíveis em experimentos sucessivos, é essencial utilizar, a cada vez, o mesmo procedimento de preparo da amostra (Mendham et al, 2002).

2.4.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial

Calorimetria diferencial de varredura é uma técnica para investigação termo-analítica de materiais poliméricos. Ela mede a diferença de energia entre a amostra a ser analisada e um material inerte de referência, ambos submetidos a um programa controlado de temperatura. As transições ocorridas na amostra que implicam em perdas ou ganhos de energia são imediatamente detectadas e registradas. A maioria dos processos químicos e físicos envolvem mudanças de entalpia ou calor específico (Canevarolo Jr., 2004).

2.4.2.1.1 Aplicações gerais do DSC

De acordo com Lucas et al, (2001), entre as aplicações do DSC podem ser citadas:

- Determinação das temperaturas de transição em polímeros
 - Transição Vítreia, T_g ,
 - Temperatura de cristalização, T_c ,
 - Temperatura de fusão, T_m
- Medidas Quantitativas
 - Calor específico (C_p)
 - Calor de Fusão (ΔH_f)
 - Calor de Cristalização (ΔH_c)
 - Calor de Reação (ΔH_r)

2.4.2.1.2 Fatores que interferem nas curvas DSC.

A confiabilidade dos dados medidos por DTG/DSC dependem da eliminação de variáveis, que podem ser divididas em duas categorias: fatores instrumentais e

características da amostra. Na Tabela 2. 2 mostraremos as características das amostras e na Tabela 2. 3 os fatores instrumentais que afetam as curvas DSC (Canevarolo Jr., 2004).

Tabela 2. 2 – Características da amostra.

Fatores	Variáveis	Características/Procedimentos
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muito próximos. É possível combinar com razões de aquecimento mais altas.
	Grande	Picos maiores têm baixa resolução. Deslocamento dos picos para temperaturas mais altas.
Forma	Corpo úmido	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco. Ou cortar superfície plana na parte inferior para aumentar o contato com a cápsula.
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato.
	Fibras	Cortar em pedaços, comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de alumínio.
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula.

2.4.2.1.3 Amostras

A amostra é preparada colocando-se o material a ser examinado em um cápsula, geralmente de alumínio, que é provida de uma tampa. A amostra é pesada e a seguir, a cápsula é selada, mas não fica hermeticamente fechada. O contato entre as superfícies do material e a da cápsula deve ser máximo, uma vez que isto melhora a resolução do pico registrado. Os tipos da amostra mais recomendados são discos, filmes ou grãos finos. Basicamente existem dois tipos de cápsula: uma para amostras líquidas e outra para amostras sólidas. No caso de amostras líquidas, o formato da cápsula é diferente do usado para materiais sólidos (a amostra fica mais hermética) (Lucas et al, 2001).

Tabela 2. 3 – Fatores instrumentais que afetam as curvas DSC.

Fatores	Variáveis	Aplicações	Efeitos
Razão (ou taxa) de aquecimento	Lenta	Alta resolução	Melhor separação de eventos. Picos menores e mais longos.
	Rápida	Alta sensibilidade; detecção de pequenas transições.	Baixa resolução de eventos consecutivos. Picos mais finos e com mais amplitude.
Atmosfera do forno	Estática (sem gás fluente)	Sistemas fechados ou quando não ocorre liberação de voláteis.	Acúmulo de voláteis sobre a amostra. Difícil reproduzir a atmosfera (depende da massa da amostra). Temperatura dos eventos é mais alta do que com atmosfera dinâmica.
	Dinâmica (com gás fluente sobre a amostra)	Quando há liberação de voláteis que devem ser removidos.	Arrasta os voláteis para fora da célula DSC, mantendo constante a composição da atmosfera do forno.
Tipo de gás fluente	Inerte (N ₂ , He, Ar)	Não interfere nas reações ou transições da amostra.	Funciona como gás de arraste.
	Reativo (ar, O ₂ , H ₂)	Reações de oxidação ou redução da amostra.	Interação do gás com a amostra.
Condutividade térmica do gás de arraste	Alta (He, H ₂)	Separação de eventos em temperaturas próximas.	Picos com menor área e melhor resolução.
	Baixa (N ₂ , Ar)	Transições pequenas.	Aumenta a área dos picos e a sensibilidade.

2.4.2.1.4 Análise da curva de DSC.

De posse da curva de DSC, as transições de interesse podem ser observadas. A seguir serão descritos alguns métodos de determinação da temperatura relacionada a essas transições (Lucas et al, 2001).

2.4.2.1.4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

O valor da T_g também pode ser determinado por 3 métodos distintos: (a) no início da transição, (b) na meia altura dos prolongamentos, (c) no ponto de inflexão da curva. O início da transição é tomado a partir da interseção dos prolongamentos diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC. O ponto de inflexão é aquele no qual a descontinuidade é máxima. Não há praticamente variação no valor da temperatura tomada pelos três métodos distintos (Lucas et al, 2001).

Segundo Canevarolo (2002), a temperatura de transição vítrea é o valor médio de temperatura a partir da qual o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa, menor que 0°C para valores mais altos, permite que segmentos das cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram certa mobilidade, com expressivo aumento do volume específico. Abaixo da T_g , cadeias poliméricas não têm energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra, por mudanças conformacionais. Com o aumento da temperatura, o volume livre, espaço em um sólido ou líquido que não é ocupado pelas moléculas do polímero, se torna maior. A T_g é a temperatura em que isto ocorre, abaixo dela a fase amorfa do polímero se encontra no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço.

Se a medida que está sendo feita é de T_g , é mais aconselhável usar o método (b) porque permite medir outros parâmetros como a largura da transição vítrea (ΔT_g) e a variação da capacidade calorífica (ΔC_p). Estes parâmetros são úteis no caso do estudo de copolímeros e misturas de polímeros. Assim tanto para T_m como para T_g , o valor da temperatura dependerá do método de determinação utilizado. Isso explica a importância de se usar sempre o mesmo método em estudos comparativos, podendo ainda citar o método utilizado, quando necessário (Lucas et al, 2001).

2.5 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Técnicas cromatográficas constituem de processos de separação de substâncias orgânicas (Lucas et al, 2001). A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases imiscíveis, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanente estacionária (leito cromatográfico) enquanto a outra se move (fase móvel) através dela (Mendham et al, 2002, Canevarolo Jr., 2004 e Lucas et al, 2001). A amostra contendo as substâncias é colocada na fase móvel e essas substâncias se moverão com maior ou menor rapidez, dependendo da sua afinidade com a fase estacionária e com a fase móvel (Lucas et al, 2001 e Leite, 2002).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma técnica poderosa para a separação de um mistura em seus componentes e tem tido aplicações ilimitadas em todos os ramos da ciência: nas químicas ambientais, analíticas, orgânicas, inorgânica, físico-química (polímeros) e nas área farmacêuticas, biológicas, médica, toxicológica, industrial, etc. Passou a ser um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos. A cromatografia líquida de alta eficiência é a mais usada de todas as técnicas analíticas de separação (Tonhi et al, 2002).

Durante a passagem da fase móvel (FM) sobre a fase estacionária (FE), os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais destes componentes. Existem várias formas de se realizar o processo cromatográfico (Canevarolo Jr., 2004).

Tanto na cromatografia gasosa como na cromatografia líquida por eluição a fase estacionária, responsável pela separação, é colocada dentro de uma coluna, que pode ser de vidro ou de aço inoxidável. Na HPLC a coluna é sempre de aço inoxidável (Lucas et al, 2001).

O sucesso de uma separação cromatográfica depende fundamentalmente da qualidade da fase estacionária, ou seja, do recheio das colunas. A separação envolve alguns requisitos básicos, tais como: a resolução, a seletividade da coluna, a velocidade do fluxo da fase móvel e a capacidade de separação da coluna (Tonhi et al, 2002).

A HPLC tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande variedade de compostos presentes em diversos tipos de amostras, em escala de tempo e poucos minutos, com alta resolução, eficiência e detectabilidade (Collins et al, 2006).

A eficiência da coluna cromatográfica na separação de dois solutos depende em parte da velocidade relativa com que as duas espécies são eluídas. Essas velocidades são determinadas pela constante de equilíbrio, para a distribuição dos solutos entre as fases móvel e estacionária (Luna, 2003).

O tempo de retenção é definido como o tempo gasto desde o ato de injeção até a saída do componente da coluna cromatográfica. O tempo de retenção engloba o tempo em que o componente fica no sistema cromatográfico, quer na fase móvel, quer na fase estacionária (Luna, 2003).

As Vantagens e as desvantagens da HPLC são (Tonhi et al, 2002, Cecchi, 2003):

- Sensibilidade;
- Grande poder de resolução;
- Velocidade de separação;
- Fácil adaptação para determinações quantitativas acuradas;
- Análises repetitivas e reprodutivas com a mesma coluna;
- Automação do procedimento analítico e do tratamento dos dados;
- Adequação à separação de espécies não voláteis ou termicamente frágeis;
- Ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria, para muitos campos da ciência e para o público.

- Equipamento caro e de alto custo de operação e manutenção.

A fase móvel deve ter alta pureza, como um solvente de grau cromatográfico, permitido realizar análises de alta detectabilidade. Impurezas na fase móvel podem absorver e elevar a linha de base, diminuindo a detectabilidade para os componentes da amostra. Quando possível, deve-se escolher uma fase móvel de fácil purificação que permita a aquisição de solventes com menor grau de pureza e, conseqüentemente, de menor custo (Canevarolo Jr., 2004).

O requisito básico da HPLC é que a amostra seja solúvel na fase móvel e não sofra decomposição, para que possa ser transportada através da coluna sem que seus componentes, para que ela não sofra precipitação no injetor ou na coluna. A baixa

viscosidade da fase móvel é muito importante na eficiência da separação, porque a viscosidade influi no processo de transferência de massa do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel e também na intensidade da vazão. A fase móvel deve ser compatível com o detector empregado, o que é particularmente importante no caso de eluição por gradiente, porque a mudança na composição da fase móvel pode afetar o funcionamento do detector (Canevarolo Jr., 2004).

Atualmente a maioria das fases estacionárias utilizadas em HPLC é baseada em sílica. (Canevarolo Jr., 2004). As fases estacionárias devem ter as seguintes características: alta resolução entre os componentes da amostra, fácil introdução na coluna, pequena queda de pressão, diâmetro uniforme e partículas porosas ou peculiares. A eficiência da separação cromatográfica depende de três fatores da coluna: dimensão, geometria, material do recheio (Cecchi, 2003).

A HPLC é mais conveniente e menos dependente do tempo do operador que a cromatografia líquida clássica. A detecção contínua e com grande repetitividade na HPLC proporciona às análises quantitativas um alto nível de exatidão e precisão, que podem ser superiores a $\pm 0,5\%$. Finalmente, separações em escala preparativa, de miligramas de amostras, são relativamente fáceis. As múltiplas vantagens da HPLC fizeram dessa técnica analítica uma das mais procuradas atualmente (Collins et al, 2006).

A separação por HPLC conduz a um registro de um conjunto de picos, onde cada pico corresponde a um dos constituintes a sofrerem separação, este conjunto denomina-se cromatograma. O princípio do método consiste em determinar o par fase móvel/fase estacionária (sistema cromatográfico) permitindo obter uma quantidade de picos igual à de compostos na mistura a analisar. No cromatograma de uma separação a abscissa indica o tempo; cada soluto é caracterizado pelo seu tempo de retenção, ou seja, o tempo ocorrido entre o momento da injeção até a aparição do máximo do pico. A ordenada representa a intensidade do sinal detectado (Leite, 2002).

Análise de HPLC foi usada para avaliar a liberação de monômero de resinas compostas, uma vez que é muito poderosa e comumente usado método de separação. Se fosse preferida cromatografia em fase gasosa, porque dá um maior nível de controle sobre o processo de separação, neste caso os monômeros teriam que solúveis na fase móvel (Moharamzadeh et al, 2007).

Em uma situação em vivo, que se pode presumir que a saliva, os componentes dos alimentos e bebidas podem afetar compósitos odontológicos. A difusão da umidade através da resina pode levar à iniciação e propagação de microfissuras na interface e na resina. Esta ação pode alargar ainda mais o caminho para a difusão. Os processos podem fornecer um caminho para uma fonte de agente de resistência para uma difusão adicional nos materiais restauradores e poderia conduzir a sua degradação mais rápida. Agentes atuantes, como o etanol (que é também um fluido de consumo) são, portanto variáveis importantes porque podem imitar (e acelerar pela exposição contínua), a degradação normal esperada clinicamente de alimentos e saliva (Lee et al, 1998).

A determinação da qualidade e da quantidade de monômeros residuais de resina dentária é geralmente realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Outras técnicas utilizadas incluem a cromatografia gasosa, e cromatografia líquida/espectrometria de massa. É importante notar que monômeros de alto peso molecular, tais como o Bis-GMA e UDMA decompõem-se no cromatógrafo gasoso, e apenas os produtos da decomposição destas são detectáveis. Por esta razão, a maioria dos estudos sobre os monômeros de grandes pesos moleculares são analisados por HPLC (Sideridou e Achilias, 2005).

A determinação da qualidade e da quantidade de monômeros residuais eluídos a partir de materiais de resinas dentárias é geralmente realizada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Outras técnicas utilizadas incluem a cromatografia líquido-gás, cromatografia líquida e gasosa com espectrometria de massa e muito recentemente, a ionização por electrospray com espectrometria de massa (Sideridou e Achilias, 2005 e Zhang e Xu, 2008).

A comparação da área total dos picos, após uma semana e um mês, indicaram que em quase 98% do total dos compostos orgânicos foram eluídos após o primeiro período, ou seja, observou-se que os componentes de restauração dental usando HPLC, cerca de 98% do total foram extraídos após uma semana de imersão (Rogalewicz, 2006).

A espectrometria de massas é uma das técnicas mais importantes de análise molecular devido ao seu potencial em fornecer informações de massa molar, bem como saber a estrutura do analito. Por isso, o uso do espectrômetro de massa (EM) em HPLC está tornando-se mais comum, apesar do seu alto custo e da necessidade de uma pessoa capacitada para operá-lo (Collins et al, 2006).

O acoplamento da cromatografia líquida com espectrometria de massa apresenta várias vantagens, como ser tanto universal como de alta seletividade, quando opera no modo de monitoramento de íon selecionado, o qual permite a quantificação de picos sobrepostos; ter boa detectabilidade; avaliar a pureza dos picos; confirmar a presença do analito mediante a informação de massa molar e estrutural, sendo essa a característica mais relevante (Collins et al, 2006).

2.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (MET), de varredura (MEV) e de transmissão com varredura (STEM). Diferentemente do microscópio óptico (MO), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico em relação a um microscópio óptico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem (Canevarolo Jr., 2004).

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido às suas várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação detalhes próximos sem perda de nitidez (Canevarolo Jr., 2004).

No MEV é possível que se realizem ampliações de 5 a 300.000 vezes (Goldstein, 1992). O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico e o Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Segundo Goldstein (1992), a profundidade de foco é cerca de 300 vezes maior em um microscópio eletrônico de varredura do que em um microscópio ótico; isso permite que se tenha uma melhor visualização dos elementos a serem analisados. A existência de no

mínimo dois tipos de detectores de elétrons (secundários e retroespalhados) permite uma análise tanto topográfica quanto de contraste devido a diferenças de composição química existente na amostra.

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso de detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagens, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra (Canevarolo Jr., 2004).

Imagens de MEV são fáceis de interpretar. A característica da imagem topográfica gerada é análoga à que se obtém ao se observar uma superfície de uma amostra em ângulo reto, ao mesmo tempo em que a mesma está sendo iluminada por uma fonte de luz direcionada a 45°. A sua aparência final, entretanto, irá depender da interação envolvida, do tipo de detector e do processador de sinal usado (Canevarolo Jr., 2004).

O contraste de imagem em MEV está relacionado com o rendimento de elétrons secundários, que é função do ângulo formado entre o feixe de elétrons primários e a superfície da amostra: a intensidade de elétrons secundários será pequena se o feixe de elétrons incidirem perpendicularmente à superfície e será alta se o ângulo com a superfície for pequeno. A maior capacidade de emissão e detecção de elétrons secundários é, em geral, observada nos pontos mais altos da amostra, uma vez que estes estão mais expostos ao feixe e ao detector. Assim, as regiões proeminentes da amostra têm grande capacidade de emissão de elétrons e irão aparecer claras na imagem; já os pontos de menor capacidade de emissão serão mais escuros (Canevarolo Jr., 2004).

O aspecto mais atrativo da microscopia de varredura é a facilidade de preparação de amostra. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem em geral apenas revestimentos condutivos ou o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. Como a topografia da superfície é geralmente a principal característica de interesse na análise, a espessura da amostra não é um aspecto crítico, como acontece em microscopia eletrônica de transmissão. A montagem da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um material não condutor (Canevarolo Jr., 2004).

A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menor que 20nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. A evaporação de metal e a metalização por *sputtering* são as técnicas mais comuns para esta finalidade. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono (Canevarolo Jr., 2004).

Apesar da relativa facilidade de preparação de amostra, a investigação de polímeros por microscopia eletrônica de varredura requer que sejam considerados dois problemas: i) polímeros são particularmente sensíveis à irradiação de elétrons e ii) o contraste da estrutura é frequentemente baixo, uma vez que estes materiais são constituídos de elementos leves (C, H, O e outros) (Canevarolo Jr., 2004).

Diante do que foi exposto nesta revisão, verificou-se a necessidade da continuidade dos estudos sobre sorção e solubilidade em resinas dentárias assim como a sua modelagem matemática, por isso propõem-se este trabalho.

3 - METODOLOGIAS

Neste capítulo serão apresentados às especificações dos materiais, equipamentos e metodologia empregada na preparação e caracterização das resinas dentais comerciais estudadas, sendo apresentada a metodologia dos experimentos, das análises térmicas de TGA, DTG e DSC e das análises de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC e das análises de MEV-EDS.

3.1 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se a resina Filtek Supreme da 3M e Estelite Σ da Tokuyama. As especificações fornecidas pelos fabricantes estão esquematizadas na Tabela 3. 1 e Figura 3. 1. A cor utilizada nas duas resinas foi a A2, pois é uma das mais utilizadas pelos dentistas atualmente e manteve-se constante para que evitasse quaisquer diferenças.

Tabela 3. 1 - Especificações das resinas.

Resinas	Composição	Tamanho de Partículas	Monômeros
Filtek Supreme	Mistura de Cargas de Sílica-Zircônia (78,5% em peso de carga esférica) e Composição de Metacrilatos (21,5%)	0,6 a 1,4 μ m	BIS-GMA TEGDMA UDMA BIS-EMA
Estelite Σ	Mistura de Cargas de Sílica-Zircônia (82% em peso de carga esférica) e Composição de Metacrilatos (18%)	0,1 a 0,3 μ m	BIS-GMA TEGDMA



Figura 3. 1 – Resinas utilizadas

Os corpos de prova foram confeccionados conforme ISO 4049/2002. Os meios de imersão utilizados foram: água destilada e etanol Merck, com a pureza de 99,9999%. Para efeito de comparação fez-se corpos de prova das seguintes dimensões, manteve-se a espessura constante em 1,00 mm e diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm e 15,00 mm, para verificar se é possível reproduzir os resultados com diâmetro do corpo de prova menor do que a norma especifica uma vez que economiza material e facilita a confecção do corpo de prova, como mostram os moldes metálicos utilizadas na Figura 3. 2.



Figura 3. 2 – Molde metálico aberto

A confecção dos corpos de provas (cp) fez-se da seguinte forma: Primeiramente monta-se o molde metálico (para material odontológico) com um filme polimérico para evitar que o cp grude no molde metálico, conforme Figura 3. 3.



Figura 3. 3 – Molde metálico montado

Coloca-se e espalha-se a resina no molde metálico, após ter nivelado a superfície, coloca-se outro filme polimérico em cima do molde metálico e uma lâmina de vidro para verificar se é necessário acrescentar mais resina, caso esteja com a quantidade certa, foto

polimeriza-se com luz halógena, Figura 3. 4. Fotopolimerizador Optilux 501, visible Light Curing Unit, modelo nº VCL501, Demetron, USA.

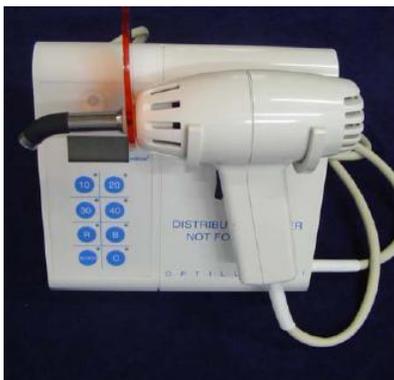


Figura 3. 4 – Fotopolimerizador de luz halógena

Para a molde metálico com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm foto polimerizou-se em cinco regiões, Centro, Norte, Sul, Leste e Oeste durante 40 segundos em cada região, foi necessário fazer desta forma pois a ponta do equipamento de luz halógena era pequena e não cobria toda a região que precisava ser foto polimerizada, conforme Figura 3. 5, para a molde metálico com 6,00 mm foto polimerizou-se uma vez por 40 seg, pois a ponta do fotopolimerizador cobre totalmente a região a ser foto polimerizada. Abre-se a molde metálico e retira-se o corpo de prova. Anota-se o horário da confecção do cp, peso (m_0) e dimensões (espessura e diâmetro), exatas, medidas por um paquímetro digital.

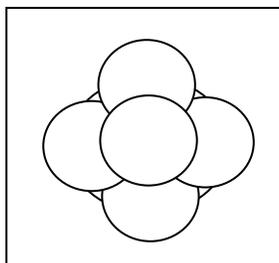


Figura 3. 5- Forma de polimerização para diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm

Conforme a ISO 4049/2002, coloca-se em um dessecador a vácuo e em seguida em uma estufa com a temperatura estabilizada a 37°C. Deixar por 22h a 37°C, em seguida retira-se por 2h a 23°C e pesa-se (m_{24h}), repetir esse procedimento mais 24h, até que o peso seja constante (m_{48h}). Após esse procedimento colocou-se os corpos de prova imersos em 30 mL de água ou etanol em um recipiente âmbar fechado, em seguida coloca-se os recipientes em uma estufa estabilizada a 37°C pelo tempo estipulado, após esse tempo seca-se o cp com papel toalha e pesa-os (m_a) e são colocados no dessecador e este na estufa estabilizada a 37°C até o cp adquirir peso constante (m_d). Guardam-se os corpos de prova em um recipiente âmbar e fechado e os meios no mesmo recipiente âmbar fechado.

Todos os corpos de prova foram pesados com a balança Adventurer OHAUS, com capacidade máxima de 210 gramas, precisão de 0,0001g.

Esse procedimento foi executado em quintuplicada para os seguintes tempos de imersão: 1 hora, 6 horas, 24 horas, 2 dias, 3 dias, 5 dias, 7 dias, 10 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias. Cada amostra foi colocada em seu recipiente, ou seja, não foi colocado mais de uma amostra em cada recipiente, e após cada tempo foi descartada a amostra. Total de amostras feitas 440 sendo 220 de cada resina.

A partir das massas obtidas nos experimentos determinou-se a sorção e a solubilidade em água destilada ou etanol de acordo com as especificações da ISO 4049/2002. O cálculo da sorção W_{sp} , em microgramas por milímetro cúbico, $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, para cada uma das amostras foi calculado pela Eq 3.1.

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad \text{Eq. 3. 1}$$

onde: m_2 - massa do corpo de prova, em μg após imersão em meio pelos tempos estipulados.

m_3 - massa do corpo de prova dessecada em μg

V - volume das amostras em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

O cálculo da solubilidade, W_{sl} , em microgramas por milímetro cúbico, $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, para cada uma dos corpos de prova foi calculado pela Eq 3.2.

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad \text{Eq. 3. 2}$$

onde: m_1 - massa do corpo de prova inicial, em μg , antes de imersão em meio.

m_3 - massa do corpo de prova dessecada em μg

V - volume das amostras $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

3.2 - METODOLOGIA DAS ANÁLISES TÉRMICAS

Os métodos de análises térmicas medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como uma função da temperatura, T , (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo t , a uma temperatura constante.

3.2.1 - Metodologia da Análise Termogravimétrica e sua derivada

Na análise termogravimétrica (TGA), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se utilizando uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo, (a T constante). O transdutor ou sensor utilizado na análise termogravimétrica é uma balança registradora.



Figura 3. 6 – Equipamento de TGA 2960 TA Instruments

As análises de TGA e DTG foram realizadas com a utilização do equipamento SDT 2960 Simultaneous DTG-TGA TA Instruments. As condições para a realização das

análises foram de uma massa de aproximadamente 19 μg com fluxo de 90 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em fluxo de nitrogênio, partindo da temperatura ambiente até 700 $^{\circ}\text{C}$ (perda completa da água). As amostras que foram analisadas, tanto da resina Filtek Supreme como da Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, foram obtidas nos seguintes tempos de imersão: 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, nos meios de imersão de água e etanol.

3.2.2 - Metodologia da Análise Calorimétrica Diferencial Exploratória (DSC)

A variação de entalpia em função da temperatura (dH/dT) é o parâmetro medido na calorimetria diferencial de varredura (DSC), e, assim esta técnica fornece informações a respeito do fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação da temperatura ou do tempo (T constante). Neste caso, o instrumento empregado é um calorímetro, DSC, e o transdutor ou sensor é uma resistência de platina.

As propriedades térmicas foram medidas usando-se a calorimetria diferencial exploratória, com a utilização do equipamento DSC 2820 Modulated DSC – TA Instruments, para obtenção e tratamento dos dados, Figura 3. 7. Após a cura das resinas, à temperatura de 37 $^{\circ}\text{C}$, as amostras foram trituradas até ficarem pequenas suficientes para serem colocadas em um porta amostra padrão de alumínio, pesou-se aproximadamente 7 mg de cada uma e foram submetidas à análise de DSC. Na análise utilizou-se como padrão o Índio ($T_m= 156,60$ $^{\circ}\text{C}$) para a calibração e para calibrar a linha utilizou-se uma porta amostra de alumínio não hermético.



Figura 3. 7 - Equipamento DSC 2920 TA Instruments

A análise foi executada da seguinte forma: as amostras foram aquecidas, até atingir 205 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte com gás nitrogênio, após ter atingido a temperatura fez-se uma isoterma de 3 min para a estabilização (esse aquecimento foi necessário para apagar o histórico térmico), em seguida fez-se um resfriamento a uma taxa de 10 °C/min até atingir -115 °C, fez-se uma isoterma de 3 min para a estabilização, e para fechar o ciclo fez-se um aquecimento até 205 °C com velocidade de 10 °C/min.

As amostras que foram analisadas tanto da resina Filtek Supreme como da Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, nos seguintes tempos de imersão de 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, nos meios de imersão de água e etanol.

3.3 - METODOLOGIA DA ANÁLISE DA CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A cromatografia líquida de alta eficiência é um importante método de toda uma família de técnicas de separação, uma vez que consegue separar misturas que contêm um grande número de compostos similares.

As amostras ficaram imersas em água ou etanol pelos tempos estipulados de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 2 dias, 3 dias, 5 dias, 7 dias, 10 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, após esse tempo retiraram-se as amostras dos meios e os meios foram analisados em HPLC, a única resina que foi analisada foi a Filtek Supreme com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, pois foi a resina que ocorreu a maior sorção, como pode ser observado no capítulo 5.

O cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizado foi o Prominence Shimadzu, conforme Figura 3. 8. As amostras foram filtradas e analisadas sob as seguintes condições, coluna Varian Microsorb-MV100-5 C18, 250 mm x 4,6 mm a fase móvel utilizada foi Metanol/H₂O (75:25), vazão constante de 1 ml/min. O detector utilizado foi UV/DAD, comprimento de onda de 254 nm. As curvas de calibração foram estabelecidas para cada padrão em diferentes concentrações.



Figura 3. 8 - Cromatografia líquida de alta eficiência.

A identificação e a análise quantitativa de componentes foram realizadas através da comparação do tempo de retenção dos padrões e a integração da área de absorção de cada pico da amostra com os dos padrões.

3.4 - METODOLOGIA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras relativamente grandes. As várias técnicas de microscopia eletrônica de varredura são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microscopia eletrônica de transmissão com varredura (STEM).



Figura 3. 9 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e EDX.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o seguinte: Leica LEO 440i de alta resolução, conforme mostra a Figura 3. 9, o MEV é destinado à análise morfológica e química de sólidos.

O equipamento possui imagem digital com aumento de 5 vezes a 300.000 vezes, com os detectores: SE (elétrons secundários), BSE (retro-espalhamento de elétrons) e SCM (Specimen Current Measurements). O microscópio também possui integrador de EDX (Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) para análise semiquantitativa de metais.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi executada da seguinte forma, quebrou-se um pedaço do corpo de prova suficiente para que cobrisse os portas amostras fixando-os com fita dupla face, foi possível fazer sete amostras de cada vez (capacidade do microscópio), limpou-se as amostras e colocou-se em uma câmara a vácuo que após adquirir vácuo recobriu-se as 7 amostras com uma camada fina de ouro em um metalizador para que fosse possível a perfeita visualização da superfície e da fratura no MEV. Após o recobrimento com ouro, transferiram-se as amostras para o MEV, ligou-se e esperou-se a estabilização do microscópio e fizeram-se as análises com aumento de 60, 1000 e 5000 vezes tanto na superfície como na fratura, tanto nos padrões, quanto das amostras com os seguintes tempos de imersão de 24 horas, 3 dias, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 60 dias, nos meios de água e etanol. As amostras de fratura foram obtidas flexionando-as e quebrando com as mãos.

No mesmo microscópio fez-se também o EDX (Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) dos padrões e das amostras com os tempo de imersão de 30 dias e 60 dias, nos meios de imersão de água e do etanol, o procedimento utilizado no EDX segue o MEV, após o microscópio estar estabilizado liga-se o nitrogênio líquido e como o EDX verifica-se quais dos compostos químicos estão presentes nas amostras. Tanto o MEV quanto o EDS foi feito apenas das amostras com 15,00 mm de diâmetro.

4 - MODELAGEM MATEMÁTICA

Levando-se em conta a primeira e a segunda Lei da Difusão de Fick e admitindo que o coeficiente de Difusão D é constante com a concentração e que o sistema é uma placa plana, Crank (1975) resolveu analiticamente estas equações relacionando a massa no instante t (M_t) pela massa no tempo final (M_∞) com o tempo (t) e obteve a seguinte equação de difusão em placas planas:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{4 \cdot l^2}\right), \quad \text{Eq. 4. 1}$$

A partir da equação acima se utilizou os seguintes métodos matemáticos: Métodos dos Mínimos Quadrados, Newton Raphson e Eliminação de Gauss, para obtermos o coeficiente de difusão.

Para algumas equações, como por exemplo, as equações polinomiais, existem fórmulas explícitas que calculam as raízes ou os zeros das equações em função dos coeficientes. No caso de funções mais complexas, como as equações não lineares é praticamente impossível achar os zeros exatamente. Neste caso, são encontradas aproximações das raízes (RUGGIERO e LOPES, 1998).

As equações não lineares não podem ser resolvidas analiticamente e todos os métodos disponíveis para sua solução são métodos iterativos, que partem de uma estimativa inicial do valor da raiz e procedem por aproximações sucessivas até o valor desejado.

O método de Newton-Raphson é amplamente utilizado para encontrar as raízes de equações não lineares, ou seja, encontrar a solução destas equações. Este método combina basicamente duas ideias em suas aproximações: linearização e iteração (RUGGIERO e LOPES, 1998).

Na linearização uma equação complexa é substituída por sua aproximação linear que é facilmente resolvida. A aproximação linear é obtida tomando os dois primeiros termos da série de Taylor da função em estudo. A expansão em série de Taylor de uma função genérica é representada da seguinte maneira:

$$f(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!} f''(x_0) + \dots \quad \text{Eq. 4. 2}$$

Admitindo-se $f(x) = 0$, temos:

$$0 = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0)$$

$$-f(x_0) = (x - x_0)f'(x_0)$$

Eq. 4. 3

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

Para o método de Newton-Raphson a linearização consiste na substituição de uma curva, por exemplo, $y=f(x)$, por sua reta tangente. Desta forma se escolhermos um valor inicial x_0 (estimativa inicial) obtemos a reta tangente no ponto $(x_0, f(x_0))$, também chamada de aproximação linear (Figura 4. 1). O encontro desta reta com o eixo x fornece o primeiro ponto de iteração x_1 .

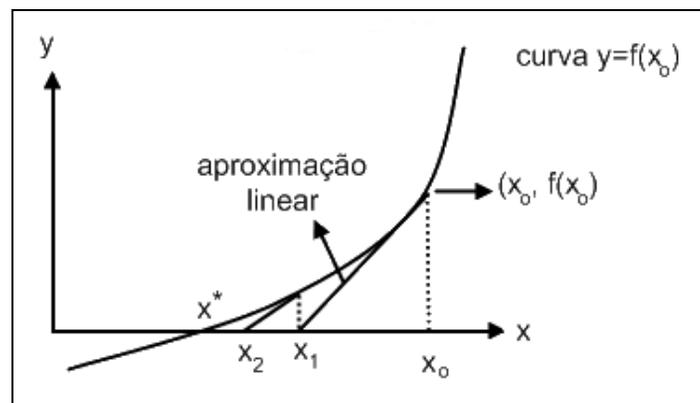


Figura 4. 1 - Método gráfico de Newton-Raphson

A nova aproximação representada no gráfico pelo ponto x_2 foi calculada a partir da reta tangente no ponto $(x_1, f(x_1))$. A ideia de se usar um valor para gerar outro melhor é chamada de *iteração*.

O processo iterativo consiste na repetição do procedimento até que a precisão desejada seja alcançada, os cálculos são feitos com base na função de iteração obtida pela da série de Taylor e expressa genericamente por:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad \text{Eq. 4. 4}$$

O método dos mínimos quadrados é utilizado para realizar o ajuste de uma função definida por valores tabelados obtidos experimentalmente. Este método é capaz de ajustar uma função com boa aproximação a partir destes pontos.

O ajuste de curvas para casos onde se tem uma tabela de pontos: $(x_1, f(x_1))$, $(x_2, f(x_2))$, ..., $(x_m, f(x_m))$, com x_1, x_2, \dots, x_m pertencentes a um intervalo $[a, b]$, consiste em escolher n funções $g_1(x), g_2(x), \dots, g_n(x)$, contínuas em $[a, b]$ e obter n constantes $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ tais que a função $\varphi(x) = \alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots + \alpha_n g_n(x)$ se aproxime ao máximo de $f(x)$.

Dentro do critério dos Mínimos Quadrados, os coeficientes α_k , que fazem com que $\varphi(x)$ se aproxime ao máximo de $f(x)$, são os que minimizam a função:

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \sum_{k=1}^m [f(x_k) - \varphi(x_k)]^2 \quad \text{Eq. 4. 5}$$

Para se obter um ponto mínimo da função $F(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ é necessário encontrar seus pontos críticos, ou seja, os valores dos $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ tais que:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right|_{(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)} = 0 \quad \text{Eq. 4. 6}$$

Neste trabalho o método dos mínimos quadrados é aplicado para minimizar o erro entre os valores das concentrações experimentais e os simulados pela Eq. 4.1.

A linguagem de programação Fortran foi utilizada para programar a sequência de cálculos realizados a partir de uma tabela com os seguintes dados: a massa média no tempo de 60 dias, admitido como M_{60} , metade da espessura do corpo de prova, número de experimentos.

O primeiro passo utilizado foi a aplicação do método dos mínimos quadrados com a finalidade de garantir que o modelo matemático adotado apresente os menores desvios possíveis entre o valor experimental e o valor simulado, assim:

$$\text{Função} = \sum_{i=1}^{npo} (\text{Valor experimental} - \text{Valor simulado})^2 = \phi \quad \text{Eq. 4. 7}$$

onde

$$\phi = \sum_{i=0}^{npo} \left[\frac{M_t}{M_\infty} - 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{4 \cdot l^2}\right) \right] \quad \text{Eq. 4. 8}$$

Admitido a primeira derivada da função ϕ igual a zero, com o objetivo de minimizá-la:

$$F = \frac{\partial \phi}{\partial D} = 0 \quad \text{Eq. 4. 9}$$

Resolvendo a derivada parcial acima, obtemos:

$$F = \frac{\partial \phi}{\partial D} = \sum_{i=1}^{npo} \left(\frac{M_t}{M_{eq}} - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t_i}{4l^2}\right) \right) \cdot \quad \text{Eq. 4. 10}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t_i}{4l^2}\right) \cdot \frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t_i}{4l^2} = 0$$

No programa computacional fez-se uma subrotina que foi utilizada para calcular a Eq. 4.10.

Em seguida é adicionado um incremento (ΔD) à estimativa inicial do coeficiente de difusão e a nova função $F(n + \Delta D)$ é resolvida pela mesma subrotina. As equações $F(n)$ e $F(n + \Delta D)$ são utilizadas no cálculo da derivada numérica F' que é resolvida pela subrotina de GAUSS.

A derivada da função utilizada no método de Newton-Raphson foi calculada numericamente, como mostra a Eq.4.11.

$$F' = \frac{F(n + \Delta D) - F(n)}{\Delta D} \quad \text{onde: } \Delta D = D^{n+1} - D \quad \text{Eq. 4. 11}$$

onde ΔD é o incremento adicionado à estimativa inicial do coeficiente de difusão.

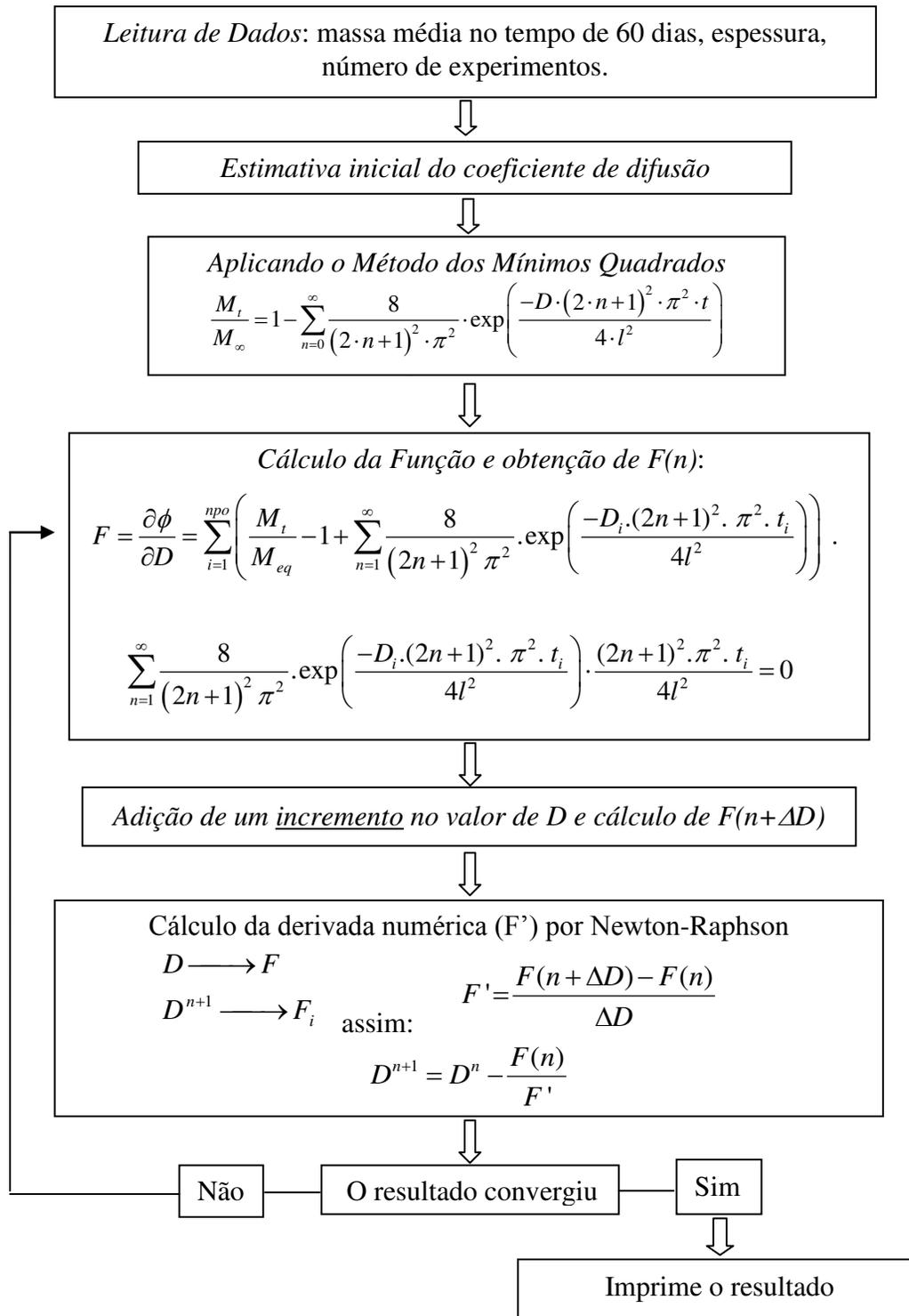
Após a obtenção das funções $F(n)$ e F' é possível calcular o coeficiente de difusão por meio do método de Newton-Raphson:

$$D^{n+1} = D^n - \frac{F}{F'} \quad \text{Eq. 4. 12}$$

Os cálculos prosseguem até que a precisão desejada seja atingida. Pode-se usar como critério de parada a falta de progresso nos dados, isso ocorre quando a diferença de dois iterados torna-se muito pequena.

Os valores do coeficiente de difusão obtidos pelos métodos acima são, na sequência, utilizados novamente pela Eq. 4.1 que fornece os dados de (M_t/M_{eq}) versus tempo, a partir desses dados fez-se as curvas. A seguir se encontra o algoritmo para o cálculo do coeficiente de difusão.

Algoritmo para o Cálculo do Coeficiente de Difusão



5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - EXPERIMENTAIS

Para a obtenção dos dados experimentais de sorção e solubilidade, foram consideradas todas as possíveis combinações entre as variáveis de resina, diâmetro do corpo de prova e meio, conforme Tabela 5. 1. Para o desenvolvimento de correlações, foram considerados os fatores -1 e 1 conforme a mesma tabela.

Tabela 5. 1– Tabela dos fatores

Fatores	Resina	Diâmetros	Meios
-1	Filtek Supreme	15,00 mm	Água Destilada
+1	Estelite Σ	6,00 mm	Etanol

O tempos de imersão fixados para os experimentos foram de 1 hora, 6 horas, 1 dia, 2 dias, 3 dia, 5 dia, 7 dia, 10 dia, 15 dias, 30 dias, 60 dias, onde ao final destes foram obtidas as amostras. Todas as combinações possíveis dos fatores acima juntamente com os tempos foram executadas em quintuplicada, totalizando assim 440 corpos de prova.

Os resultados experimentais estão apresentados no Anexo A. Os dados obtidos de ambas as resinas, com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm e imersas em água por um período de 7 dias apresentaram valores coerentes conforme os definidos pela norma ISO 4049/2002, isto é, valores de sorção inferiores a 40 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e solubilidade inferiores a 7,5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Através dos resultados experimentais, podemos calcular a sorção e a solubilidade pelas seguintes equações, conforme a Norma ISO4049/2002:

$$W_{sp} = \frac{m_a - m_d}{V} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mm}^3} \right) \quad \text{Eq. 5. 1}$$

$$W_{sl} = \frac{m_{48H} - m_d}{V} \left(\frac{\mu g}{mm^3} \right) \tag{Eq. 5. 2}$$

Os gráficos a seguir de sorção e solubilidade foram feitos com as médias dos experimentos.

O Gráfico 5. 1 (a), resina Filtek Supreme com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm imersa em água destilada, mostra claramente que conforme aumenta o tempo de imersão aumenta-se a sua sorção. Para a solubilidade, inicialmente ocorre um aumento desta, e depois um decaimento. Verifica-se que a sorção possui um comportamento bem definido, enquanto que a solubilidade apresenta uma dispersão maior nos resultados.

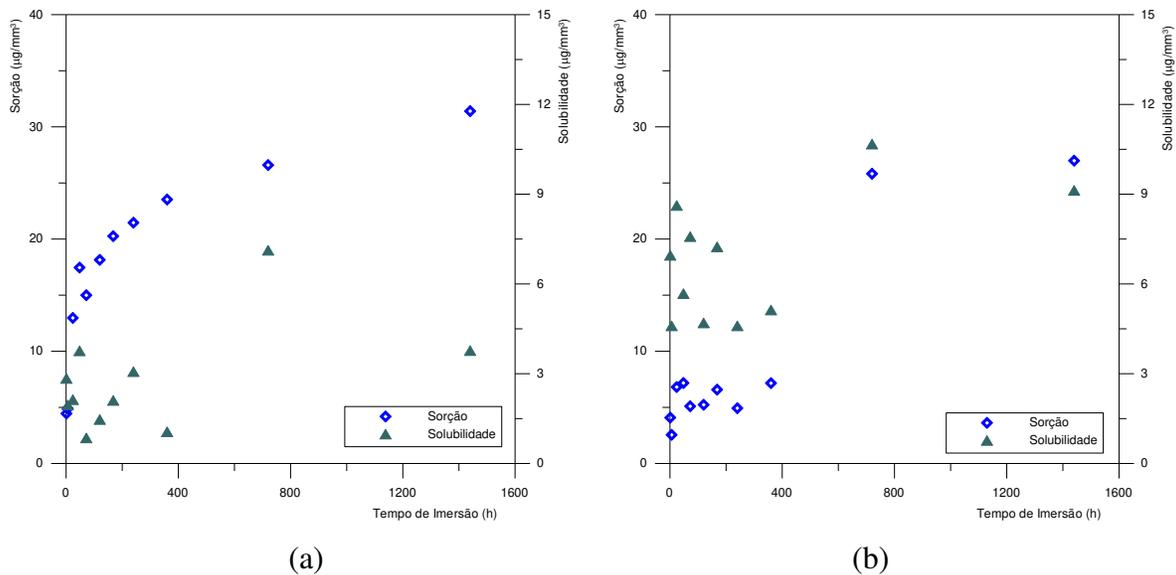


Gráfico 5. 1 – Sorção e Solubilidade da resina Filtek Supreme 15,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol

No Gráfico 5. 1 (b), resina Filtek Supreme com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, imersa em etanol, verifica-se que o aumento da sorção existe mas não gradativa como no caso da água destilada, isso acontece porque o etanol danifica muito mais a resina do que a água, o que pode ser comprovado com as análises de HPLC, ocorrendo a migração de alguns monômeros não reagidos para o meio (etanol), que serão mostradas adiante, pode ser verificado também pelas análises de MEV que o etanol danifica tanto a superfície como

a fratura das amostras imersas após 15 dias. Já para a solubilidade, o comportamento é o mesmo verificado para o meio água destilada.

Nos Gráfico 5. 1 a Gráfico 5. 4 utilizou-se os valores experimentais médios para melhor visualização do comportamento dos dados.

O Gráfico 5. 2 (a) e (b), resina Estelite Σ com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, mostram claramente que conforme aumenta o tempo de imersão tanto em água destilada como em etanol etílico aumenta-se a sua sorção até a sua estabilização por volta de 10 dias de imersão em meio. Para a solubilidade, inicialmente ocorre um aumento desta, e depois um decaimento para a água até a sua estabilização por volta de 10 dias de imersão em meio, sendo que para o etanol, só aumentou. Verifica-se também que para essa resina o aumento da sorção e da solubilidade foi maior para o etanol que na resina Filtek Supreme.

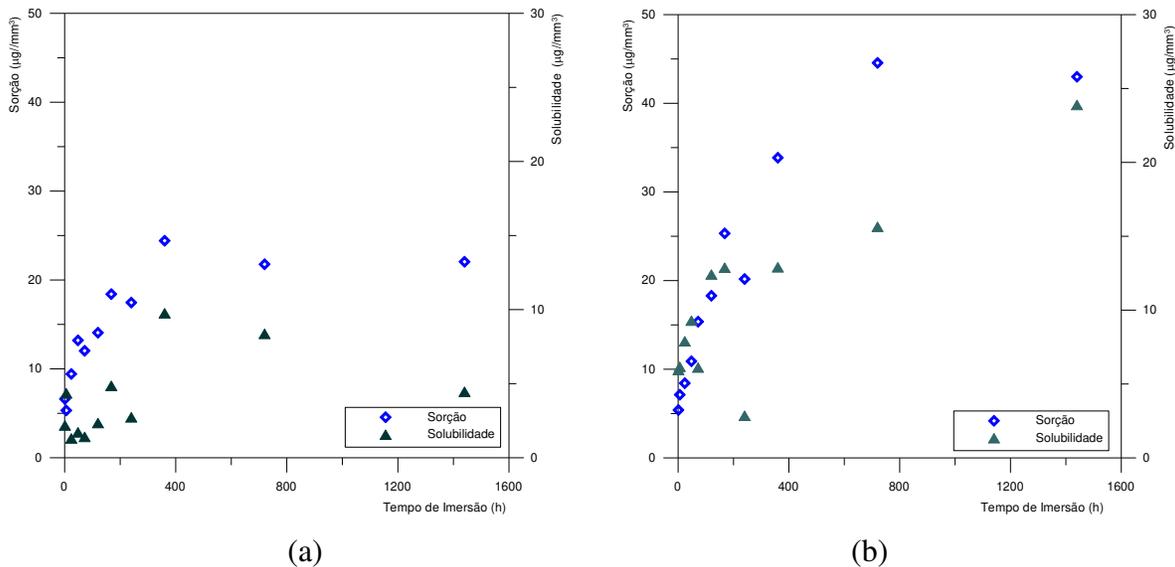


Gráfico 5. 2 – Sorção e Solubilidade da resina Estelite Σ 15,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol

O Gráfico 5. 3 (a), resina Filtek Supreme com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm imersa em água, mostra que conforme há o aumento do tempo de imersão em água destilada aumenta-se a sua sorção e a solubilidade até a sua estabilização por volta de 10 dias de imersão em meio, ocorrendo curvas com comportamentos bem definidos para a sorção. Para a solubilidade, o comportamento é menos definido, em especial, no início da imersão. Para o meio etanol, Gráfico 5. 3 (b), resina Filtek Supreme com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm, verifica-se que o aumento da sorção existe, é gradativa, como no

caso da água destilada até a sua estabilização por volta de 10 dias de imersão em meio. Deste modo, pode-se constatar que isso acontece tanto no diâmetro do corpo de prova 15,00 mm como no diâmetro do corpo de prova 6,00 mm na resina Filtek Supreme. Para a solubilidade, o comportamento é semelhante, com os dados apresentando uma dispersão maior, o que também foi observado no diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm. Deve-se ter em conta ainda, que todos os dados foram executados em quintuplicada.

