

LUCAS DA FONSECA ROBERTI GARCIA

***Efeito do envelhecimento artificial acelerado
sobre as propriedades ópticas e a conversão
monomérica de compósitos vencidos***

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Piracicaba, da
Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do Título de Doutor em
Materiais Dentários.

Orientador: Prof. Dr. Simonides Consani

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Maria Puppim Rontani

PIRACICABA

2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**
Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

G165e	<p>Garcia, Lucas da Fonseca Roberti. Efeito do envelhecimento artificial acelerado sobre as propriedades ópticas e a conversão monomérica de compósitos vencidos. / Lucas da Fonseca Roberti Garcia. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientadores: Simonides Consani, Regina Maria Puppini Rontani. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p>1. Materiais dentários. 2. Resinas compostas. 3. Propriedades físicas. I. Consani, Simonides. II. Puppini-Rontani, Regina Maria. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">(mg/fop)</p>
-------	--

Título em Inglês: Effect of the artificial accelerated aging on optical properties and conversion degree of expired composites

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Dental materials. 2. Composite resins. 3. Physical properties

Área de Concentração: Materiais Dentários

Titulação: Doutor em Materiais Dentários

Banca Examinadora: Regina Maria Puppini Rontani, Fernanda de Carvalho Panzeri Pires de Souza, Paulo Eduardo Capel Cardoso, Ricardo Danil Guirardo, Marcelo Mesquita Ferraz.

Data da Defesa: 26-08-2009

Programa de Pós-Graduação em Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de Doutorado, em sessão pública realizada em 26 de Agosto de 2009, considerou o candidato LUCAS DA FONSECA ROBERTI GARCIA aprovado.

Profa. Dra. REGINA MARIA PUPPIN RONTANI

Profa. Dra. FERNANDA DE CARVALHO PANZERI PIRES DE SOUZA

Prof. Dr. PAULO EDUARDO CAPEL CARDOSO

Prof. Dr. MARCELO FERRAZ MESQUITA

Prof. Dr. RICARDO DANIL GUIRALDO

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,

Moacir Roberti Garcia e Maria Emília da Fonseca Roberti Garcia,

Pela forma com que me ensinaram os valores da vida, sempre me conduzindo pelos caminhos do amor e da verdade.

Aos Meus Irmãos

Thiago da Fonseca Roberti Garcia e Matheus da Fonseca Roberti Garcia,

Por saber que sempre terei amigos verdadeiros ao meu lado...

Amo Muito Vocês.

À Minha Noiva

Gabriela Lemos de Almeida

“...ainda que eu falasse a língua dos homens e a dos anjos, se eu não tivesse o amor, seria com um sino ruidoso...” (1Cor 13, 1)

Deus nos uniu num só coração, numa só alma para que caminhássemos juntos. Com você ao meu lado minha vida se torna mais doce...

Te amo para sempre.

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, Filho e Espírito Santo,

Que me concedeu o Dom da vida e sempre guiou todos os meus passos sob a luz de Sua Graça...

A Nossa Senhora de Fátima, que com seu amor maternal me ampara e me conduz em todos os momentos de minha vida...

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, em nome do Diretor **Prof. Dr. Francisco Haiter Neto** e Diretor Associado **Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim**, pela oportunidade.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Simonides Consani**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela forma especial que me conduziu nesta pesquisa e pelo exemplo de seriedade e competência, em quem hoje eu me espelho.

À minha Co-Orientadora **Prof^a. Dr^a. Regina Maria Puppim Rontani**, Titular da Área de Odontopediatria, Departamento de Odontologia Infantil, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Materiais Dentários, pelo constante incentivo e dedicação à minha formação científica.

**“Muito obrigado pelos
ensinamentos e
pela amizade”**

À minha grande amiga, **Prof^a. Dr^a. Fernanda de Carvalho Panzeri Pires-de-Souza**, Professora Associada do Departamento de Materiais Dentários e Prótese, da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, pela sua constante presença em minha vida profissional e pessoal, a iluminando, tornando cheia de alegria e ensinando que a realização de sonhos é uma realidade.

Ao **Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pelos ensinamentos e amizade. Sou grato pela sua dedicação durante o curso e valiosa contribuição em minha formação.

Ao **Prof. Dr. Mário Fernando de Góes**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pelos conhecimentos transmitidos e importante dedicação ao curso.

Ao **Prof. Dr. Lourenço Correr-Sobrinho**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, por todo o conhecimento transmitido, conselhos durante a minha jornada e constante apoio e amizade.

Ao **Prof. Dr. Marcelo Giannini**, Professor Associado da Área de Dentística, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade e contribuição em minha formação.

À **Prof^a. Dr^a. Marcela Rocha de Oliveira Carrilho**, Professora da Área Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela valiosa contribuição na minha formação, apoio, exemplo e ensinamentos.

Ao **Prof. Dr. Rafael Leonardo Xediek Consani**, Professor Associado da Área de Prótese Total, Departamento de Prótese e Periodontia, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade e contribuição no meu exame de qualificação.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento Profissional de Nível Superior** (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos funcionários do laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, **Marcos Blanco Cangiani** e **Selma Aparecida Barbosa Segalla**, pela amizade, paciência, agradável convivência e valiosa dedicação ao nosso curso.

Ao meu grande amigo **Lucas Zago Naves**, pela amizade que tanto me engrandece.

Aos amigos **Fabrcio Mariano Mundim e Lourenço de Moraes Rego Roselino**, pela amizade e ajuda na execução desta pesquisa.

A todos os **amigos de Pós-graduação**, pela amizade e pelo privilégio de tantos momentos juntos.

A todos os **funcionários** da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, que de alguma maneira, me ajudaram e tiveram sua importância durante minha formação.