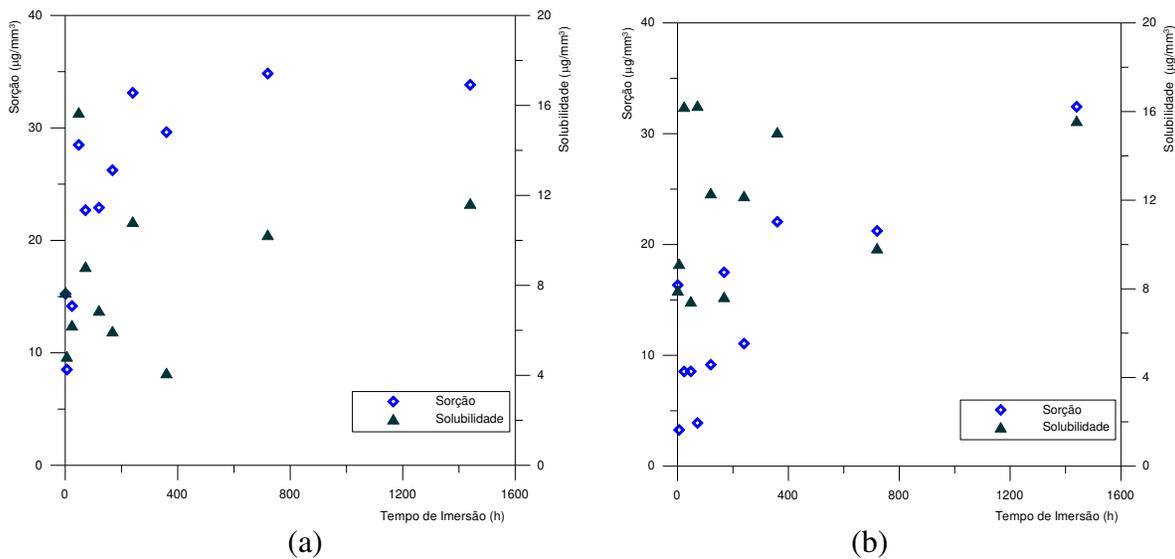


Gráfico 5.3 – Sorção e Solubilidade da resina Filtek Supreme 6,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol

Os Gráfico 5.4 (a) e (b), resina Estelite Σ com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm, mostram que conforme aumenta o tempo de imersão tanto em água como em etanol etílico há um aumento, embora não muito significativo para a sorção até a sua estabilização por volta de 10 dias de imersão em meio.

Para a solubilidade, no início ocorre uma dispersão acentuada dos dados para os dois meios. Verifica-se também que para essa resina, o aumento da sorção e da solubilidade é mais significativo para o meio etanol, para ambos os diâmetros.

Verificou-se também que não ocorreu uma alteração dimensional significativa nos corpos de prova sem imersão em meio e após a imersão em meio. Verificou-se também que a resina Estelite Σ sofreu maiores danos em um menor tempo que a resina Filtek Supreme, comparando-se resina e meio de imersão.

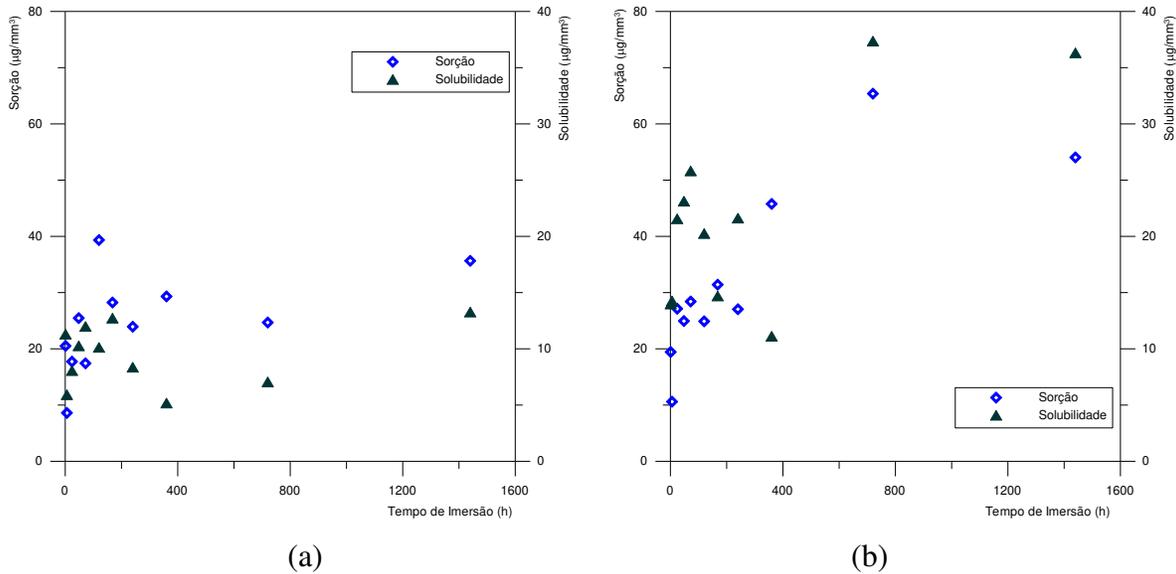


Gráfico 5. 4 – Sorção e Solubilidade da resina Estelite Σ 6,00 mm de diâmetro do corpo de prova (a) água (b) etanol

Na norma ISO 4049/2002 o diâmetro do corpo de prova fixado é de 15,00 mm, fez-se com diâmetro do corpo de prova menor (6,00 mm) para observar se o comportamento das resinas com diâmetro do corpo de prova menor alterava, pois temos que lembrar que as resinas prioritariamente são utilizadas para restaurações. Pode-se concluir que o comportamento não sofre alteração para os dois diâmetros das duas resinas e podem-se reproduzir os resultados com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm economizando material e facilitando a confecção do corpo de prova.

5.2 - CORRELAÇÕES

A determinação de correlações que representam o comportamento de um sistema é de fundamental importância para evidenciar a magnitude da influência de suas variáveis, bem como disponibilizar ferramenta para efetuarmos estudos futuros. A metodologia para a determinação da correlação, bem como o cálculo dos desvios encontrados foram baseados em HIMMELBLAU (1970).

Nesta parte realizou-se uma comparação entre duas correlações: a primeira fez-se a raiz quadrada do tempo (horas) e manteve-se o valor da sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) ou solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), na segunda fez-se Ln da sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) ou solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) pelo tempo

(horas). Essa comparação foi necessária devido ao fato de que a correlação que melhor representaria os dados experimentais seria a segunda, levando em conta que a equação analítica de difusão em placa plana tem este comportamento, mas através dos gráficos verificou-se que a primeira é a que melhor reproduz o comportamento dos dados experimentais.

Utilizou-se um programa computacional em linguagem Fortran para essa análise, esse programa analisa os dados a partir da tabela t Student com 95% de confiança, fornecendo os dados de sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e gera seus desvios a partir da correlação convergida e nos dá os coeficientes dessa correlação em cada parte analisada, bem como seus desvios.

Os dados de entrada do programa são: número de pontos a serem ajustados, variáveis independentes e uma tabela do tempo de imersão e $\text{sorção} = \frac{m_a - m_d}{V}$ ou $\text{solubilidade} = \frac{m_{48} - m_d}{V}$, todos os dados de sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) foram utilizados em quintuplicada e com volume médio. A Figura 5. 1, mostra todas as correlações que foram determinadas.

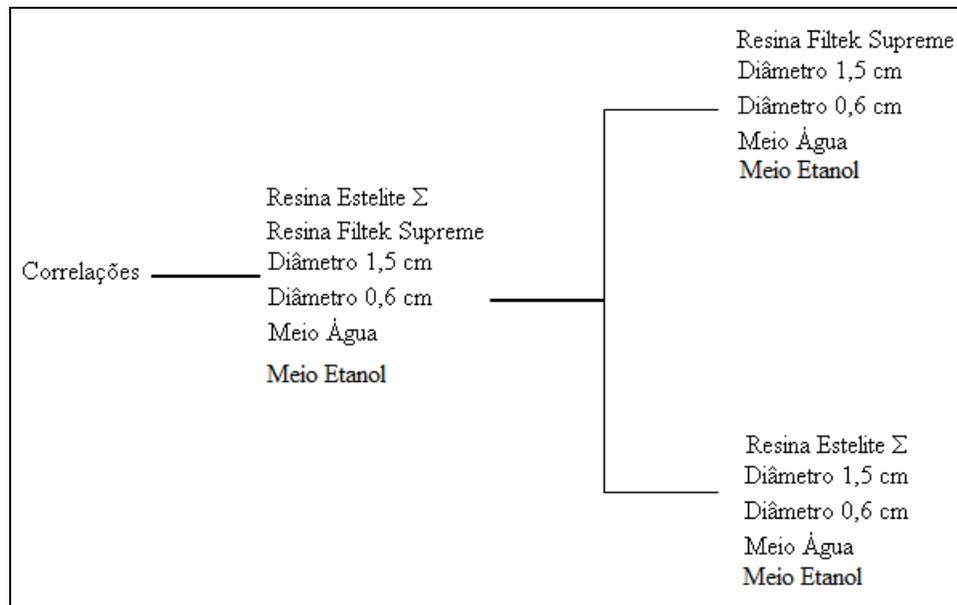


Figura 5. 1– Demonstração das correlações feitas

Todas as correlações seguiram a seguinte nomenclatura para os dados de meio e resina, de acordo com a Figura 5. 1: o -1 foi utilizado para a resina Filtek Supreme e para a água e o +1 foi utilizado para a resina Estelite Σ e o etanol, os dados de diâmetro do corpo de prova e tempo foram utilizados com os valores reais.

5.2.1 - Correlação Completa da Sorção

Nesta correlação foram utilizadas todas as variáveis, ou seja, resina, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$). Foram feitas os dois tipos de correlação propostos anteriormente para verificar qual das duas que representaria melhor os dados experimentais.

Verificou-se que quando se fez os gráficos de dispersão da sorção experimental em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ pela sorção simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (dados obtidos a partir da equação proposta), na primeira correlação, os dados com os desvios, estão mais próximos da reta de 45°, mostrando que os dados foram melhor ajustados, conforme Gráfico 5. 5. A Eq. 5.3 é a equação completa da sorção.

$$\begin{aligned}
 y = & 21,30 \pm 3,198 + 4,465 \pm 2,226 \cdot \text{resin } a + 0,6690 \pm 0,1303 \cdot t^{1/2} - 4,004 \pm 2,226 \cdot \text{Meio} \\
 & - 10,42 \pm 1,917 \cdot d + 0,1660 \pm 0,1303 \cdot \text{resin } a \cdot t^{1/2} + 2,814 \pm 2,226 \cdot \text{resin } a \cdot \text{Meio} - 2,203 \\
 & \pm 1,917 \cdot \text{resin } a \cdot d + 0,2350 \pm 0,1303 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} + 0,05911 \pm 0,1122 \cdot t^{1/2} \cdot d + 0,6366 \pm 1,917 \\
 & \cdot \text{Meio} \cdot d + 0,1832 \pm 0,1303 \cdot \text{resin } a \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} - 0,05546 \pm 0,1122 \cdot \text{resin } a \cdot t^{1/2} \cdot d - 1,034 \\
 & \pm 1,917 \cdot \text{resin } a \cdot \text{Meio} \cdot d - 0,03440 \pm 0,1122 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} \cdot d - 0,003525 \pm 0,1122 \cdot \text{resin } a \\
 & \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} \cdot d
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5. 3}$$

Analisando-se a Eq 5.3, verifica-se que os termos 10, 11 e 13 a 16 não tem significado físico, uma vez que quando os desvios são aplicados, os respectivos coeficientes assumem valor zero no intervalo considerado. Assim sendo, novos cálculos foram realizados sem esses parâmetros, obtivemos o Gráfico 5. 6:

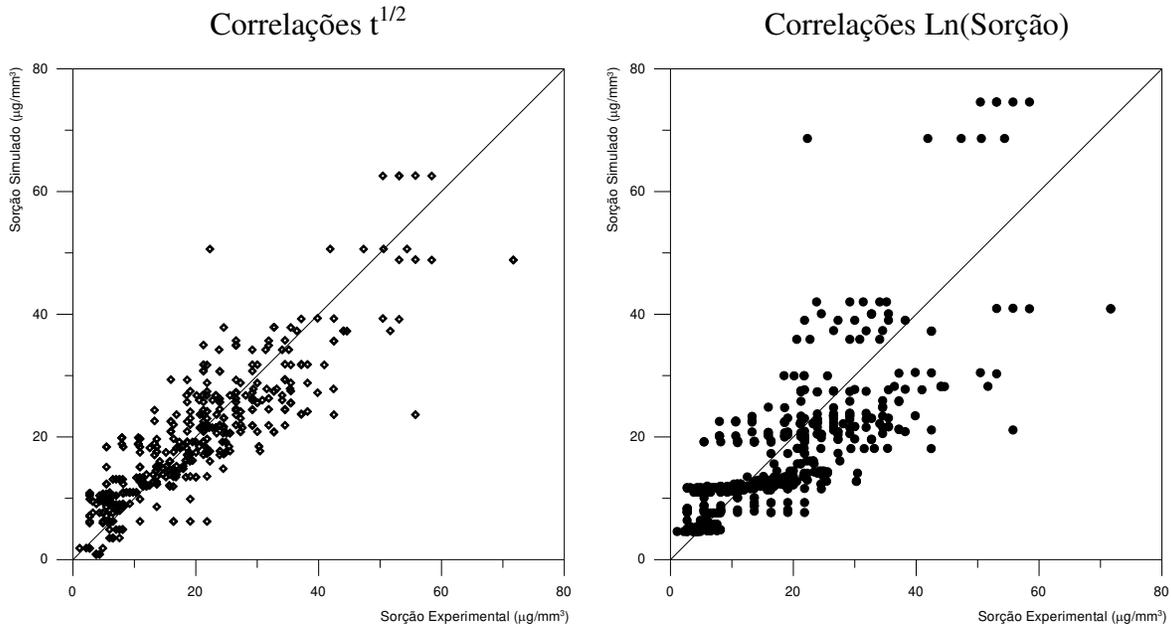


Gráfico 5. 5- Comparação das Correlações Completa da Sorção

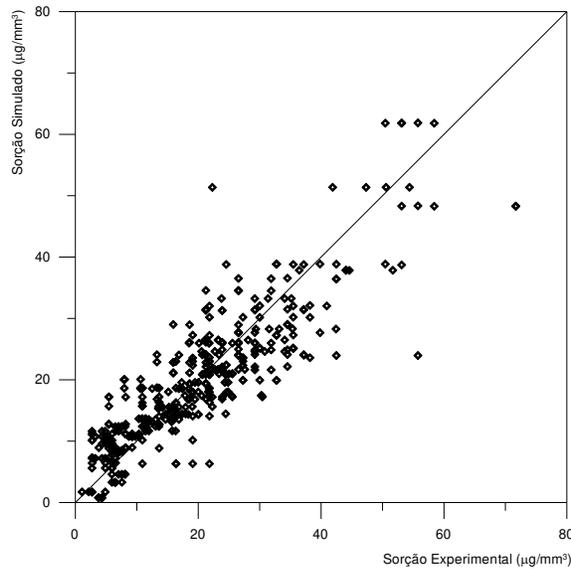


Gráfico 5. 6- Correlação Completa da Sorção

A equação proposta para a nova correlação é a seguinte:

$$\begin{aligned}
 y = & 20,44 \pm 1,513 + 5,271 \pm 1,513 \cdot \text{resin } a + 0,7331 \pm 0,04656 \cdot t^{1/2} - 3,314 \pm 0,7939 \cdot \text{Meio} \\
 & - 9,631 \pm 1,188 \cdot d + 0,1059 \pm 0,04656 \cdot \text{resin } a \cdot t^{1/2} + 1,692 \pm 0,7939 \cdot \text{resin } a \cdot \text{Meio} - 2,946 \\
 & \pm 1,188 \cdot \text{resin } a \cdot d + 0,1977 \pm 0,04656 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} + 0,1794 \pm 0,04656 \cdot \text{resin } a \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5. 4}$$

A correlação anterior mostra que todos os parâmetros são válidos, por isso essa é a equação da correlação para a sorção em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ de todos os parâmetros correlacionados.

Os gráficos a seguir representam os dados de sorção da correlação simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e a média dos dados experimentais versus tempo (horas). Os Gráfico 5. 7 foram feitos separadamente, para uma melhor visualização de cada grupo de dados.

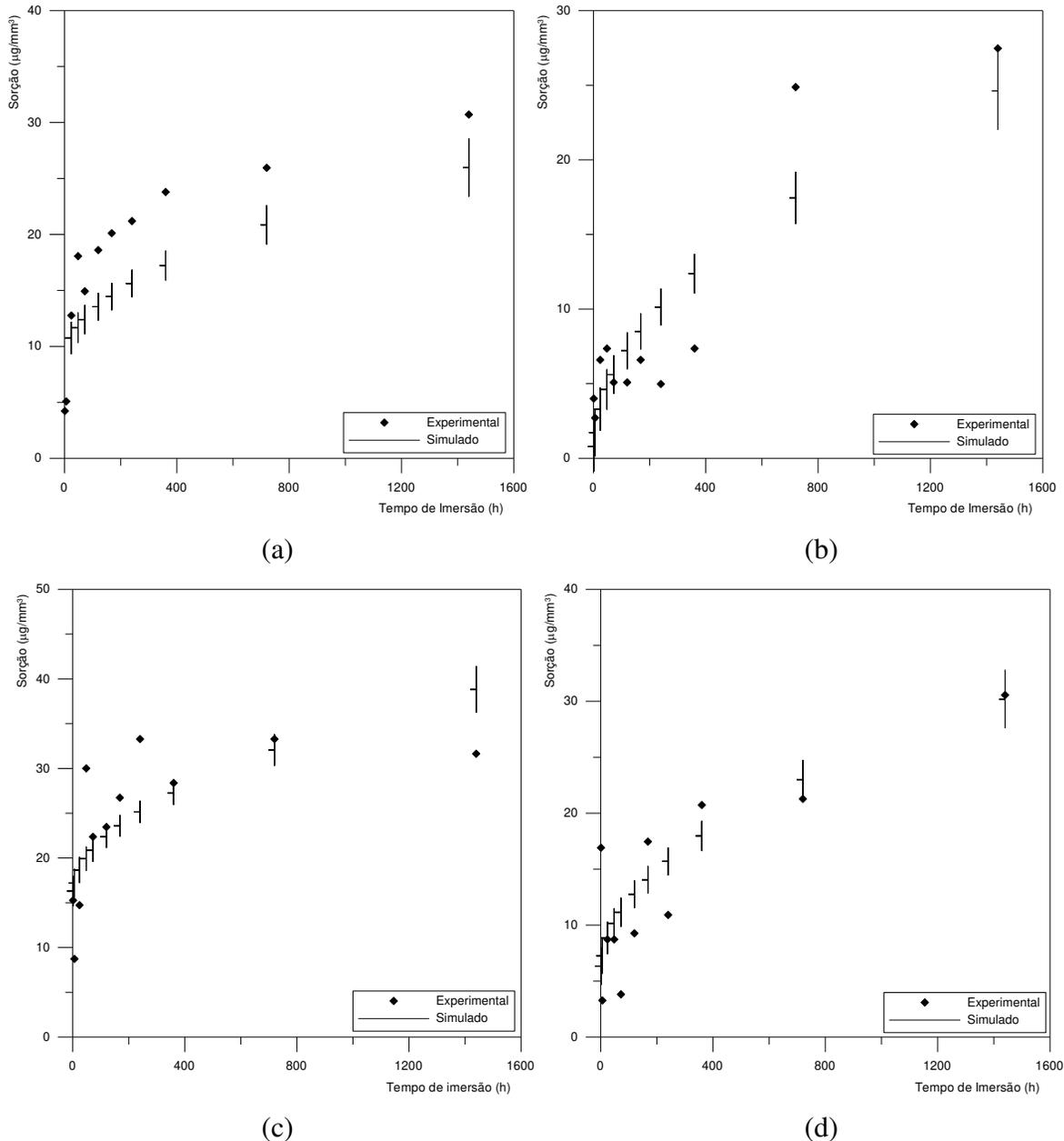


Gráfico 5. 7– Comparação dos dados de sorção simulada da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

Os Gráfico 5. 7 são da resina Filtek Supreme e mostram que estão bem ajustados os valores simulados e os experimentais.

Os Gráfico 5. 8 são da resina Estelite Σ e mostram a consistência dos dados experimentais em comparação com os dados da correlação.

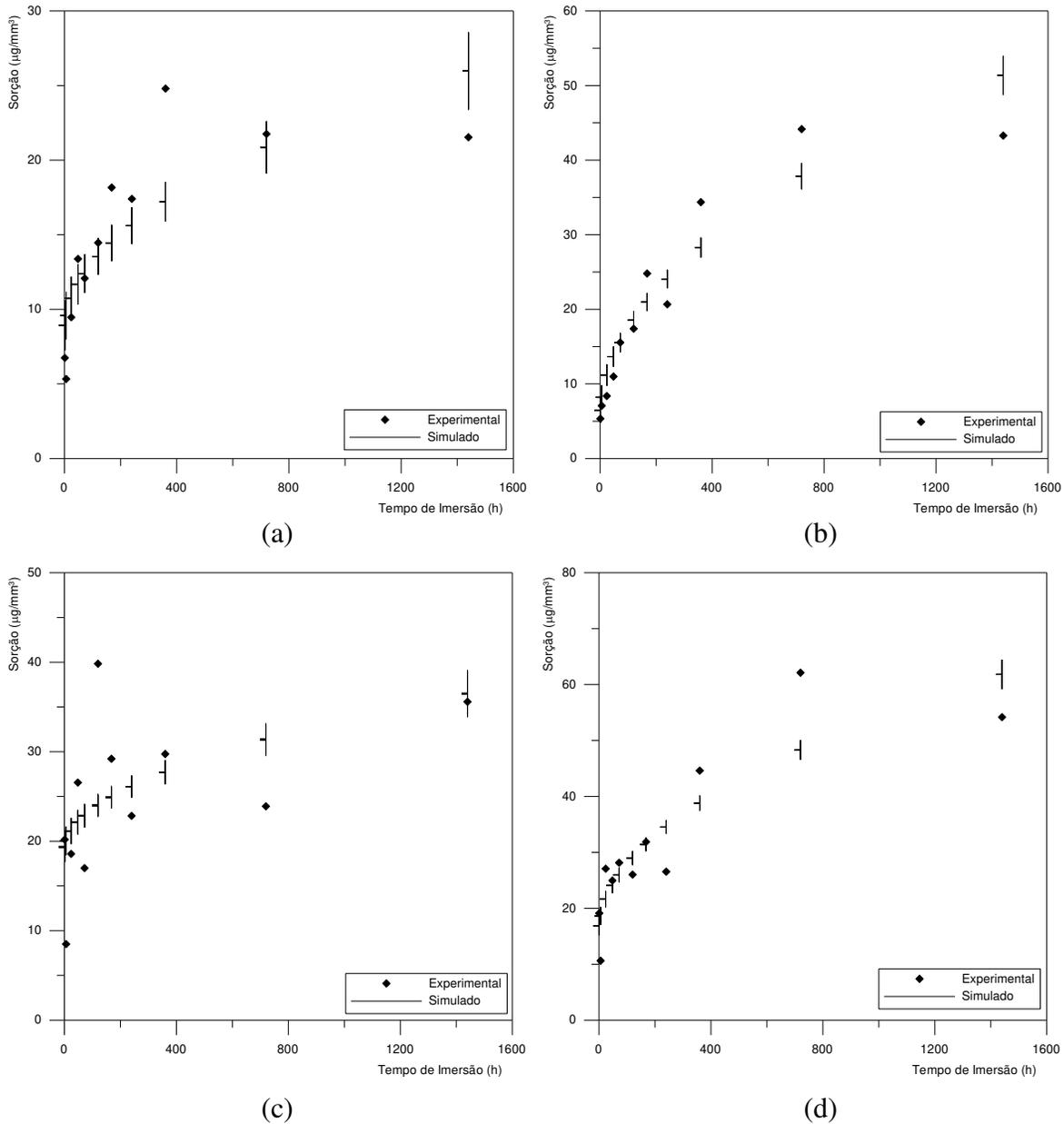


Gráfico 5. 8– Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

5.2.2 - Correlação Completa da Solubilidade

Nesta correlação foram utilizadas todas as variáveis, ou seja, resina, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para Solubilidade. Foram feitas os dois tipos de correlação propostas anteriormente. Verifica-se que quando se analisa os gráficos de solubilidade experimental por solubilidade simulada (dados obtidos a partir da equação proposta), a primeira correlação é a que reproduz melhor os resultados experimentais.

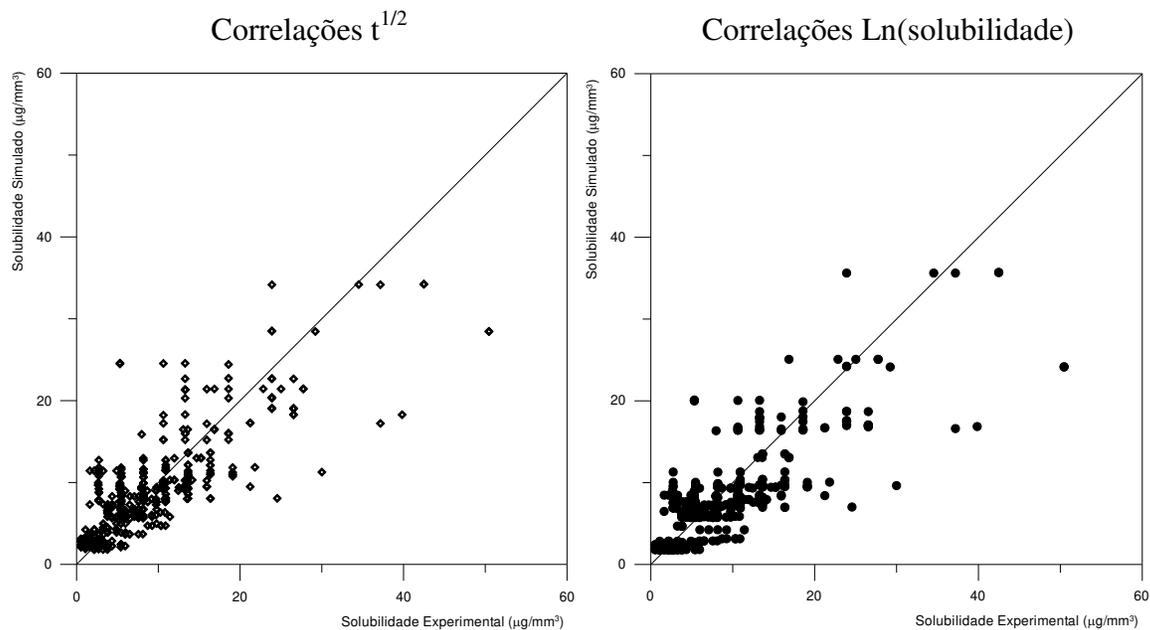


Gráfico 5.9 - Comparação das Correlações Completa da Solubilidade

A equação de correlação proposta com os desvios baseada na primeira correlação é:

$$\begin{aligned}
 y = & 16,16 \pm 2,386 + 2,667 \pm 1,661 \cdot re \sin a + 0,1582 \pm 0,09718 \cdot t^{1/2} + 2,603 \pm 1,661 \cdot Meio \\
 & - 8,440 \pm 1,430 \cdot d + 0,09696 \pm 0,09718 \cdot re \sin a \cdot t^{1/2} + 1,497 \pm 1,661 \cdot re \sin a \cdot Meio - 1,892 \\
 & \pm 1,430 \cdot re \sin a \cdot d + 0,1617 \pm 0,09718 \cdot t^{1/2} \cdot Meio + 0,01883 \pm 0,08369 \cdot t^{1/2} \cdot d - 0,6916 \pm 1,430 \\
 & \cdot Meio \cdot d + 0,1498 \pm 0,09718 \cdot re \sin a \cdot t^{1/2} \cdot Meio + 0,005559 \pm 0,08369 \cdot re \sin a \cdot t^{1/2} \cdot d - 1,237 \\
 & \pm 1,430 \cdot re \sin a \cdot Meio \cdot d - 0,05356 \pm 0,08369 \cdot t^{1/2} \cdot Meio \cdot d - 0,05145 \pm 0,08369 \cdot re \sin a \\
 & \cdot t^{1/2} \cdot Meio \cdot d
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5.5}$$

Analisando a equação acima verifica-se que os termos 6, 7, 10, 11 e 13 a 16, não tem significado físico, devido ao fato que quando se aplica os desvios nos coeficientes,

alguns assumem valores zero no intervalo considerado. Novamente o programa sem essas variáveis foi executado, obteve-se a Eq 5.6 e o Gráfico 5. 10:

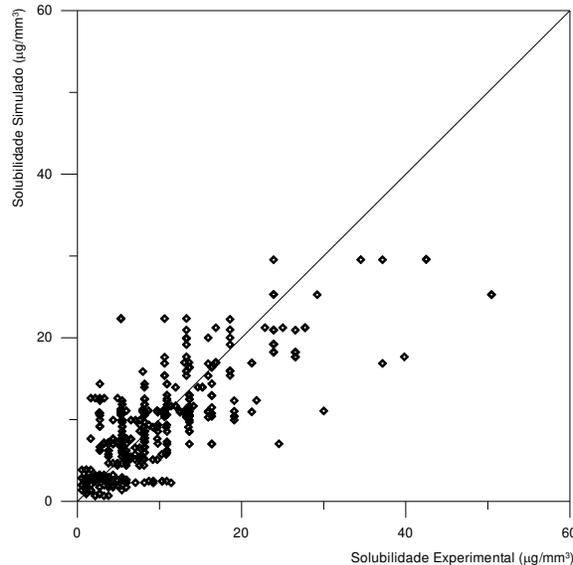


Gráfico 5. 10- Correlação Completa da Solubilidade

$$\begin{aligned}
 y = & 15,88 \pm 1,180 + 3,963 \pm 1,076 \cdot re \sin a + 0,1786 \pm 0,03631 \cdot t^{1/2} + 1,853 \pm 0,6192 \cdot Meio \\
 & - 8,187 \pm 0,9263 \cdot d - 1,819 \pm 0,9263 \cdot re \sin a \cdot d + 0,1036 \pm 0,03612 \cdot t^{1/2} \cdot Meio \\
 & + 0,1012 \pm 0,02258 \cdot re \sin a \cdot t^{1/2} \cdot Meio
 \end{aligned}$$

Eq. 5. 6

A correlação acima mostra que todos os coeficientes são válidos, por isso essa é a equação da correlação para a solubilidade de todos os parâmetros correlacionados. A seguir são apresentados gráficos para cada resina estudada, para uma melhor visualização de cada grupo de variáveis.

O Gráfico 5. 11 representa os dados de solubilidade da correlação simulado e a média da solubilidade experimental versus tempo (horas) para a resina Filtek Supreme em ambos os meios e diâmetros. Como podemos verificar, os dados experimentais são representados adequadamente pela correlação proposta.

Os Gráfico 5. 12 apresentam os resultados para a resina Estetile Σ . O mesmo comportamento foi encontrado para esta resina.

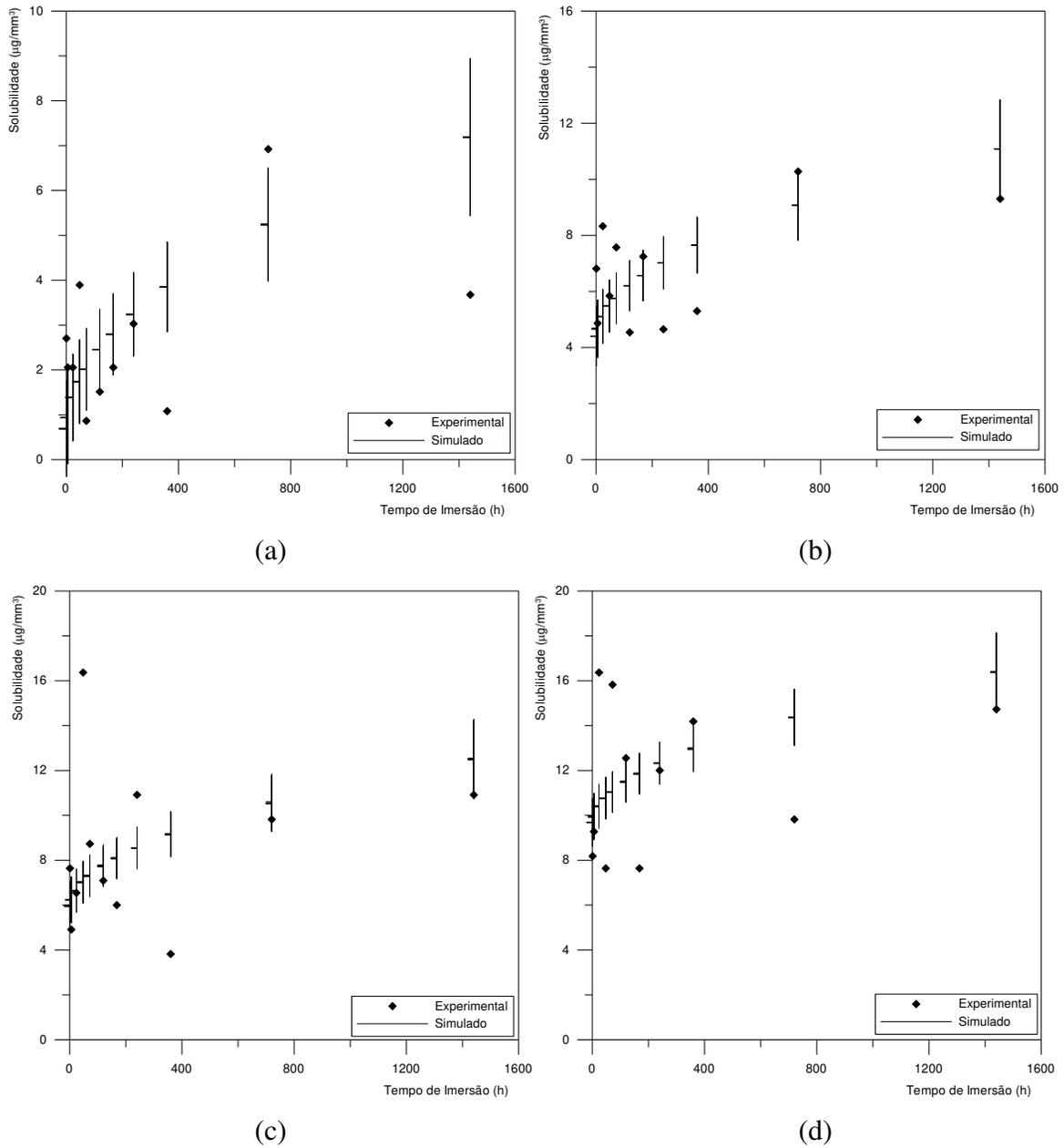


Gráfico 5. 11 – Comparação dos dados de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol.

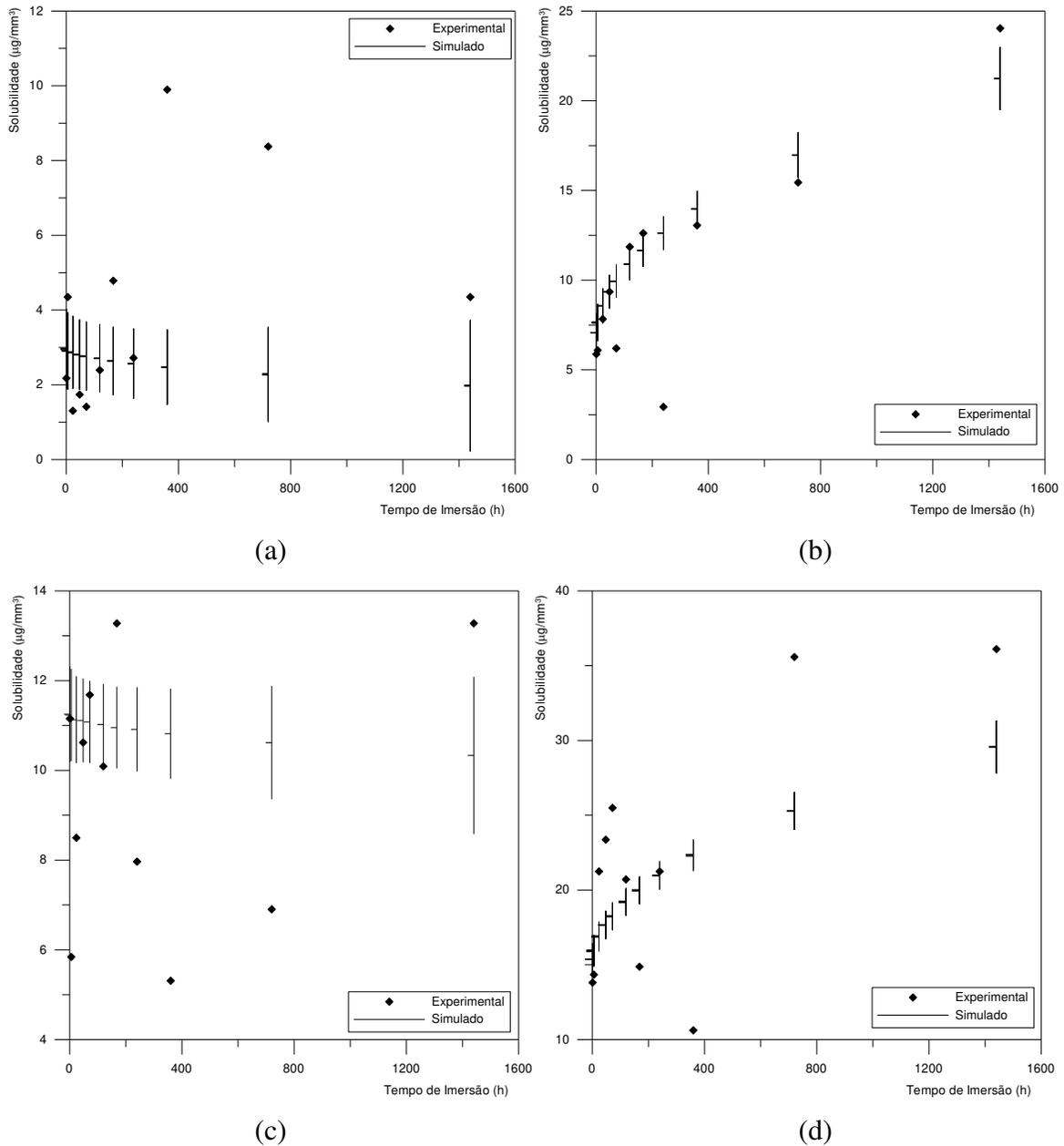


Gráfico 5. 12 – Comparação dos dados de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

5.2.3 - Comparação das Correlações de Sorção para a Resina Filtek Supreme

Nesta correlação fixou-se a resina Filtek Supreme e analisaram-se as outras variáveis, ou seja, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$). Foram feitas os dois tipos de correlação propostas.

Verifica-se que quando se fez os gráficos de dispersão de sorção experimental em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ por sorção simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (dados obtidos a partir da equação proposta), a primeira correlação é a que melhor reproduz os resultados experimentais, diante disso obteve-se o Gráfico 5. 13 e a Eq. 5.7.

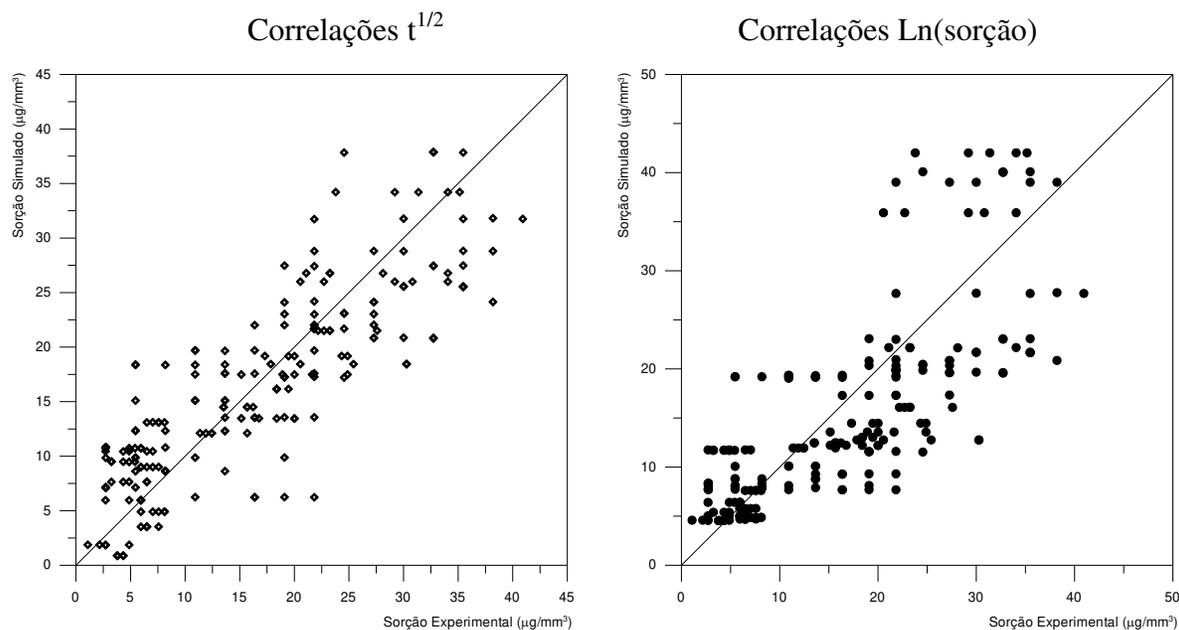


Gráfico 5. 13 - Comparação das Correlações Gerais da Sorção para a resina Filtek Supreme

$$\begin{aligned}
 y = & 16,83 \pm 3,979 + 0,5029 \pm 0,1620 \cdot t^{1/2} - 6,819 \pm 2,769 \cdot \text{Meio} - 8,220 \\
 & \pm 2,385 \cdot d + 0,05176 \pm 0,1620 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} + 0,1146 \pm 0,1395 \cdot t^{1/2} \cdot d \\
 & + 1,671 \pm 2,385 \cdot \text{Meio} \cdot d - 0,03088 \pm 0,1395 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} \cdot d
 \end{aligned}$$

Eq. 5. 7

Verifica-se que os termos de 5 a 8 da equação acima não tem significado físico uma vez que quando se aplicou os desvios nos coeficientes os parâmetros assumem valores iguais à zero, por isso executou-se novamente o programa sem esses parâmetros e obteve-se o gráfico e a equação a seguir:

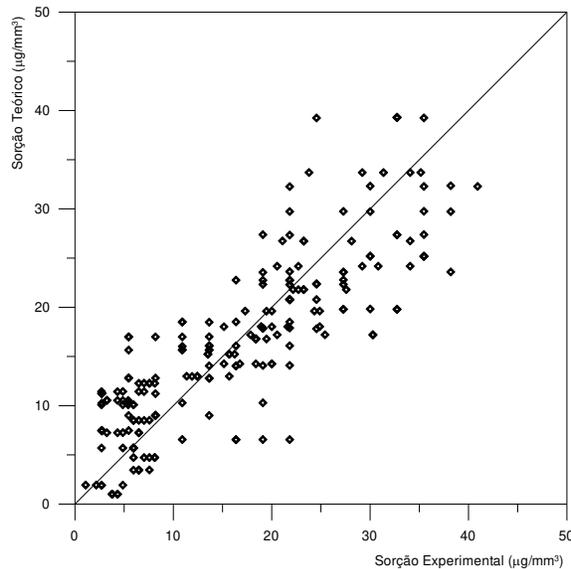


Gráfico 5. 14 - Correlação Geral da Sorção para a resina Filtek Supreme

$$y = 15,17 \pm 1,887 + 0,6272 \pm 0,05808 \cdot t^{1/2} - 4,763 \pm 0,6158 \cdot Meio - 6,685 \pm 1,482 \cdot t^{1/2} \cdot Meio$$

Eq. 5. 8

A correlação acima mostra que todos os parâmetros são válidos, por isso essa é a equação da correlação da resina Filtek Supreme para a sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) dos parâmetros correlacionados, com 95% de confiança.

Os Gráfico 5. 15 representam os dados da resina Filtek Supreme de sorção da correlação simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e a média dos dados experimentais em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ versus tempo (horas). Os gráficos foram feitos separadamente, para a melhor visualização de cada grupo de dados. Os gráficos mostram que os dados experimentais foram bem ajustados pela correlação proposta.

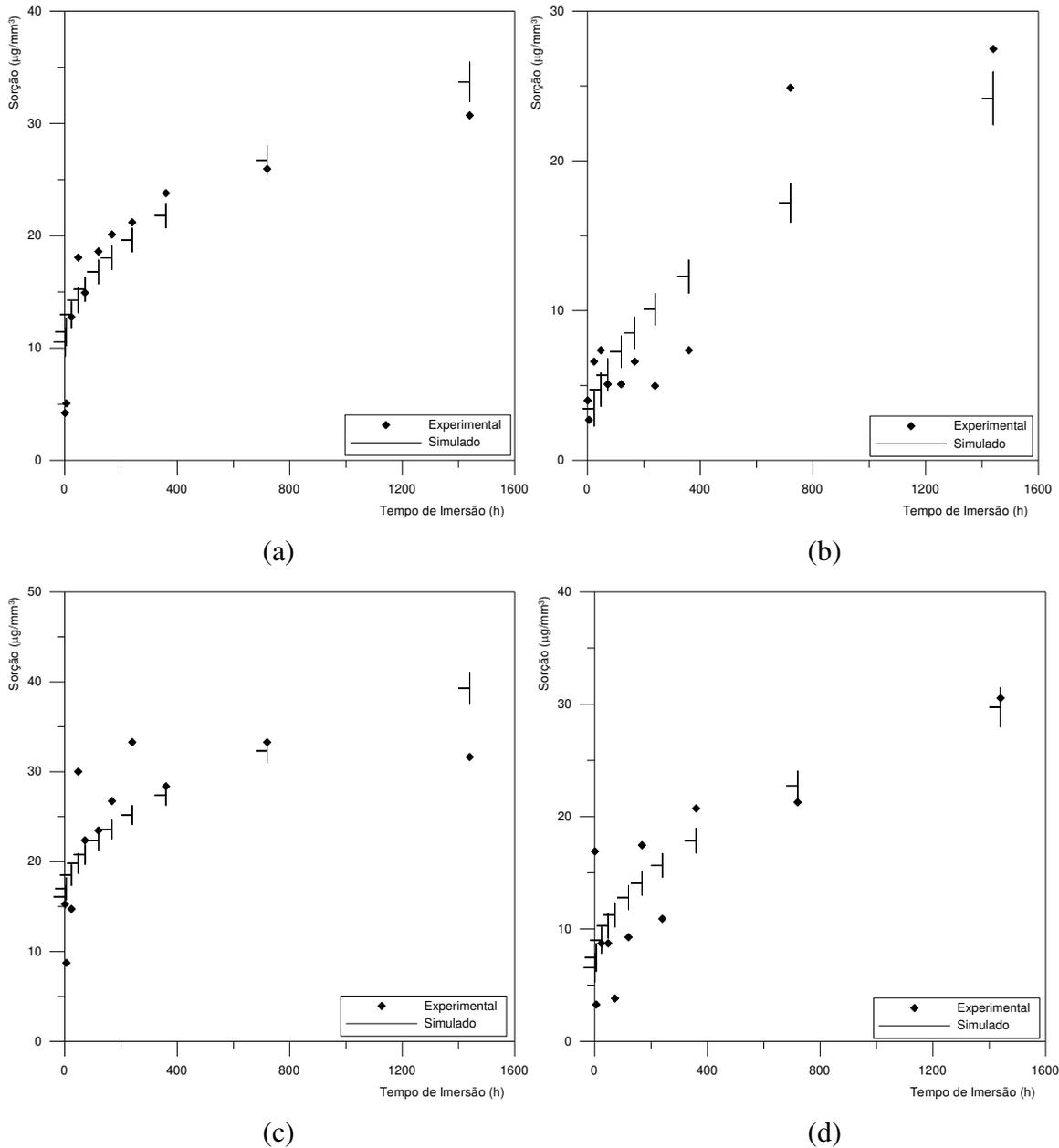


Gráfico 5. 15– Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Filtek Supreme, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

5.2.4 - Comparação das Correlações de Sorção para a Resina Estelite Σ

Nesta correlação fixou-se a resina Estelite Σ e utilizou as outras variáveis, ou seja, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$). Foram feitas os dois tipos

de correlação propostas anteriormente para verificar qual das duas que representa melhor os dados experimentais. Verifica-se que quando se compara os gráficos de dispersão de sorção experimental em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ por sorção simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (dados obtidos a partir da equação proposta), a correlação que melhor representa os dados experimentais é a primeira correlação, como mostra a Eq. 5.9 e o Gráfico 5. 16.

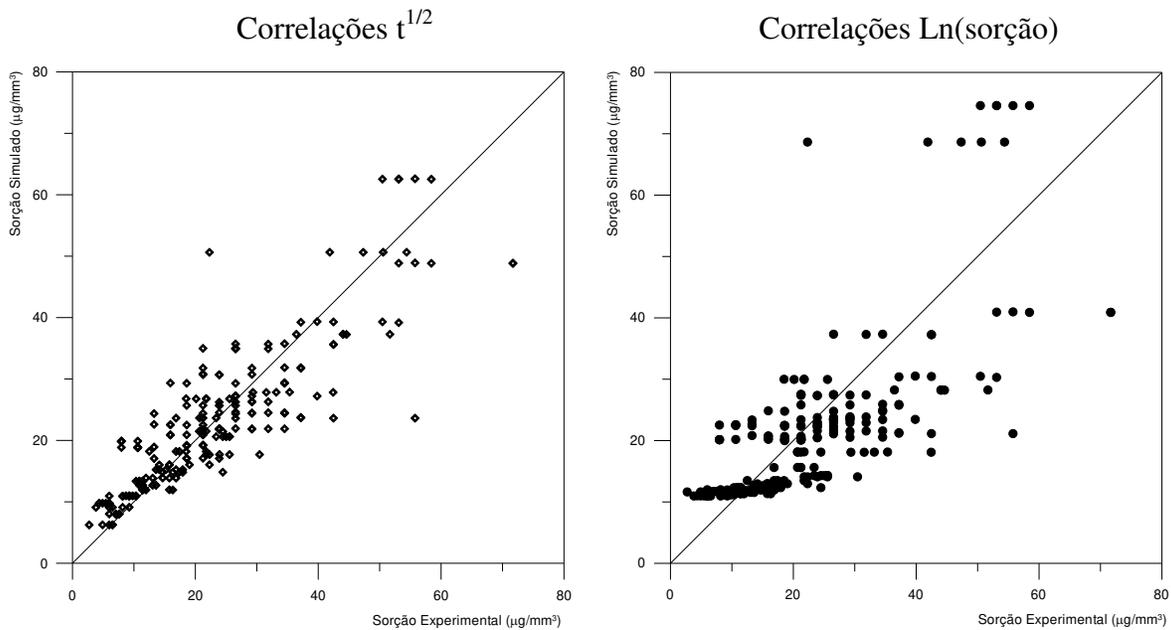


Gráfico 5. 16- Comparação das Correlações Gerais da Sorção para a Resina Estelite Σ

$$\begin{aligned}
 y = & 25,77 \pm 5,026 + 0,8350 \pm 0,2047 \cdot t^{1/2} - 1,190 \pm 3,498 \cdot \text{Meio} - 12,63 \\
 & \pm 3,013 \cdot d + 0,4182 \pm 0,2047 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} + 0,003655 \pm 0,1763 \cdot t^{1/2} \cdot d \\
 & - 0,3976 \pm 3,013 \cdot \text{Meio} \cdot d - 0,03793 \pm 0,1763 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} \cdot d
 \end{aligned}$$

Eq. 5. 9

A Eq. 5.9 mostra que os termos 3, 6 a 8 não tem significado físico uma vez que quando se aplica os desvios nos coeficientes da equação proposta, alguns deles assumem valor zero, por isso executou-se novamente o programa sem esses parâmetros e obteve-se a Eq. 5.10 e o Gráfico 5. 17:

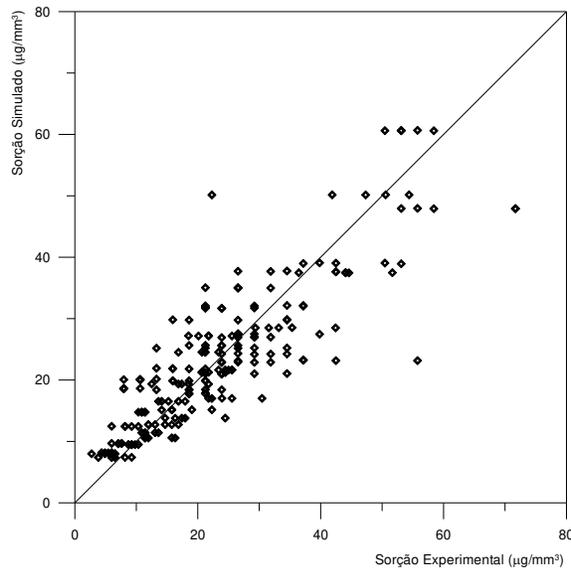


Gráfico 5. 17- Correlação Geral da Sorção para a resina Estelite Σ

$$y = 25,71 \pm 2,390 + 0,8389 \pm 0,07356 \cdot t^{1/2} - 12,58 \pm 1,877 \cdot d + 0,3026 \pm 0,04574 \cdot t^{1/2} \cdot Meio$$

Eq. 5. 10

Verifica-se que essa correlação representa muito bem os dados experimentais, diante disso, fez-se o gráfico da correlação simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e a média dos dados experimentais em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ versus tempo (horas) da sorção. O Gráfico 5. 18 ilustra separadamente o comportamento dos diferentes meios para uma melhor visualização de cada grupo de dados. Os Gráfico 5. 18 mostram, que a dados experimentais foram bem reproduzidos na equação proposta, com 95% de confiança.

5.2.5 - Comparação das Correlações de Solubilidade para a Resina Filtek Supreme

Nesta correlação fixou-se a resina Filtek Supreme e analisaram-se as outras variáveis, ou seja, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para Solubilidade. Foram feitas os dois tipos de correlação propostas anteriormente. Verifica-se que quando se fez os gráficos de dispersão de solubilidade experimental em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ por solubilidade simulada em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (dados obtidos a partir da equação proposta), em todas as correlações dessa

parte, a correlação que melhor representa os dados experimentais é a primeira correlação, como mostra o Gráfico 5. 19 e a Eq. 5.11.

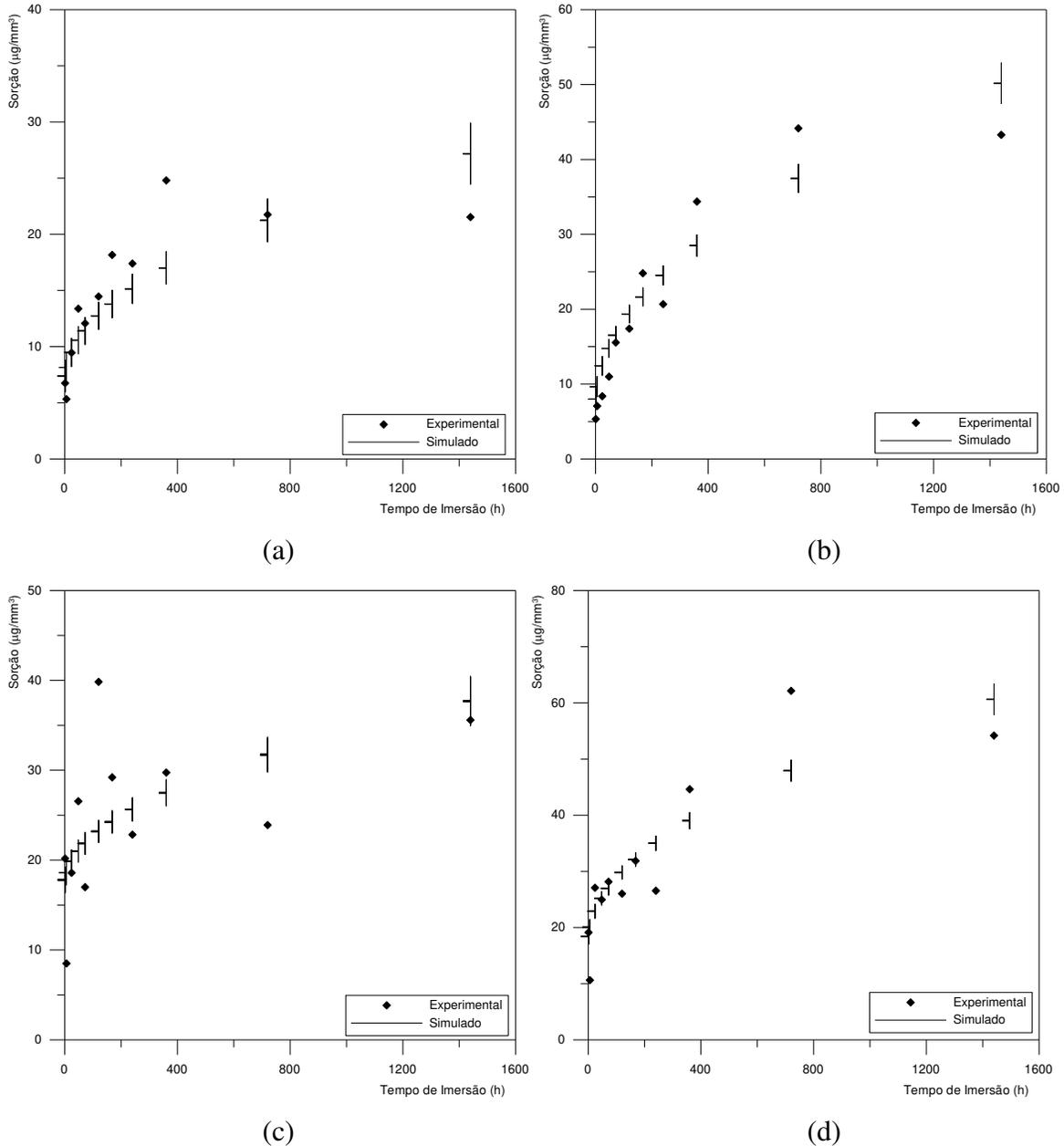


Gráfico 5. 18 – Comparação dos dados de sorção simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ, (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

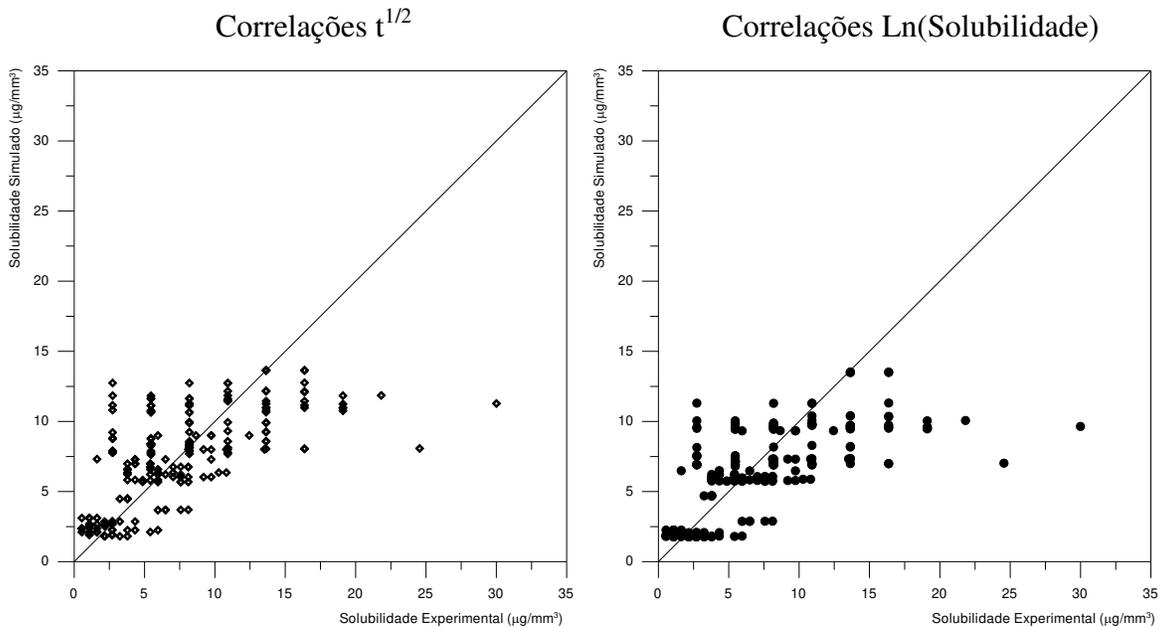


Gráfico 5. 19 - Comparação das Correlações Gerais da Solubilidade para a resina Filtek Supreme

$$\begin{aligned}
 y = & 13,49 \pm 2,735 + 0,06124 \pm 0,1114 \cdot t^{1/2} + 1,107 \pm 1,904 \cdot Meio - 6,548 \\
 & \pm 1,640 \cdot d + 0,01182 \pm 0,1114 \cdot t^{1/2} \cdot Meio + 0,01327 \pm 0,09593 \cdot t^{1/2} \cdot d \\
 & + 0,5456 \pm 1,640 \cdot Meio \cdot d - 0,002112 \pm 0,09593 \cdot t^{1/2} \cdot Meio \cdot d
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5.11}$$

Verifica-se quando se aplica os desvios nos coeficientes da Eq. 5.11, o único coeficiente que tem significado físico é o diâmetro. Desta forma pode-se concluir que a equação proposta não foi capaz de representar os resultados experimentais, uma vez que a diferença de massa entre as medidas, para a solubilidade da resina Filtek Supreme, foi muito pequena, não permitindo uma análise mais criteriosa.

5.2.6 - Comparação das Correlações de Solubilidade para a Resina Estelite Σ

Nesta correlação fixou-se a resina Estelite Σ e utilizou as outras variáveis, ou seja, tempo, meio e diâmetro do corpo de prova para solubilidade em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), como foi analisado anteriormente para a outra resina. Foram feitas os dois tipos de correlação propostas anteriormente. Verifica-se que quando se fez os gráficos de dispersão de

solubilidade experimental em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) por solubilidade simulada em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) (dados obtidos a partir da equação proposta), em todas as correlações dessa parte, a correlação que melhor representa os dados experimentais é a primeira correlação, o gráfico da dispersão e a equação estão a seguir.

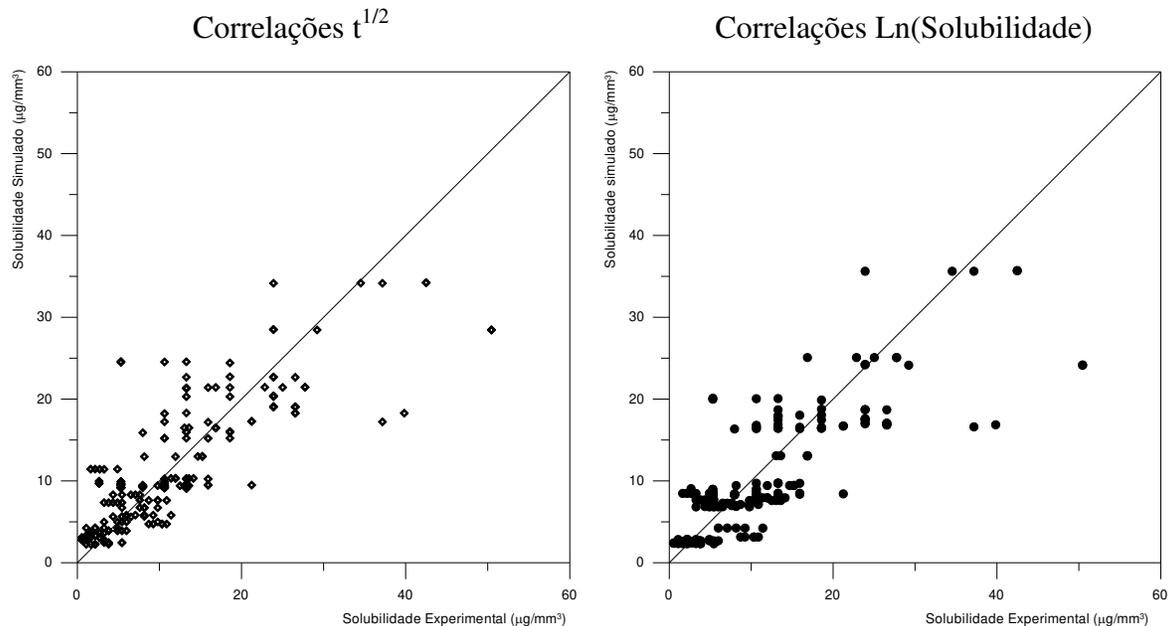


Gráfico 5. 20- Comparação das Correlações Gerais da Solubilidade para a resina Estelite Σ

$$\begin{aligned}
 y = & 18,82 \pm 3,924 + 0,2552 \pm 0,1598 \cdot t^{1/2} + 4,100 \pm 2,731 \cdot \text{Meio} - 10,33 \\
 & \pm 2,352 \cdot d + 0,3115 \pm 0,1598 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} + 0,02438 \pm 0,1376 \cdot t^{1/2} \cdot d \\
 & - 1,929 \pm 2,352 \cdot \text{Meio} \cdot d - 0,1050 \pm 0,1376 \cdot t^{1/2} \cdot \text{Meio} \cdot d
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5. 12}$$

Através da equação anterior aplicaram-se os desvios nos coeficientes e verificou-se que os coeficientes dos termos de 6 a 8 da Eq. 5.12 não tem significado físico por isso executou-se novamente o programa sem esses termos e obtemos o Gráfico 5. 21 e a Eq. 5.13:

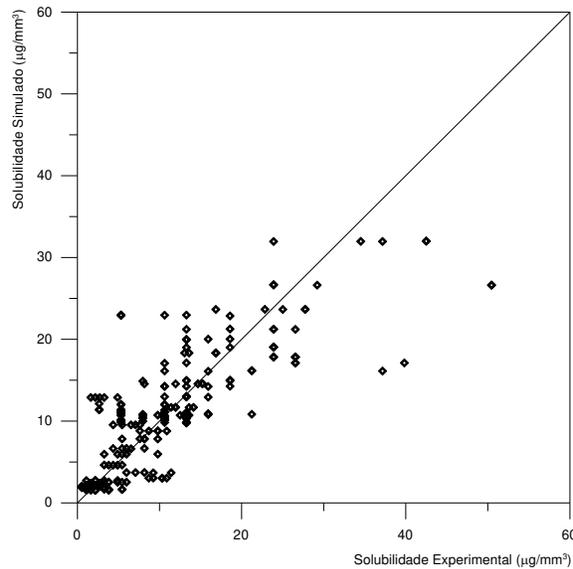


Gráfico 5. 21- Correlação Geral da Solubilidade para a resina Estelite Σ

$$y = 18,47 \pm 1,915 + 0,2815 \pm 0,05894 \cdot t^{1/2} + 2,007 \pm 1,005 \cdot Meio - 10,00 \pm 1,504 \cdot d + 0,1977 \pm 0,05894 \cdot t^{1/2} \cdot Meio$$

Eq. 5. 13

Aplicando os desvios na Eq. 5.13 se verifica que a equação de correlação proposta é válida desta forma, fez-se o gráfico da correlação simulada em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e a média dos dados experimentais em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) versus tempo (horas).

Os gráficos foram feitos separadamente, para a melhor visualização de cada grupo de dados, da solubilidade. O Gráfico 5. 22 mostra que a equação proposta é consistente em comparação com os dados experimentais, com um intervalo de confiança de 95%.

Nos Gráfico 5. 7, Gráfico 5. 8, Gráfico 5. 11, Gráfico 5. 12, Gráfico 5. 15, Gráfico 5. 18 e Gráfico 5. 22 utilizou-se a barra de erros para os valores simulados para indicar a variação obtida em cada ponto simulado

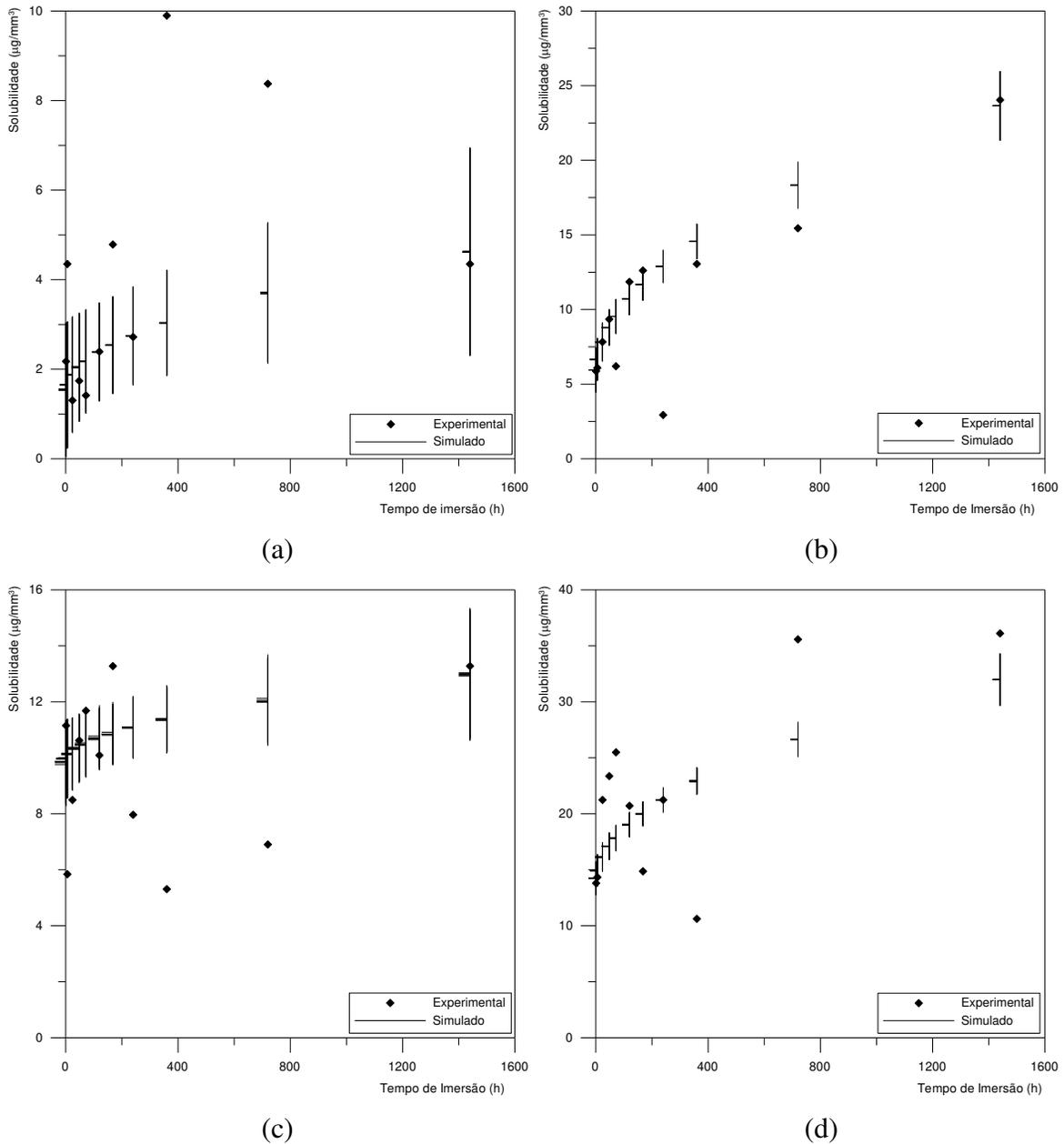


Gráfico 5. 22 – Comparação dos dados de solubilidade simulado da correlação e os dados experimentais pelo tempo, da resina Estelite Σ , (a) diâmetro 15,00 mm, meio água, (b) diâmetro 15,00 mm, e etanol, (c) diâmetro 6,00 mm, meio água e (d) diâmetro 6,00 mm, e etanol

A Tabela 5. 2, mostra um resumo das correlações obtidas anteriormente. Como seria de se esperar, o tempo de imersão é uma das variáveis que contribui para todas as correlações desenvolvidas. A outra variável importante, também para todas as correlações, é o meio de imersão $\cdot t^{1/2}$.

Tabela 5. 2 – Resumo das correlações

Correlações	-	Resina	$t^{1/2}$	Meio	Diâmetro
Sorção Geral	20,44	5,271	0,7331	-3,314	-9,631
Sorção Filtek	15,17		0,6272	-4,763	
Sorção Estelite	25,71		0,8389		-12,58
Solubilidade Geral	15,88	3,963	0,1786	1,853	-8,187
Solubilidade Estelite	18,47		0,2815	2,007	-10,00

Correlações	Resina . $t^{1/2}$	Resina .Meio	Resina diâmetro	$t^{1/2}$.Meio	Resina . $t^{1/2}$. Meio
Sorção Geral	0,1059	1,692	-2,946	0,1977	0,1794
Sorção Filtek				-6,685	
Sorção Estelite				0,3026	
Solubilidade Geral			-1,819	0,1036	0,1012
Solubilidade Estelite				0,1977	

5.3 - Determinação do Coeficiente de Difusão

Os fatores que influenciam o coeficiente de difusão são: espécie que se difunde, meio onde ocorre à difusão e a temperatura. Neste trabalho manteve-se a temperatura constante a 37°C em uma estufa estabilizada, desta forma este fator não influenciará na difusão. O coeficiente de difusão é o inverso da resistência da difusão do soluto para o meio.

Para a determinação do coeficiente de difusão fez-se uma simulação dos dados experimentais, essa simulação foi executada através de um programa em linguagem Fortran com o auxílio do método matemático dos mínimos quadrados e newton raphson, onde a equação fenomenológica de balanço de massa foi aplicada em placas planas. Com esse programa computacional obtivemos os valores de D , coeficiente de difusão, assim como os valores simulados calculados.

Os dados de entrada do programa foram: M_{∞} , Massa final média em cada ensaio em gramas, ou seja, $\frac{m_a - m_d}{V} \cdot \bar{V}$ (multiplicou-se pelo volume médio e dividiu-se pelo volume cada amostra para normalizar os dados), metade da espessura do corpo de prova em cm, quantidade de amostras e tabela os dados experimentais $\frac{m_a - m_d}{V} \cdot \bar{V}$ pelo tempo

(horas). Em todas as condições experimentais foram utilizados corpos de prova em quintuplicada. A Tabela 5. 3 apresenta os valores encontrados dos coeficientes de difusão obtidos nas simulações que serão analisados a seguir.

Tabela 5. 3 – Valores do coeficiente de difusão

		$D \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}) 10^{10}$	
		Diâmetro do corpo de prova (cm)	
Resinas	Meios	1,5	0,6
Filtek Supreme	Água	14,79	41,63
	Etanol	3,654	4,974
Estelite Σ	Água	26,74	42,68
	Etanol	9,127	13,31

Os valores encontrados dos coeficientes de difusão estão de acordo com Branden et al, (1976), Hunter et al (2003) entre outros.

De um modo geral, analisando os valores encontrados na Tabela 5. 3 do coeficiente de difusão, podemos afirmar que a ordem de grandeza dos coeficientes para a resina Estelite Σ e Filtek Supreme, levando em consideração o mesmo diâmetro, foi praticamente a mesma.

Primeiramente vamos analisar a resina Filtek Supreme, com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm, meio água.

O coeficiente de difusão, para os ensaios de sorção é $D = 14,79 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Verifica-se que este valor encontrado é compatível com os valores disponíveis na literatura, mostrando que a resistência soluto-meio (resina, ou seja, os componentes da resina) é elevada, Gráfico 5. 23.

Verifica-se pelo Gráfico 5. 23 que os dados experimentais foram reproduzidos adequadamente pelos valores simulados, assim sendo, para esse caso, o coeficiente de difusão encontrado está coerente.

Nos Gráfico 5. 23 a Gráfico 5. 30 utilizou-se os valores experimentais em quintuplicada para melhor visualização do comportamento dos dados, em comparação com os valores simulados.

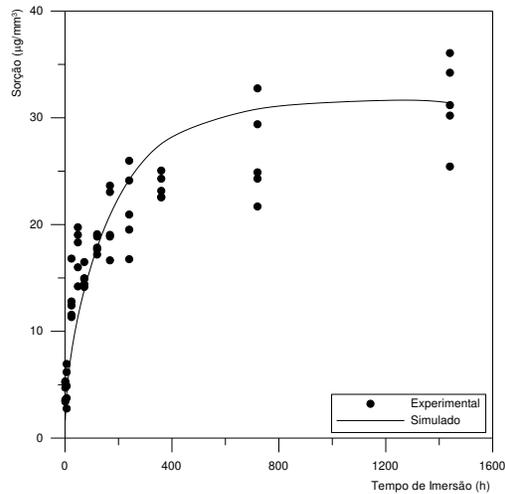


Gráfico 5. 23 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em água e 15,00 mm.

Em seguida analisou-se a resina Filtek Supreme, com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm em meio etanol. O coeficiente de difusão, para os ensaios de sorção é $D = 3,654 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Verifica-se que os dados experimentais foram bem reproduzidos pelos valores simulados, então se pode afirmar que o coeficiente de difusão obtido está coerente, Gráfico 5. 24.

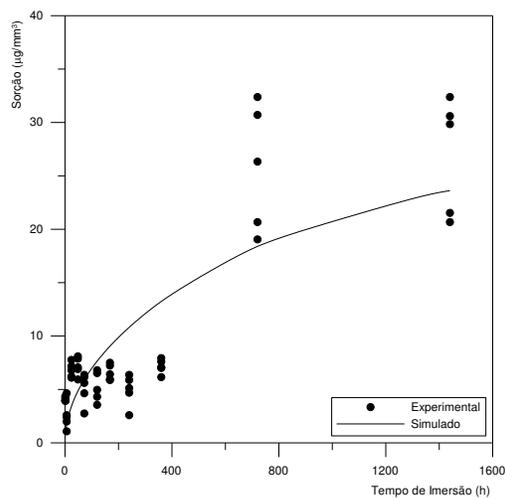


Gráfico 5. 24 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em etanol e 15,00 mm.

Quando se compara o coeficiente de difusão dos ensaios de sorção, com a resina Filtek Supreme e diâmetro do corpo de prova 1,5 cm, para os diferentes meios, verifica-se que o coeficiente de difusão do meio etanol é menor do que o do meio água, com isso é possível concluir que o coeficiente de difusão em etanol possui uma resistência maior entre soluto-meio, o que é de se esperar, uma vez que a molécula da água é menor que a do etanol e com isso a água é difundida mais rapidamente.

No Gráfico 5. 24, podemos notar uma diferença no comportamento da curvatura nestes gráficos, onde a variação para o meio água é mais significativa.

Em seguida analisou-se a resina Filtek Supreme, com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm em meio água.

O coeficiente de difusão, para os ensaios de sorção, é de $D = 41,63 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Verifica-se através do Gráfico 5. 25, que os dados experimentais foram bem reproduzidos pelos valores simulados, indicando que o modelo utilizado e o valor do coeficiente de difusão estão coerentes.

Comparando o coeficiente de difusão para a sorção, para a resina Filtek Supreme e meio água, com diâmetros diferentes, verifica-se que o coeficiente de difusão apresentou a mesma magnitude, isso pode ser justificado, pois o coeficiente de difusão não deveria ser influenciado pelo diâmetro.

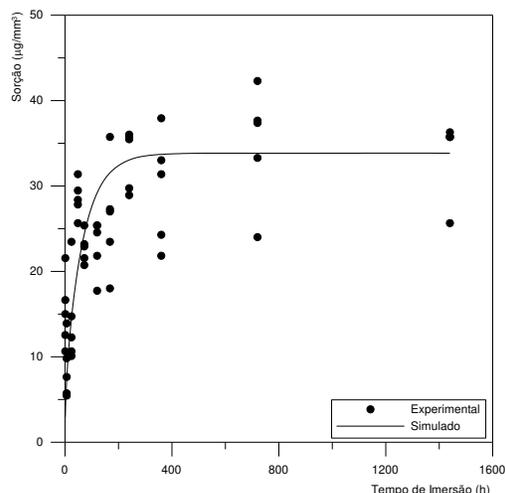


Gráfico 5. 25 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina filtek supreme, imersa em água e 6,00 mm.

Em seguida analisou-se a resina Filtek Supreme, com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm, meio etanol. O coeficiente de difusão encontrado para os ensaios da sorção é de $D = 4,974 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Verifica-se que os dados experimentais foram bem reproduzidos pelos valores simulados, então se pode afirmar que o coeficiente de difusão encontrado está coerente, Gráfico 5. 26.

Quando se compara o coeficiente de difusão dos ensaios da sorção analisando a resina Filtek Supreme e o diâmetro do corpo de prova 0,6 cm, com meios diferentes verifica-se que o coeficiente de difusão do meio etanol é menor do que o meio água, com isso é possível concluir que a difusão em etanol é mais difícil, o que se comprova pela estrutura do meio imerso.

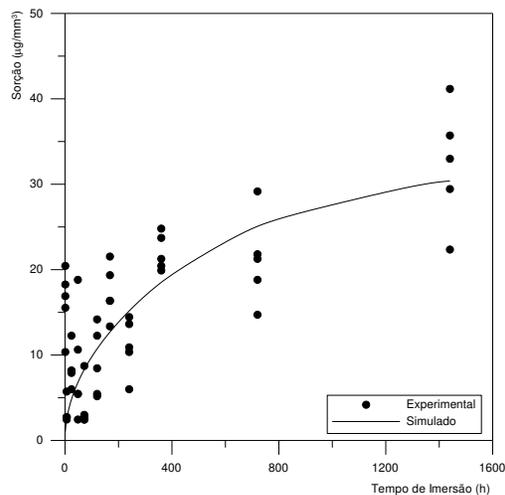


Gráfico 5. 26 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina Filtek Supreme, imersa em etanol e 6,00 mm.

Em seguida analisou-se a resina Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm em meio água. O coeficiente de difusão, para os ensaios de sorção é $D = 26,74 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O Gráfico 5. 27 apresenta os valores experimentais e os simulados. Verifica-se que o coeficiente de difusão, para os dois casos são compatíveis com a literatura, mostrando que a resistência soluto (água) - meio (os componentes da resina) é elevada.

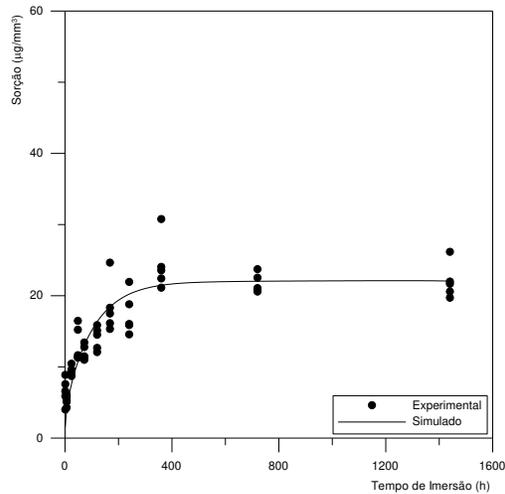


Gráfico 5. 27 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em água e 15,00 mm.

Em seguida analisou-se a resina Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm em meio etanol. O coeficiente de difusão, para os ensaios da sorção, é $D = 9,127 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O Gráfico 5. 28 apresenta os valores experimentais e os simulados.

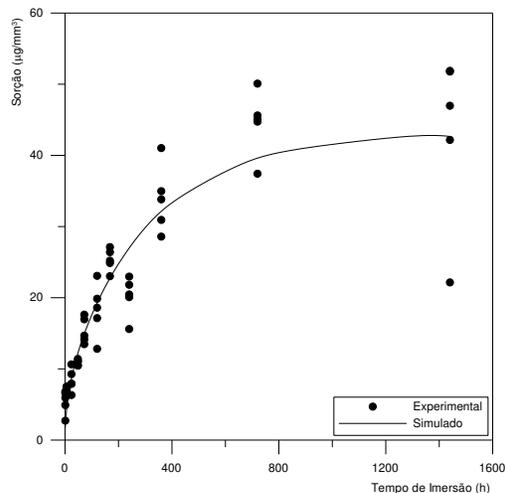


Gráfico 5. 28– Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em etanol e 15,00 mm.

Quando se compara o coeficiente de difusão dos ensaios da sorção, analisando a resina Estelite Σ e diâmetro do corpo de prova 1,5 cm, diferentes meios, verifica-se que o

coeficiente de difusão para, o que foi imerso em água possui um coeficiente de difusão menor, o que pode ser justificado pelo tamanho da molécula da água em comparação com a do etanol.

Em seguida analisou-se a resina Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm em meio água. O coeficiente de difusão, para os ensaios da sorção é de $D = 42,68 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O Gráfico 5. 29 apresenta os valores experimentais e os simulados.

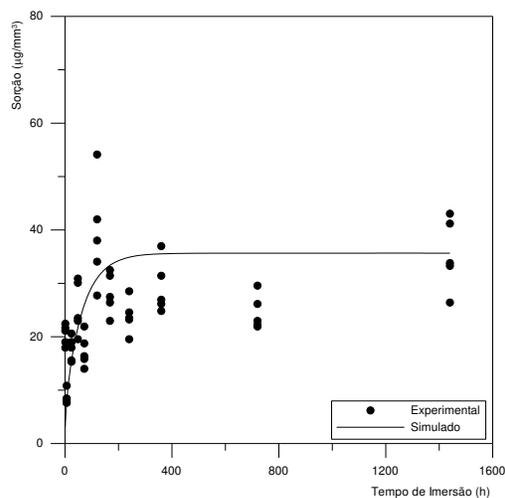


Gráfico 5. 29 – Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em água e 6,00 mm.

Em seguida analisou-se a resina Estelite Σ , com diâmetro do corpo de prova de 6,00 mm, meio etanol. O coeficiente de difusão, para o ensaio de sorção é de $D = 13,31 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O Gráfico 5. 30 apresenta os valores experimentais e os simulados.

Analisando de uma forma geral verifica-se que os dados simulados reproduzem os dados experimentais, com isso pode-se afirmar que o modelo adotado de placa plana representou adequadamente o sistema e que os coeficientes de difusão são válidos para as condições experimentais utilizadas.

Os valores encontrados do coeficiente de difusão praticamente não variaram em relação ao diâmetro, exceção feita para a resina Estelite Σ , diâmetro do corpo de prova 6,00 mm e meio etanol. Considerando os meios água e etanol verificou-se que houve uma decréscimo nos valores dos coeficientes de difusão para o meio etanol, o que é de se esperar.

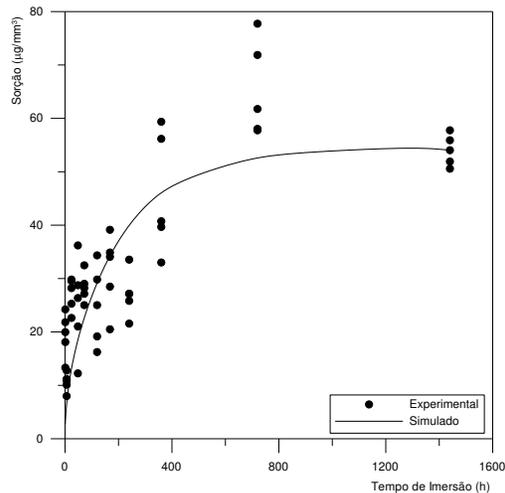


Gráfico 5. 30–Comparação dos dados experimentais com os valores obtidos com a simulação da sorção para a resina estelite Σ , imersa em etanol e 6,00 mm.

Para obter valores simulados dentro de cada faixa simulada pode-se substituir o coeficiente de difusão, D obtido em cada parte, na equação Eq. 5. 14 e simular dados para obter curvas com um maior número de pontos e tempo que não foram feitos experimentalmente.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \exp\left[\frac{-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{4 \cdot l^2} \right] \quad \text{Eq. 5. 14}$$

6 - ANÁLISES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises térmicas (TGA, DTG, DSC) e da análise de morfologia (MEV) realizadas nas amostras fotopolimerizadas por luz halógena e nos meios, água destilada e etanol, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Como foram realizados 440 ensaios, serão escolhidas algumas dessas amostras para a realização das análises, com o objetivo de apresentar o seu comportamento com o passar do tempo de imersão e comparar com o padrão sem imersão.

6.1 - ANÁLISES TÉRMICAS

Nesta seção iremos apresentar as análises térmicas de termogravimetria e sua derivada e a calorimetria exploratória diferencial.

6.1.1 - Análise Termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (Canevarolo Jr., 2004).

Diante disso, iremos analisar os gráficos obtidos das amostras de 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, nos meios de imersão de água destilada e etanol, para as duas resinas. A Tabela 6. 1 apresenta os valores das amostras analisadas nas curvas de TGA.

Os corpos de prova imersos para a resina Filtek Supreme são codificados como P1-1 (Padrão, resina Filtek Supreme, sem imersão em meio), S1H (resina Filtek Supreme, imersa em água destilada pelo tempo correspondente na frente) e S1A (resina Filtek Supreme, imersa em etanol pelo tempo correspondente na frente).

A temperatura no ambiente intraoral não ultrapassa 60°C, apesar disso, utilizam-se temperaturas elevadas para se realizar a TGA, com o objetivo de se avaliar a estabilidade térmica da resina. Assim sendo, será determinada uma temperatura que será segura para o

tratamento térmico, sem que ocorra a degradação dos componentes da resina, permitindo a melhoria das propriedades da restauração, quando utilizada em uso indireto e não intraoral.

Tabela 6. 1 – Valores de cada curva de TGA para as duas resinas e seus padrões

Análise de TGA						
Amostras	Umidade (%)	Umidade (µg)	Perda de massa (%)	Perda de massa (µg)	Resíduo (%)	Resíduo (µg)
P1-1	1,200	0,2397	22,55	4,504	75,96	15,17
S1H-24H	1,711	0,3433	23,35	4,684	74,61	14,97
S1H-7D	1,586	0,321	23,48	4,753	74,69	15,12
S1H-15D	1,463	0,2887	23,22	4,582	75,01	15,10-
S1H-30D	1,499	0,3064	22,98	4,697	75,20	15,37
S1H-60D	1,920	0,3853	23,11	4,636	74,63	14,97
Média	1,563	0,3141	23,12	4,643	75,02	15,12
P1-1	1,200	0,2397	22,55	4,504	75,96	15,17
S1A-24H	1,603	0,3186	23,15	4,601	74,96	14,9
S1A-7D	1,438	0,2888	23,36	4,692	74,94	15,05
S1A-15D	1,378	0,2764	23,62	4,738	74,74	14,99
S1A-30D	1,622	0,3316	23,05	4,711	74,97	15,33
S1A-60D	1,450	0,2912	23,15	4,648	75,06	15,07
Média	1,449	0,2911	23,15	4,649	75,11	15,09
P2-1	0,855	0,1693	29,14	5,775	69,85	13,34
E1H-24H	0,838	0,1663	29,26	5,806	69,7	13,83
E1H-7D	0,978	0,2011	28,93	5,951	69,86	14,37
E1H-15D	1,009	0,2033	29,33	5,908	69,45	13,99
E1H-30D	0,718	0,1478	28,93	5,959	70,08	14,43
E1H-60D	0,795	0,1601	28,93	5,822	70,04	14,10
Média	0,865	0,1747	29,09	5,870	69,83	14,01
P2-1	0,855	0,1693	29,14	5,775	69,85	13,34
E1A-24H	0,801	0,1593	28,74	5,719	70,27	13,98
E1A-7D	0,857	0,1731	28,43	5,741	70,50	14,24
E1A-15D	1,000	0,2019	28,27	5,707	70,47	14,23
E1A-30D	1,332	0,2719	27,78	5,673	70,65	14,43
E1A-60D	1,047	0,2118	28,6	5,785	70,11	14,18
Média	0,982	0,1979	28,49	5,733	70,31	14,07

A partir das curvas de TGA é possível observar o comportamento do material durante o aquecimento através da variação de massa, determinando-se a faixa que o mesmo

é termicamente estável (ausência de variação de massa) até o momento em que toda a fase orgânica é consumida, sendo assim, é possível determinar-se o conteúdo relativo de fases orgânicas e inorgânicas. Verifica-se que inicialmente há uma estabilidade térmica, depois se inicia a perda de massa com o aumento da temperatura.

Baseando-se nas curvas de TGA verificou-se que foi possível verificar uma perda de massa no intervalo de 25°C até 200°C, essa perda de massa foi considerada inexpressiva, podendo representar a volatilização de alguns componentes em decorrência do aquecimento: evaporação de componentes de baixo peso molecular, como umidade, solventes, plastificantes e até alguns monômeros.

Verifica-se pelo Gráfico 6. 1 (para os corpos de prova imersos em água destilada) e pelo Gráfico 6. 2 (para os corpos imersos em etanol) que a perda de massa no intervalo de T_i (200°C) a T_f (600°C) não apresenta muita diferença, como mostra a coincidência das curvas e as médias dessa perda de massa de cada meio com o mesmo padrão.

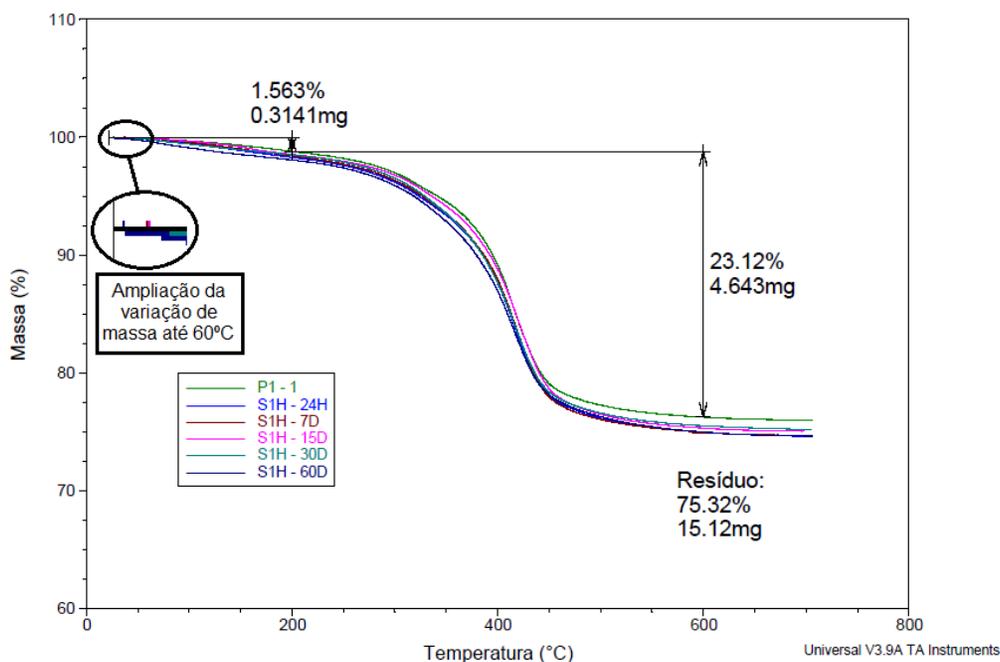


Gráfico 6. 1 - Comparação do TGA da resina Filtek Supreme, meio água, diâmetro 15,00 mm.

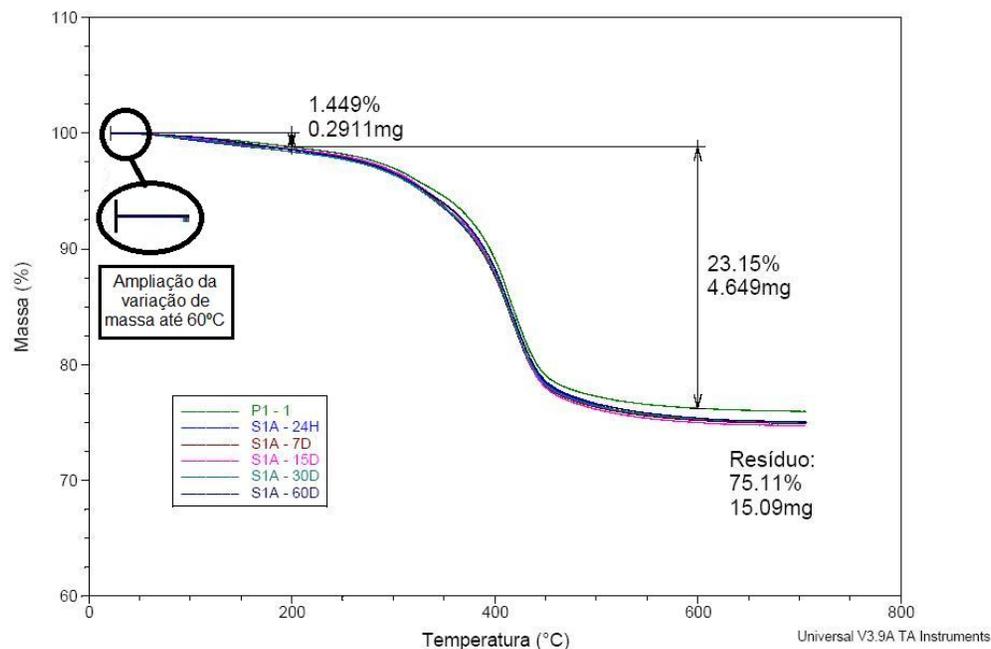


Gráfico 6. 2 – Comparação do TGA da resina Filtek Supreme, meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

A partir dos Gráfico 6. 1 e Gráfico 6. 2 da resina Filtek Supreme, pode-se concluir que inicialmente as amostras são estáveis, uma vez que nos patamares iniciais das amostras houve pequena perda de massa com médias de 1,56% e 1,45% respectivamente.

Quando as temperaturas atingiram 200°C, iniciou-se realmente o processo de decomposição térmica, com liberação dos compostos voláteis e quando a temperatura atingiu 600°C, ocorreu o término da decomposição térmica e a liberação total dos compostos voláteis. A partir da temperatura de 600°C ocorre a estabilização, indicando que toda a porção orgânica foi consumida. O degrau da temperatura de T_i (200°C) e a T_f (600°C) permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra (Δm) em relação ao eixo das ordenadas.

A porcentagem encontrada na perda de massa quando aqueceu-se as amostras até 600°C é a fase orgânica, já a fase inorgânica é a diferença para 100% que corresponde a quantidade de carga da resina, o que se verifica que não teve muita diferença com a indicada pelo fabricante (78,5% em peso de cargas esféricas).

Os corpos de prova imersos da resina Estelite Σ que são codificados como P2-1 (Padrão, resina Estelite Σ , sem imersão em meio), E1H (resina Estelite Σ , imersa em água

destilada pelo tempo correspondente na frente) e E1A (resina Estelite Σ , imersa em etanol pelo tempo correspondente na frente). O Gráfico 6. 3 (para os corpos de prova imersos em água destilada) e o Gráfico 6. 4 (para os corpos imersos em etanol) ilustram esta coincidência de comportamento das curvas e as médias dessa perda de massa de cada meio com o mesmo padrão.

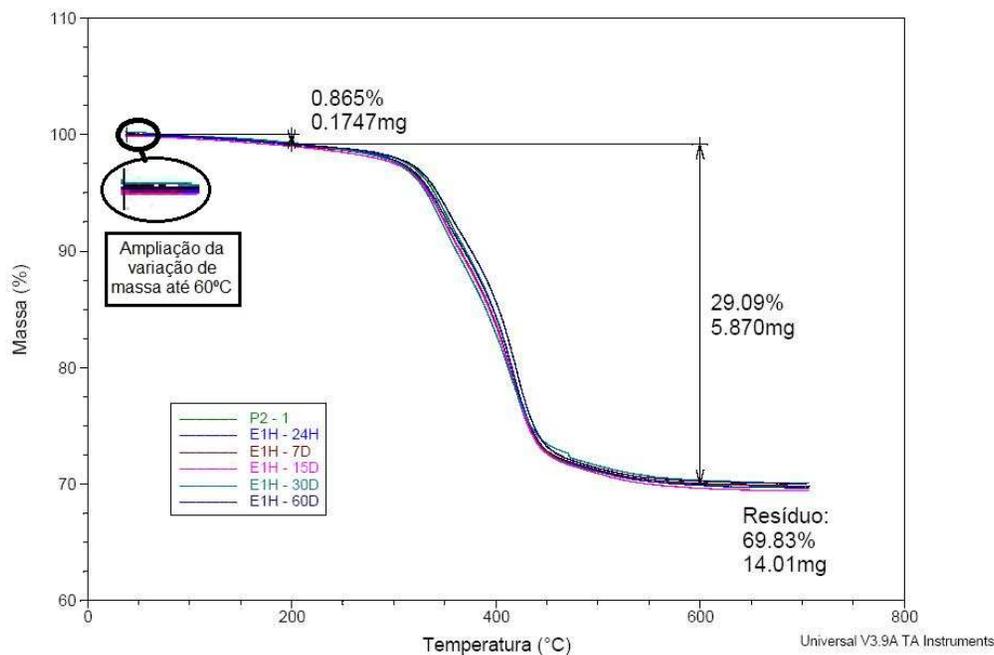


Gráfico 6. 3 - Comparação do TGA da resina Estelite Σ , meio água, diâmetro 15,00 mm.

Verifica-se que a perda de massa no intervalo de T_i (200°C) e a T_f (600°C) não possui diferença significativa tanto quando imersas em água destilada como em etanol.

A partir dos Gráfico 6. 3 e Gráfico 6. 4 da resina Estelite Σ , pode-se concluir que inicialmente as amostras são estáveis, uma vez que nos patamares iniciais das amostras houve uma pequena perda de massa com médias de 0,865% e 0,982% respectivamente.

Quando as temperaturas atingiram 200°C, iniciou-se realmente o processo de decomposição térmica, com liberação dos compostos voláteis e quando a temperatura atingiu 600°C, ocorreu o término da decomposição térmica e a liberação total dos compostos voláteis. A partir da temperatura de 600°C verifica-se que as substâncias tornam-se estáveis, indicando que toda a porção orgânica foi consumida. O degrau da

temperatura de T_i (200°C) e a T_f (600°C), permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra (Δm) em relação ao eixo das ordenadas.

A porcentagem encontrada na perda de massa quando aqueceu-se as amostras até 600°C é a fase orgânica, já a fase inorgânica é a diferença para 100% que corresponde a quantidade de carga da resina, verificou-se que ocorreu uma grande diferença com a indicada pelo fabricante (82% em peso de cargas esféricas), nas análises foi encontrado por volta de 70%.

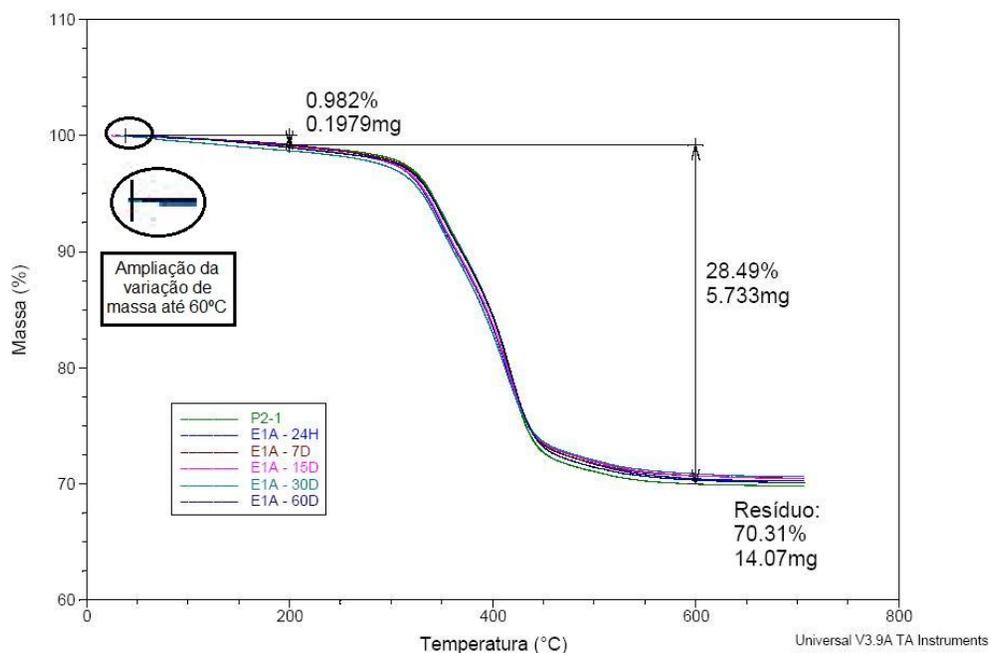


Gráfico 6.4 - Comparação do TGA da resina Estelite Σ , meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

Após a análise de TGA verificou-se que as amostras da resina Filtek Supreme imersas em água destilada e etanol, tiveram uma média da perda de massa de 23,12% e 23,15% no intervalo de temperatura de 200°C até 600°C; e as amostras da resina Estelite Σ , imersas em água e etanol tiveram uma média da perda de massa de 29,09% e 28,49%.

Verifica-se que tanto a resina Filtek Supreme como a resina Estelite Σ , os corpos de prova das amostras padrão como das imersas em água destilada ou etanol em tempos diferentes de imersão ocorre uma perda de massa praticamente igual, mostrando que o tempo de imersão não alterou a perda de massa dos componentes da resina.

A partir das curvas de TGA fizeram-se suas derivadas, ou seja, análise diferencial gravimétrica (DTG). Foram utilizados corpos de prova com os tempos de imersão de 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, nos meios de imersão de água destilada e etanol, tanto da resina Filtek Supreme como na Estelite Σ . Uma vez que as resinas possuem composições diferentes devem possuir forma de decomposição de seus componentes diferentes. A Tabela 6. 2 mostra os valores obtidos nas análises de DTG, sendo utilizada a mesma codificação das análises de TGA.

A partir dos Gráfico 6. 5 e Gráfico 6. 6, verifica-se que houve a decomposição de todos os monômeros das amostras da resina Filtek Supreme, que ocorre aproximadamente à mesma temperatura, pois os primeiros picos de temperatura (338,66°C, imersa em água destilada e 333,77°C imersa em etanol) são muito sutis, não possuindo um pico definido, possivelmente ocorreu um ajuste de compactação.

Para a segunda temperatura de decomposição dos compostos (415,78°C e 415,38°C respectivamente imersas em água destilada e etanol), verificou-se também que não possuíram diferença nos valores obtidos, nessas temperaturas pode-se verificar a decomposição da fase orgânica (monômeros). Verifica-se também pelos Gráfico 6. 5 e o Gráfico 6. 6 que as decomposições são exotérmicas.

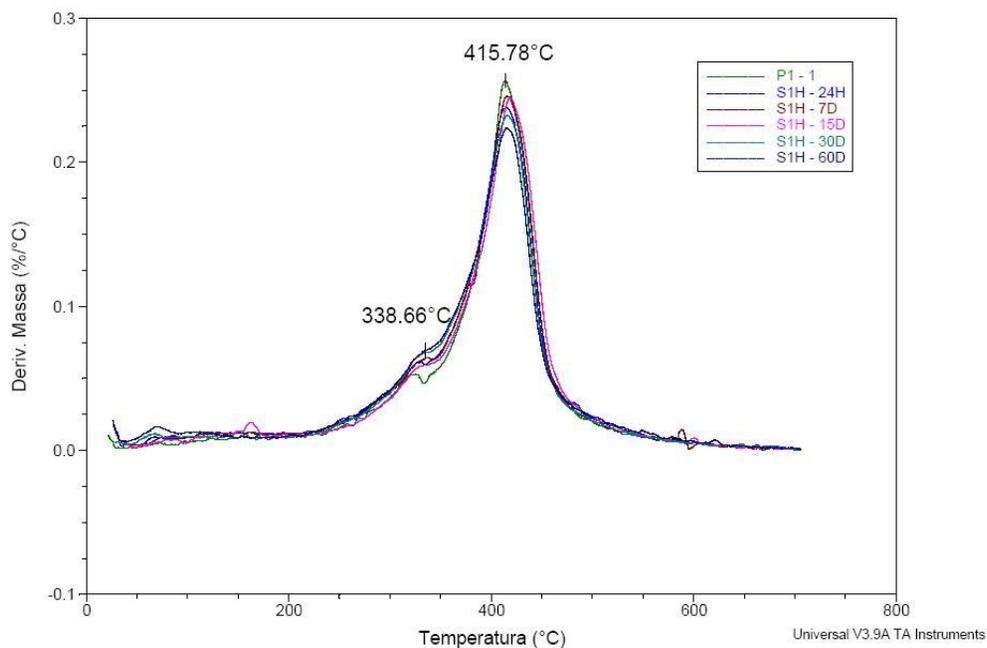


Gráfico 6. 5 - Comparação do DTG da resina Filtek Supreme, imersa em meio água, diâmetro 15,00 mm.

Tabela 6. 2 - Valores de cada curva de DTG dos gráficos a seguir.

Análise de DTG		
Amostras	1^a	2^a
	Temperatura	Temperatura
P1-1	-	413,87
S1H-24H	-	415,13
S1H-7D	336,43	415,22
S1H-15D	342,45	418,58
S1H-30D	335,79	415,9
S1H-60D	339,96	415,97
Média	338,66	415,78
P1-1	-	413,87
S1A-24H	342,91	416,31
S1A-7D	-	416,99
S1A-15D	-	415,2
S1A-30D	327,3	415,12
S1A-60D	331,11	414,78
Média	333,77	415,38
P2-1	352,85	415,92
E1H-24H	349,07	416,67
E1H-7D	347,58	415,2
E1H-15D	348,42	415,08
E1H-30D	344,74	413,65
E1H-60D	353,69	418,54
Média	349,39	415,84
P2-1	352,85	415,92
E1A-24H	346,93	414,4
E1A-7D	350,81	416,03
E1A-15D	347,7	414,5
E1A-30D	350,59	413,5
E1A-60D	349,97	416,99
Média	349,81	415,22

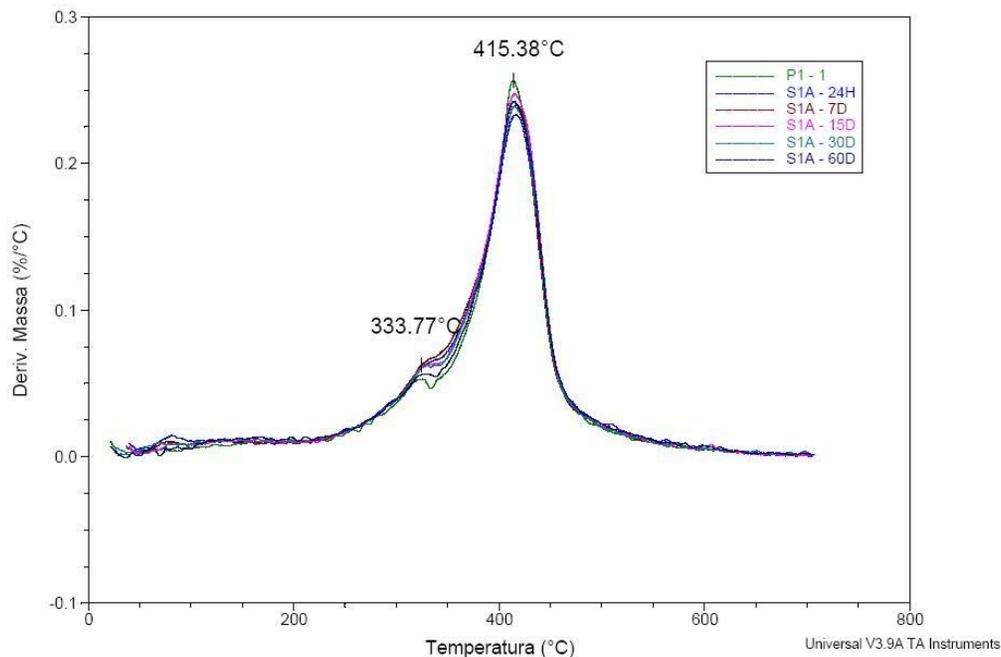


Gráfico 6. 6 – Comparação do DTG da resina Filtek Supreme, imersa em meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

Nos resultados obtidos para os corpos de prova da resina Estelite Σ , Gráfico 6. 7 (para os corpos de prova imersos em água destilada) e Gráfico 6. 8 (para os corpos imersos em etanol) pode-se verificar que a decomposição dos componentes acontece em duas temperaturas distintas, o primeiro pico de temperatura (349,39°C e 349,81°C respectivamente imersa em água destilada e etanol) e o segundo pico de temperatura (415,84°C e 415,22°C respectivamente imersa em água destilada e etanol), nessas temperaturas pode-se verificar a decomposição da fase orgânica (monômeros). Verifica-se também que não há diferença significativa nos resultados para as amostras imersas em água destilada ou em etanol. Pelos Gráfico 6. 7 e Gráfico 6. 8 que as decomposições são exotérmicas.

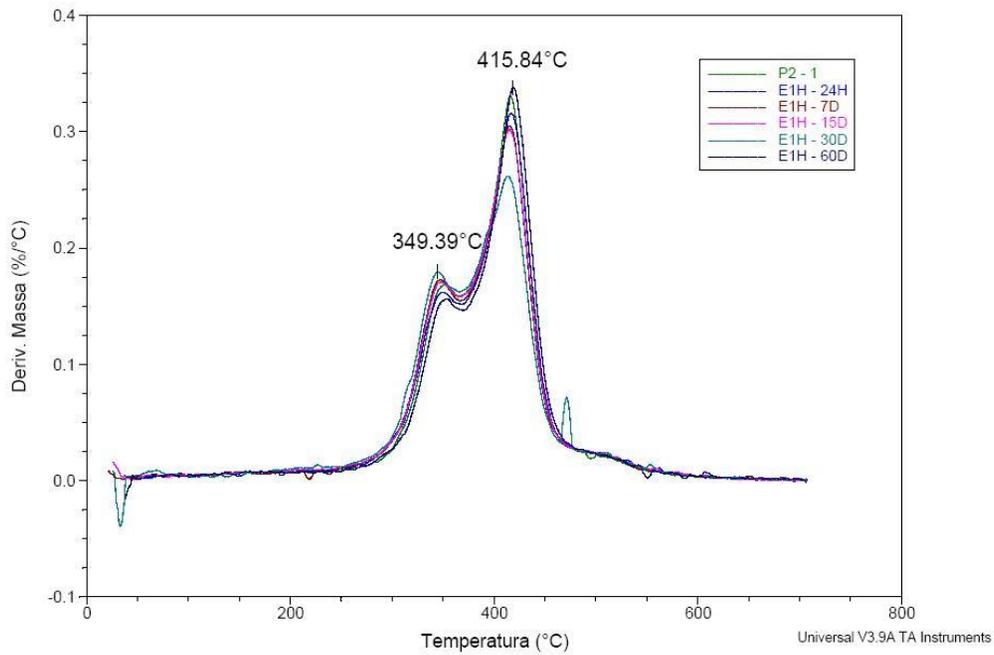


Gráfico 6. 7 - Comparação do DTG da resina Estelite Σ ,imersa em meio água, diâmetro 15,00 mm.

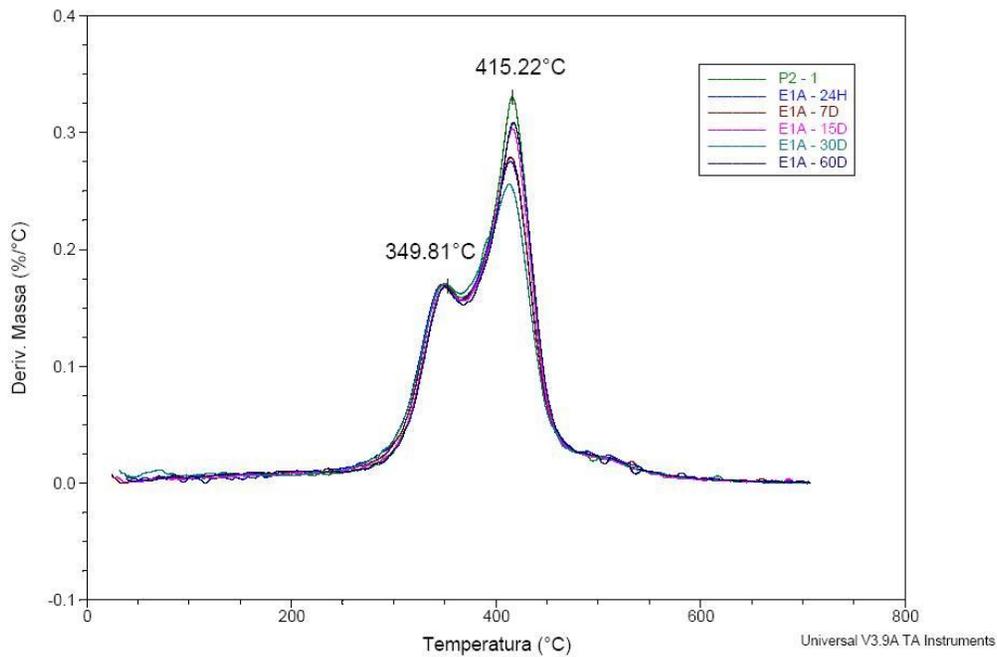


Gráfico 6. 8 - Comparação do DTG da resina Estelite Σ , imersa em meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

A imersão em água destilada ou etanol, em tempos diferentes de imersão ou não, tanto para a resina Filtek Supreme como para a Estelite Σ , não provoca diferença de comportamento significativo.

6.1.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura

Os resultados encontrados pela calorimetria diferencial exploratória são fornecidos através de curvas que descrevem o comportamento do material em relação ao fluxo de calor, em função da temperatura (W/g x °C).

A Tabela 6. 3 apresenta os valores de transição secundária das amostras analisadas. Nas curvas do Gráfico 6. 9 a Gráfico 6. 12 verifica-se que no início da transição a temperatura está em certo nível de energia e no fim da transição a temperatura volta em outro nível de energia, mais baixo, devido a isso, pode-se dizer que esse ponto pode ser definido como ponto de transição secundária, que pode ser reacomodações, relaxação de tensões ou relaxação térmica.

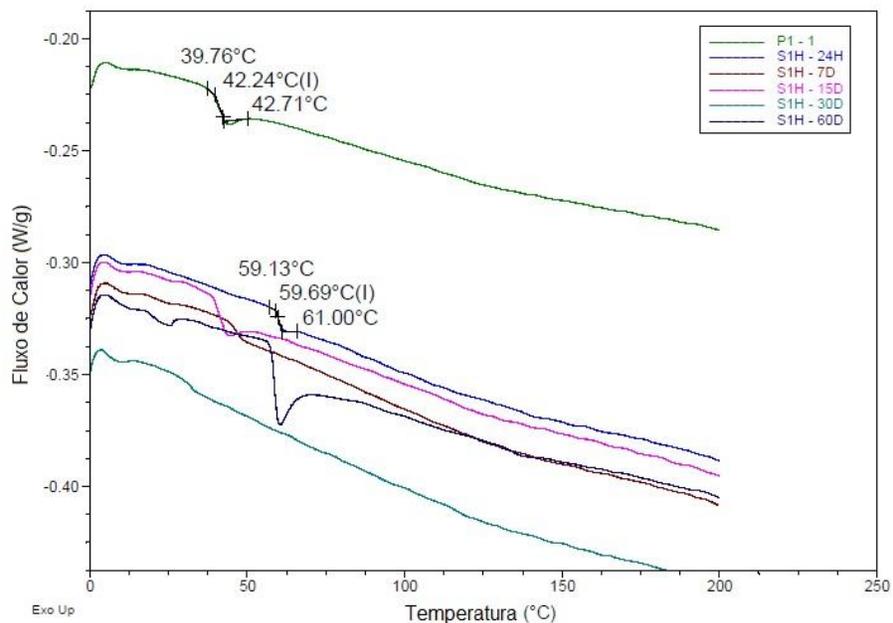


Gráfico 6. 9- Comparação DSC-TM da resina Filtek Supreme, meio água, diâmetro 15,00 mm.

Tabela 6. 3 – Valores obtidos das curvas de DSC

Análise de DSC - T			
Amostras	T₁ (°C)	T_c (°C)	T₂ (°C)
P1-1	39,76	42,24	42,71
S1H-24H	59,13	59,69	61,00
S1H-7D	44,91	47,30	48,35
S1H-15D	39,64	42,37	42,97
S1H-60D	57,61	58,57	59,01
P1-1	40,43	42,18	42,71
S1A-24H	40,51	42,81	43,85
S1A-15D	28,17	29,99	30,97
P2-1	19,11	22,24	23,89
E1A-24H	39,77	40,83	43,63
E1A-7D	18,90	22,30	25,24
E1A-15D	35,01	37,26	38,63
E1A-30D	33,90	38,78	39,87
E1A-60D	39,79	40,93	42,43
P2-1	19,13	22,31	23,47
E1H-24H	20,07	23,52	26,29
E1H-7D	31,07	33,64	34,65
E1H-15D	54,81	55,78	55,96
E1H-60D	20,90	21,78	22,94

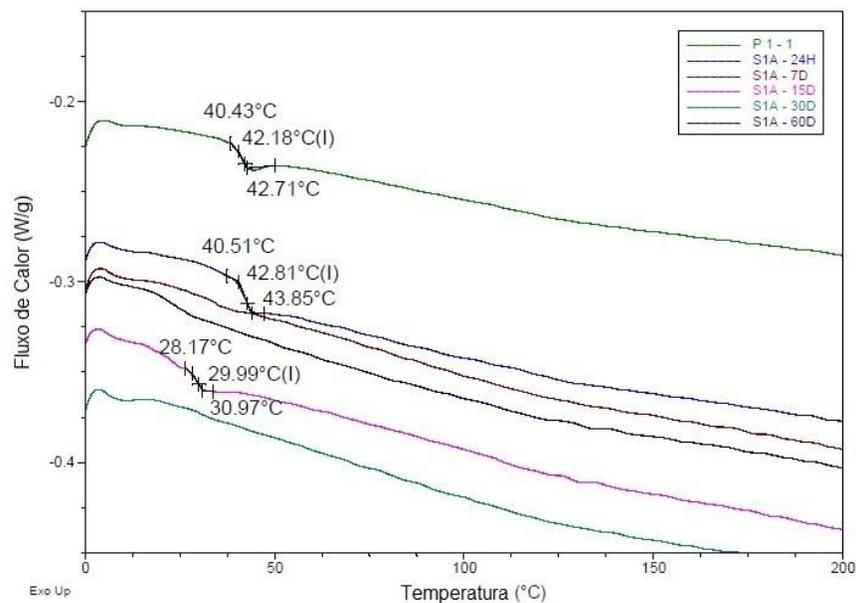


Gráfico 6. 10 – Comparação DSC-TM da resina Filtek Supreme, meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

Nos Gráfico 6. 9 e Gráfico 6. 10, verifica-se que a temperatura de transição secundária, tanto no padrão (sem imersão em meio) como nos corpos de prova imersos em água destilada ou etanol da resina Filtek Supreme, variou devido possivelmente à forma de colocar a amostra dentro da porta amostra de alumínio e dos tamanhos dos pedaços que foram colocados na porta amostra de alumínio, se os pedaços ficaram em maior ou menor contato com a porta amostra de alumínio os valores mudam, pois a análise foi executada da mesma forma em todas as análises, com retirada do histórico térmico.

Nos Gráfico 6. 11 e Gráfico 6. 12, verifica-se a pouca variação da temperatura de transição secundária tanto no padrão (sem imersão em meio) como nos corpos de prova imersos em água destilada ou em etanol por vários tempos de imersão da resina Estelite Σ, essas diferenças podem ser justificadas pelas mesmas razões que os da resina Filtek Supreme.

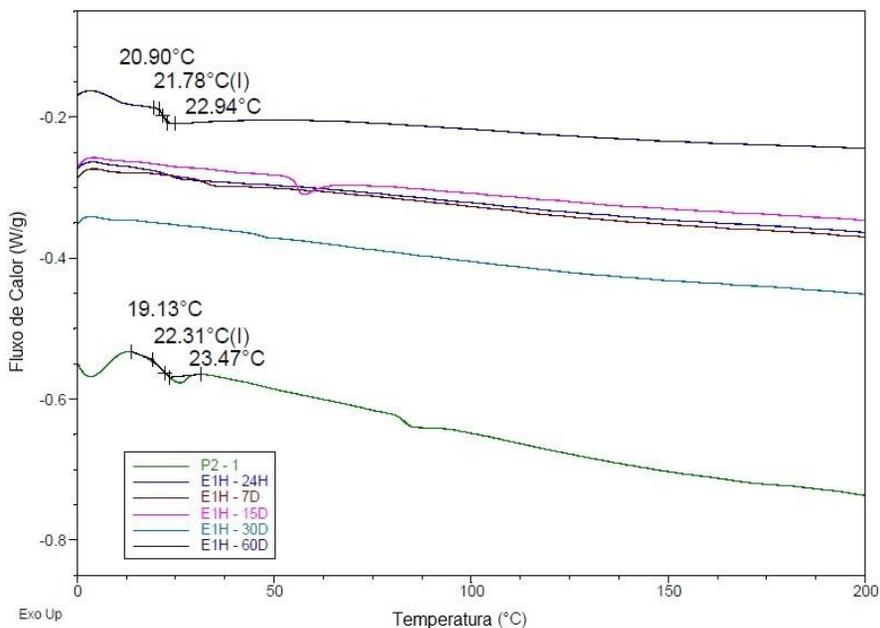


Gráfico 6. 11 – Comparação DSC-TM da resina Estelite Σ, meio água, diâmetro 15,00 mm.

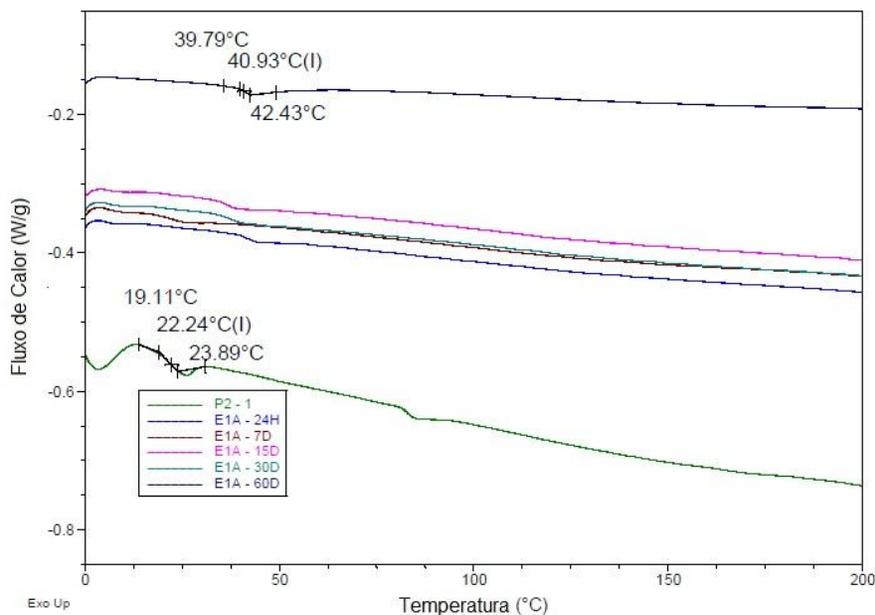


Gráfico 6. 12 – Comparação DSC-TM da resina Estelite Σ , meio etanol, diâmetro 15,00 mm.

A resina foto polimerizada é um material termofixo, mas observa-se que há certa mobilidade, por isto que se considera a presença de uma Tg. Nas amostras analisadas não foi possível encontrar as temperaturas de transição vítrea.

6.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A partir dos meios de imersão (água destilada e etanol) obtidos da imersão dos corpos de prova fez-se a cromatografia líquida de alta eficiência para verificar quais dos monômeros não reagidos que migraram para o meio. Foram feitas as análises de HPLC apenas na resina Filtek Supreme nos meios de água destilada e etanol nos seguintes tempos de imersão 1h, 6h, 24h, 2dias, 3 dias, 5 dias, 7 dias, 10 dias, 15 dias, 30 dias e 60 dias.

De acordo com Sideridou e Achilias, (2004), não é possível detectar os picos de UDMA e Bis-GMA a partir da análise de CG-MS devido ao alto peso molecular desses polímeros, por isso optou-se por fazer o HPLC.

No Gráfico 6. 13 é apresentado o cromatograma do Padrão Bis-EMA, verifica-se que esse padrão possui muitos picos predominantes não sendo possível a detecção exata

dele na amostra por HPLC, pois se pode confundir com os outros padrões. Devido a isso, não foi injetado o padrão Bis-EMA para a análise de HPLC.

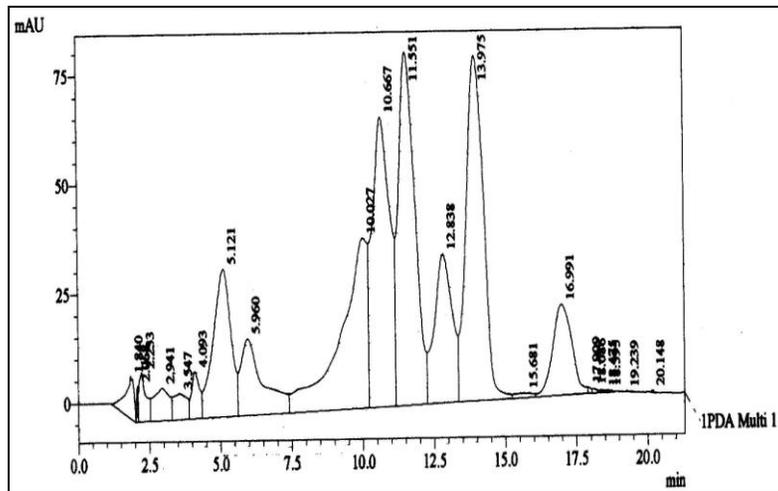


Gráfico 6. 13 – Cromatograma de HPLC – Padrão BIS-EMA

No Gráfico 6. 14 é apresentado o cromatograma dos outros três padrões que foram injetados para identificar se estes estão presentes nas amostras. A ordem dos padrões são TEGDMA, UDMA e Bis-GMA, estes são identificados nas amostras de acordo com o tempo de retenção de cada padrão.

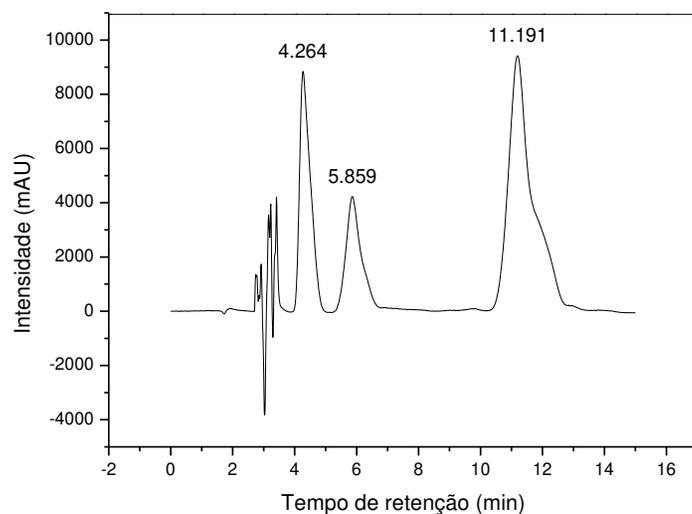


Gráfico 6. 14 – Cromatograma de HPLC – Padrão TEGDMA, UDMA e Bis-GMA

A Tabela 6. 4 representa o resultados quantitativos de cada amostra imersa em água destilada.

Tabela 6. 4 - Resultados Obtidos das amostras imersas em água

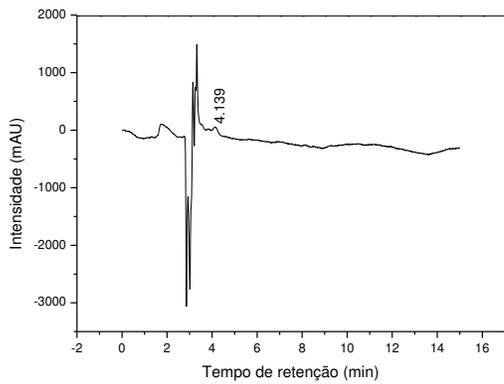
Amostras	Gráficos	TEG-DMA	UDMA	BIS-GMA
Água – 1 hora	Gráfico 6. 15 – (a)	<LD	<LD	<LD
Água – 6 horas	Gráfico 6. 15 – (b)	<LD	<LD	<LD
Água – 1 dia	Gráfico 6. 16 – (a)	<LD	<LD	<LD
Água – 2 dias	Gráfico 6. 16 – (b)	<LD	<LD	<LD
Água – 3 dias	Gráfico 6. 17 – (a)	<LD	<LD	<LD
Água – 5 dias	Gráfico 6. 17 – (b)	<LD	<LD	<LD
Água – 7 dias	Gráfico 6. 18 – (a)	<LD	<LD	<LD
Água – 10 dias	Gráfico 6. 18 – (b)	<LD	<LD	<LD
Água – 15 dias	Gráfico 6. 19 – (a)	<LD	<LD	<LD
Água – 30 dias	Gráfico 6. 19 – (b)	<LD	<LD	<LD
Água – 60 dias	Gráfico 6. 20	<LD	<LD	<LD

Nos cromatogramas das amostras foi utilizado a seguinte denominação: LD= menor que o limite de detecção, LQ= menor que o limite de quantificação e ND= Não Determinado. Os limites são diferentes para cada monômero conforme Figura 6. 1.

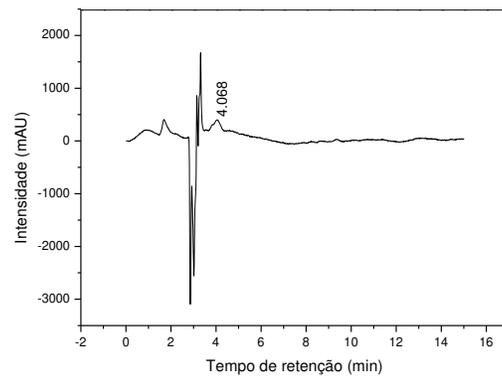
TEG-DMA	LD	LQ
	0,006%	0,021%
UDMA	LD	LQ
	0,008%	0,027%
Bis-GMA	LD	LQ
	0,006%	0,019%

Figura 6. 1 – Limites de detecção do HPLC.

Nos Gráfico 6. 15 ao Gráfico 6. 20, conforme a Tabela 6. 4, não foi possível determinar a quantidade de cada monômero nas amostras, pois esta quantidade é menor que o limite de detecção do HPLC. Quando se fala em menor que o limite de detecção significa que não se tem esses monômeros ou a quantidade é tão pequena que não é possível detectar.

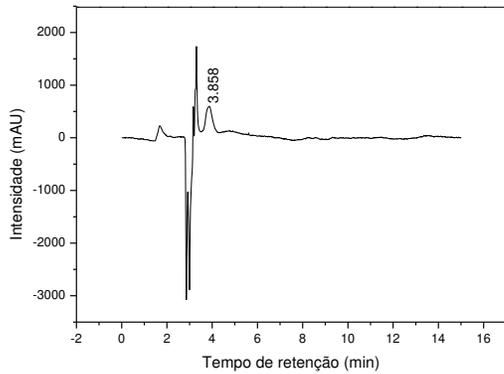


(a)

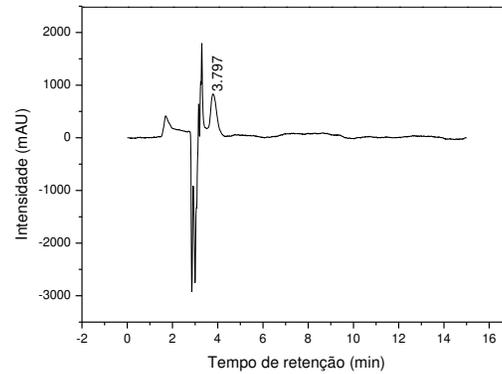


(b)

Gráfico 6. 15 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 1 hora (b) 6 horas.

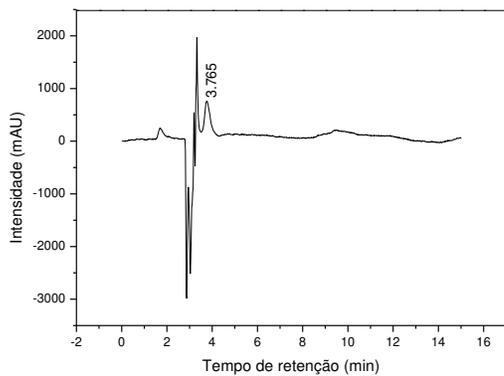


(a)

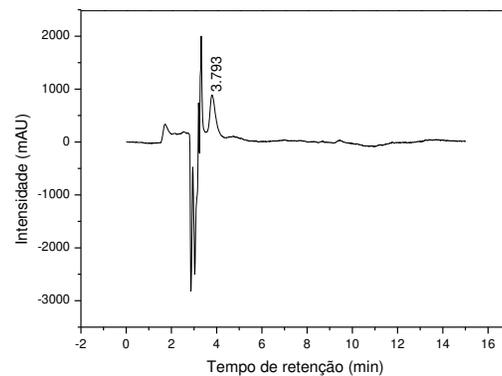


(b)

Gráfico 6. 16 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 1 dia (b) 2 dias.

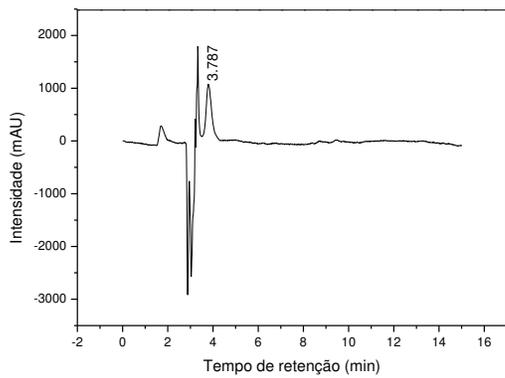


(a)

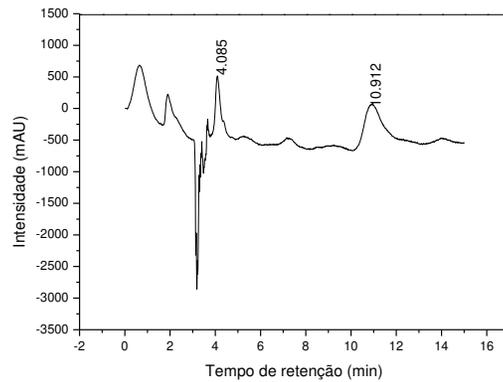


(b)

Gráfico 6. 17 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 3 dias (b) 5 dias.

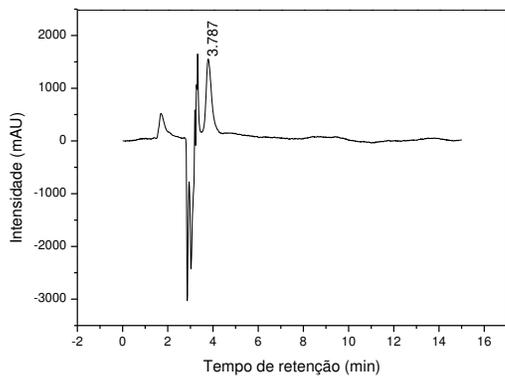


(a)

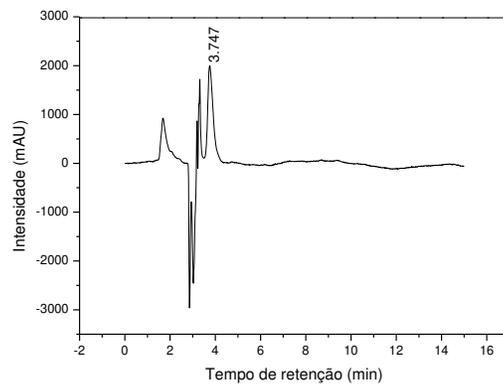


(b)

Gráfico 6. 18 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 7 dias (b) 10 dias.



(a)



(b)

Gráfico 6. 19 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água (a) 15 dias (b) 30 dias.

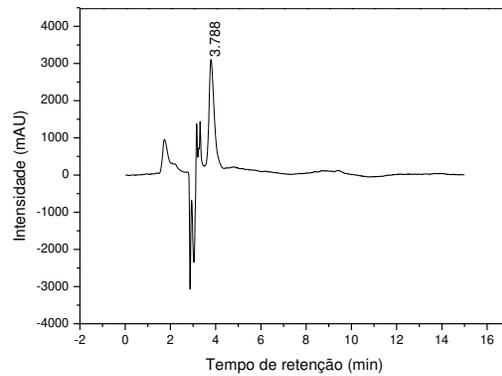


Gráfico 6. 20 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em água por 60 dias.

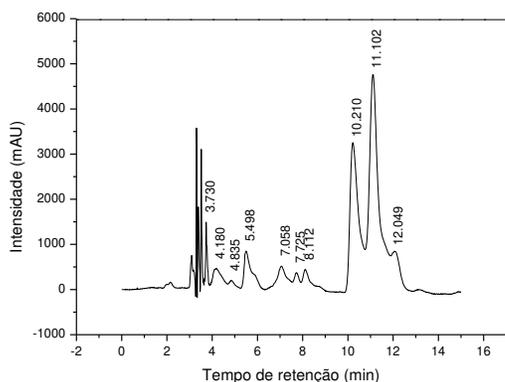
A Tabela 6. 5 representa o resultados quantitativos de cada amostra imersa em etanol.

Nos cromatogramas das amostras foi utilizado a seguinte denominação: LD= menor que o limite de detecção, LQ= menor que o limite de quantificação e ND= Não Determinado. Os limites são diferentes para cada monômero conforme Figura 6. 1.

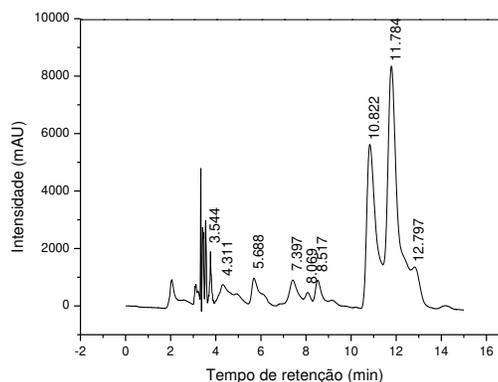
Os Gráfico 6. 21 ao Gráfico 6. 26, conforme Tabela 6. 5, mostram-se não determinado, pois os picos dos monômero TEG-DMA, UDMA e Bis-GMA se confundem com os picos do monômero do Bis-EMA.

Tabela 6. 5 - Resultados Obtidos das amostras imersas em etanol

Amostras	Gráficos	TEG-DMA	UDMA	Bis-GMA
Etanol– 1 hora	Gráfico 6. 21 – (a)	ND	ND	ND
Etanol – 6 horas	Gráfico 6. 21 – (b)	ND	ND	ND
Etanol – 1 dia	Gráfico 6. 22 – (a)	ND	ND	ND
Etanol – 2 dias	Gráfico 6. 22 – (b)	ND	ND	ND
Etanol – 3 dias	Gráfico 6. 23 – (a)	ND	ND	ND
Etanol – 5 dias	Gráfico 6. 23 – (b)	ND	ND	ND
Etanol – 7 dias	Gráfico 6. 24 – (a)	ND	ND	ND
Etanol – 10 dias	Gráfico 6. 24 – (b)	ND	ND	ND
Etanol – 15 dias	Gráfico 6. 25 – (a)	ND	ND	ND
Etanol – 30 dias	Gráfico 6. 25 – (b)	ND	ND	ND
Etanol – 60 dias	Gráfico 6. 26	ND	ND	ND

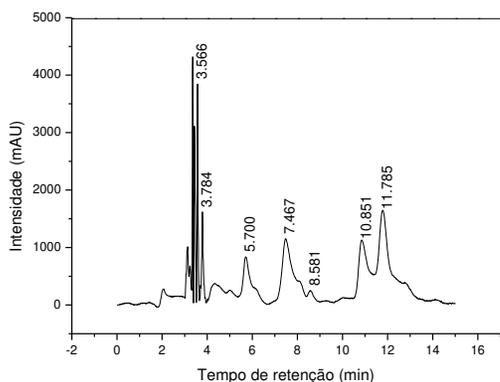


(a)

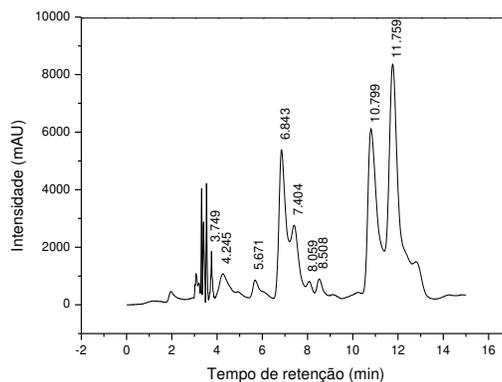


(b)

Gráfico 6. 21 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 1 hora (b) 6 horas.

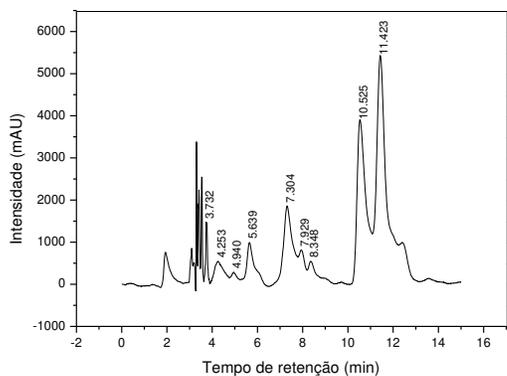


(a)

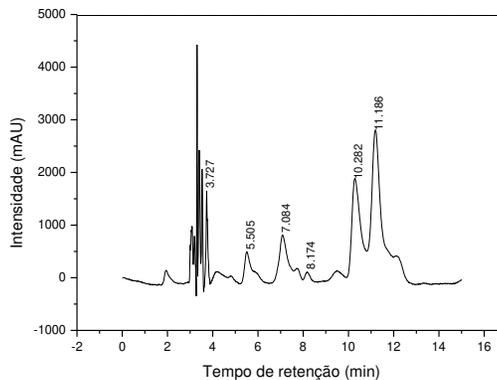


(b)

Gráfico 6. 22 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 1 dia (b) 2 dias.

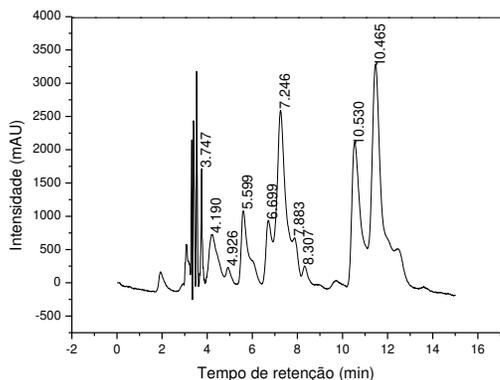


(a)

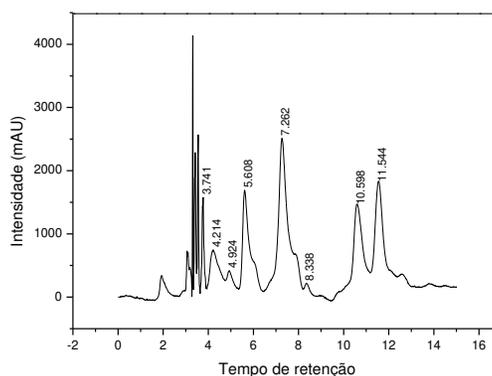


(b)

Gráfico 6. 23 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 3 dias (b) 5 dias.



(a)



(b)

Gráfico 6. 24 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 7 dias (b) 10 dias.

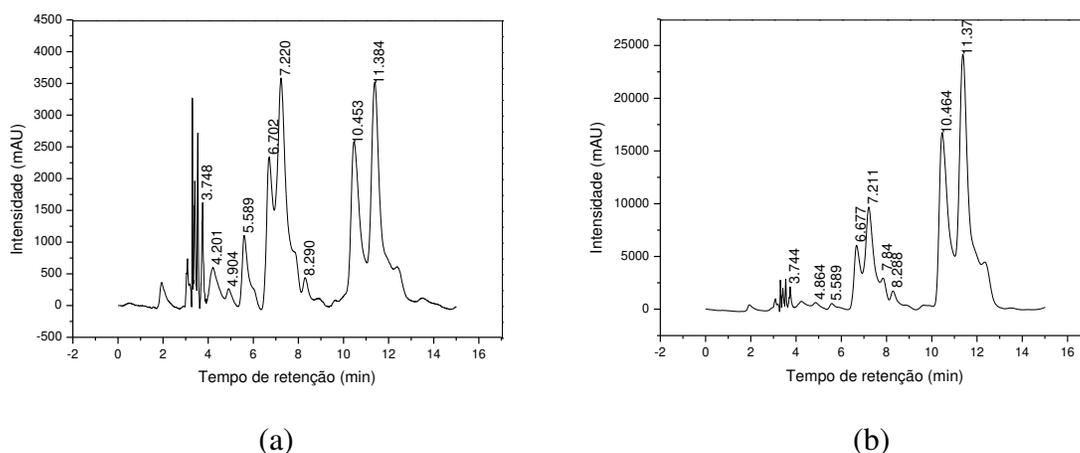


Gráfico 6. 25 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol (a) 15 dias (b) 30 dias.

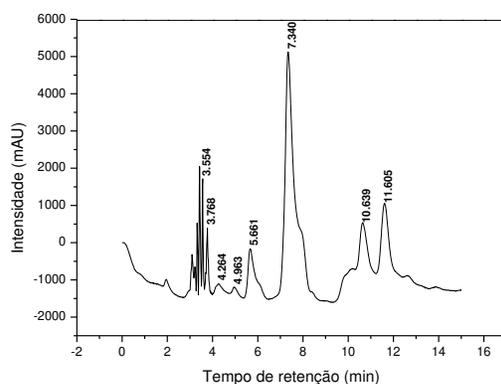


Gráfico 6. 26 – Cromatograma de HPLC com tempo de imersão em etanol por 60 dias.

Apesar do Bis-EMA não ter sido injetado, tudo que contém nas amostras aparecem nos cromatogramas do HPLC, por isso pode-se afirmar que provavelmente possui Bis-EMA nessas amostras, pois os cromatogramas são complexos, mas não se pode afirmar e nem quantificar.

Conforme Collins et al, 2006, o acoplamento da cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC-MS) permite a quantificação de picos sobrepostos e avaliação da pureza dos picos, essa portanto seria a técnica mais indicada para a resina Filtek Supreme, uma vez que ocorre a sobreposição de picos do monômero Bis-EMA com o TEGDMA, UDMA e Bis-GMA e com o HPLC sem a espectrometria de massa não é

possível afirmar onde termina os picos de cada monômero, o empecilho do LC-MS é o alto custo e a indisponibilidade de execução das análises durante o período deste trabalho.

6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso de detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagens, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra (Canevarolo Jr., 2004).

Apesar da relativa facilidade de preparação de amostra, a investigação de polímeros por microscopia eletrônica de varredura requer que sejam considerados dois problemas: i) polímeros são particularmente sensíveis à irradiação de elétrons e ii) o contraste da estrutura é frequentemente baixo, uma vez que estes materiais são constituídos de elementos leves (C, H, O e outros) (Canevarolo Jr., 2004).

As análises de MEV foram executadas com aumento de 60, 1000 e 5000 vezes tanto na superfície como na fratura, as fraturas foram feitas quebrando as amostras com a força das mãos flexionando para fora, tanto nos padrões (corpos de prova sem imersão em meio), quanto nas amostras com os seguintes tempos de imersão 24 horas, 3 dias, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 60 dias, imersas nos meios de água destilada e etanol e analisadas visualmente.

As imagens da Figura 6. 2 são do padrão da resina Filtek Supreme, tanto na superfície como na fratura com todos os aumentos propostos.

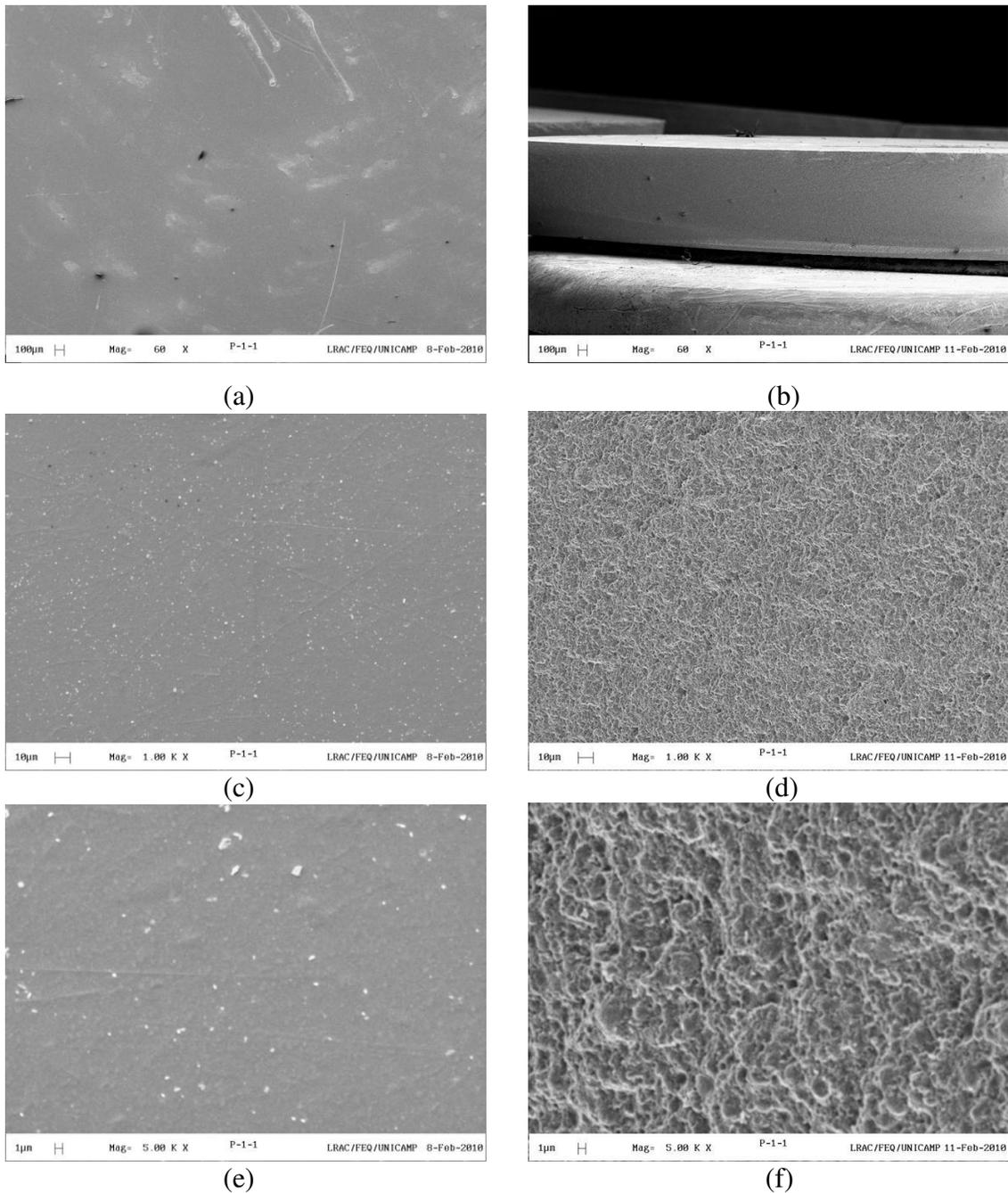
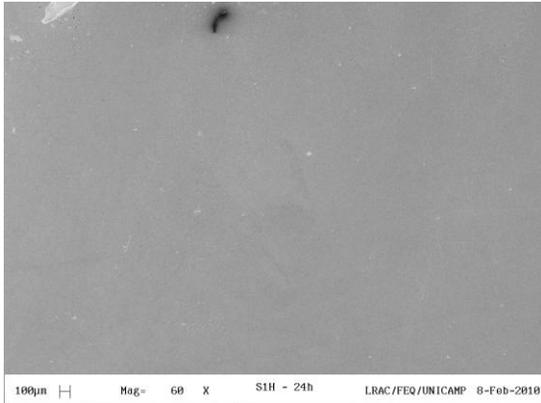


Figura 6. 2 – MEV Padrão da Resina Filtek Supreme 60x (a) na superfície e (b) na fratura, 1000x (c) superfície e (d) na fratura, 5000x (e) na superfície e (f) na fratura.

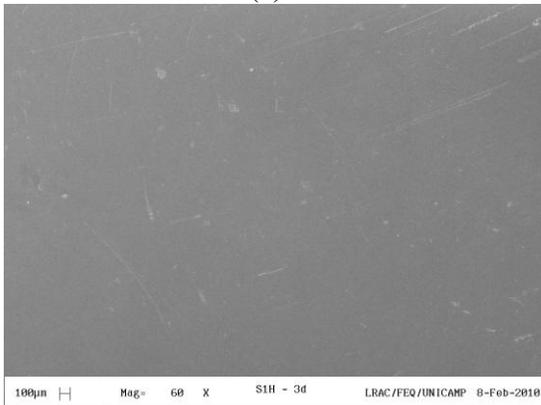
As imagens das Figura 6. 3 a Figura 6. 8 que são das amostras imersas em água destilada e etanol da resina Filtek Supreme, foram interpretadas e verifica-se que para as amostras imersas em água destilada o tempo de imersão teve pouca influência tanto na

superfície como na fratura das amostras, pois não teve praticamente nenhuma alteração visual, em todos os aumentos e durante os tempos de imersão.

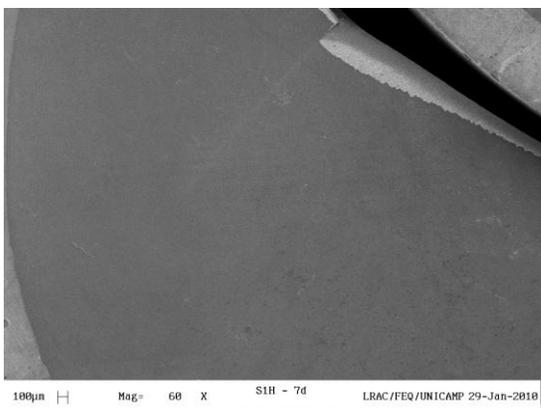
Água



(a)

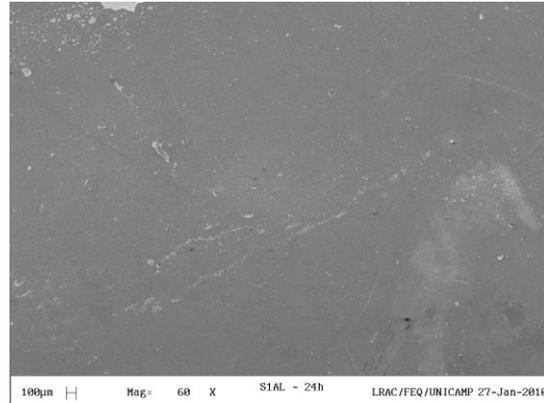


(c)

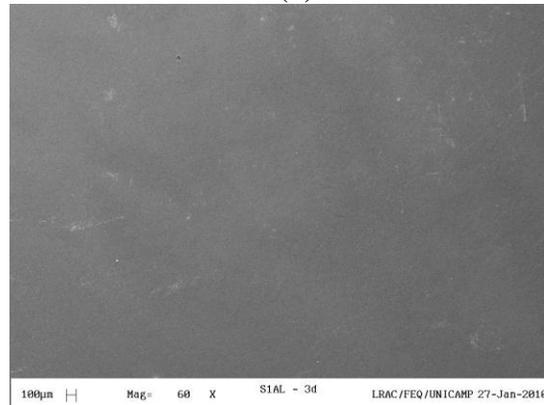


(e)

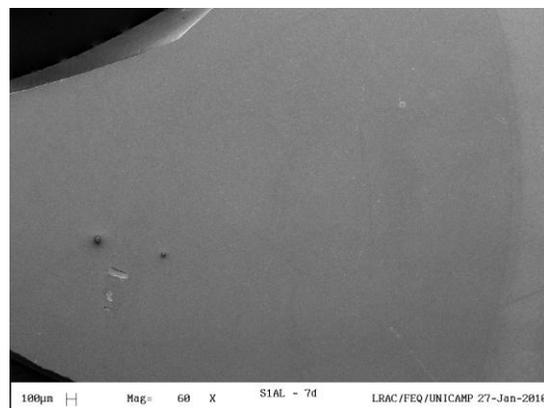
Etanol



(b)



(d)



(f)

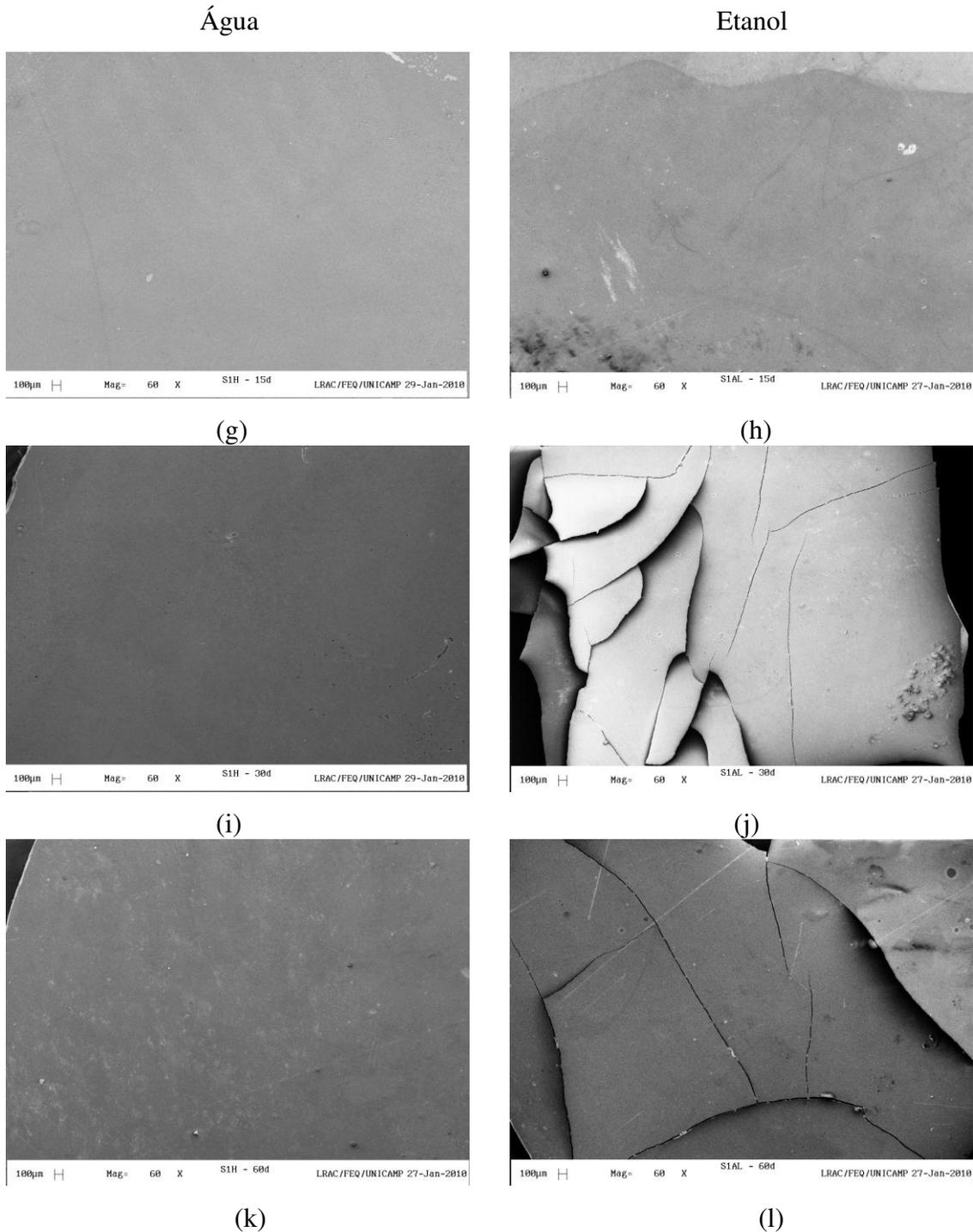
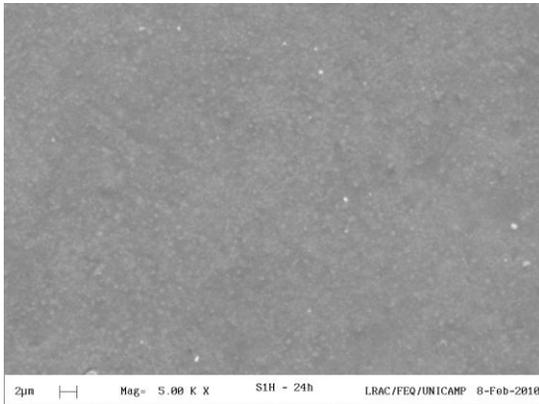


Figura 6. 3– MEV Resina Filtek Supreme, 60x na superfície, imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

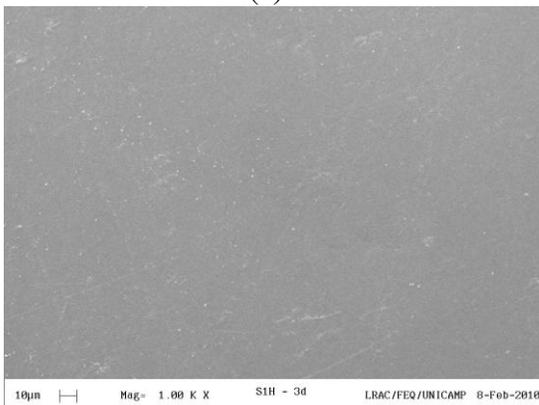
Nas imagens das Figura 6. 3 a Figura 6. 8 imersas em etanol, com aumento de 60x, verifica-se que o tempo de imersão teve influência tanto na superfície como na fratura das

amostras, causando trincas que podem ser observadas nas imagens das Figura 6. 3 (j, l) e Figura 6. 6 (j,l), com 30 dias e 60 dias de imersão respectivamente, essas trincas causam a diminuição da resistência das amostras.

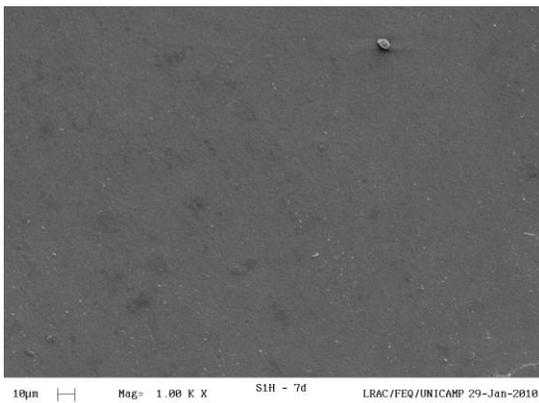
Água



(a)

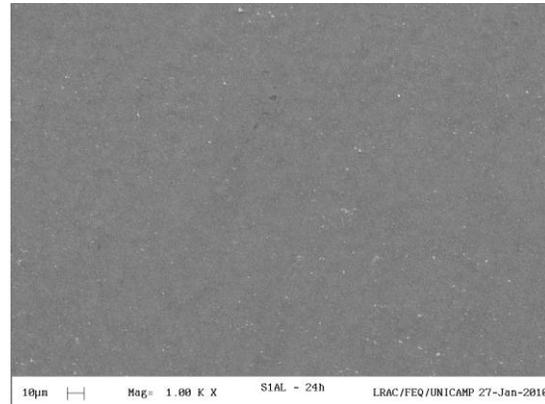


(c)

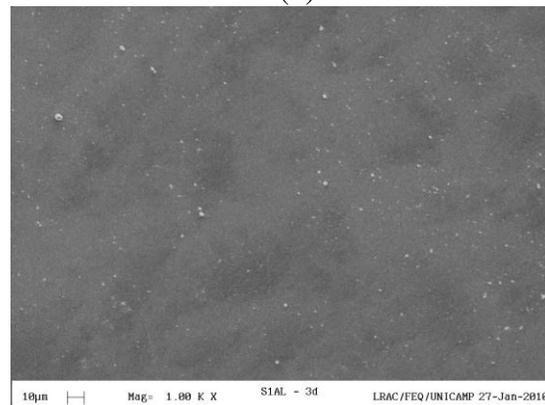


(e)

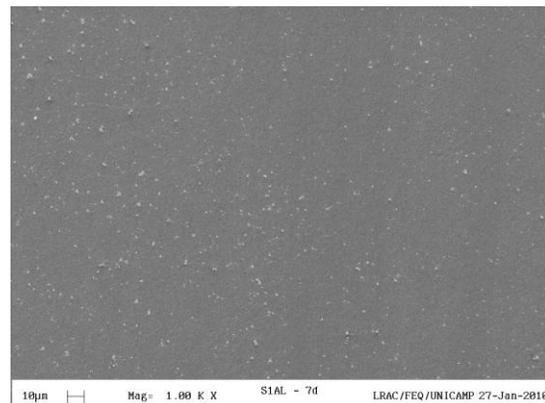
Etanol



(b)

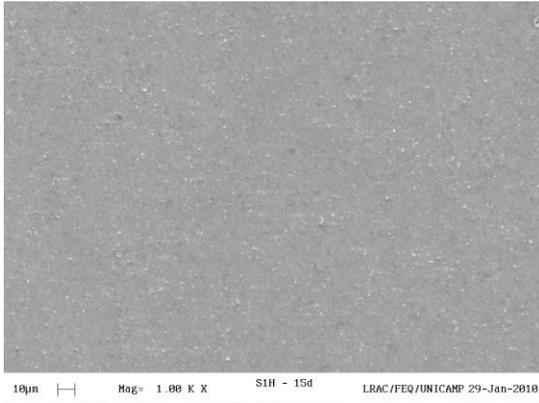


(d)



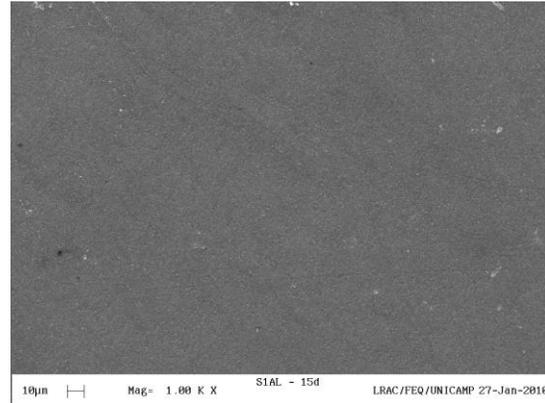
(f)

Água

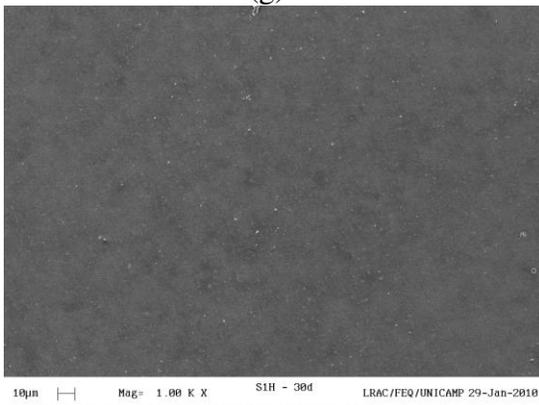


(g)

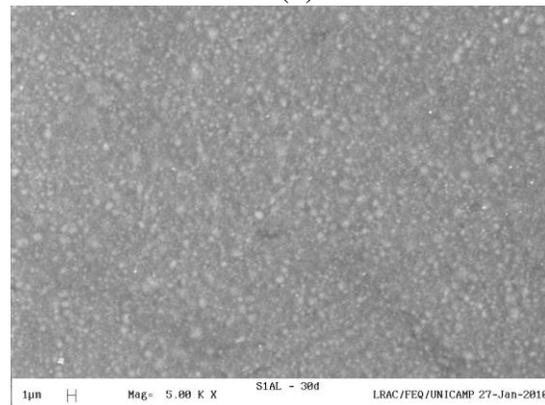
Etanol



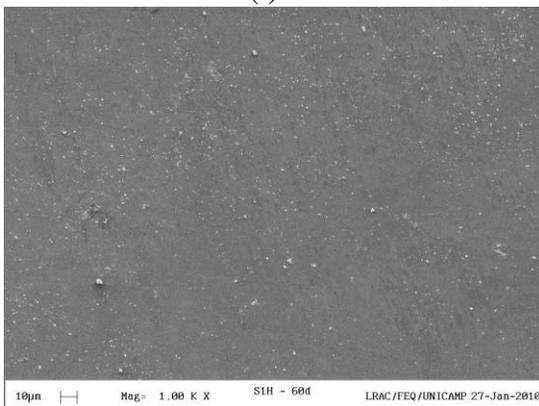
(h)



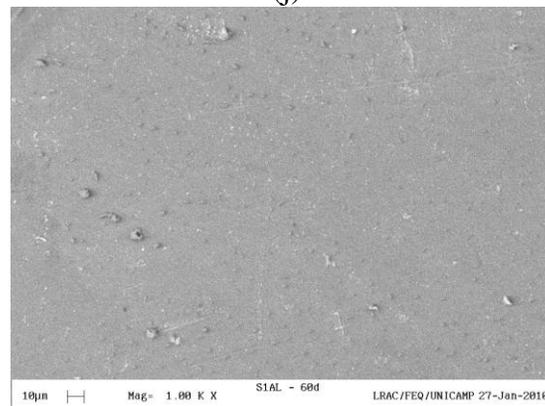
(i)



(j)



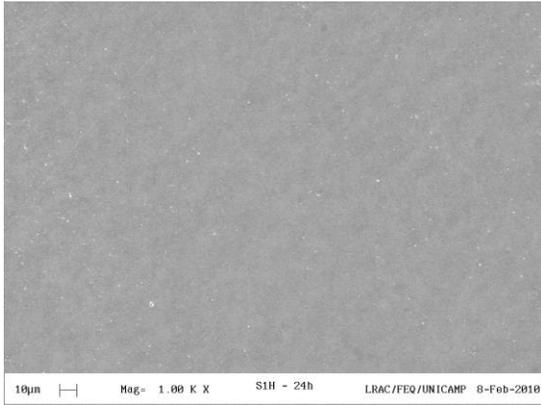
(k)



(l)

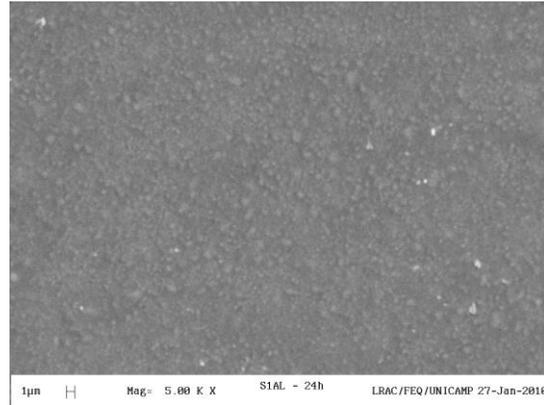
Figura 6. 4– MEV Resina Filtek Supreme, 1000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

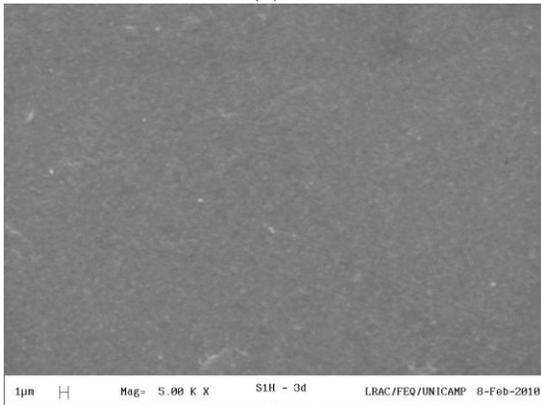


(a)

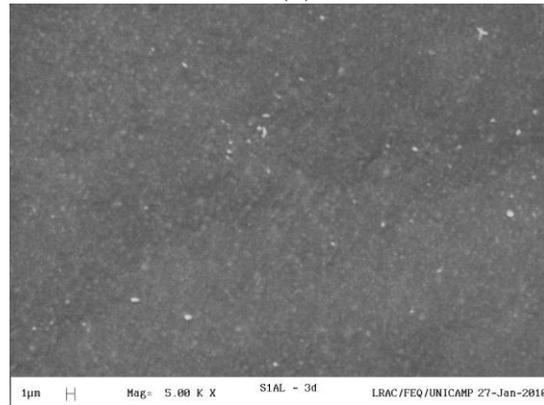
Etanol



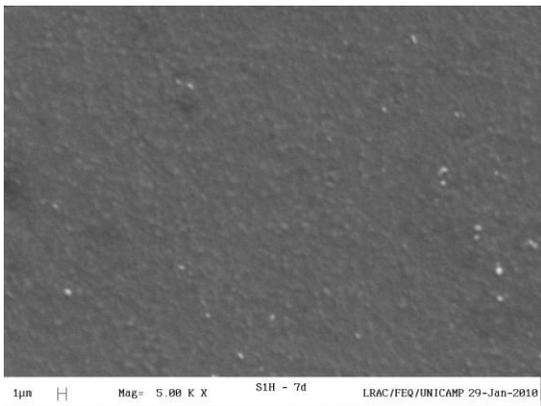
(b)



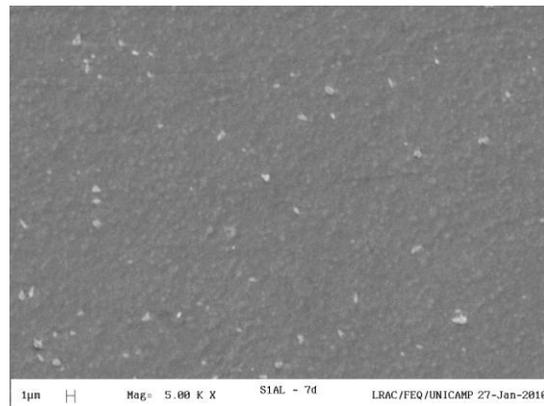
(c)



(d)



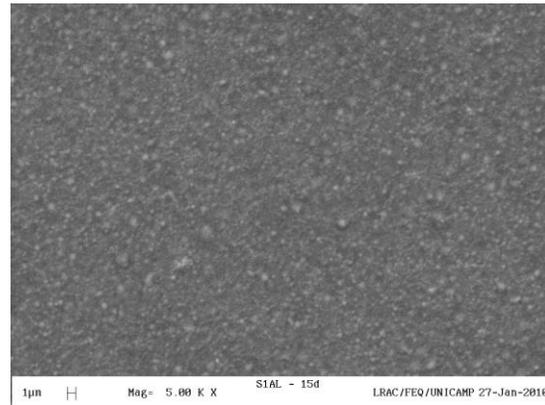
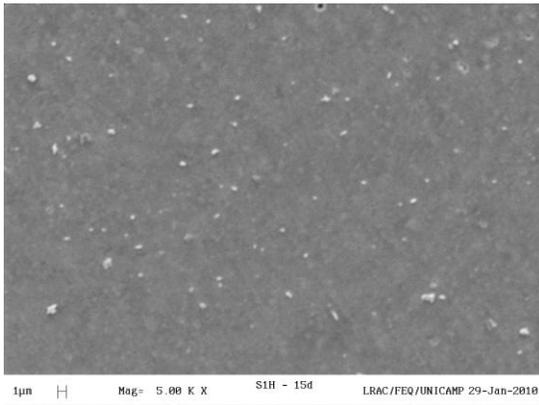
(e)



(f)

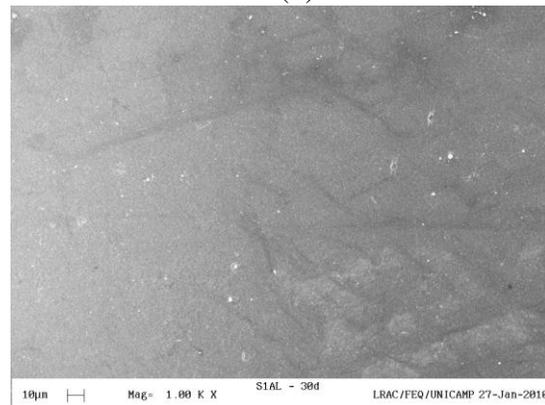
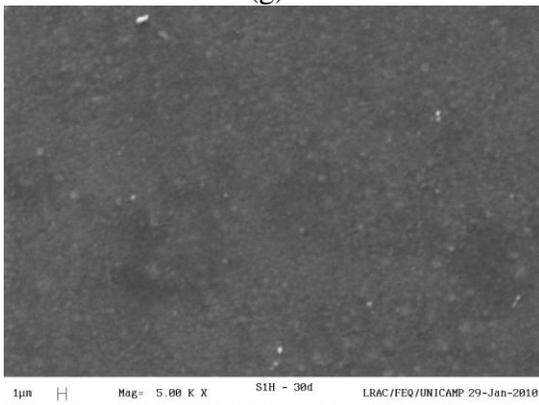
Água

Etanol



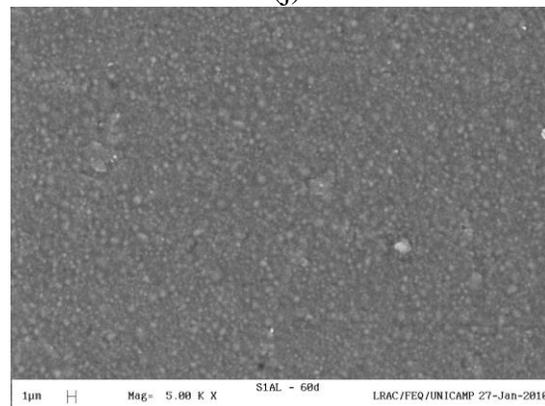
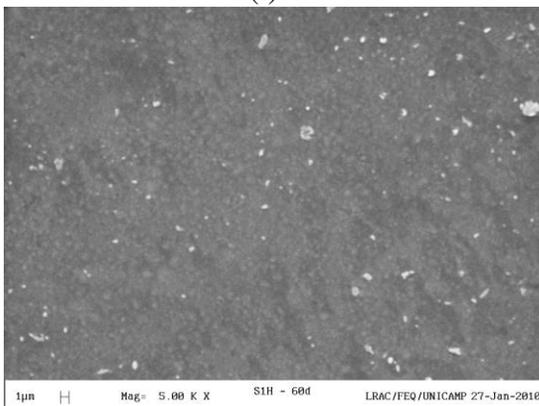
(g)

(h)



(i)

(j)

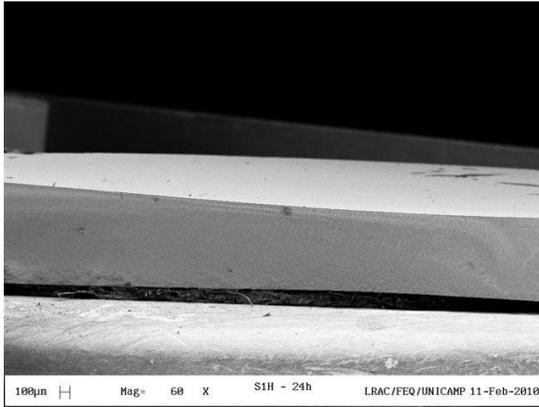


(k)

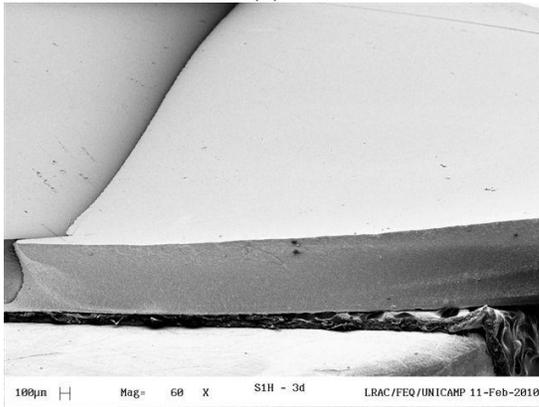
(l)

Figura 6. 5– MEV Resina Filtek Supreme, 5000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

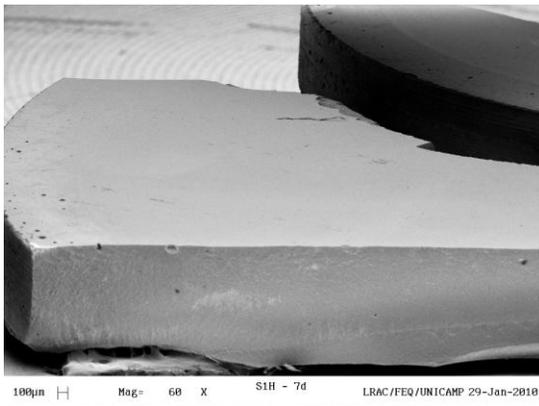
Água



(a)

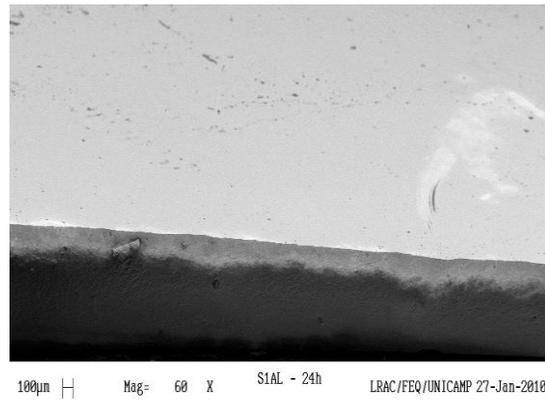


(c)

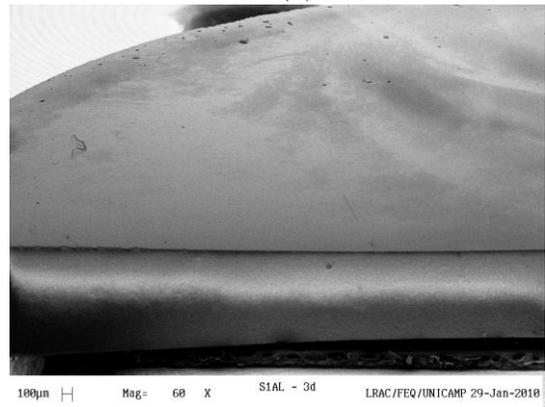


(e)

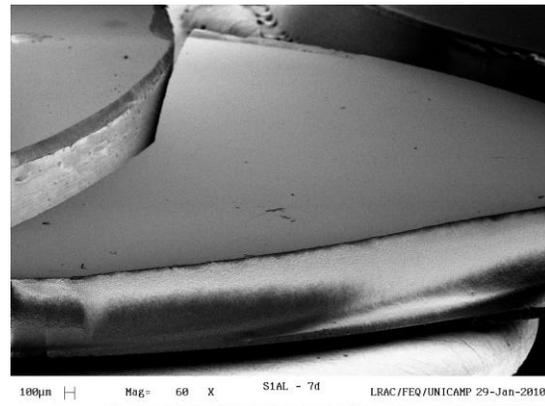
Etanol



(b)

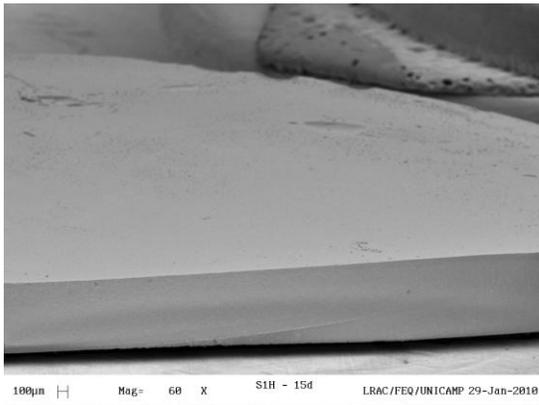


(d)



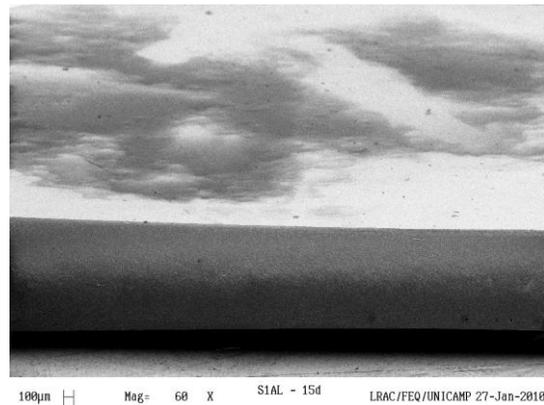
(f)

Água

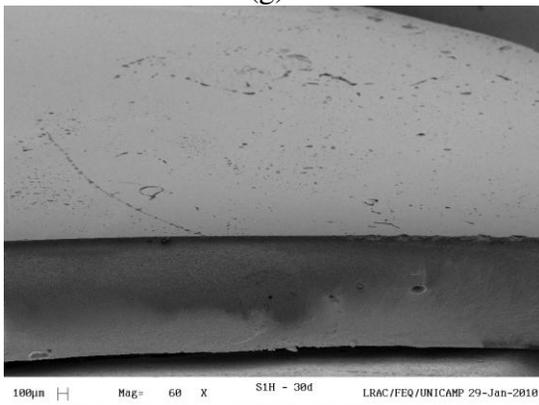


(g)

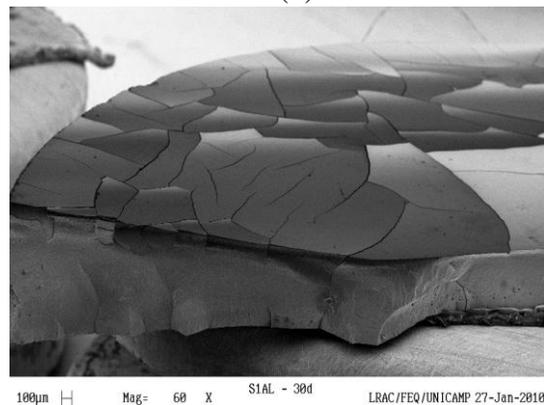
Etanol



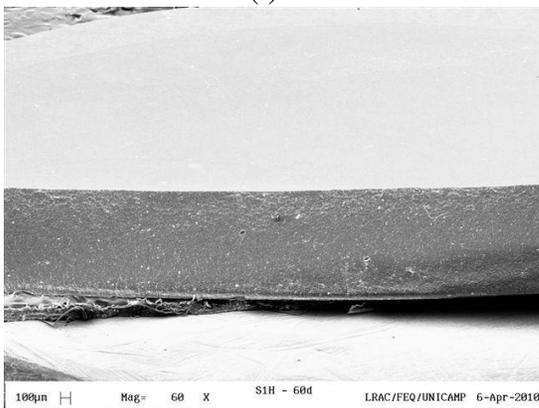
(h)



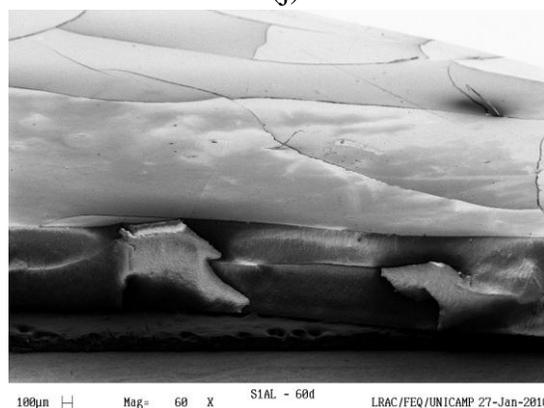
(i)



(j)



(k)

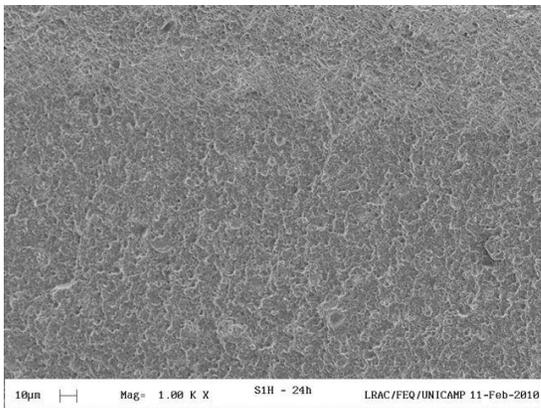


(l)

Figura 6. 6– MEV Resina Filtek Supreme, 60x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

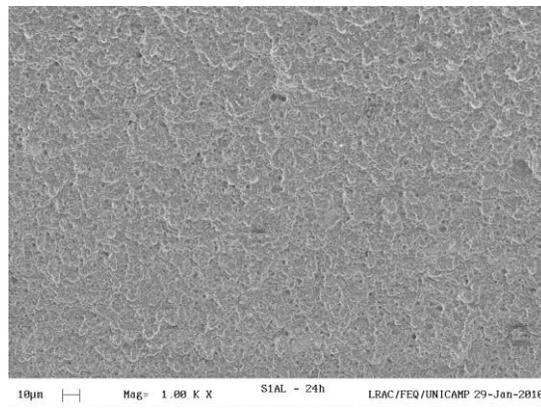
Nas imagens de fratura com aumento de 60x das Figura 6. 6 (g) e (i) verifica-se que possui falhas na superfície, essas falhas (bolhas) possivelmente aconteceram na confecção da amostra.

Água

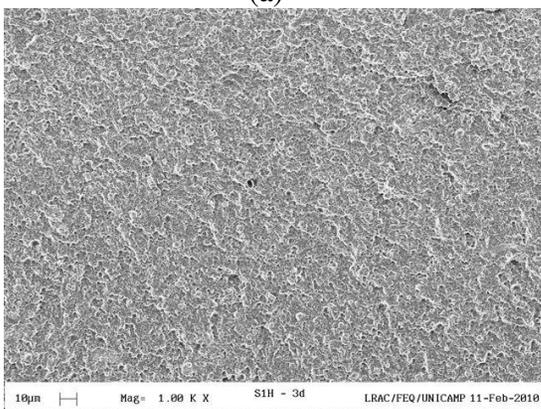


(a)

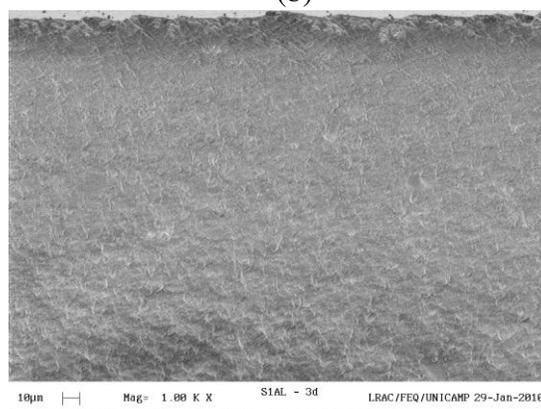
Etanol



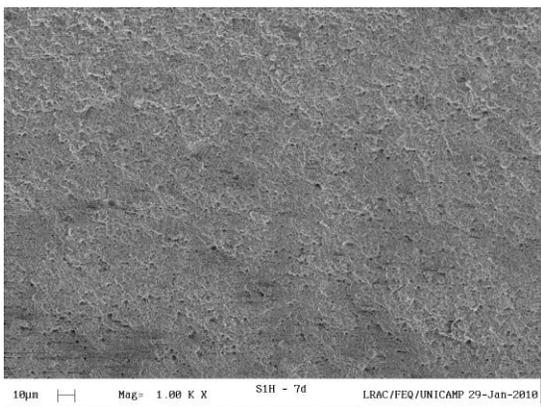
(b)



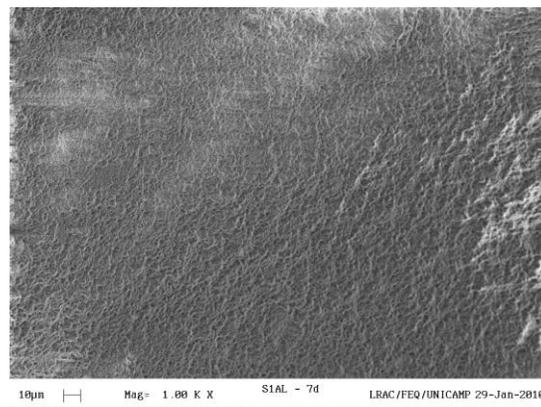
(c)



(d)



(e)



(f)

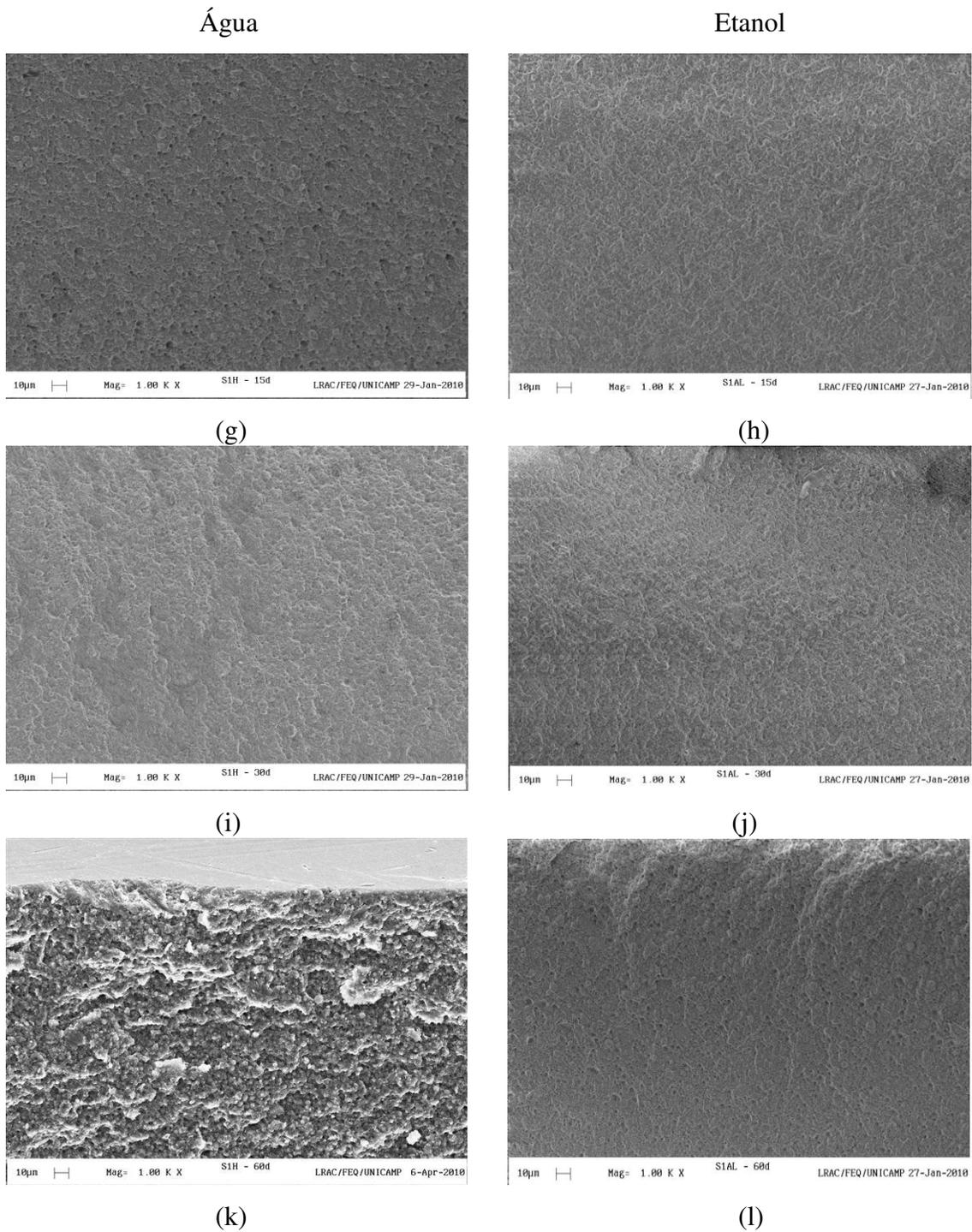
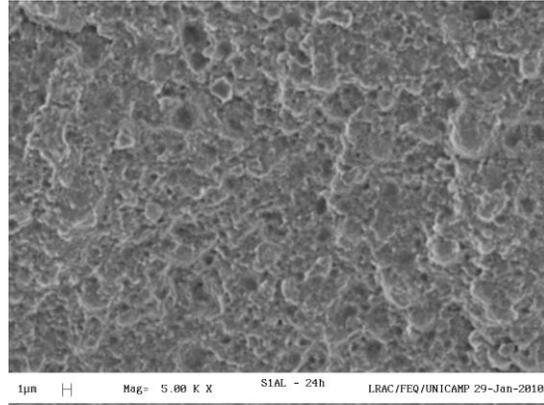
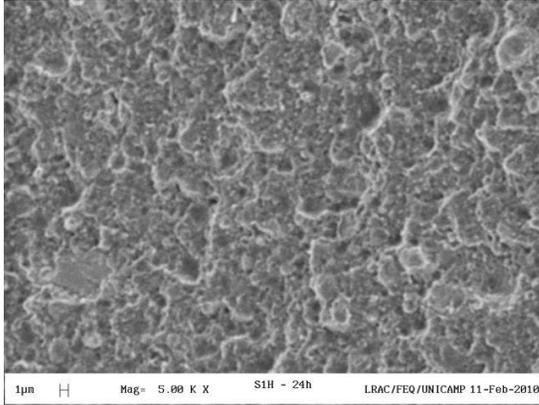


Figura 6. 7– MEV Resina Filtek Supreme, 1000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

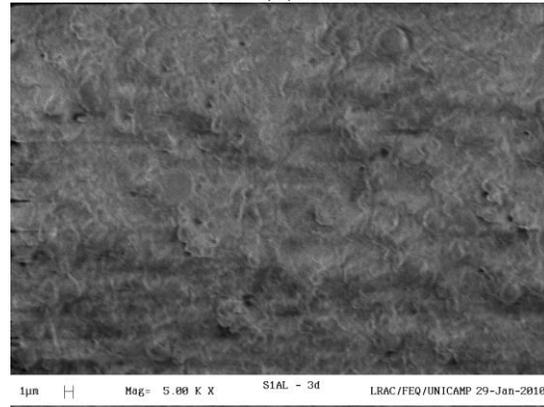
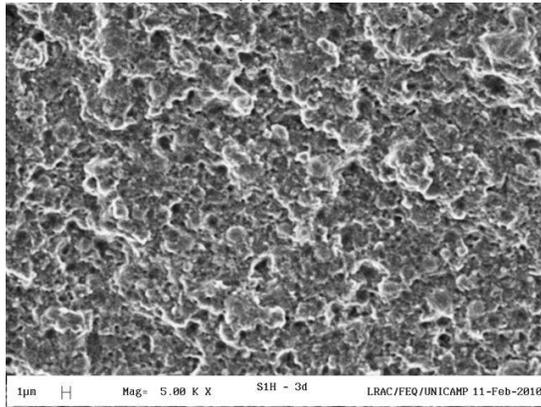
Água

Etanol



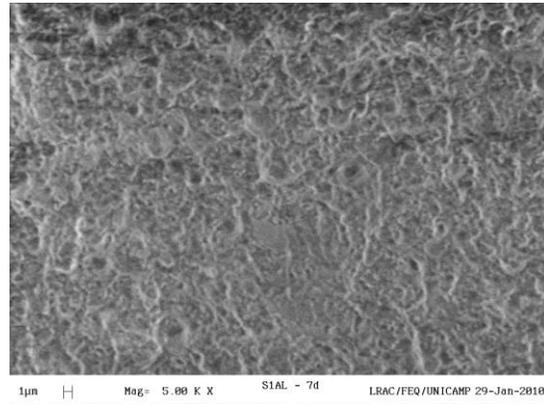
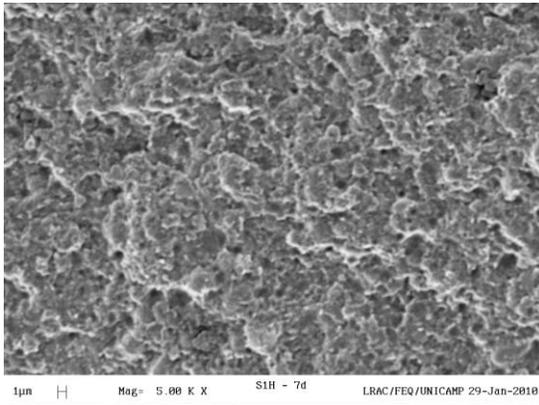
(a)

(b)



(c)

(d)

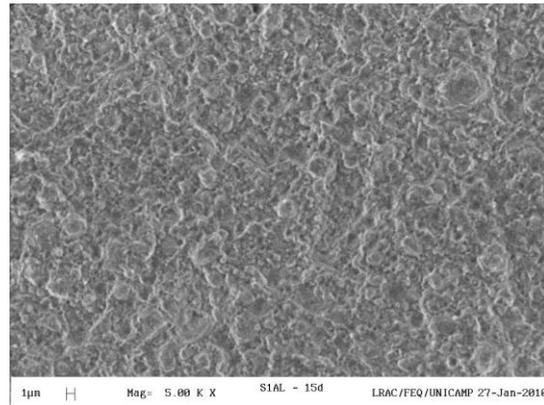
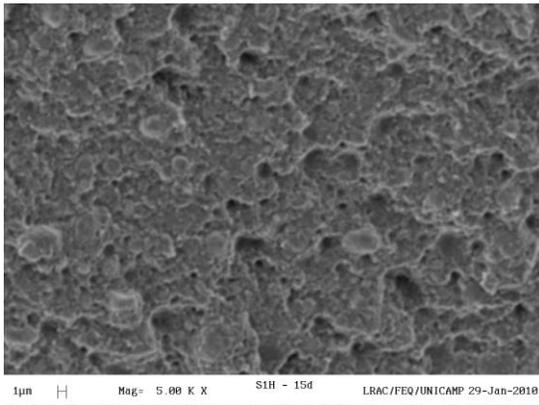


(e)

(f)

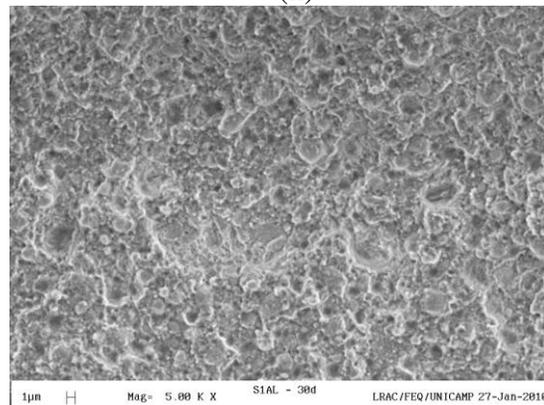
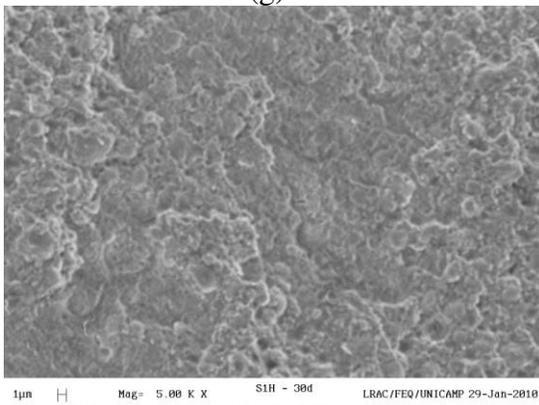
Água

Etanol



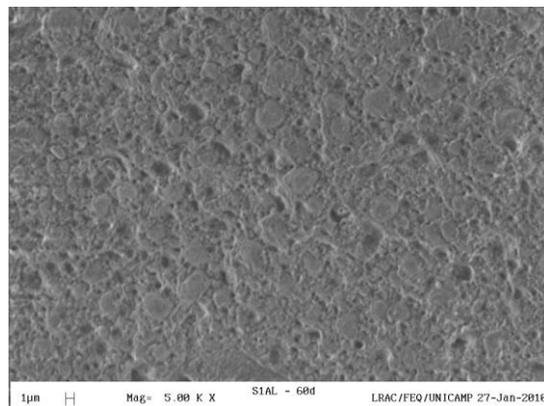
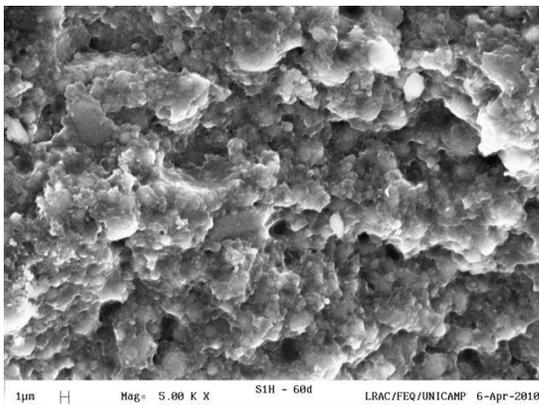
(g)

(h)



(i)

(j)



(k)

(l)

Figura 6. 8– MEV Resina Filtek Supreme, 5000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Com isso é possível concluir que independentemente se é na superfície ou na fratura com aumento de 60x, as amostras imersas em etanol danificam mais do que as

imersas em água destilada e o tempo de imersão influencia quando as amostras são colocadas em etanol, para a resina Filtek Supreme.

As imagens da Figura 6. 9 são do Padrão da resina Estelite Σ , tanto na superfície como na fratura com todos os aumentos propostos.

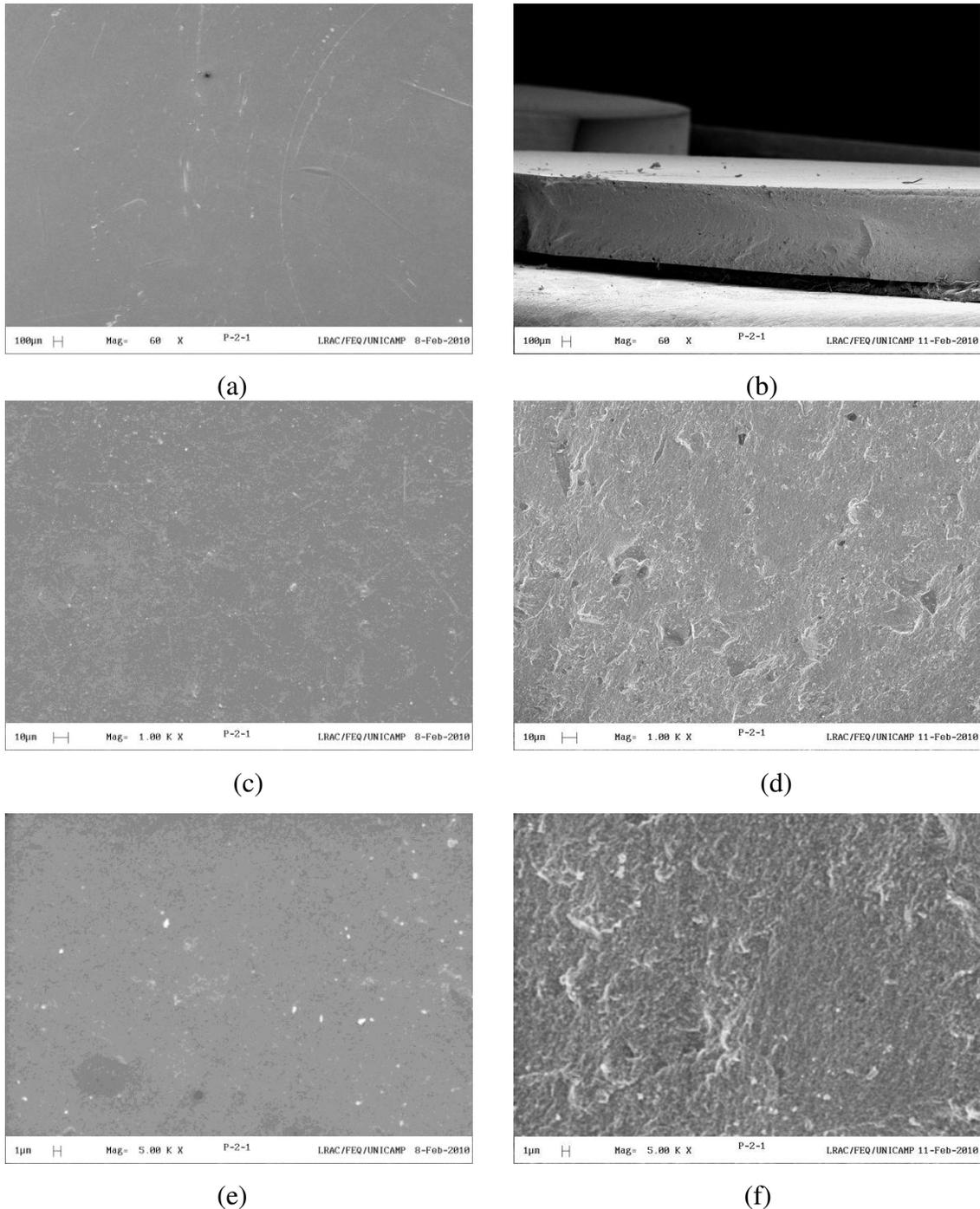
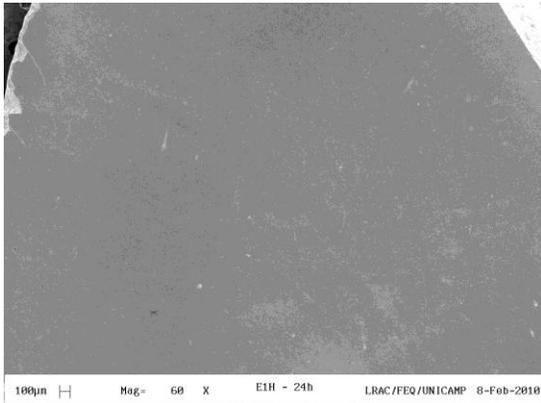


Figura 6. 9– MEV do Padrão da Resina Estelite Σ 60x (a) na superfície e (b) na fratura, 1000x (c) superfície e (d) na fratura, 5000x (e) na superfície e (f) na fratura.

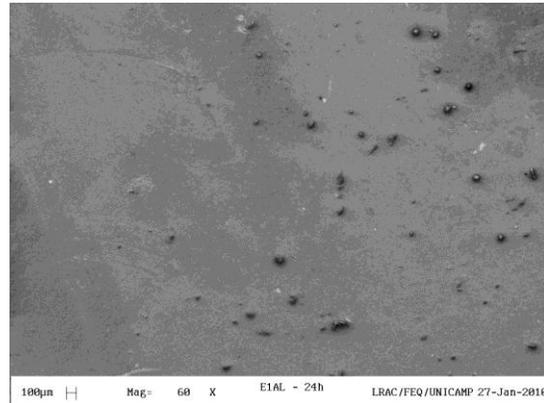
Nas imagens das Figura 6. 10 a Figura 6. 15, foram analisadas as amostras imersas em água destilada e etanol e verificou-se que para as amostras imersas em água destilada o tempo de imersão teve pouca influência tanto na superfície como na fratura das amostras, pois não teve praticamente nenhuma alteração visual, em todos os aumentos e nos tempos de imersão.

Água

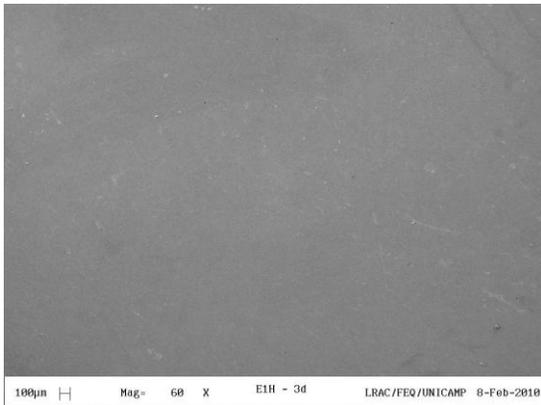


(a)

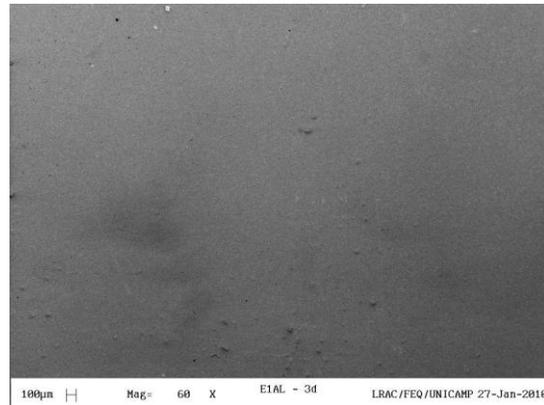
Etanol



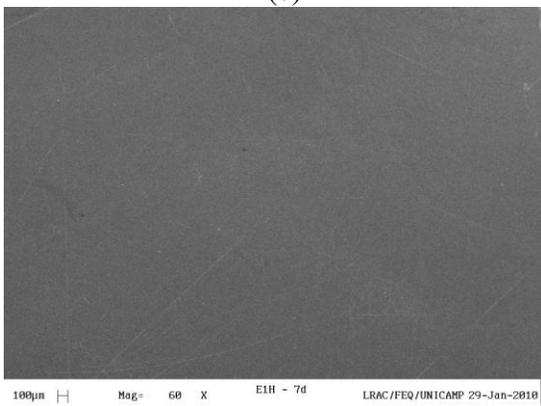
(b)



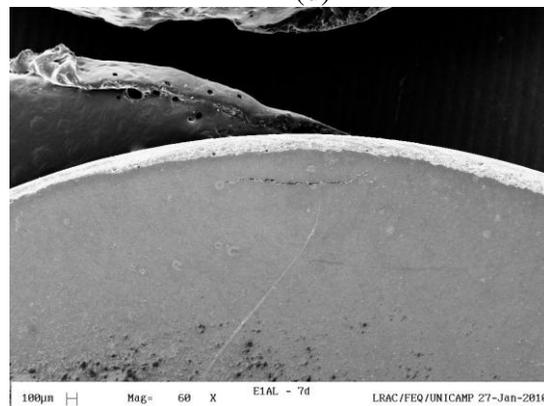
(c)



(d)

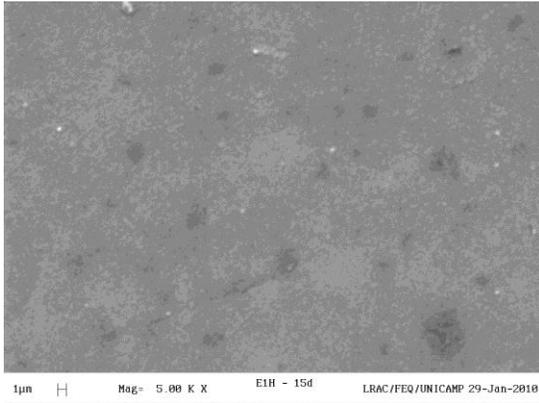


(e)



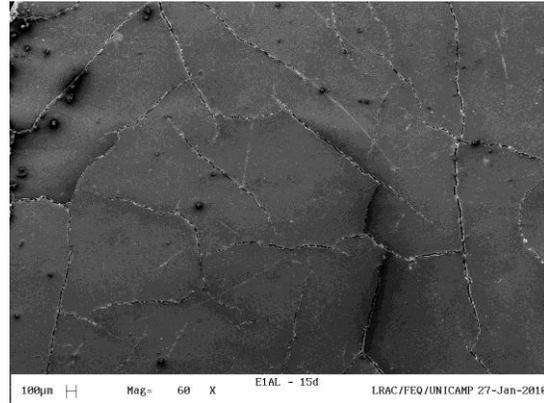
(f)

Água

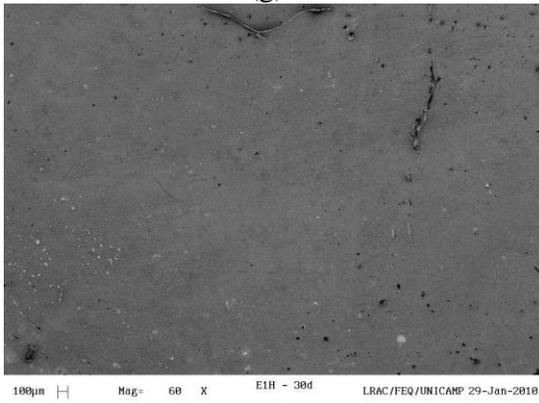


(g)

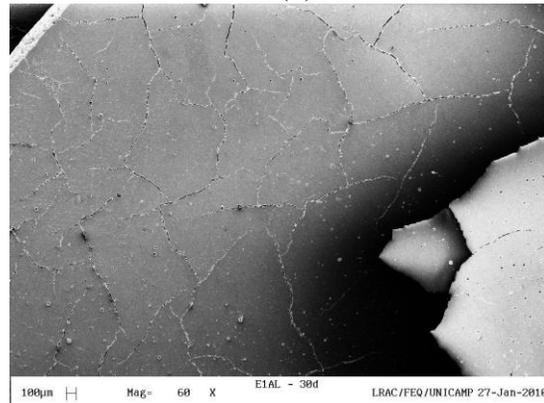
Etanol



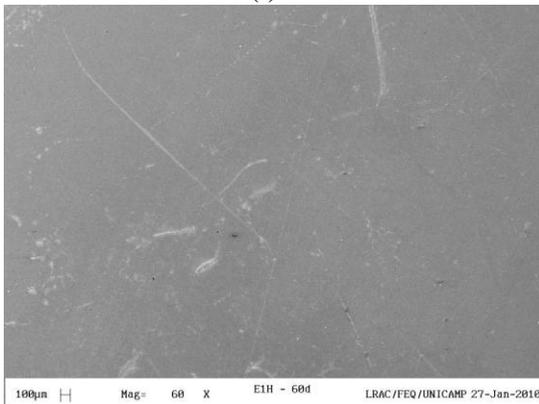
(h)



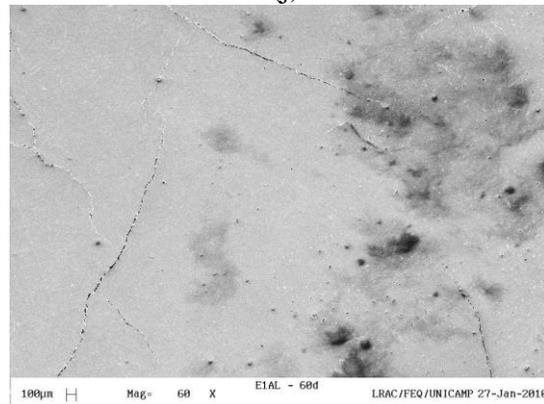
(i)



(j)



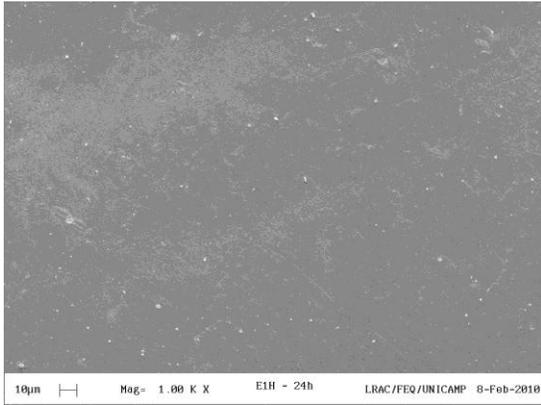
(k)



(l)

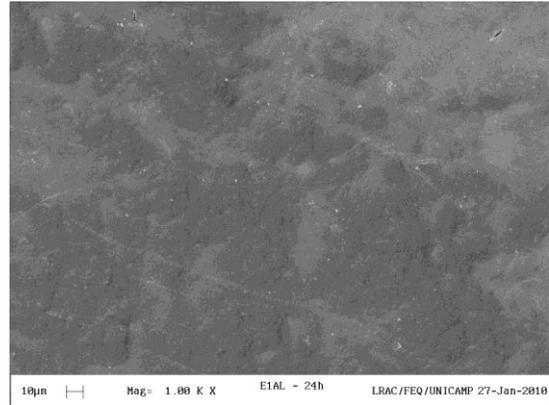
Figura 6. 10– MEV Resina Estelite Σ, 60x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

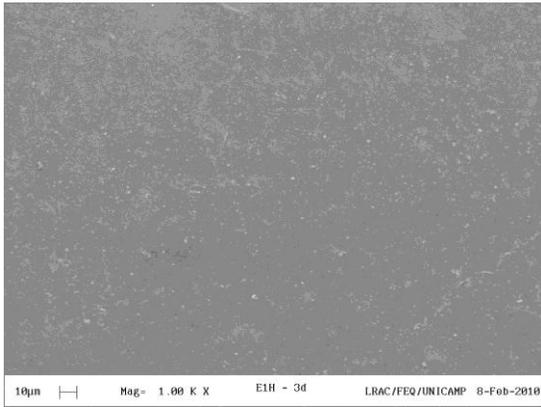


(a)

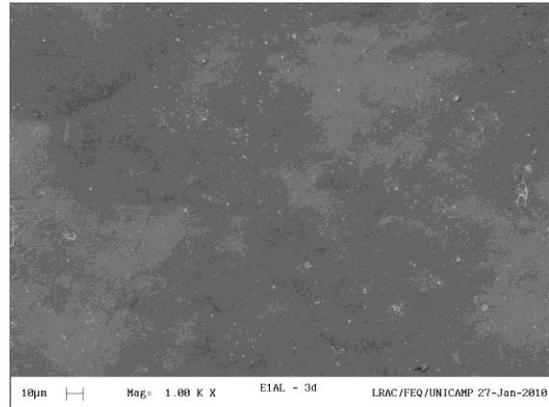
Etanol



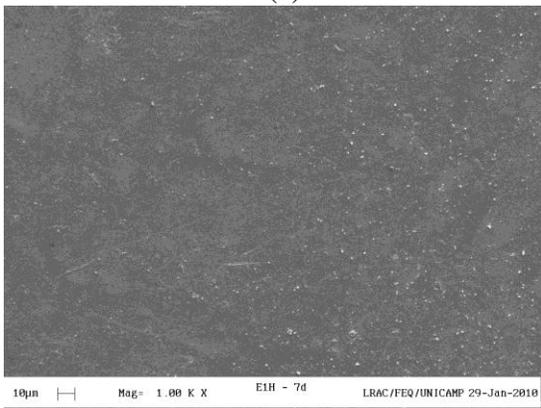
(b)



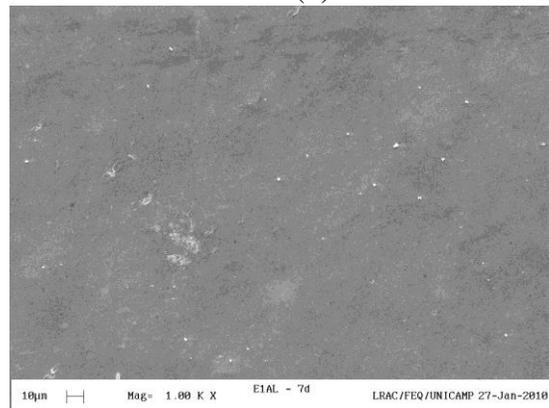
(c)



(d)



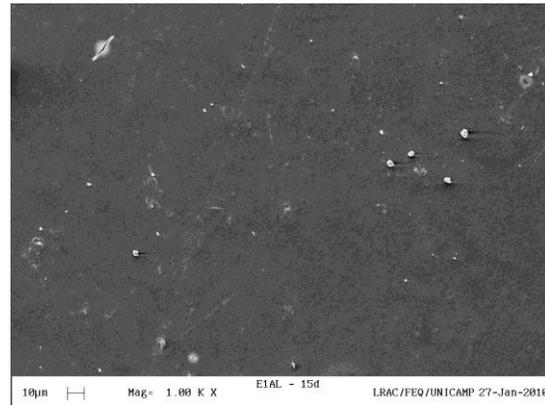
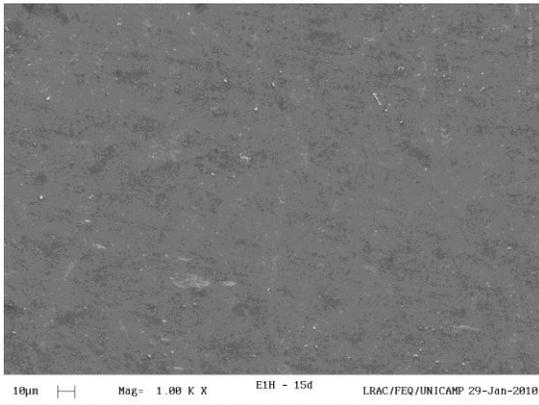
(e)



(f)

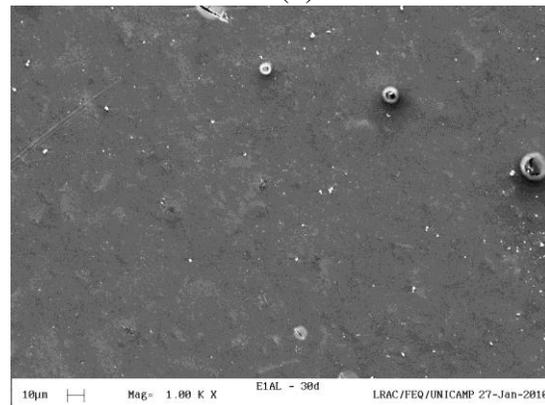
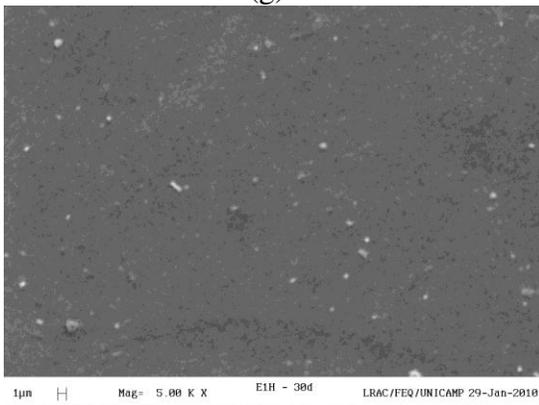
Água

Etanol



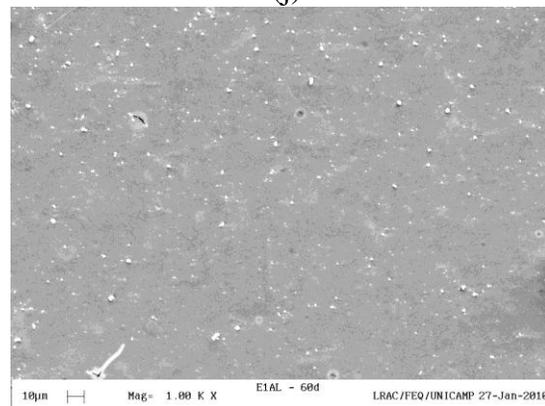
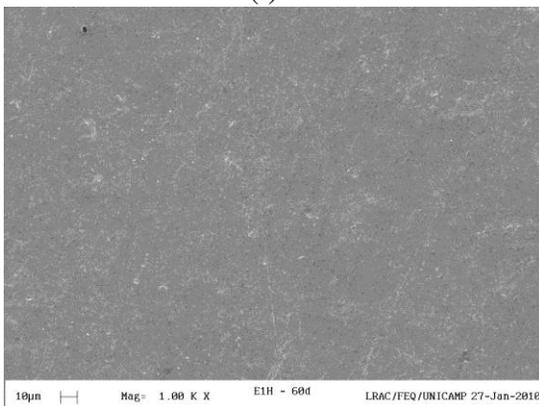
(g)

(h)



(i)

(j)

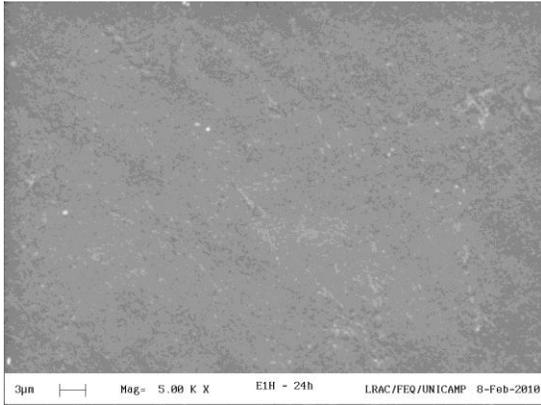


(k)

(l)

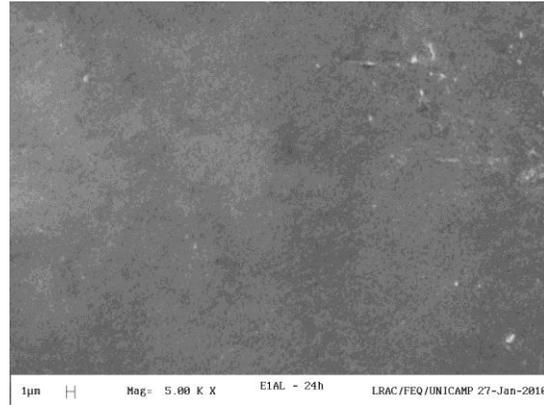
Figura 6. 11– MEV Resina Estelite Σ , 1000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

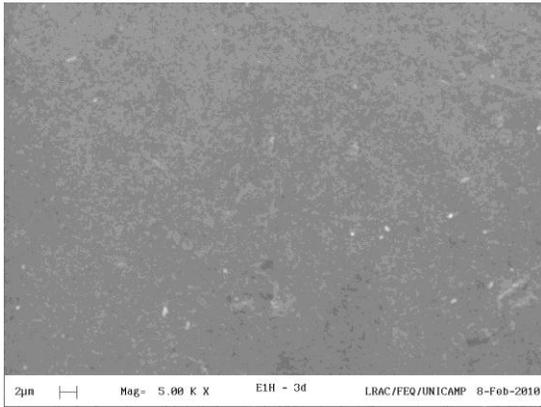


(a)

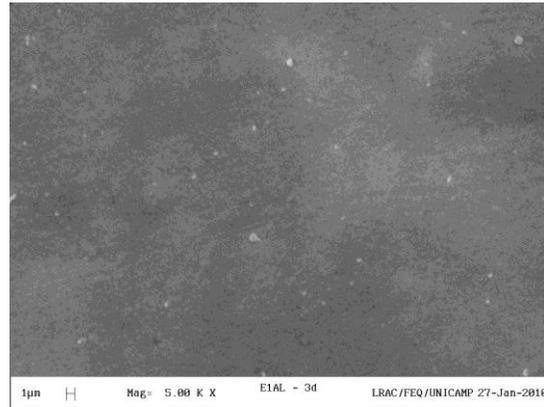
Etanol



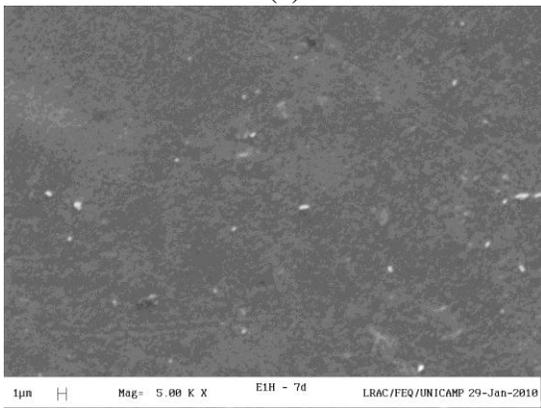
(b)



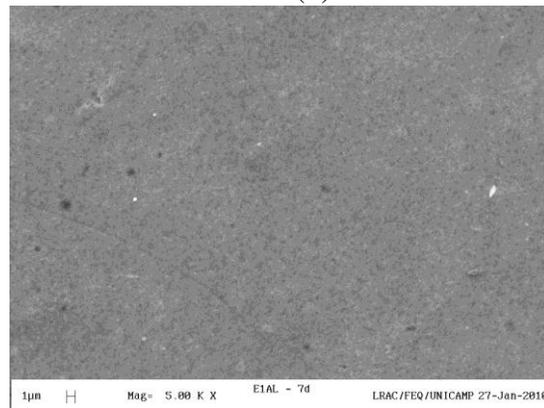
(c)



(d)



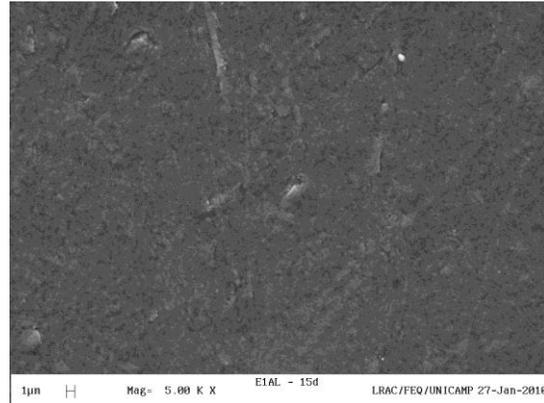
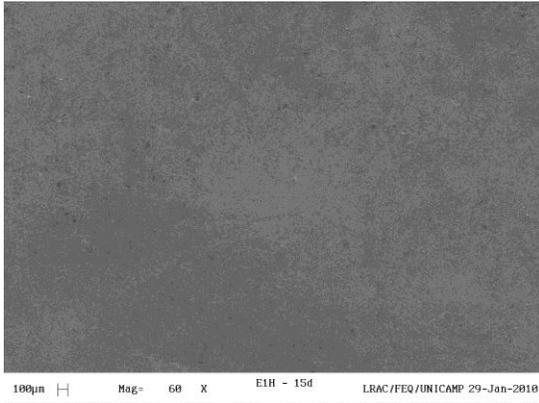
(e)



(f)

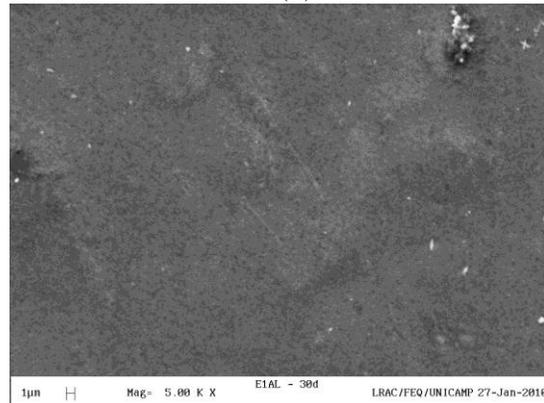
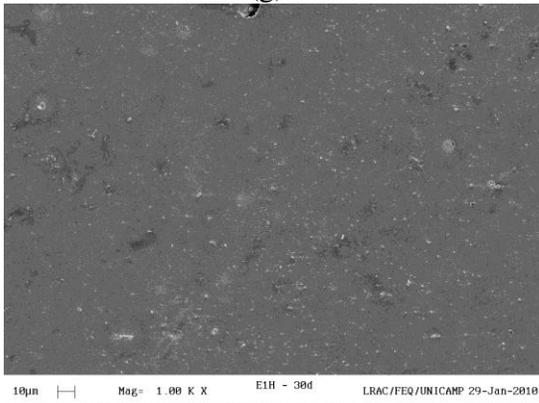
Água

Etanol



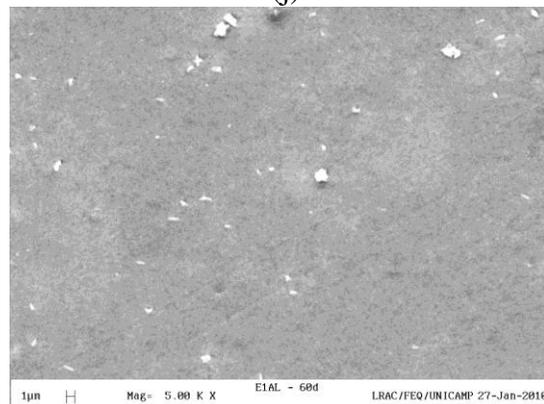
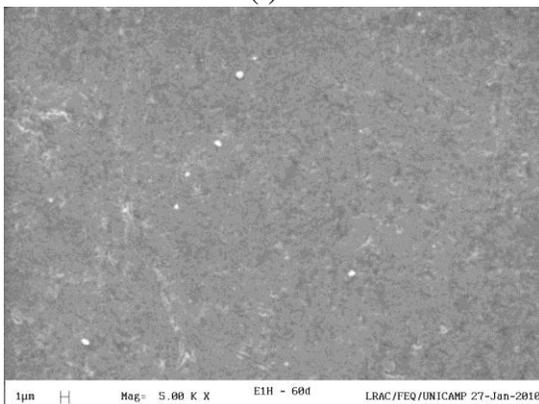
(g)

(h)



(i)

(j)

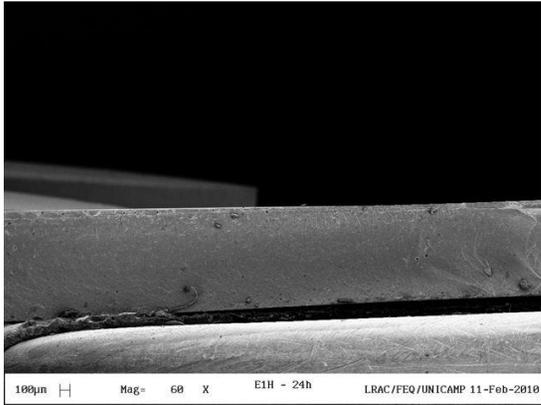


(k)

(l)

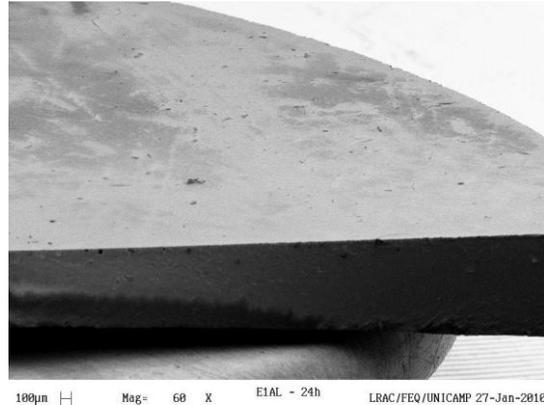
Figura 6. 12– MEV Resina Estelite Σ , 5000x na superfície imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

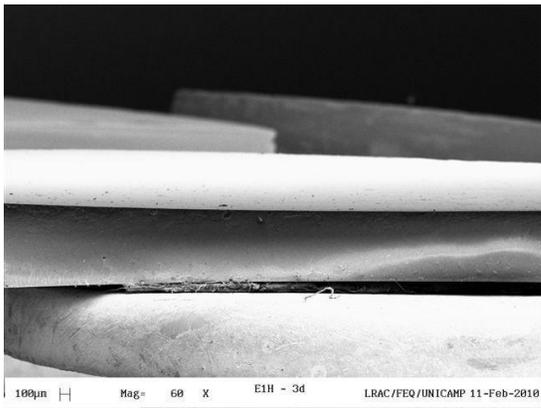


(a)

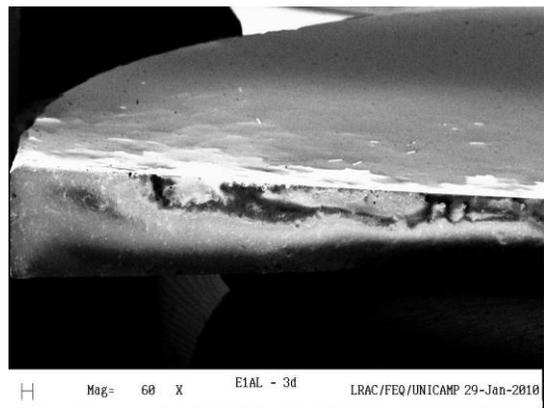
Etanol



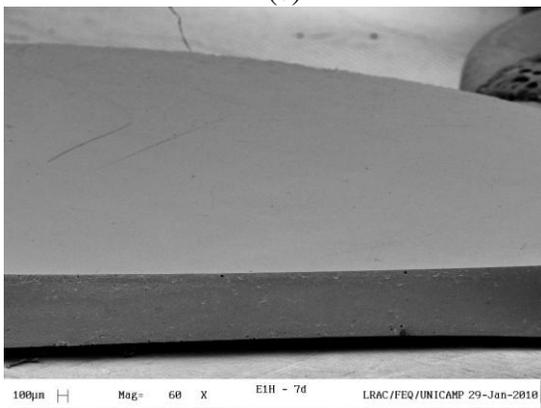
(b)



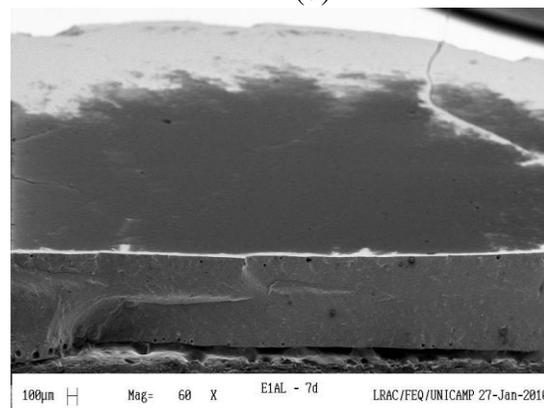
(c)



(d)

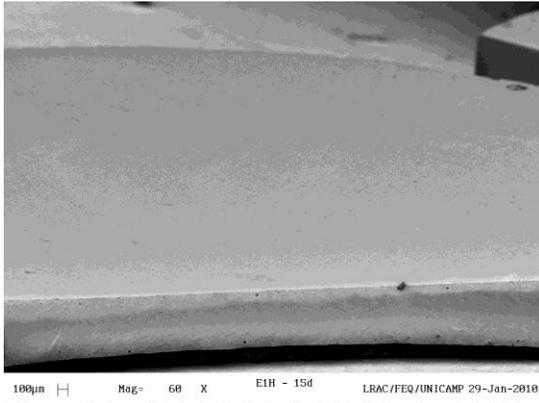


(e)



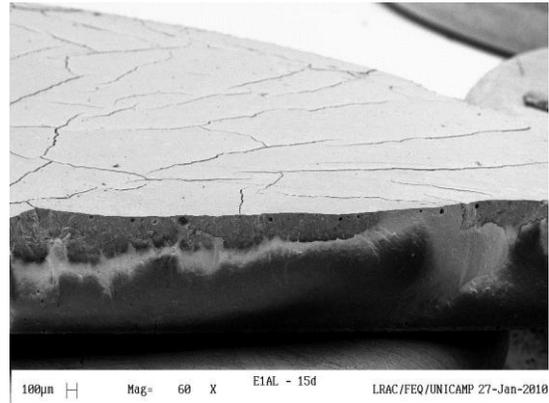
(f)

Água

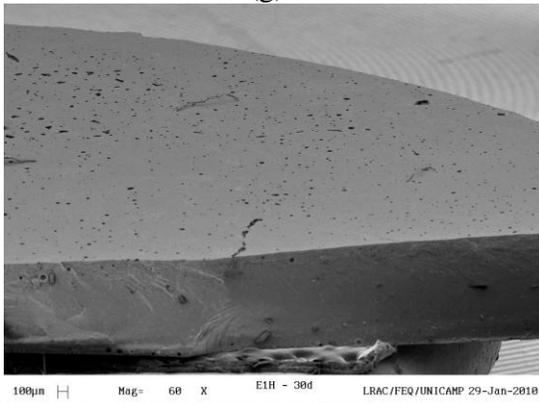


(g)

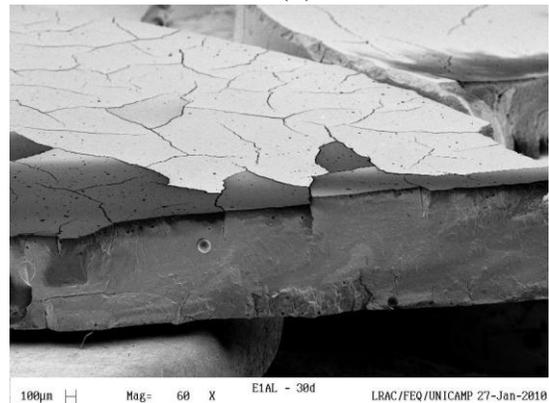
Etanol



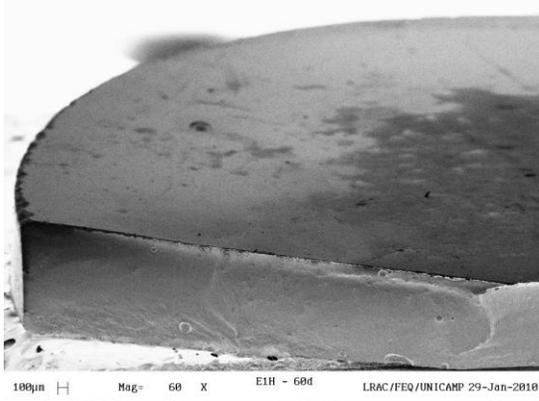
(h)



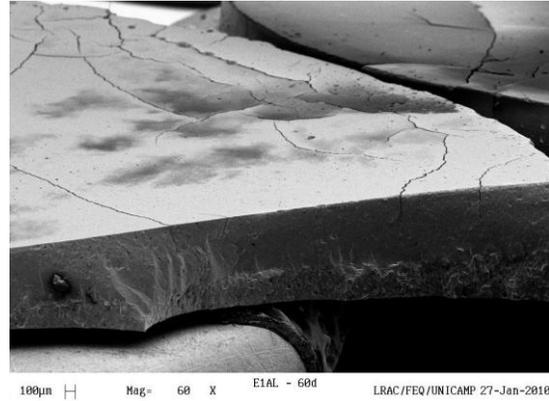
(i)



(j)



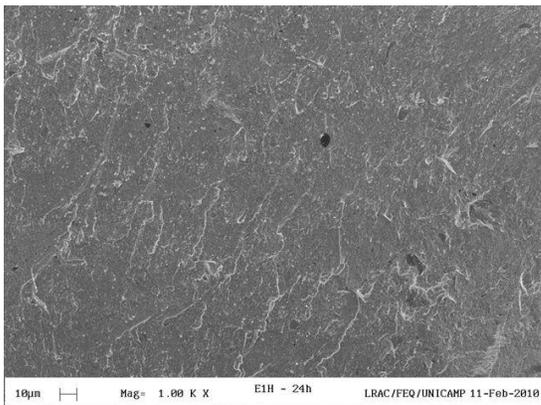
(k)



(l)

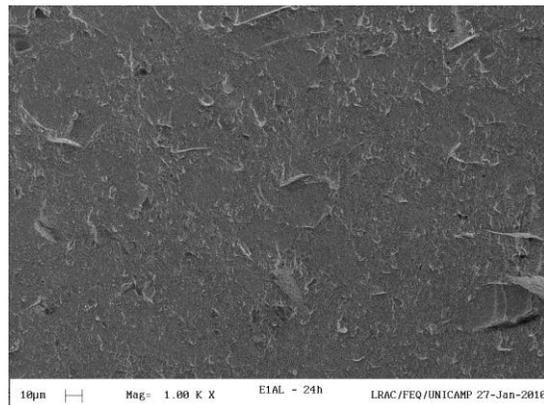
Figura 6. 13– MEV Resina Estelite Σ , 60x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

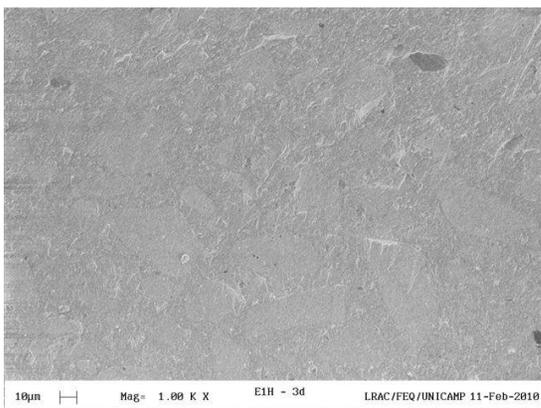


(a)

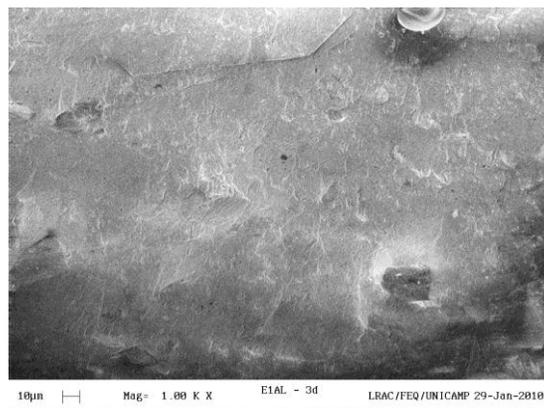
Etanol



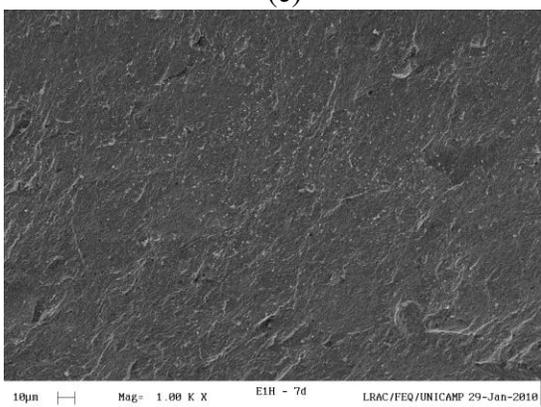
(b)



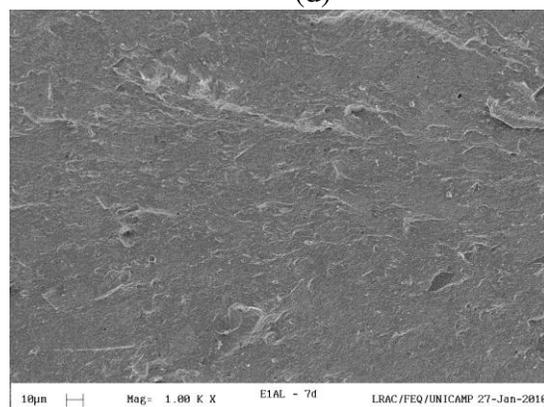
(c)



(d)



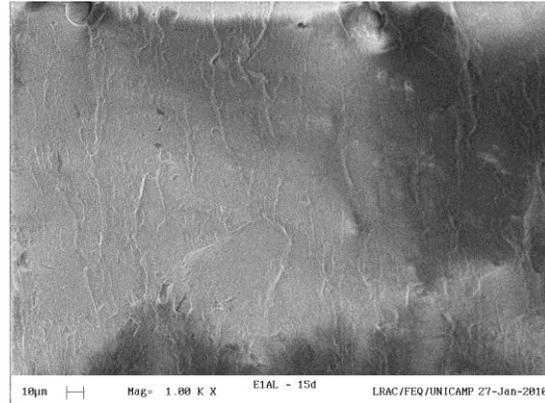
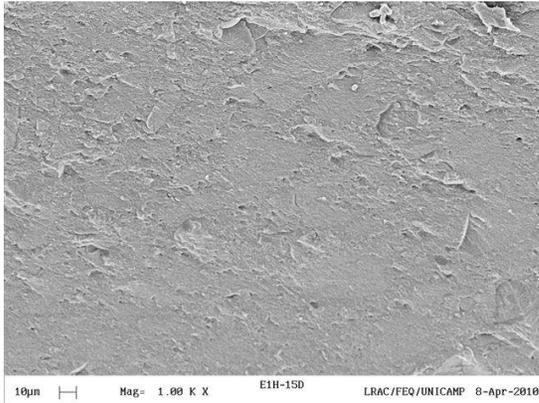
(e)



(f)

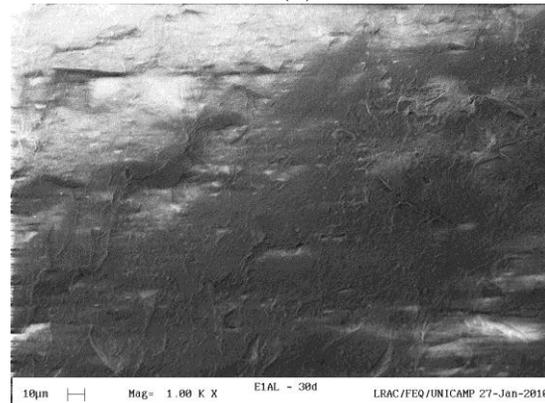
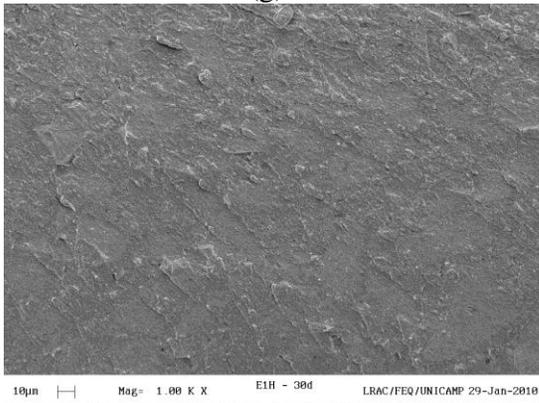
Água

Etanol



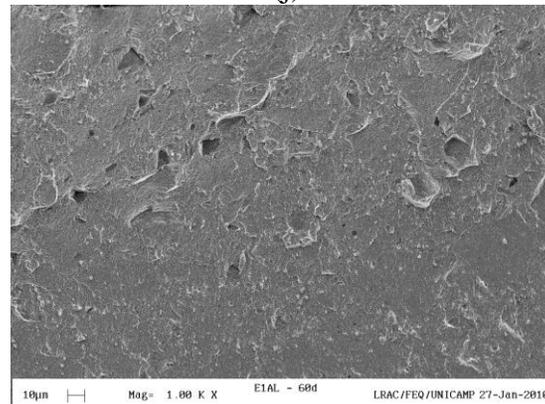
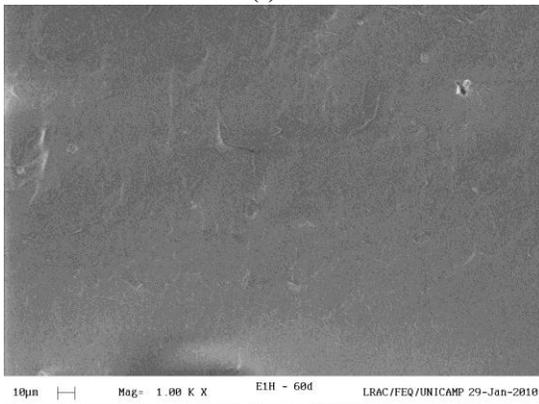
(g)

(h)



(i)

(j)

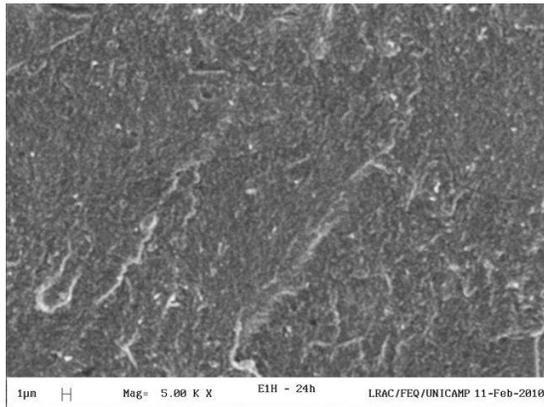


(k)

(l)

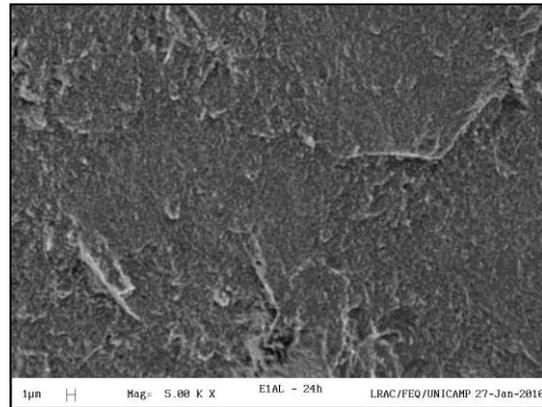
Figura 6. 14– MEV Resina Estelite Σ , 1000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Água

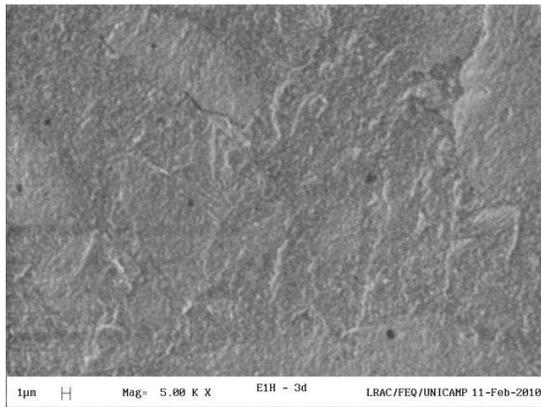


(a)

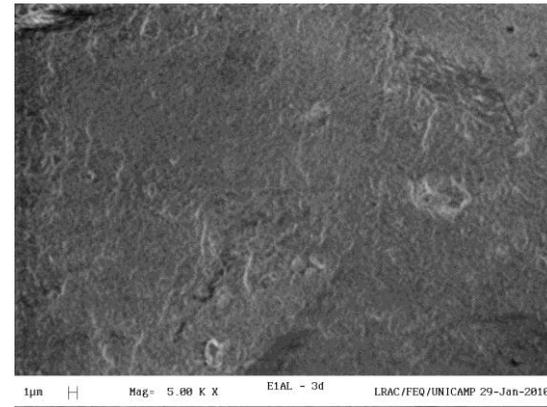
Etanol



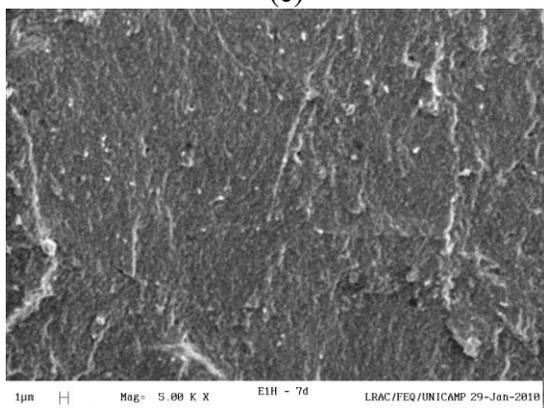
(b)



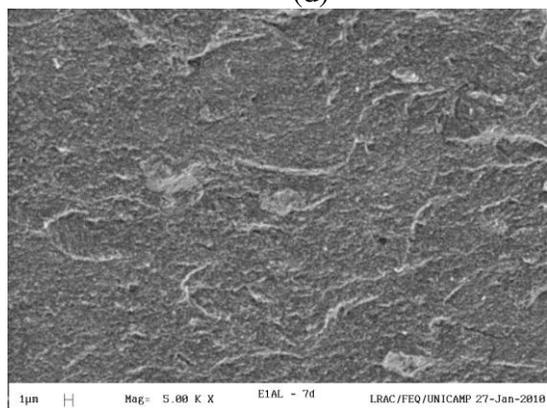
(c)



(d)



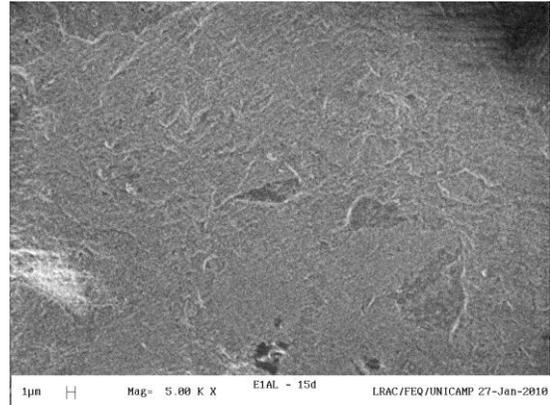
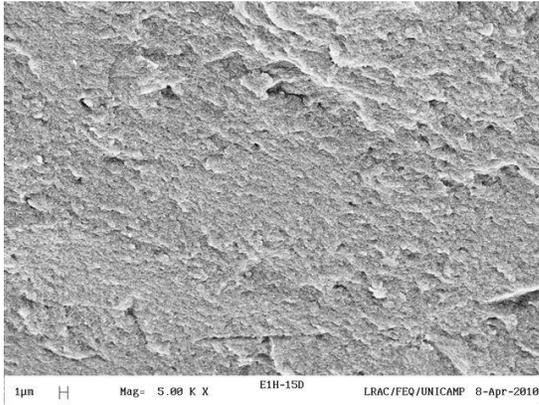
(e)



(f)

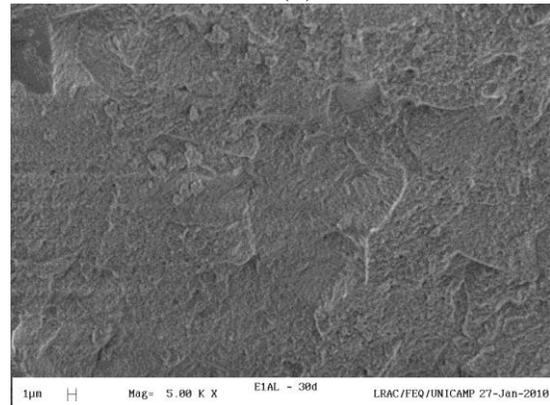
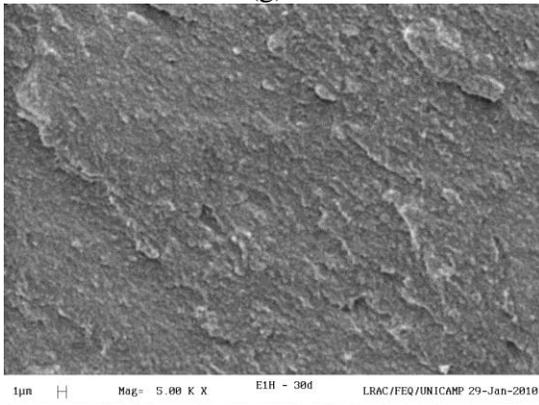
Água

Etanol



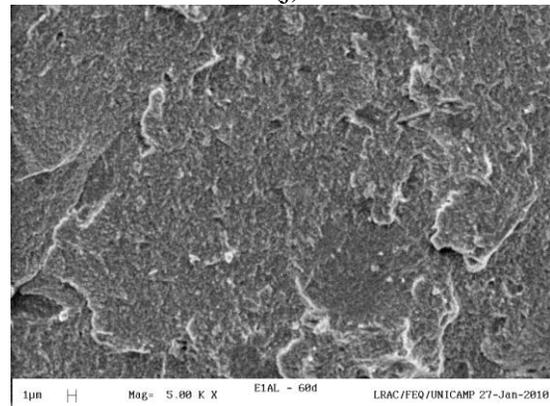
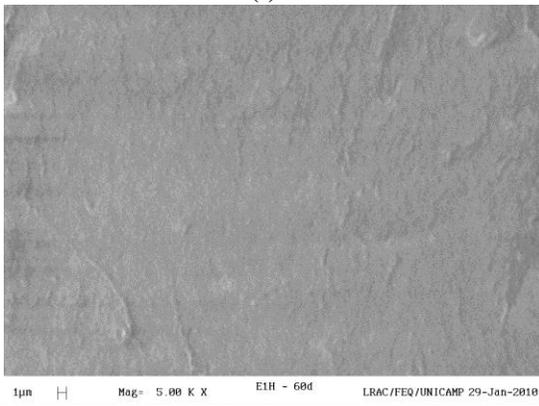
(g)

(h)



(i)

(j)



(k)

(l)

Figura 6. 15– MEV Resina Estelite Σ , 5000x na fratura imersa: (a) água e (b) etanol por 24h, (c) água e (d) etanol por 3 dias, (e) água e (f) etanol por 7 dias, (g) água e (h) etanol por 15 dias, (i) água e (j) etanol por 30 dias, (k) água e (l) etanol por 60 dias.

Nas imagens da fratura com aumento de 60x, Figura 6. 13 (i), verifica-se que possui falhas na superfície, essas falhas (bolhas) possivelmente aconteceram na confecção da amostra.

As manchas na fratura da Figura 6. 13(k) e na Figura 6. 14 (j,h) é devido a grande incidência de elétrons na superfície da amostra por algum tempo.

Nas imagens das Figura 6. 10 e Figura 6. 15 foram analisadas as amostras imersas em etanol e verifica-se que o tempo de imersão teve uma influência tanto na superfície como na fratura das amostras, causando trincas, como observado nas imagens das Figura 6. 10 e Figura 6. 13, com 15 dias, 30 dias e 60 dias de imersão respectivamente, essas trincas causam a diminuição da resistência das amostras.

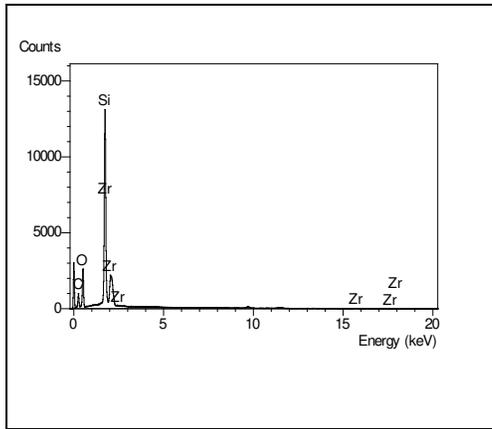
Com isso é possível concluir que independentemente se é na superfície ou na fratura, com o mesmo tempo de imersão as amostras que foram imersas no etanol ocorreram mudanças visuais nas imagens após 15 dias de imersão, danificando as amostras se comparado com as amostras imersas em água, para a resina Estelite Σ .

Quando comparamos os comportamentos das duas resinas estudadas verifica-se que o comportamento foi análogo, então se pode concluir das análises de MEV, das resinas Filtek Supreme e Estelite Σ , que é o etanol que danifica mais tanto na superfície como na fratura das amostras imersas após 15 dias, principalmente na superfície.

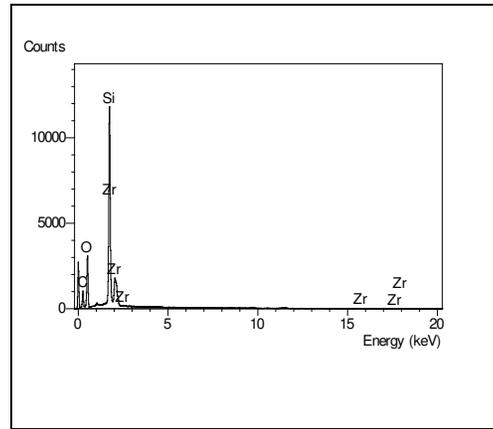
Conforme Zhang e Xu (2008), as amostras em etanol/água foram seriamente degradadas, depois as de água destilada, e o último em saliva artificial, como foi observado neste trabalho para etanol e água destilada.

Juntamente com as análises de MEV fizeram-se as análises de EDS para os padrões das duas resina e para as amostras de 60 dias imersas em água e etanol tanto para a resina Filtek Supreme como para a Estelite Σ .

As Figura 6. 16 a Figura 6. 18 mostram a presença de silício e zircônio, o que pode ser comprovado pela maior porcentagem na composição das resinas de sílica-zircônia, que são as cargas. A presença de carbono e oxigênio vem dos monômeros. Pode-se verificar que houve uma mudança significativa na quantidade de silício entre os padrões e as amostras imersas nos meios.

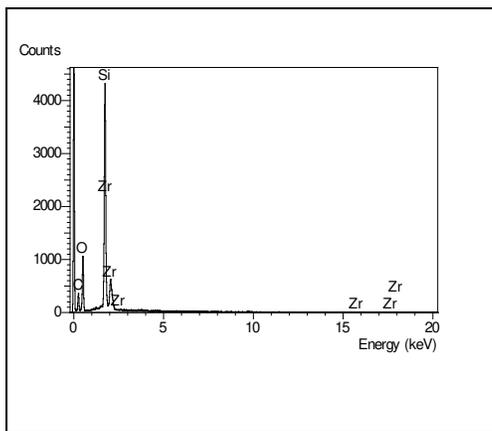


(a)

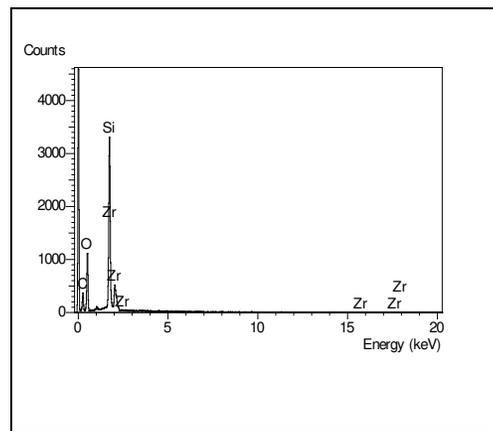


(b)

Figura 6. 16 – Imagem de EDS para os padrões (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ.

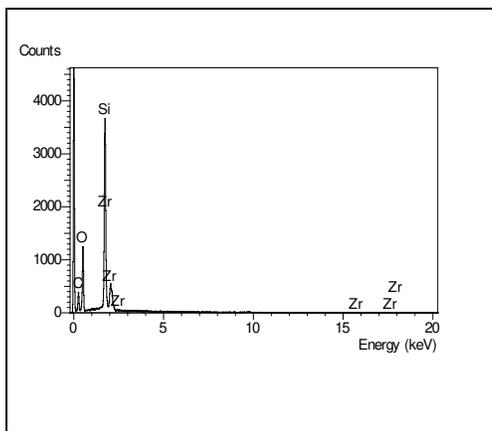


(a)

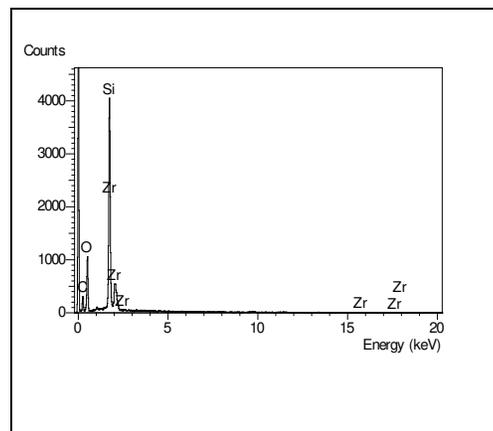


(b)

Figura 6. 17 – Imagem de EDS para 60 dias imersas em água (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ.



(a)



(b)

Figura 6. 18 -- Imagem de EDS para 60 dias imersas em etanol (a) Filtek Supreme (b) Estelite Σ.

7 - CONCLUSÕES

Com a realização dos experimentos e a execução das análises feitas nos corpos de prova e meios de imersão, e com os cálculos realizados através de correlações e modelagem para obtenção do coeficiente de difusão, pode-se concluir que:

- A sorção e a solubilidade, tanto na resina Filtek Supreme como na Estelite Σ , imersas em água destilada e em etanol, aumentam com o decorrer do tempo. No caso do etanol, esse aumento é menos gradativo se comparado com os da água destilada.
- Verifica-se que quando se utiliza diâmetros diferentes de corpos de prova, um deles conforme a norma ISO 4049/2002 e o outro diâmetro do corpo de prova menor, os comportamentos destes não se alteram tanto na sorção como na solubilidade das resinas, quando imersas em água destilada ou etanol.
- Os dados de sorção e solubilidade, obtidos em ambas as resinas, fez-se corpos de prova com diâmetro do corpo de prova de 15,00 mm e imersos em água por um período de 7 dias apresentaram valores coerentes conforme os definidos pela norma ISO 4049/2002, isto é, valores de sorção inferiores a $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ e solubilidade inferiores a $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.
- Nas análises de TGA, quando consideramos a perda de massa no intervalo de 200°C a 600°C , verifica-se que para as resinas Filtek Supreme e Estelite Σ ocorre uma perda de massa praticamente igual, com os corpos de prova imersos ou não nos meios, em tempos diferentes de imersão, mostrando que o tempo de imersão não altera a perda de massa. Verificou-se que entre 25°C a 200°C não ocorreu perda significativa de massa, indicando que as resinas são estáveis termicamente no ambiente intraoral.
- Nas análises de DTG verifica-se que para a resina Filtek Supreme, nos corpos de prova da amostra padrão (sem imersão em meio) como nos imersos em água destilada ou etanol em tempos diferentes de imersão, a decomposição ocorre em uma única temperatura. Já para a Estelite Σ , a decomposição ocorre em duas temperaturas, uma vez que a composição das resinas são diferentes. As curvas são exotérmicas.
- Nas análises de DSC verifica-se que no início da transição, a temperatura está em um nível de energia e no fim da transição a temperatura volta em outro nível de energia,

mais baixo. Devido a este comportamento, pode-se concluir que esse ponto pode ser definido como ponto de transição secundária.

- Pelas análises de HPLC verifica-se que nas amostras que foram imersas em água destilada, não foi possível determinar a quantidade de cada monômero nos meios, uma vez que a quantidade de monômeros, se existentes, foi menor que o limite de detecção do HPLC. Para as amostras imersas em etanol revelou-se não determinado, pois os picos dos monômeros TEGDMA, UDMA e Bis-GMA se confundem com os picos do monômero Bis-EMA. Pode-se afirmar que provavelmente as amostras possuem Bis-EMA, pois os cromatogramas são complexos, mas não se pode afirmar e nem quantificar este monômero por essa técnica.
- Nas análises de MEV, verifica-se que quando comparamos os comportamentos das duas resinas estudadas, este foi análogo. Pode-se concluir que o meio etanol danifica em maior intensidade a superfície e a fratura das amostras a partir de 15 dias.
- As correlações mostram que quando se faz os gráficos dos valores de sorção e solubilidade pela raiz quadrada do tempo, estas reproduzem melhor os dados do que quando se faz o Logaritmo (sorção ou solubilidade) versus o tempo (h).
- Como seria de se esperar, o tempo de imersão é uma das variáveis que mais contribui para todas as correlações desenvolvidas. A outra variável importante, também para todas as correlações, é o *meio de imersão* $\cdot t^{1/2}$.
- Analisando de uma forma geral, verifica-se que os coeficientes de difusão encontrados e os dados obtidos por simulação reproduzem adequadamente o comportamento dos dados experimentais.
- Os coeficientes de difusão obtidos estão de acordo com os disponíveis na literatura para as resinas dentárias. A ordem de grandeza é a mesma.
- Para as resinas Filtek Supreme e Estelite Σ , os valores do coeficiente de difusão, obtidos através dos dados experimentais de sorção, são maiores para o meio água destilada em comparação com o meio etanol, o que pode ser justificado pelo tamanho da molécula da água que é menor do que o etanol.



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificação da influência de outros fotoativadores nos coeficientes de difusão em resinas compostas de diferentes composições.
- Comparação com outros meios de imersão como saliva, nas análises de MEV, assim como na sorção e solubilidade.
- Verificação da influência de substâncias como: café, chá, tabaco entre outras, na pigmentação das resinas dentárias, assim como sua difusão.
- Verificação da quantificação e qualificação dos monômeros e outros reagentes não reagidos e difundidos analisados por Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa, para vários meios de imersão.
- Analisar as amostras imersas em vários meios por infravermelho, espectroscopia de massa, verificar também a densidade dos poros dos corpos de prova e sua microdureza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHILIAS, D. S., KARABELA, M. M., SIDERIDOU, I. D. Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers. *J Therm Anal Calorim*, v. 9, p. 917–923, 2010.

AJITHKUMAR, S., PATEL, N. K., KANSARA, A. A. Sorption behavior of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and unsaturated polyester. *Polymer Gels and Networks*, v.6, p.137-147, 1998.

ALENCAR JUNIOR, E. A., CALABREZ FILHO, S., ANDRADE, M. F., PORTO NETO, S. T., SABOIA, V. P. A. Comparação da microdureza de resina polimerizada por diferentes LED'S e Luz Halógena. *Revista Odontológica de Araçatuba*, v. 26, nº2, p. 71-75, 2005.

ALLEN, P. E. M., BENNETT, D. J., WILLIAMS, D.R.G. Water in methacrylates, I. Sorption and desorption properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-coglycol dimethacrylate) network. *European Polymer Journal*, v.28, p. 347–352, 1992.

ARCHEGAS, L. R. P., CALDAS, D. B. M., RACHED, R. N., VIEIRA, S., SOUZA, E. M. Sorption and solubility of composites cured with quartz-tungsten halogen and light emitting diode light-curing units. *Journal of Contemporary Dental Practice*, v. 9, nº2, p. 73-80, 2008.

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

BALLESTER, R. Y., MARKARIAN, R. A., LOGUERCIO, A. D. Dimensional alteration of silver amalgam and gallium-based alloy. *Pesqui Odontol Bras*, v. 15, nº4, p.341-347, 2001.

BEATRICE, L. C. S., SILVA, C. H. V., AGUIAR, C. M., FARIA, A. B. S., BARROS, L. F. Composed resins: contraction and depth of polymerization. *Odontologia. Clín.-Científ.*, v. 8, nº 2, p.111-114, 2009.

BELTRAMI, E., ZYTKIEVITZ, E., STROPARO, F. M., SOBRINHO, J. B., ABREU, E., LIMA, J. L., LOPES, M. G. K., SANTOS, P. C. G. Manual de Restauração Dentária. 1.ed. Curitiba, Pr., Editora UFPR, 1994.

BOWEN, R. L., RAPSON, J. E., DICKSON, G. Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins. *J Dent Res*, v. 61, p. 654-658, 1982, *apud* KANCHANAVASITA, W., ANSTICE, H. M., PEARSON, G. J., Water sorption characteristics of resin-modified glass-ionomer cements. *Biomaterials*, v. 18, p. 343-349, 1997.

BRADEN, M., CAUSTON, E. E., CLARKE, R. L. Diffusion of water in composite filling materials. *Journal of dental Research*, v. 5, n°5, p. 730-732, 1976.

BRADEN, M., CLARKE, R. L. Water absorption characteristics of dental microfine composite filling materials. I Proprietary Materials. *Biomaterials*, v. 5, p. 369, 1984.

BUSATO, A. L., HERNANDEZ, P., MACEDO, R. Dentística restaurações estéticas. São Paulo, Artes Médicas, 2002.

CAMPOS, E. A., GUASTALDI, A. C., PORTO NETO, S. T. Análise da microfenda axial em cavidades de classe V restauradas com resina composta e diferentes sistemas adesivos: estudo pela microscopia eletrônica de varredura. *Rev odontol UNESP*, v. 28, p. 429-439, 1999.

CANEVAROLO Jr., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1ª Ed., São Paulo, SP, Editora Artliber, 2004.

CANEVROLO Jr., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo. Artliber, 2002.

CARDOSO, R. J. A., GONÇALVES, E. A. N., 20º Arte, Ciência, Técnica: Estética, v. 03, 1.ed., São Paulo S.P., Artes Médicas, divisão odontológica, 2002.

CARNAHAN, B., LUTHER, H. A., WILKES, J. O. Applied Numerical Methods. John Wiley, New York, 1969.

CECCHI, H.M., Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos. 2ª Ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 2003.

CHIVERS, I. D., SLEIGHTHOLME, J. Introduction to programming with Fortran. London, Springer, 2006.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO P. S. Fundamentos de Cromatografia. 1ª Ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 2006.

COMBE, E. C., BURKE, F. J. T., DOUGLAS, W. H. Dental biomaterials. Boston: Kluwer Academic Publishers, p.298, 1999.

CORRÊA, I. C. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes foto iniciadores e fontes de luz. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2004, Tese (Doutorado).

CRAIG, R. G., POWERS, J. M., tradução de FERREIRA C. F. Materiais Dentários Restauradores. 11.ed. Editora Santos, São Paulo, S.P., 2004.

CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. 2º ed., Oxford university Press, 1975.

CRANK, J., PARK, G. S. Diffusion in Polymers. 1ª edição, Academic Press, London and New York, 1968.

CRUZ, M. C. P., MEI, L. H. I., RAVAGNANI, S. P., CAMPANA FILHO, S. P., TREVINO, G. C., Chemical and Morphological Characterization of Alginate/Chitosan Systems and Evaluation of Diffusion Coefficient for Controlled Release of Oxytetracycline. Chemical Engineering Transaction, Europa, p. 1743-1748, 2004.

DONNELLY, A., SWORD, J., NISHITANI, Y., Water Sorption and Solubility of Methacrylate Resin– based Root Canal Sealers. Basic Research – Technology, v.33, nº8, 2007.

FAN, P. L., EDAHL, A., LEUNG, R. L., STANFORD, J. W. Alternative interpretations of water sorption values of composite resins. J Dent Res, v. 64, p. 78-80, 1985, *apud* SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility

and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials*, v. 24, p. 655-665, 2003.

FERRACANE, J. L. Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation*. v. 21, p. 441, 1994.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*, v. 22, n° 3, p. 211–222, 2006.

FRANCO, E. B., CALABRIA, M. P., LOURO, R. L., BASEGGIO, W. Simplified Adhesive Systems and Composite Resins: Bond Compatibility Evaluation. *RGO*, v. 55, n°3, p. 247-250, 2007.

GARCIA, M. I., ARAUJO, M. A. J., CASTRO FILHO, A. A. Avaliação da contração volumétrica de materiais resinosos. *RPG Rev. Pós Grad.*, v. 9, n° 3, p. 212-218, 2002.

GEURTZEN, W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *European Journal of Oral Science*, v. 106, p. 687, 1998.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; ECHLIN, P.; JOY, D. C. Scanning electron microscopy and microanalysis: a text for biologists, materials scientists and geologists. Plenum Pub Corp, 2nd edition, USA, p.820, 1992.

GONÇALVES, L. S., SPAZZIN A. O., CONSANI S., MESQUITA M. F., GALAFASSI D., CARLINI JÚNIOR B. Influence of Photoactivation Time on Flexural Strength of Restorative. v. 13, n°2, p. 56-60, 2008.

GUIMARÃES, F. B. R., GOMES, H. R., FONSECA, R. S., BARROS, L. M., MARINHO, V. A., FREITAS, A. B. D. A. Influence of polymerization time of different composites on water sorption. *Rev. Odontolo Ciência*, v. 23, n°1, p. 67-71, 2008.

HANSEL, C., LEYHAUSEN, G., MAI, U. E. H., GEURTSSEN, W. Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two cariesassociated micro-organisms in vitro. *Dent Mater*, v. 77, p. 60-70, 1998, *apud* SIDERIDOU, I., TSERKI, V.,

PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials*, v. 24, p. 655-665, 2003.

HANSEN, E. K., ASMUSSEN, E., Correlation between depth of cure and surface hardness of a lightactivated resin. *Scand J Dent Res*, v. 101, nº 1, p. 62-64, 1993.

HIMMELBLAU, D. M. *Process analysis by statistical methods*. J.Wiley, New York, 1970.

HUNTER, G., LANE, D. M., SCRIMGEOUR, S. N., MCDONALD, P. J., LLOYD, C. H., Measurement of the diffusion on liquids into dental restorative resin by stray-field nuclear magnetic resonance imaging (STRAFI). *Dental Materials*, v. 19, p. 632-638, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO 4049 : 2002 – Dentistry – Resin-based filing materials. 7.12. Water Sorption and Solubility., 2002.

ITO, S., HOSHINO, T., IJIMA, M., TSUKAMOTO, N., PASHLEY, D. H., SAITO, T., Water sorption/solubility of self-etching dentin bonding agents. v. 26, p. 617-626, 2010.

JACOBSEN, N., AASENDEN, R., HENSTEN-PETTERSEN, A. Occupational health complaints and adverse patient reactions as perceived by personnel in public dentistry. *Community Dent Oral Epidemiol*; v. 19, p. 155-159, 1991.

KANCHANAVASITA, W., ANSTICE, H. M., PEARSON, G. J., Water sorption characteristics of resin-modified glass-ionomer cements. *Biomaterials*, v. 18, p. 343-349, 1997.

KARABELA, M. M., SIDERIDOU, I. D., Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. v. 24, p. 1631-1639, 2008.

KERBY, R. E., KNOBLOCH, L. A., SCHRICKER, S., GREGG, B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dental Materials*, v.25, p.302-313, 2009.

KIM, J. W., KIM, L. U., KIM, C. K., CHO, B. H., KIM, O. Y. Characteristics of novel dental composites containing 2,2-bis[4-(2-methoxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane as a base resin. *Biomacromolecules*, v. 7, p. 154–160, 2006.

KUMAR, H., SIDDARAMAIAH, A. Study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer*, v.46, p.7140-7155, 2005.

LEE, S Y., HUANG, H. M., LIN, C. Y., SHIH, Y. H. Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths. *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 25, p. 575–588, 1998.

LEITE, F. Validação em Análise Química, 4ª Ed., Editora Átomo, Campinas, SP, 2002.

LOPES, L. G., SOUZA, J. B., ANDRADE, F. R., FERREIRA, P. R., FREITAS, G. C., BARNABÉ, W., CAMPOS, B. B. Profundidade de Polimerização de Resinas Híbrida, Micro e Nanoparticuladas Utilizando Luz Halógena ou Led de Segunda Geração. v. 15, nº 39, p. 37-43, 2006.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. 1ª Ed, Editora e-papers, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

LUNA, A. S. Química Analítica Ambiental, 1ª Ed., Editora da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

MALACARNE, J., CARVALHO, R. M., GOES, M. F., SVIZERO, N., PASHLEY, D. H., TAY, F. R., YIU, C. K., CARRILHO, M. R. O. Water sorption/solubility of dental adhesive resins, *Dental Materials*, 2006.

MALACARNE-ZANON, J., PASHLEY, D. H., AGEE, K. A., FOULGER, S., ALVES, M. C., BRESCHI, L., CADENARO, M., GARCIA, F. P., CARRILHO, M. R. Effects of ethanol addition on the water sorption/solubility and percent conversion of comonomers in model dental adhesives. *Dental Materials*, v. 25, p. 1275-1284, 2009.

MARTIN, N., JEDYNAKIEWICZ, N. Measurement of water sorption in dental composites. *Biomaterials*, v. 19, p. 77-83, 1998.

MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D., THOMAS, M. J. K., VOGEL, Análise Química Quantitativa, 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002.

MESLARD, J. C. et al. Reversible immobilization of indomethacin and controlled release from ophthalmic hydrogels. *Polymer Reprints*, v. 30, nº 1, p. 488-489, 1989, *apud* MONÇÃO, A. P. S. Síntese de hidrogéis de pHEMA para liberação controlada de drogas e meios ácido e neutro e estudo da difusão, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, dissertação (Mestrado), 1997.

MICHELSEN, V. B., LYGRE, H., SKALEVIK, R., TVEIT, A. B., SOLHEIM, E. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci*, v.111 p. 263–271, 2003.

MITRA, S. B., Wu, D., Holmes B.N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*. v. 134, p. 1382-1390, 2003.

MOHARAMZADEH, K., VAN NOORT, R., BROOK, I. M., SCUTT, A. M. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media, *J Mater Sci: Mater Med*, v. 18, p. 133-137, 2007.

MONÇÃO, A. P. S. Síntese de hidrogéis de pHEMA para liberação controlada de drogas e meios ácido e neutro e estudo da difusão, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, dissertação (Mestrado), 1997.

MONDELLI, J. Estética e Cosmética em Clínica Integrada Restauradora. 1.ed., Editora Quintessena, São Paulo, SP, 2003.

MOREIRA, F. A. Estudo do Efeito de Dois Modos de Foto polimerização nas Propriedades Mecânicas e Térmicas de Duas Marcas de Resinas Dentais Comerciais. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, dissertação (Mestrado), 2005.

MOSZNER, N., GIANASMIDIS, A., KLAPDOHR, S, FISCHER, U. K, RHEINBERGER, V. Sol-gel materials 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components. *Dental Materials*, v. 24, p. 851-856, 2008.

MUNKSGAARD, E. C., PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E., Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *Eur J Oral Sci*, v. 108, p. 341-345, 2000.

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.

OYSAED, H., RUYTER, I.E. Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *Journal of Dental Research*, v. 65, p. 1315-1318, 1986.

OYSAED, H, RUYTER, I. E. Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under dry and wet conditions. *J Biomed Mater Res*. v. 20, p. 261, 1986.

PEREIRA, S. G., OSORIO, R., TOLEDANO, M., CABRERIZO-VÍLCHEZC, M. A., NUNES, T. G., KALACHANDRA, S. Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties. *Dental Materials*, v. 23, p. 1189-1198, 2007.

REIS, A. C., PANZERI, H., AGNELLI, J. A. M. Caracterização microestrutural de uma resina condensável condensada manual e mecanicamente. *Brazilian Oral Res*, v.14, nº122, 2000.

ROGALEWICZ, R., BATKO, K., VOELKEL, A., Identification of organic extractables from commercial resin-modified glass-ionomers using HPLC-MS. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 8, p. 750–758, 2006.

RUEGGEBERG, F. A. Spectral irradiance of contemporary photo-curing units. *Journal of Dental Research*, v 79, p. 333, 2000.

RUGGIERO, M. A. G., LOPES, V. L. R. Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais. São Paulo: McGraw-Hill, p. 57, 1988.

RUYTER, I. E. Physical and chemical aspects related to substances released from polymer materials in an aqueous environment. *Advanced Dental Research*, v. 9, p. 344, 1995.

SANTANA, L. R. S., CRUZ, C. E. D., CATAI, R. E., BIANCHI, E. C., ULHOA, M. P. M., FREITAS, C. A., AGUIAR, P. R., SALGADO, M. H., FREITAS, M. F. A. Estudo da Influência da Exposição de Resinas Compostas sob Diferentes Tempos de Foto polimerização por LED (Diodo Emissor de Luz). *Revista Matéria*, v. 10, nº 2, p 290-297, 2005.

SANTERRE, J. P., SHAJII, L, LEUNG, B. W. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med*, v. 12, p. 136-151, 2001, *apud* MALACARNE, J., CARVALHO, R. M., GOES, M. F., SVIZERO, N., PASHLEY, D. H., TAY, F. R., YIU, C. K., CARRILHO, M. R. O. Water sorption/solubility of dental adhesive resins, *Dental Materials*, 2006.

SANTOS, C., CLARKE, R. L., BRADEN, M., GUITIAN, F., DAVY, K. W. M. Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials*, v. 23, p. 1897–1904, 2002.

SCARRET, D. C., SÖDERHOLM, K. J. M., YBATICH, C. D. Water and abrasive effects on three-body wear of composites. *J Dent Res*, v. 70, p. 1074, 1991, *apud* SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials*, v. 24, p. 655-665, 2003.

SIDERIDOU, I. D., ACHILIAS, D. S. Elution Study of Unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from Light-Cured Dental Resins and Resin Composites Using HPLC. Wiley Periodicals, Inc., p. 617-626, 2005.

SIDERIDOU, I. D., ACHILIAS, D. S., KARABELA, M. M. Sorption kinetics of ethanol/water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites, *Journal of biomedical materials research*. V. 81B, Issue 1, p. 207-218, 2006.

SIDERIDOU, I. D., ACHILIAS, D. S., 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.

SIDERIDOU, I. D., KARABELA, M. M. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dental Materials*, v. 25, p 1315-1324, 2009.

SIDERIDOU, I. D., KARABELA, M. M., BIKIARIS, D. N. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. v. 23, p.1142-1149, 2007.

SIDERIDOU, I, KARABELA, M. M., VOUVOUDI, E. CH. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. *Dental Materials*, v. 24, p.737-743, 2008.

SIDERIDOU, I. D., KARABELA, M. M., VOUVOUDI, E. CH. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dental Materials*, v. 24, p.1131-1136, 2008.

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

SILVA e SOUZA, M. H., CARVALHO, R. M., MONDELLI, R. F. L. *Odontologia Estética: Fundamentos e Aplicações Clínicas, Restaurações com Resinas Compostas*. 1.ed., Livraria Santos Editora, São Paulo, S.P., 2000.

SILVA e SOUZA, M. H., CARVALHO, R. M., MONDELLI, R. F. L., FRANCO, E. B., PINHEIRO, R. F. *Odontologia Estética: Fundamentos e Aplicações Clínicas, Restaurações Indiretas sem metal: Resinas Compostas e Cerâmica*. 1.ed., Livraria Santos Editora, São Paulo, S.P., 2001.

SÖDERHOLM, K. J. M., ROBERTS, M. J. Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *J Dent Res*, v.69, p. 1812, 1990, *apud* SIDERIDOU, I. D., TSERKI,

V., PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials*, v. 24, p. 655-665, 2003.

SÖDERHOLM, K. J. M., ZIGAN, M., RAGAN, M., FISCHLSCHWEIGER, W., BERGMAN, M. Hydrolytic degradation of dental composites. *Journal of Dental Research*, v. 63, p. 1248-1254, 1984.

SOUZA, R. O. A., MICHIDA, S. M. A., ZOGHEIBE, L. V., LOMBARDO, G. H. L., PEREIRA, P. C., BARCA, D. C., PAVANELLI, C. A. Evaluation of Vickers hardness of direct and indirect composite resins. *Cienc Odontol Bras*, v. 12, nº 1, p. 23-30, 2009.

SOUZA, A. L. T., OLIVEIRA, F. M. M. P. C., MOYSÉS, M. R., ASSIS, C. P., RIBEIRO, J. C. R., DIAS, S. C. Evaluation of resistance to compression of composite resins. *Arquivos em Odontologia*, v.43, nº 01, 2007.

SPAHL, W., BUDZIKIEWICZ, H., GEURSTEN, W. Extractable residual monomers from various resin materials—a qualitative study. *J Dent Res*, v. 73, p. 295, 1994, *apud* SIDERIDOU, I. D., TSERKI V., PAPANASTASIOU G., Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resin. *Biomaterials*, v. 24, p. 655-665, 2003.

SUSIN, A. H., OLIVEIRA JÚNIOR, O. B., ACHUTTI, M. A. C. Espessura de camada híbrida: influência de sistemas adesivos e condições do substrato dentinário. *JBD*. v. 2, nº 7, p. 226-235, 2003.

TANAKA, K., TAIRA, M., SHINTANI, H., WAKASA, K., YAMAKI, M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. *J. Oral. Rehabil.* v. 18, p.353, 1991.

TAY, F. R., PASHLEY, D. H., GARCIA-GODOY, F., YIU, C. K. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part II. Silver tracer penetration evidence. *Am J Dent*, v. 17, p. 315–322, 2004.

TEIJÓN, J. M., TRIGO, R. M., GARCÍA, O., BLANCO, M. D. Cytarabine trapping in poly(2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels: drug delivery studies. *Biomaterials* v. 18, p.383-388, 1997.

TESHIMA, W., NOMURA, Y., IKEDA, A., KAWAHARA, T., OKAZAKI, M., NAHARA, Y. Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins. *Polym Degradation Stability*. v. 84, p. 167–172, 2004.

TONHI, E., COLLINS, K. E., JARDIM, I. C. S. F., COLLINS, C. H. Stationary phases for reversed phase high performance liquid chromatography (rp-hplc) based on functionalized inorganic oxide surfaces. *Química Nova*, v. 25, nº4, p. 616-623, 2002.

TORSTENSON, B., BRANNSTROM, M. Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress. *Oper Dent*, v. 13, p. 24-31, 1988, *apud* KANCHANAVASITA, W., ANSTICE, H. M., PEARSON, G. J., Water sorption characteristics of resin-modified glass-ionomer cements. *Biomaterials* v. 18, p. 343-349, 1997.

ULHOA, M. P. M., SANTANA, L. R. S., BIANCHI, E. C., CRUZ, C. E. D., AGUIAR, P. R. Comparação da Influência entre Tempos de Polimerização em Resinas Compostas Polimerizadas com LED e Luz Incandescente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº 3, p. 258-262, 2007.

WANG, Y., SPENCER, P. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. *J Dent Res* v. 82, p. 141-145, 2003, *apud* MALACARNE, J., CARVALHO, R. M., GOES, M. F., SVIZERO, N., PASHLEY, D. H., TAY, F. R., YIU, C. K., CARRILHO, M. R. O. Water sorption/solubility of dental adhesive resins, *Dental Materials*, 2006.

WU, G., NIE, J. Synthesis and evaluation of ethylene glycol 3-diethylamino-propionate methacrylate as a polymerizable amine coinitiator for dental application. *Dental Materials*, 2006.

VERGNAUD, J. M. Liquid transport processes in polymeric materials. New Jersey, USA: Prentice-Hall Inc. 1991, *apud* SIDERIDOU, I. D., ACHILIAS, D. S., 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.

VERONEZI, M. C. Influência da ciclagem térmica e do método de avaliação na determinação da microinfiltração em restaurações de resina composta. Bauru, Faculdade de Odontologia de Bauru, tese (Doutorado), 2000.

YIU, C. K.Y., KING, N. M., CARRILHO, M. R.O., SAURO, S., RUEGGEBERG, F. A., PRATI, C., CARVALHO, R. M., PASHLEY, D. H., TAYA, F. R. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. *Biomaterials*, v. 27, p. 1695-1703, 2006.

ZHANG, Y., XU, J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 19, p.2477–2483, 2008.

ANEXO A

Tabela A. 1- Tabela de dados – resina Filtek Supreme, diâmetro 15,00 mm.

Tempo de Imersão	Meio	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Volume (mm ³)	M ₀ (g)	M _{24H} (g)	M _{48H} (g)	M _a (g)	M _d (g)	Sorção (µg/mm ³)	Solubilidade (µg/mm ³)
1 hora	Água	0,98	15,01	173,4	0,3395	0,3394	0,3391	0,3394	0,3385	5,190	3,460
1 hora	Água	1,06	15,00	187,3	0,3742	0,3746	0,3743	0,3746	0,3736	5,339	3,737
1 hora	Água	0,95	14,99	167,7	0,3070	0,3076	0,3074	0,3076	0,3070	3,579	2,386
1 hora	Água	1,00	14,98	176,2	0,3231	0,3231	0,3231	0,3233	0,3227	3,404	2,270
1 hora	Água	0,96	15,00	169,6	0,3113	0,3117	0,3116	0,3120	0,3112	4,716	2,358
1 hora	Etanol	1,00	14,99	176,5	0,3257	0,326	0,3259	0,3257	0,325	3,966	5,100
1 hora	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3277	0,3283	0,328	0,3276	0,3269	3,961	6,225
1 hora	Etanol	1,04	14,99	183,5	0,3239	0,3239	0,3239	0,3233	0,3225	4,359	7,628
1 hora	Etanol	1,08	15,00	190,9	0,3239	0,3239	0,3239	0,3233	0,3225	4,192	7,336
1 hora	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3340	0,3344	0,3344	0,3336	0,3329	3,961	8,488
6 horas	Água	1,04	15,00	183,8	0,3320	0,3321	0,3310	0,3317	0,3308	4,897	1,088
6 horas	Água	1,20	15,02	212,6	0,4230	0,4226	0,4226	0,4229	0,4221	3,763	2,352
6 horas	Água	1,06	15,01	187,6	0,3283	0,3284	0,3275	0,3283	0,3270	6,931	2,666
6 horas	Água	1,10	15,01	194,6	0,364	0,3636	0,3635	0,3642	0,3630	6,165	2,569
6 horas	Água	1,03	15,01	182,3	0,3018	0,3009	0,3016	0,3019	0,3014	2,743	1,097
6 horas	Etanol	1,10	14,98	193,9	0,3809	0,3803	0,3802	0,3804	0,3795	4,642	3,611
6 horas	Etanol	1,05	14,97	184,8	0,3341	0,3333	0,3334	0,3328	0,3326	1,082	4,329
6 horas	Etanol	1,15	14,97	202,4	0,3508	0,3506	0,3508	0,3501	0,3497	1,976	5,435
6 horas	Etanol	1,16	14,99	204,7	0,3508	0,3528	0,3528	0,3524	0,3519	2,442	4,396
6 horas	Etanol	1,08	15,02	191,4	0,3557	0,3557	0,3557	0,3552	0,3547	2,613	5,226
24 horas	Água	1,05	14,99	185,3	0,3688	0,3689	0,3682	0,3704	0,3681	12,41	0,5397
24 horas	Água	0,98	14,98	172,7	0,3190	0,3195	0,3192	0,3211	0,3182	16,79	5,790
24 horas	Água	1,05	14,98	185,1	0,364	0,3637	0,3637	0,3656	0,3635	11,35	1,081
24 horas	Água	1,08	15,00	190,9	0,3789	0,3792	0,3792	0,3811	0,3789	11,53	1,572
24 horas	Água	1,02	14,98	179,8	0,3337	0,3337	0,3337	0,3357	0,3334	12,80	1,669
24 horas	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3195	0,3192	0,3192	0,3186	0,3175	6,225	9,620

24 horas	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3029	0,3029	0,3028	0,3022	0,301	6,791	10,19
24 horas	Etanol	1,11	15,00	196,2	0,3909	0,3905	0,3902	0,3900	0,3888	6,118	7,137
24 horas	Etanol	0,95	15,00	167,9	0,2925	0,2919	0,2918	0,2915	0,2903	7,148	8,935
24 horas	Etanol	1,02	14,98	179,8	0,3523	0,352	0,3516	0,3517	0,3503	7,788	7,232
2 dias	Água	1,10	14,98	193,9	0,3592	0,3587	0,3589	0,3615	0,3584	15,99	2,579
2 dias	Água	1,10	15,00	194,4	0,3689	0,3682	0,3682	0,3708	0,3671	19,03	5,659
2 dias	Água	1,12	14,98	197,4	0,3742	0,3739	0,3739	0,3762	0,3734	14,19	2,533
2 dias	Água	1,06	15,00	187,3	0,3522	0,3517	0,3517	0,3546	0,3509	19,75	4,271
2 dias	Água	1,05	15,00	185,6	0,3273	0,3272	0,3269	0,3296	0,3262	18,32	3,773
2 dias	Etanol	1,05	14,98	185,1	0,3192	0,3188	0,3183	0,3191	0,3176	8,106	3,783
2 dias	Etanol	1,08	14,98	190,3	0,3232	0,3228	0,3225	0,3230	0,3215	7,881	5,254
2 dias	Etanol	1,15	15,00	203,2	0,3644	0,3641	0,3640	0,3640	0,3626	6,889	6,889
2 dias	Etanol	1,05	15,00	185,6	0,3597	0,3595	0,3596	0,3596	0,3585	5,928	5,928
2 dias	Etanol	1,04	15,00	183,8	0,3260	0,3259	0,3260	0,3261	0,3248	7,074	6,529
3 dias	Água	0,98	15,00	173,2	0,2840	0,2836	0,2838	0,2862	0,2837	14,44	0,5774
3 dias	Água	1,00	14,99	176,5	0,3344	0,334	0,3338	0,3362	0,3337	14,17	0,5666
3 dias	Água	1,03	14,99	181,8	0,3490	0,3487	0,3488	0,3517	0,3487	16,50	0,5501
3 dias	Água	1,10	14,98	193,9	0,3546	0,3543	0,3546	0,3573	0,3544	14,96	1,032
3 dias	Água	1,10	15,00	194,4	0,3399	0,3396	0,3397	0,3423	0,3394	14,92	1,543
3 dias	Etanol	1,03	15,00	182,0	0,3362	0,3364	0,3364	0,3362	0,3357	2,747	3,846
3 dias	Etanol	0,98	15,00	173,2	0,3161	0,3161	0,3164	0,3162	0,3151	6,352	7,507
3 dias	Etanol	1,01	15,00	178,5	0,3332	0,3319	0,3325	0,3316	0,3305	6,163	11,21
3 dias	Etanol	1,11	15,00	196,2	0,3631	0,3632	0,3635	0,3627	0,3616	5,608	9,686
3 dias	Etanol	1,10	15,00	194,4	0,3537	0,3537	0,3529	0,3527	0,3518	4,630	5,659
5 dias	Água	1,12	14,99	197,7	0,3245	0,3248	0,3247	0,3277	0,3243	17,20	2,024
5 dias	Água	1,07	14,98	188,6	0,3851	0,3853	0,3852	0,3884	0,3848	19,09	2,121
5 dias	Água	1,09	14,99	192,4	0,3494	0,3498	0,3496	0,3528	0,3494	17,68	1,040
5 dias	Água	1,02	14,99	180,0	0,3267	0,3275	0,3268	0,3300	0,3266	18,89	1,111
5 dias	Água	1,08	14,98	190,3	0,3239	0,3240	0,3240	0,3272	0,3238	17,86	1,051
5 dias	Etanol	1,03	14,99	181,8	0,3137	0,3135	0,3131	0,3130	0,3121	4,951	5,501
5 dias	Etanol	1,05	15,00	185,6	0,3271	0,3271	0,3266	0,3267	0,3259	4,311	3,773
5 dias	Etanol	0,95	15,00	167,9	0,2761	0,2738	0,2736	0,2735	0,2729	3,574	4,170

5 dias	Etanol	1,00	14,99	176,5	0,3346	0,3345	0,3343	0,3344	0,3332	6,800	6,233
5 dias	Etanol	1,04	15,00	183,8	0,3157	0,3159	0,3158	0,3163	0,3151	6,529	3,809
7 dias	Água	1,10	15,00	194,4	0,3790	0,3794	0,3790	0,3834	0,3788	23,66	1,029
7 dias	Água	0,98	15,01	173,4	0,3001	0,3000	0,2998	0,3033	0,2993	23,07	2,883
7 dias	Água	1,10	15,01	194,6	0,3463	0,3458	0,3460	0,3494	0,3457	19,01	1,541
7 dias	Água	1,05	14,99	185,3	0,3343	0,3339	0,3342	0,3372	0,3337	18,89	2,698
7 dias	Água	0,95	15,01	168,1	0,2694	0,2682	0,2687	0,2711	0,2683	16,66	2,379
7 dias	Etanol	1,05	15,00	185,6	0,3542	0,3539	0,3539	0,3540	0,3529	5,928	5,389
7 dias	Etanol	0,98	15,01	173,4	0,2831	0,2829	0,2830	0,2828	0,2815	7,497	8,650
7 dias	Etanol	1,10	14,99	194,1	0,3574	0,3553	0,3553	0,3553	0,3539	7,212	7,212
7 dias	Etanol	1,06	15,00	187,3	0,3552	0,3559	0,3551	0,3550	0,3538	6,406	6,940
7 dias	Etanol	1,06	15,00	187,3	0,3482	0,3467	0,3478	0,3474	0,3463	5,872	8,008
10 dias	Água	1,08	15,00	190,9	0,3662	0,3660	0,3658	0,3698	0,3652	24,10	3,144
10 dias	Água	1,04	15,02	184,3	0,3203	0,3204	0,3201	0,3233	0,3197	19,54	2,171
10 dias	Água	1,08	15,00	190,9	0,3421	0,3442	0,3444	0,3471	0,3439	16,77	2,620
10 dias	Água	1,00	15,01	177,0	0,3136	0,3136	0,3139	0,3168	0,3131	20,91	4,521
10 dias	Água	0,98	15,00	173,2	0,3064	0,3062	0,3055	0,3095	0,305	25,98	2,887
10 dias	Etanol	1,10	15,00	194,4	0,3571	0,3570	0,3568	0,3570	0,3560	5,144	4,116
10 dias	Etanol	1,06	15,00	187,3	0,3384	0,3382	0,3382	0,3383	0,3372	5,872	5,339
10 dias	Etanol	0,98	15,01	173,4	0,2870	0,2864	0,2863	0,2864	0,2853	6,343	5,767
10 dias	Etanol	1,08	15,00	190,9	0,3430	0,3419	0,3417	0,3419	0,3410	4,716	3,668
10 dias	Etanol	1,10	15,01	194,6	0,3500	0,3496	0,3494	0,3491	0,3486	2,569	4,110
15 dias	Água	1,00	15,01	177,0	0,3055	0,3051	0,3052	0,3092	0,3051	23,17	0,5651
15 dias	Água	1,00	15,01	177,0	0,3294	0,3292	0,3291	0,3332	0,3289	24,30	1,130
15 dias	Água	1,08	15,00	190,9	0,3317	0,3309	0,3309	0,335	0,3307	22,53	1,048
15 dias	Água	1,15	15,01	203,5	0,4074	0,4069	0,4065	0,4113	0,4062	25,06	1,474
15 dias	Água	1,05	15,02	186,0	0,3282	0,3315	0,3312	0,3352	0,3310	22,58	1,075
15 dias	Etanol	1,04	15,01	184,0	0,3465	0,3466	0,3464	0,3470	0,3456	7,608	4,347
15 dias	Etanol	1,05	14,98	185,1	0,3518	0,3514	0,3516	0,3526	0,3513	7,025	1,621
15 dias	Etanol	1,10	15,01	194,6	0,3782	0,3778	0,3780	0,3784	0,3772	6,165	4,110
15 dias	Etanol	1,12	15,00	197,9	0,3522	0,3516	0,3517	0,3519	0,3505	7,074	6,063
15 dias	Etanol	1,07	15,01	189,3	0,3471	0,3468	0,3468	0,3465	0,345	7,922	9,507

30 dias	Água	1,00	15,02	177,2	0,2890	0,2885	0,2891	0,2923	0,2880	24,27	6,208
30 dias	Água	1,09	14,99	192,4	0,3358	0,3527	0,3534	0,3583	0,3520	32,75	7,278
30 dias	Água	0,98	14,98	172,7	0,2575	0,2567	0,2572	0,2600	0,2557	24,90	8,685
30 dias	Água	1,00	15,01	177,0	0,2824	0,2816	0,2820	0,2860	0,2808	29,39	6,782
30 dias	Água	1,02	14,99	180,0	0,3057	0,3054	0,3059	0,3086	0,3047	21,67	6,666
30 dias	Etanol	1,01	15,00	178,5	0,2953	0,2948	0,2949	0,2979	0,2932	26,33	9,525
30 dias	Etanol	0,98	15,00	173,2	0,2673	0,2667	0,2674	0,2692	0,2659	19,06	8,661
30 dias	Etanol	1,03	15,02	182,5	0,3054	0,3059	0,3058	0,3096	0,304	30,69	9,863
30 dias	Etanol	0,98	14,99	172,9	0,2659	0,2662	0,2659	0,269	0,2634	32,38	14,46
30 dias	Etanol	1,04	15,01	184,0	0,3012	0,3014	0,3013	0,3031	0,2993	20,65	10,87
60 dias	Água	1,04	15,02	184,3	0,3649	0,3648	0,3649	0,3705	0,3642	34,19	3,799
60 dias	Água	1,05	15,02	186,0	0,3449	0,3450	0,3449	0,3501	0,3443	31,18	3,225
60 dias	Água	1,02	15,00	180,2	0,3297	0,3297	0,3296	0,3354	0,3289	36,06	3,884
60 dias	Água	1,01	15,02	179,0	0,3399	0,3396	0,3398	0,3445	0,3391	30,18	3,912
60 dias	Água	0,98	15,00	173,2	0,3042	0,3044	0,3046	0,3083	0,3039	25,41	4,042
60 dias	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3097	0,3098	0,3095	0,3133	0,3079	30,56	9,054
60 dias	Etanol	1,10	15,01	194,6	0,3921	0,3921	0,392	0,3972	0,3909	32,37	5,651
60 dias	Etanol	1,08	15,01	191,1	0,3377	0,3376	0,3376	0,3415	0,3358	29,83	9,419
60 dias	Etanol	1,00	15,00	176,7	0,3203	0,3191	0,3191	0,3211	0,3173	21,50	10,19
60 dias	Etanol	1,15	15,00	203,2	0,3438	0,3428	0,3426	0,3445	0,3403	20,67	11,32

Tabela A. 2 – Tabela de resultados – resina Filtek Supreme, diâmetro 6,00 mm.

Tempo de Imersão	Meio	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Volume (mm ³)	M ₀ (g)	M _{24H} (g)	M _{48H} (g)	M _a (g)	M _d (g)	Sorção (µg/mm ³)	Solubilidade (µg/mm ³)
1 hora	Água	1,154	6,67	40,32	0,0806	0,0810	0,0809	0,0812	0,0807	12,40	4,960
1 hora	Água	1,060	6,68	37,15	0,0772	0,0772	0,0773	0,0778	0,0770	21,53	8,076
1 hora	Água	1,050	6,78	37,91	0,0772	0,0773	0,0774	0,0776	0,0772	10,55	5,276
1 hora	Água	1,020	6,71	36,07	0,0747	0,0747	0,0748	0,0750	0,0744	16,63	11,09
1 hora	Água	0,940	6,70	33,14	0,0671	0,0672	0,0671	0,0673	0,0668	15,09	9,052
1 hora	Etanol	1,106	6,71	39,11	0,0815	0,0815	0,0813	0,0818	0,0810	20,46	7,671
1 hora	Etanol	1,082	6,69	38,03	0,0790	0,0795	0,0791	0,0793	0,0786	18,40	13,15
1 hora	Etanol	1,090	6,70	38,43	0,0796	0,0798	0,0795	0,0799	0,0793	15,61	5,204
1 hora	Etanol	1,102	6,69	38,74	0,8150	0,0815	0,0816	0,0818	0,0814	10,33	5,163
1 hora	Etanol	1,000	6,72	35,47	0,0719	0,0721	0,0719	0,0722	0,0716	16,92	8,458
6 horas	Água	1,025	6,67	35,82	0,0754	0,0750	0,0753	0,0754	0,0749	13,96	11,17
6 horas	Água	1,150	6,70	40,55	0,7890	0,0788	0,0789	0,0791	0,0787	9,866	4,933
6 horas	Água	1,035	6,69	36,38	0,0748	0,0746	0,0748	0,0749	0,0747	5,497	2,749
6 horas	Água	1,015	6,69	35,68	0,0734	0,0732	0,0734	0,0735	0,0733	5,606	2,803
6 horas	Água	1,113	6,70	39,22	0,0798	0,0798	0,0799	0,0801	0,0798	7,649	2,550
6 horas	Etanol	1,090	6,71	38,54	0,0784	0,0783	0,0790	0,0784	0,0783	2,594	18,16
6 horas	Etanol	1,030	6,76	36,97	0,0755	0,0751	0,0751	0,0750	0,0749	2,705	5,410
6 horas	Etanol	1,030	6,69	36,21	0,0751	0,0749	0,0752	0,0748	0,0747	2,762	13,81
6 horas	Etanol	1,015	6,69	35,68	0,0729	0,0730	0,0731	0,0731	0,0729	5,606	5,606
6 horas	Etanol	1,075	6,64	37,22	0,0811	0,0807	0,0810	0,0810	0,0809	2,686	2,686
24 horas	Água	0,958	6,73	34,08	0,0694	0,0695	0,0695	0,0700	0,0692	23,47	8,803
24 horas	Água	1,148	6,76	41,20	0,0822	0,0825	0,0827	0,0830	0,0825	12,14	4,854
24 horas	Água	1,158	6,71	40,95	0,0830	0,0831	0,0830	0,0833	0,0827	14,65	7,326
24 horas	Água	1,120	6,73	39,84	0,0798	0,0798	0,0799	0,0800	0,0796	10,04	7,530
24 horas	Água	1,074	6,72	38,09	0,0781	0,0780	0,0779	0,0782	0,0778	10,50	2,625
24 horas	Etanol	1,144	6,69	40,21	0,0799	0,0799	0,0800	0,0799	0,0794	12,43	14,92
24 horas	Etanol	1,050	6,65	36,47	0,0761	0,0761	0,0761	0,0759	0,0756	8,226	13,71
24 horas	Etanol	1,070	6,65	37,16	0,0770	0,0771	0,0773	0,0769	0,0766	8,072	18,84
24 horas	Etanol	1,070	6,73	38,06	0,0784	0,0784	0,0786	0,0782	0,0779	7,882	18,39

24 horas	Etanol	0,930	6,70	32,79	0,0784	0,0780	0,0780	0,0777	0,0775	6,100	15,25
2 dias	Água	1,184	6,74	42,24	0,0855	0,0847	0,0850	0,0858	0,0846	28,41	9,469
2 dias	Água	1,108	6,70	39,06	0,0805	0,0800	0,0805	0,0809	0,0799	25,60	15,36
2 dias	Água	1,022	6,69	35,92	0,0765	0,0769	0,0765	0,0770	0,0760	27,84	13,92
2 dias	Água	1,072	6,66	37,35	0,0795	0,0793	0,0791	0,0793	0,0782	29,46	24,10
2 dias	Água	1,098	6,68	38,48	0,0820	0,0817	0,0818	0,0824	0,0812	31,18	15,59
2 dias	Etanol	1,068	6,67	37,32	0,0787	0,0782	0,0777	0,0782	0,0775	18,76	5,359
2 dias	Etanol	1,136	6,72	40,29	0,0827	0,0828	0,0826	0,0825	0,0824	2,482	4,964
2 dias	Etanol	1,044	6,70	36,81	0,0772	0,0768	0,0765	0,0764	0,0762	5,434	8,150
2 dias	Etanol	1,072	6,68	37,57	0,0785	0,0780	0,0780	0,0778	0,0774	10,65	15,97
2 dias	Etanol	1,050	6,67	36,69	0,0772	0,0773	0,0770	0,0771	0,0769	5,451	2,726
3 dias	Água	0,918	6,63	31,69	0,0705	0,0713	0,0703	0,0708	0,0700	25,24	9,466
3 dias	Água	1,064	6,69	37,40	0,0790	0,0791	0,0791	0,0796	0,0788	21,39	8,021
3 dias	Água	1,092	6,71	38,62	0,0813	0,0810	0,0816	0,0820	0,0812	20,72	10,36
3 dias	Água	0,974	6,72	34,55	0,0690	0,0693	0,0690	0,0695	0,0687	23,16	8,684
3 dias	Água	1,118	6,69	39,30	0,0826	0,0830	0,0826	0,0832	0,0823	22,90	7,634
3 dias	Etanol	0,968	6,73	34,43	0,0693	0,0701	0,0694	0,0690	0,0687	8,712	20,33
3 dias	Etanol	0,976	6,67	34,10	0,0707	0,0712	0,0714	0,0704	0,0703	2,932	32,26
3 dias	Etanol	1,016	6,69	35,71	0,0747	0,0752	0,0746	0,0744	0,0743	2,800	8,400
3 dias	Etanol	1,130	6,74	40,32	0,0817	0,0816	0,0815	0,0813	0,0812	2,480	7,441
3 dias	Etanol	1,096	6,71	38,76	0,0796	0,0796	0,0797	0,0793	0,0792	2,580	12,90
5 dias	Água	1,024	6,66	35,67	0,0748	0,0750	0,0751	0,0758	0,0749	25,23	5,606
5 dias	Água	1,034	6,60	35,38	0,0757	0,0758	0,0758	0,0764	0,0755	25,44	8,481
5 dias	Água	1,158	6,70	40,83	0,0845	0,0846	0,0844	0,0851	0,0841	24,49	7,348
5 dias	Água	1,034	6,73	36,78	0,0769	0,0762	0,0761	0,0767	0,0759	21,75	5,437
5 dias	Água	1,126	6,70	39,70	0,0823	0,0814	0,0812	0,0816	0,0809	17,63	7,557
5 dias	Etanol	1,142	6,72	40,50	0,0824	0,0828	0,0829	0,0829	0,0824	12,34	12,34
5 dias	Etanol	0,998	6,68	34,98	0,0736	0,0734	0,0735	0,0734	0,0731	8,577	11,44
5 dias	Etanol	1,088	6,71	38,47	0,0808	0,0796	0,0798	0,0794	0,0792	5,198	15,60
5 dias	Etanol	0,990	6,72	35,11	0,0729	0,0722	0,0721	0,0722	0,0717	14,24	11,39
5 dias	Etanol	1,066	6,64	36,91	0,0778	0,0781	0,0782	0,0780	0,0778	5,418	10,84
7 dias	Água	0,992	6,63	34,25	0,0719	0,0718	0,0721	0,0726	0,0718	23,36	8,760

7 dias	Água	1,088	6,74	38,82	0,0786	0,0786	0,0790	0,0795	0,0788	18,03	5,152
7 dias	Água	1,040	6,71	36,78	0,0766	0,0768	0,0766	0,0774	0,0764	27,19	5,438
7 dias	Água	1,056	6,70	37,23	0,0772	0,0771	0,0773	0,0781	0,0771	26,86	5,372
7 dias	Água	1,114	6,69	39,16	0,0818	0,0817	0,0814	0,0826	0,0812	35,75	5,107
7 dias	Etanol	1,046	6,71	36,99	0,0762	0,0765	0,0764	0,0766	0,0761	13,52	8,111
7 dias	Etanol	1,040	6,70	36,67	0,0740	0,0741	0,0740	0,0744	0,0738	16,36	5,455
7 dias	Etanol	1,030	6,66	35,88	0,0749	0,0747	0,0748	0,0753	0,0746	19,51	5,574
7 dias	Etanol	1,032	6,73	36,71	0,0753	0,0751	0,0752	0,0754	0,0748	16,34	10,90
7 dias	Etanol	1,060	6,65	36,82	0,0780	0,0778	0,0777	0,0782	0,0774	21,73	8,149
10 dias	Água	1,036	6,70	36,53	0,0770	0,0767	0,0766	0,0776	0,0763	35,59	8,213
10 dias	Água	1,038	6,67	36,27	0,0771	0,0774	0,0776	0,0786	0,0773	35,84	8,271
10 dias	Água	1,052	6,66	36,65	0,0783	0,0784	0,0786	0,0794	0,0781	35,47	13,64
10 dias	Água	1,092	6,66	38,04	0,0797	0,0798	0,0801	0,0808	0,0797	28,92	10,51
10 dias	Água	1,064	6,65	36,96	0,0766	0,0768	0,0770	0,0776	0,0765	29,77	13,53
10 dias	Etanol	1,048	6,68	36,73	0,0766	0,0767	0,0770	0,0768	0,0763	13,61	19,06
10 dias	Etanol	1,062	6,64	36,77	0,0790	0,0790	0,0800	0,0796	0,0792	10,88	21,75
10 dias	Etanol	0,966	6,69	33,96	0,0717	0,0717	0,0720	0,0720	0,0718	5,890	5,890
10 dias	Etanol	1,104	6,68	38,69	0,0822	0,0819	0,0823	0,0826	0,0822	10,34	2,585
10 dias	Etanol	0,984	6,66	34,28	0,0726	0,0730	0,0731	0,0732	0,0727	14,59	11,67
15 dias	Água	0,932	6,72	33,06	0,0722	0,0717	0,0719	0,0725	0,0717	24,20	6,050
15 dias	Água	0,992	6,64	34,35	0,0743	0,0744	0,0742	0,0754	0,0741	37,84	2,911
15 dias	Água	0,930	6,65	32,30	0,0699	0,0697	0,0700	0,0705	0,0698	21,67	6,192
15 dias	Água	1,042	6,67	36,41	0,0789	0,0788	0,0788	0,0799	0,0787	32,96	2,747
15 dias	Água	1,086	6,69	38,17	0,0803	0,0800	0,0800	0,0811	0,0799	31,43	2,620
15 dias	Etanol	0,944	6,59	32,20	0,0724	0,0718	0,0719	0,0722	0,0714	24,85	15,53
15 dias	Etanol	0,998	6,61	34,25	0,0764	0,0762	0,0762	0,0765	0,0758	20,44	11,68
15 dias	Etanol	1,068	6,71	37,77	0,0791	0,0788	0,0789	0,0792	0,0783	23,83	15,89
15 dias	Etanol	0,958	6,62	32,97	0,0710	0,0707	0,0710	0,0712	0,0705	21,23	15,16
15 dias	Etanol	1,008	6,66	35,12	0,0755	0,0754	0,0758	0,0759	0,0752	19,93	17,09
30 dias	Água	1,142	6,69	40,14	0,0850	0,0855	0,0854	0,0864	0,0849	37,37	12,46
30 dias	Água	0,988	6,69	34,73	0,0754	0,0751	0,0750	0,0760	0,0747	37,43	8,638
30 dias	Água	0,954	6,65	33,13	0,0709	0,0706	0,0707	0,0713	0,0702	33,20	15,09

30 dias	Água	0,944	6,72	33,48	0,0690	0,0695	0,0693	0,0700	0,0692	23,89	2,987
30 dias	Água	0,974	6,58	33,12	0,0700	0,0701	0,0699	0,0709	0,0695	42,27	12,08
30 dias	Etanol	0,982	6,66	34,21	0,0730	0,0729	0,0728	0,0732	0,0722	29,23	17,54
30 dias	Etanol	1,066	6,71	37,70	0,0797	0,0797	0,0795	0,0799	0,0791	21,22	10,61
30 dias	Etanol	1,044	6,69	36,70	0,0788	0,0788	0,0785	0,0792	0,0784	21,80	2,725
30 dias	Etanol	1,144	6,70	40,33	0,0837	0,0835	0,0834	0,0837	0,0831	14,88	7,438
30 dias	Etanol	1,042	6,71	36,85	0,0764	0,0765	0,0764	0,0767	0,0760	19,00	10,86
60 dias	Água	0,958	6,63	33,07	0,0628	0,0623	0,0624	0,0632	0,0620	36,28	12,09
60 dias	Água	0,990	6,71	35,01	0,0717	0,0713	0,0715	0,0721	0,0712	25,71	8,569
60 dias	Água	1,034	6,70	36,46	0,0748	0,0741	0,0744	0,0752	0,0739	35,66	13,72
60 dias	Água	0,980	6,60	33,53	0,0705	0,0701	0,0701	0,0710	0,0698	35,79	8,948
60 dias	Água	0,964	6,66	33,58	0,0692	0,0687	0,0692	0,0699	0,0687	35,73	14,89
60 dias	Etanol	1,016	6,69	35,71	0,0748	0,0745	0,0746	0,0748	0,0740	22,40	16,80
60 dias	Etanol	0,962	6,70	33,92	0,0714	0,0710	0,0711	0,0720	0,0706	41,28	14,74
60 dias	Etanol	1,042	6,65	36,19	0,0754	0,0746	0,0751	0,0758	0,0745	35,92	16,58
60 dias	Etanol	0,972	6,66	33,86	0,0704	0,0699	0,0702	0,0707	0,0697	29,53	14,77
60 dias	Etanol	0,944	6,70	33,28	0,0659	0,0654	0,0659	0,0665	0,0654	33,05	15,02

Tabela A. 3 - Tabela de dados – resina Estelite Σ , diâmetro 15,00 mm.

Tempo de Imersão	Meio	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Volume (mm ³)	M ₀ (g)	M _{24H} (g)	M _{48H} (g)	M _a (g)	M _d (g)	Sorção (µg/mm ³)	Solubilidade (µg/mm ³)
1 hora	Água	1,050	14,99	185,3	0,3217	0,3212	0,3213	0,3220	0,3209	5,936	2,159
1 hora	Água	0,980	15,01	173,4	0,2925	0,2929	0,2932	0,2935	0,2928	4,037	2,307
1 hora	Água	1,120	15,00	197,9	0,3502	0,349	0,3495	0,3508	0,3493	7,579	1,011
1 hora	Água	1,080	15,01	191,1	0,3474	0,3451	0,3453	0,3467	0,3450	8,896	1,570
1 hora	Água	1,030	15,00	182,0	0,2757	0,2758	0,2759	0,2764	0,2752	6,593	3,846
1 hora	Etanol	1,030	15,00	182,0	0,3012	0,3007	0,3013	0,3007	0,2995	6,593	9,889
1 hora	Etanol	1,030	14,98	181,5	0,2923	0,2918	0,2918	0,2914	0,2909	2,754	4,958
1 hora	Etanol	1,040	15,00	183,8	0,3215	0,3211	0,321	0,3208	0,3199	4,897	5,985
1 hora	Etanol	1,000	14,99	176,5	0,2880	0,2876	0,2875	0,2877	0,2865	6,800	5,666
1 hora	Etanol	1,050	14,99	185,3	0,3256	0,3253	0,3247	0,3252	0,3241	5,936	3,238
6 horas	Água	1,062	15,01	187,9	0,3326	0,3327	0,3329	0,3331	0,3323	4,257	3,193
6 horas	Água	1,056	15,00	186,6	0,3234	0,3232	0,3232	0,3235	0,3225	5,359	3,751
6 horas	Água	0,994	15,00	175,7	0,2923	0,2921	0,2920	0,2922	0,2913	5,124	3,985
6 horas	Água	1,024	15,01	181,2	0,3091	0,3087	0,3090	0,3091	0,3080	6,071	5,519
6 horas	Água	1,07	15,00	189,1	0,3475	0,3472	0,3475	0,3476	0,3465	5,818	5,289
6 horas	Etanol	1,048	15,02	185,7	0,2944	0,2938	0,2936	0,2940	0,2926	7,539	5,385
6 horas	Etanol	0,990	15,01	175,2	0,2567	0,2565	0,2568	0,2564	0,2553	6,279	8,563
6 horas	Etanol	1,058	15,01	187,2	0,3327	0,3326	0,3325	0,3328	0,3314	7,478	5,876
6 horas	Etanol	1,010	15,01	178,7	0,2613	0,2609	0,2607	0,2612	0,2599	7,274	4,476
6 horas	Etanol	1,043	15,00	184,3	0,2815	0,2814	0,2811	0,2812	0,2799	7,053	6,511
24 horas	Água	1,06	14,98	186,8	0,3056	0,3040	0,3039	0,3056	0,3038	9,635	0,5353
24 horas	Água	1,03	15,00	182,0	0,2919	0,2914	0,2916	0,2929	0,2910	10,44	3,296
24 horas	Água	1,10	15,00	194,4	0,3528	0,3526	0,3524	0,3539	0,3522	8,745	1,029
24 horas	Água	1,02	15,00	180,2	0,2951	0,2953	0,2952	0,2968	0,2951	9,431	0,5548
24 horas	Água	1,02	15,01	180,5	0,2837	0,2839	0,2837	0,2851	0,2835	8,865	1,108
24 horas	Etanol	1,01	15,00	178,5	0,2956	0,2956	0,2956	0,2957	0,2938	10,65	10,09
24 horas	Etanol	1,04	14,99	183,5	0,3196	0,3194	0,3191	0,3198	0,3181	9,262	5,448

24 horas	Etanol	1,07	15,00	189,1	0,3200	0,3204	0,3207	0,3207	0,3192	7,933	7,933
24 horas	Etanol	1,07	15,01	189,3	0,3125	0,3124	0,3126	0,3126	0,3111	7,922	7,922
24 horas	Etanol	0,98	15,01	173,4	0,3000	0,2986	0,2988	0,2985	0,2974	6,343	8,073
2 dias	Água	1,08	14,99	190,6	0,3413	0,3412	0,3415	0,3439	0,3410	15,22	2,623
2 dias	Água	1,03	14,99	181,8	0,3192	0,3197	0,3190	0,3215	0,3185	16,50	2,751
2 dias	Água	1,05	14,98	185,1	0,3082	0,3085	0,3081	0,3101	0,3080	11,35	0,5404
2 dias	Água	1,02	15,00	180,2	0,3083	0,3076	0,3082	0,3101	0,3080	11,65	1,110
2 dias	Água	1,10	15,00	194,4	0,3209	0,3210	0,3210	0,3229	0,3207	11,32	1,543
2 dias	Etanol	1,04	15,00	183,8	0,3297	0,3297	0,3297	0,3304	0,3283	11,43	7,618
2 dias	Etanol	1,08	15,00	190,9	0,3371	0,3375	0,3375	0,3377	0,3357	10,48	9,431
2 dias	Etanol	1,07	14,98	188,6	0,3304	0,3305	0,3307	0,3308	0,3287	11,14	10,61
2 dias	Etanol	0,98	15,00	173,2	0,2894	0,2898	0,2900	0,2901	0,2882	10,97	10,39
2 dias	Etanol	1,08	14,99	190,6	0,3251	0,3260	0,3250	0,3254	0,3234	10,49	8,395
3 dias	Água	1,04	15,02	184,3	0,2983	0,2979	0,2982	0,3001	0,2980	11,40	1,085
3 dias	Água	1,03	15,00	182,0	0,2908	0,2906	0,2907	0,2925	0,2905	10,99	1,099
3 dias	Água	1,05	15,01	185,8	0,2986	0,2981	0,2981	0,3004	0,2979	13,46	1,076
3 dias	Água	1,06	15,00	187,3	0,2995	0,2992	0,2993	0,3013	0,2989	12,81	2,135
3 dias	Água	1,03	15,01	182,3	0,2956	0,2953	0,2953	0,2971	0,295	11,52	1,646
3 dias	Etanol	1,06	15,00	187,3	0,3015	0,3012	0,3010	0,3030	0,2997	17,62	6,940
3 dias	Etanol	1,03	15,03	182,7	0,2825	0,2823	0,2821	0,2844	0,2813	16,96	4,378
3 dias	Etanol	1,05	15,01	185,8	0,2972	0,2975	0,2969	0,2984	0,2959	13,46	5,382
3 dias	Etanol	1,04	15,00	183,8	0,2901	0,2898	0,2897	0,2911	0,2885	14,15	6,529
3 dias	Etanol	1,08	15,01	191,1	0,3319	0,3316	0,3315	0,3329	0,3301	14,65	7,326
5 dias	Água	1,10	15,02	194,9	0,3368	0,3363	0,3363	0,3389	0,3358	15,91	2,565
5 dias	Água	1,05	15,01	185,8	0,3046	0,3044	0,3042	0,3064	0,3037	14,53	2,691
5 dias	Água	1,08	15,03	191,6	0,3198	0,3196	0,3193	0,3219	0,3190	15,13	1,566
5 dias	Água	1,07	15,00	189,1	0,3100	0,3100	0,3097	0,3118	0,3094	12,69	1,587
5 dias	Água	1,03	15,01	182,3	0,2891	0,2890	0,2886	0,2902	0,2880	12,07	3,292
5 dias	Etanol	1,014	15,00	179,2	0,3329	0,3327	0,3327	0,3326	0,3303	12,84	13,39
5 dias	Etanol	0,984	14,98	173,4	0,2800	0,2799	0,2802	0,2823	0,2783	23,06	10,96
5 dias	Etanol	0,970	15,00	171,4	0,2892	0,2890	0,2892	0,2903	0,2869	19,84	13,42
5 dias	Etanol	0,974	15,00	172,1	0,2900	0,2897	0,2897	0,2911	0,2879	18,59	10,46
5 dias	Etanol	1,026	14,98	180,8	0,3190	0,3190	0,3185	0,3191	0,3160	17,14	13,83

7 dias	Água	1,032	15,00	182,4	0,3391	0,3386	0,3383	0,3417	0,3372	24,68	6,032
7 dias	Água	1,02	14,99	180,0	0,3236	0,3229	0,3229	0,3253	0,3220	18,33	5,000
7 dias	Água	1,036	14,98	182,6	0,3092	0,3087	0,3088	0,3110	0,3078	17,53	5,477
7 dias	Água	0,994	15,00	175,7	0,3090	0,3086	0,3085	0,3105	0,3078	15,37	3,985
7 dias	Água	1,054	14,98	185,8	0,3267	0,3261	0,3260	0,3283	0,3253	16,15	3,768
7 dias	Etanol	1,01	14,98	178,0	0,3292	0,3287	0,3285	0,3310	0,3263	26,40	12,36
7 dias	Etanol	1,038	14,96	182,5	0,3372	0,3366	0,3365	0,3386	0,3340	25,21	13,70
7 dias	Etanol	0,984	14,98	173,4	0,3155	0,3149	0,3147	0,3172	0,3125	27,10	12,69
7 dias	Etanol	1,026	14,98	180,8	0,3155	0,3151	0,3154	0,3173	0,3128	24,89	14,38
7 dias	Etanol	1,06	14,98	186,8	0,3361	0,3354	0,3351	0,3373	0,3330	23,02	11,24
10 dias	Água	1,06	14,98	186,8	0,3053	0,3051	0,3053	0,3088	0,3047	21,95	3,212
10 dias	Água	1,01	15,00	178,5	0,2821	0,2818	0,2814	0,2838	0,2812	14,57	1,121
10 dias	Água	1,05	15,02	186,0	0,3165	0,3160	0,3160	0,3191	0,3156	18,81	2,150
10 dias	Água	1,03	15,01	182,3	0,2975	0,2975	0,2977	0,2997	0,2968	15,91	4,938
10 dias	Água	1,02	15,01	180,5	0,2835	0,2830	0,2832	0,2857	0,2828	16,07	2,216
10 dias	Etanol	1,10	15,00	194,4	0,3033	0,3020	0,3032	0,3062	0,3023	20,06	4,630
10 dias	Etanol	1,05	15,01	185,8	0,3120	0,3111	0,3113	0,3147	0,3109	20,45	2,153
10 dias	Etanol	1,01	15,02	179,0	0,2962	0,2959	0,2962	0,2995	0,2956	21,79	3,353
10 dias	Etanol	1,06	15,00	187,3	0,2961	0,2957	0,2959	0,2999	0,2956	22,96	1,602
10 dias	Etanol	1,12	15,03	198,7	0,3337	0,3333	0,3337	0,3363	0,3332	15,60	2,516
15 dias	Água	1,07	15,00	189,1	0,3462	0,3458	0,3456	0,3477	0,3437	21,15	10,05
15 dias	Água	1,03	14,99	181,8	0,2978	0,2968	0,2970	0,3006	0,2950	30,81	11,00
15 dias	Água	1,053	15,02	186,6	0,2904	0,2903	0,2901	0,2928	0,2884	23,58	9,112
15 dias	Água	1,104	15,00	195,1	0,3602	0,3597	0,3594	0,3625	0,3578	24,09	8,201
15 dias	Água	1,032	15,01	182,6	0,3128	0,3120	0,3121	0,3143	0,3102	22,45	10,40
15 dias	Etanol	1,062	15,00	187,7	0,3297	0,3292	0,3293	0,3323	0,3265	30,91	14,92
15 dias	Etanol	1,05	15,01	185,8	0,3196	0,3183	0,3186	0,3223	0,3158	34,98	15,07
15 dias	Etanol	1,074	15,01	190,0	0,3417	0,3416	0,3415	0,3478	0,3400	41,04	7,893
15 dias	Etanol	1,02	15,01	180,5	0,3075	0,3069	0,3071	0,3105	0,3044	33,80	14,96
15 dias	Etanol	1,07	15,00	189,1	0,3358	0,3353	0,3352	0,3384	0,3330	28,56	11,64
30 dias	Água	1,07	15,01	189,3	0,3056	0,3051	0,3052	0,308	0,3035	23,77	8,979
30 dias	Água	1,04	15,02	184,3	0,3028	0,3022	0,3018	0,3043	0,3005	20,62	7,055
30 dias	Água	1,004	15,00	177,4	0,2900	0,2894	0,2892	0,2917	0,2877	22,55	8,454

30 dias	Água	1,058	15,01	187,2	0,3445	0,3440	0,3444	0,3462	0,3423	20,83	11,22
30 dias	Água	1,02	15,00	180,2	0,3167	0,3162	0,3159	0,3186	0,3148	21,08	6,103
30 dias	Etanol	1,072	15,01	189,7	0,3400	0,3395	0,3391	0,3462	0,3367	50,08	12,65
30 dias	Etanol	1,014	15,00	179,2	0,2830	0,2824	0,2821	0,2863	0,2796	37,39	13,95
30 dias	Etanol	1,018	15,00	179,9	0,3288	0,3285	0,3282	0,3333	0,3251	45,58	17,23
30 dias	Etanol	1,024	15,01	181,2	0,3038	0,3036	0,3031	0,3081	0,3000	44,70	17,11
30 dias	Etanol	1,018	15,00	179,9	0,3200	0,3200	0,3195	0,3245	0,3164	45,03	17,23
60 dias	Água	1,018	14,98	179,4	0,3314	0,3317	0,3319	0,3357	0,3310	26,20	5,016
60 dias	Água	1,046	14,98	184,4	0,3332	0,3331	0,3333	0,3366	0,3326	21,70	3,797
60 dias	Água	1,032	14,97	181,6	0,3277	0,3276	0,3278	0,3308	0,3268	22,02	5,505
60 dias	Água	1,018	14,98	179,4	0,3164	0,3158	0,3158	0,3187	0,315	20,62	4,459
60 dias	Água	0,978	14,98	172,4	0,3072	0,3066	0,3066	0,3094	0,3060	19,73	3,481
60 dias	Etanol	1,092	14,99	192,7	0,3521	0,3516	0,3517	0,3566	0,3466	51,89	26,46
60 dias	Etanol	1,052	14,97	185,2	0,3088	0,3083	0,3083	0,3124	0,3037	46,99	24,84
60 dias	Etanol	1,048	14,99	185,0	0,3148	0,3145	0,3145	0,3155	0,3114	22,17	16,76
60 dias	Etanol	1,018	14,99	179,7	0,3518	0,3512	0,3517	0,3559	0,3466	51,77	28,39
60 dias	Etanol	1,038	14,97	182,7	0,2947	0,2941	0,2940	0,2975	0,2898	42,15	22,99

Tabela A. 4 - Tabela de dados – resina Estelite Σ , diâmetro 6,00 mm

Tempo de Imersão	Meio	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Volume (mm ³)	M ₀ (g)	M _{24H} (g)	M _{48H} (g)	M _a (g)	M _d (g)	Sorção (µg/mm ³)	Solubilidade (µg/mm ³)
1 hora	Água	1,014	6,69	35,64	0,0697	0,0696	0,0704	0,0707	0,0699	22,44	14,03
1 hora	Água	1,044	6,71	36,92	0,0728	0,0728	0,0728	0,0733	0,0726	18,96	5,417
1 hora	Água	1,072	6,77	38,59	0,0750	0,0749	0,0750	0,0752	0,0745	18,14	12,96
1 hora	Água	1,046	6,68	36,66	0,0760	0,0758	0,0760	0,0764	0,0756	21,82	10,91
1 hora	Água	1,064	6,73	37,85	0,0736	0,0734	0,0735	0,0738	0,0730	21,14	13,21
1 hora	Etanol	1,050	6,70	37,02	0,0714	0,0717	0,0716	0,0721	0,0712	24,31	10,81
1 hora	Etanol	1,000	6,69	35,15	0,0671	0,0674	0,0673	0,0676	0,0669	19,91	11,38
1 hora	Etanol	1,102	6,71	38,97	0,0744	0,0748	0,0747	0,0749	0,0742	17,96	12,83
1 hora	Etanol	1,042	6,70	36,74	0,0731	0,0725	0,0730	0,0731	0,0723	21,78	19,05
1 hora	Etanol	1,058	6,75	37,86	0,0735	0,0740	0,0740	0,0739	0,0734	13,21	15,85
6 horas	Água	1,0425	6,69	36,65	0,0690	0,0695	0,0693	0,0694	0,0690	10,92	8,187
6 horas	Água	1,100	6,78	39,71	0,0745	0,0746	0,0745	0,0746	0,0743	7,554	5,036
6 horas	Água	1,145	6,57	38,82	0,0771	0,0764	0,0769	0,0770	0,0767	7,728	5,152
6 horas	Água	0,980	6,79	35,49	0,0653	0,0651	0,0652	0,0653	0,0650	8,454	5,636
6 horas	Água	1,0325	6,66	35,97	0,0676	0,0675	0,0677	0,0678	0,0675	8,341	5,560
6 horas	Etanol	1,075	6,65	37,34	0,0714	0,0711	0,0713	0,0709	0,0706	8,035	18,75
6 horas	Etanol	0,985	6,78	35,56	0,0669	0,0662	0,0661	0,0662	0,0658	11,25	8,436
6 horas	Etanol	1,023	6,78	36,93	0,0696	0,0695	0,0697	0,0696	0,0692	10,83	13,54
6 horas	Etanol	1,123	6,72	39,83	0,0763	0,0763	0,0763	0,0762	0,0758	10,04	12,55
6 horas	Etanol	1,110	6,68	38,90	0,0784	0,0789	0,0784	0,0782	0,0777	12,85	17,99
24 horas	Água	1,280	6,67	44,73	0,0843	0,0841	0,0839	0,0843	0,0835	17,89	8,944
24 horas	Água	1,064	6,75	38,07	0,0719	0,0715	0,0720	0,0722	0,0716	15,76	10,51
24 horas	Água	1,084	6,76	38,91	0,0739	0,0736	0,0740	0,0742	0,0736	15,42	10,28
24 horas	Água	1,044	6,70	36,81	0,0711	0,0709	0,0710	0,0715	0,0708	19,02	5,434
24 horas	Água	1,080	6,77	38,88	0,0734	0,0730	0,0730	0,0736	0,0728	20,58	5,144
24 horas	Etanol	1,140	6,70	40,19	0,0766	0,0762	0,0760	0,0768	0,0756	29,86	9,952
24 horas	Etanol	1,034	6,61	35,48	0,0767	0,0766	0,0765	0,0767	0,0757	28,18	22,55

24 horas	Etanol	1,000	6,72	35,47	0,0703	0,0700	0,0702	0,0703	0,0694	25,38	22,56
24 horas	Etanol	1,130	6,69	39,72	0,0768	0,0765	0,0767	0,0770	0,0761	22,66	15,11
24 horas	Etanol	1,055	6,70	37,20	0,0795	0,0792	0,0803	0,0800	0,0789	29,57	37,64
2 dias	Água	1,146	6,59	39,09	0,0798	0,0791	0,0794	0,0798	0,0789	23,02	12,79
2 dias	Água	1,100	6,66	38,32	0,0752	0,0749	0,0750	0,0754	0,0745	23,49	13,05
2 dias	Água	1,176	6,65	40,85	0,0809	0,0807	0,0806	0,0811	0,0803	19,59	7,345
2 dias	Água	1,196	6,67	41,79	0,0823	0,0820	0,0817	0,0827	0,0814	31,11	7,179
2 dias	Água	1,042	6,68	36,52	0,0721	0,0717	0,0716	0,0723	0,0712	30,12	10,95
2 dias	Etanol	1,098	6,66	38,25	0,0762	0,0761	0,0757	0,0763	0,0752	28,76	13,07
2 dias	Etanol	1,118	6,58	38,02	0,0775	0,0770	0,0769	0,0775	0,0765	26,30	10,52
2 dias	Etanol	1,154	6,70	40,69	0,0793	0,0796	0,0795	0,0790	0,0785	12,29	24,58
2 dias	Etanol	1,090	6,65	37,86	0,0765	0,0765	0,0767	0,0760	0,0752	21,13	39,62
2 dias	Etanol	1,024	6,68	35,89	0,0703	0,0709	0,0712	0,0715	0,0702	36,22	27,86
3 dias	Água	1,000	6,73	35,57	0,0687	0,0694	0,0690	0,0691	0,0686	14,06	11,24
3 dias	Água	1,040	6,70	36,67	0,0714	0,0721	0,0719	0,0720	0,0714	16,36	13,64
3 dias	Água	1,048	6,65	36,40	0,0737	0,0734	0,0734	0,0737	0,0729	21,98	13,74
3 dias	Água	1,060	6,69	37,26	0,0716	0,0714	0,0715	0,0719	0,0712	18,79	8,051
3 dias	Água	1,056	6,74	37,68	0,0741	0,0744	0,0742	0,0743	0,0737	15,92	13,27
3 dias	Etanol	1,002	6,70	35,33	0,0676	0,0677	0,0675	0,0675	0,0665	28,31	28,31
3 dias	Etanol	1,144	6,71	40,45	0,0792	0,0799	0,0790	0,0792	0,0781	27,19	22,25
3 dias	Etanol	1,054	6,69	37,05	0,0724	0,0724	0,0722	0,0724	0,0712	32,39	26,99
3 dias	Etanol	1,036	6,64	35,87	0,0719	0,0714	0,0717	0,0717	0,0708	25,09	25,09
3 dias	Etanol	1,079	6,68	37,82	0,0757	0,0756	0,0758	0,0759	0,0748	29,09	26,44
5 dias	Água	1,150	6,73	40,91	0,0763	0,0780	0,0780	0,0791	0,0777	34,22	7,333
5 dias	Água	1,030	6,73	36,64	0,0711	0,0706	0,0706	0,0715	0,0701	38,21	13,65
5 dias	Água	1,090	6,72	38,66	0,0747	0,0745	0,0738	0,0757	0,0736	54,32	5,173
5 dias	Água	1,040	6,62	35,80	0,0719	0,0719	0,0719	0,0724	0,0714	27,94	13,97
5 dias	Água	1,076	6,71	38,05	0,0762	0,0759	0,0762	0,0774	0,0758	42,05	10,51
5 dias	Etanol	1,204	6,79	43,60	0,0820	0,0817	0,0820	0,0826	0,0813	29,82	16,06
5 dias	Etanol	1,044	6,72	37,03	0,0719	0,0714	0,0715	0,0712	0,0706	16,20	24,31
5 dias	Etanol	1,026	6,73	36,50	0,0711	0,0706	0,0709	0,0707	0,0700	19,18	24,66
5 dias	Etanol	1,138	6,69	40,00	0,0793	0,0792	0,0790	0,0795	0,0785	25,00	12,50

5 dias	Etanol	1,066	6,73	37,92	0,0740	0,0738	0,0740	0,0744	0,0731	34,28	23,73
7 dias	Água	1,076	6,68	37,71	0,0751	0,0746	0,0746	0,0750	0,0740	26,52	15,91
7 dias	Água	1,150	6,66	40,06	0,0774	0,0784	0,0785	0,0790	0,0779	27,46	14,98
7 dias	Água	1,078	6,6	36,88	0,0738	0,0746	0,0747	0,0756	0,0744	32,54	8,134
7 dias	Água	1,176	6,67	41,09	0,0799	0,0802	0,0803	0,0808	0,0795	31,64	19,47
7 dias	Água	1,110	6,69	39,02	0,0775	0,0775	0,0775	0,0782	0,0773	23,07	5,126
7 dias	Etanol	1,108	6,66	38,60	0,0763	0,0761	0,0762	0,0768	0,0757	28,50	12,95
7 dias	Etanol	1,114	6,7	39,28	0,0766	0,0767	0,0766	0,0769	0,0761	20,37	12,73
7 dias	Etanol	1,018	6,68	35,68	0,0697	0,0697	0,0698	0,0706	0,0692	39,24	16,82
7 dias	Etanol	1,168	6,69	41,06	0,0807	0,0806	0,0807	0,0816	0,0802	34,10	12,18
7 dias	Etanol	1,060	6,69	37,26	0,0737	0,0739	0,0739	0,0745	0,0732	34,89	18,79
10 dias	Água	1,046	6,66	36,44	0,0748	0,0747	0,0743	0,0747	0,0738	24,70	13,72
10 dias	Água	1,002	6,65	34,80	0,0725	0,0723	0,0719	0,0725	0,0715	28,73	11,49
10 dias	Água	1,020	6,69	35,85	0,0730	0,0730	0,0728	0,0733	0,0726	19,52	5,578
10 dias	Água	1,094	6,68	38,34	0,0776	0,0784	0,0780	0,0787	0,0778	23,47	5,216
10 dias	Água	1,006	6,6	34,42	0,0723	0,0725	0,0725	0,0731	0,0723	23,24	5,811
10 dias	Etanol	1,060	6,66	36,93	0,0748	0,0747	0,0747	0,0752	0,0742	27,08	13,54
10 dias	Etanol	1,056	6,68	37,01	0,0749	0,0753	0,0752	0,0753	0,0745	21,62	18,91
10 dias	Etanol	1,030	6,65	35,77	0,0730	0,0728	0,0730	0,0732	0,0720	33,54	27,95
10 dias	Etanol	1,100	6,68	38,55	0,0773	0,0773	0,0775	0,0776	0,0766	25,94	23,35
10 dias	Etanol	1,074	6,62	36,97	0,0761	0,0761	0,0761	0,0762	0,0752	27,05	24,35
15 dias	Água	1,054	6,69	37,05	0,0750	0,0746	0,0747	0,0755	0,0745	26,99	5,398
15 dias	Água	1,076	6,71	38,05	0,0769	0,0766	0,0767	0,0775	0,0765	26,28	5,256
15 dias	Água	1,146	6,69	40,28	0,0807	0,0804	0,0803	0,0812	0,0802	24,82	2,482
15 dias	Água	1,008	6,65	35,01	0,0733	0,0731	0,0731	0,0741	0,0730	31,42	2,856
15 dias	Água	1,140	6,72	40,43	0,0802	0,0801	0,0801	0,0812	0,0797	37,10	9,893
15 dias	Etanol	1,060	6,66	36,93	0,0758	0,0755	0,0751	0,0764	0,0749	40,62	5,416
15 dias	Etanol	0,966	6,68	33,85	0,0699	0,0695	0,0691	0,0705	0,0686	56,12	14,77
15 dias	Etanol	0,996	6,57	33,77	0,0698	0,0696	0,0694	0,0707	0,0687	59,23	20,73
15 dias	Etanol	1,138	6,71	40,24	0,0800	0,0797	0,0794	0,0806	0,0790	39,76	9,940
15 dias	Etanol	1,192	6,72	42,28	0,0822	0,0821	0,0817	0,0829	0,0815	33,11	4,731
30 dias	Água	1,018	6,73	36,21	0,0697	0,0700	0,0701	0,0705	0,0697	22,09	11,05

30 dias	Água	1,122	6,67	39,20	0,0762	0,0764	0,0765	0,0770	0,0761	22,96	10,20
30 dias	Água	1,050	6,70	37,02	0,0742	0,0745	0,0742	0,0751	0,0740	29,71	5,403
30 dias	Água	0,992	6,62	34,14	0,0696	0,0699	0,0698	0,0705	0,0696	26,36	5,858
30 dias	Água	1,030	6,66	35,88	0,0721	0,0723	0,0722	0,0729	0,0721	22,30	2,787
30 dias	Etanol	1,036	6,68	36,31	0,0744	0,0740	0,0738	0,0750	0,0729	57,84	24,79
30 dias	Etanol	1,028	6,65	35,70	0,0717	0,0716	0,0713	0,0724	0,0702	61,62	30,81
30 dias	Etanol	0,986	6,67	34,45	0,0744	0,0749	0,0743	0,0754	0,0734	58,05	26,12
30 dias	Etanol	1,058	6,73	37,64	0,0736	0,0741	0,0737	0,0745	0,0718	71,74	50,48
30 dias	Etanol	1,026	6,57	34,78	0,0791	0,0795	0,0792	0,0800	0,0773	77,62	54,62
60 dias	Água	1,080	6,67	37,74	0,0773	0,0767	0,0771	0,0776	0,0766	26,50	13,25
60 dias	Água	1,108	6,67	38,72	0,0798	0,0788	0,0794	0,0804	0,0788	41,33	15,50
60 dias	Água	1,060	6,68	37,15	0,0764	0,0754	0,0754	0,0765	0,0749	43,07	13,46
60 dias	Água	1,126	6,64	38,99	0,0789	0,0785	0,0789	0,0797	0,0784	33,34	12,82
60 dias	Água	1,004	6,69	35,29	0,0731	0,0728	0,0729	0,0737	0,0725	34,00	11,33
60 dias	Etanol	0,998	6,7	35,19	0,0724	0,0719	0,0724	0,0730	0,0711	54,00	36,95
60 dias	Etanol	1,196	6,71	42,29	0,0817	0,0818	0,0822	0,0830	0,0808	52,02	33,10
60 dias	Etanol	1,060	6,72	37,60	0,0724	0,0721	0,0726	0,0731	0,0710	55,86	42,56
60 dias	Etanol	0,990	6,67	34,59	0,0686	0,0683	0,0689	0,0693	0,0673	57,82	46,25
60 dias	Etanol	1,130	6,68	39,60	0,0782	0,0780	0,0781	0,0792	0,0772	50,50	22,73