Aos meus sogros, **José Péricles de Almeida e Maria Goulart Vilela Lemos de Almeida** e cunhados, **Tatiana Lemos de Almeida, Felipe Lemos de Almeida, Vivian Carla Souza Capela Novas de Almeida, Paulo Marcos Mestriner de Freitas e Monise Lujan**, que me proporcionam momentos singulares na convivência diária em Família.

A todos os meus **familiares** e demais **amigos**, que sempre torceram pelo meu sucesso e de uma forma ou de outra colaboraram na elaboração desta Tese.

Vós sois o meu refúgio,
e, à sombra de Tuas asas,
eu exulto de alegria”.

(Salm 62, 8)

RESUMO

A grande quantidade de matizes que os compósitos possuem permite ao dentista obter excelentes resultados estéticos na confecção de uma restauração. Porém, para a confecção desta restauração, pouco material é utilizado e, muitas vezes, devido ao uso não freqüente, o compósito atinge o prazo de validade e a embalagem ainda contém material. O objetivo neste estudo foi avaliar a influência do Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA - Sistema C-UV, Comexim) sobre a similaridade e a estabilidade de cor (ΔE), a opacidade (ΔOP) e a conversão monomérica de compósitos (Tetric Ceram, Tetric Ceram HB e Tetric Flow - Ivoclar/Vivadent) com prazo de validade vencido por 180 dias, comparando com àqueles com validade em vigência. Para avaliação das propriedades ópticas foram confeccionados 15 corpos-de-prova ($n=5$) em matriz de teflon, com 2 mm de espessura por 14 mm de diâmetro. Depois do polimento com discos Sof-Lex (3M Dental Products) foram submetidos às leituras de cor e opacidade (Espectrofotômetro PCB 6087 BYK GARDNER), antes e depois do EAA por 384 horas. Os valores obtidos para similaridade foram submetidos à análise estatística (t Student, $p<0,05$) e demonstraram que todos os compósitos antes do EAA apresentaram diferença significativa para todas as coordenadas com exceção do Tetric Flow para a^* e Tetric Ceram HB para b^* antes do EAA. Após o EAA, somente o Tetric Ceram apresentou diferença significativa para as coordenadas a^* e b^* . Os valores para ΔE e ΔOP foram submetidos à ANOVA 2 fatores e teste de Bonferroni ($p<0,05$) e demonstraram que todos os compósitos apresentaram alteração de cor acima do clinicamente aceitável ($\Delta E \geq 3,3$). Somente o Tetric Flow apresentou

diferença estatisticamente significativa quando os prazos de validade foram comparados ($p < 0,05$). Todos os compósitos avaliados apresentaram aumento nos valores numéricos de ΔOP após o EAA, independente do prazo de validade, mas sem diferença significativa ($p > 0,05$). Para avaliação da conversão monomérica, 6 corpos-de-prova, sendo 3 envelhecidos e 3 não envelhecidos de cada compósito foram submetidos à verificação da densidade de ligações cruzadas (DLC) (Shimadzu HVM-2 Series) e do grau de conversão (GC) (FTIR - Thermo Scientific). Os valores obtidos foram submetidos à ANOVA 2 fatores e teste de Bonferroni ($p < 0,05$) e demonstraram que todos os compósitos apresentaram diminuição na DLC após o EAA, independente do prazo de validade. Para o GC, o Tetric Flow vencido antes do EAA apresentou a maior porcentagem (71,42%), porém, sem diferença significativa em relação aos demais compósitos ($p > 0,05$). Concluiu-se que o prazo de validade e o EAA exerceram influência sobre as propriedades estudadas dos compósitos.

Palavras-chave: Compósitos, Propriedades ópticas, Conversão monomérica, Envelhecimento artificial acelerado

ABSTRACT

Presently, the excellent aesthetic results obtained with composites require the dentist to use several composite resin hues to make a restoration. Nonetheless, to do this, little material is used, and many times, due to this low usage, the composite reaches its expiration date with material remaining in the packaging. The purpose of this study was to evaluate the influence of Artificial Accelerated Aging (AAA - Sistema C-UV, Comexim) on similarity and color stability (ΔE), opacity (ΔOP), and monomeric conversion of composites (Tetric Ceram, Tetric Ceram HB and Tetric Flow - Ivoclar/Vivadent) with their validity date expired for 180 days, comparatively to those within their validity date. For optical properties evaluation, 15 samples ($n=5$) with 2 mm of thick X 14 mm in diameter were made in a Teflon matrix. After polishing with Sof-Lex discs (3M Dental Products), they were submitted to color and opacity readings (Spectrophotometer PCB 6087 BYK GARDNER), before and after AAA for 384 hours. The values obtained for similarity were submitted to statistical analysis (t Student, $p<0.05$) and showed that all composites presented statistical significant difference for all coordinates, except Tetric Flow for a^* and Tetric Ceram HB for b^* before AAA. After AAA, only Tetric Ceram presented statistical significant difference for a^* and b^* . The values of ΔE and ΔOP were submitted to 2 way-ANOVA and Bonferroni's test ($p<0.05$) and showed that all composites presented color alteration above of the clinically acceptable ($\Delta E \geq 3.3$). Only Tetric Flow presented statistical significant difference when the validity dates were compared ($p<0.05$). All studied composites showed increase in the values of ΔOP after AAA, irrespective of the validity date, but without significant

difference ($p > 0.05$). To monomeric conversion evaluation, 6 samples, being 3 before aging and 3 after aging, of each composite, were submitted to cross-links density (CLD) (Shimadzu HMV-2 Series) and conversion degree evaluation (CD) (FTIR - Thermo Scientific). The values obtained were submitted to 2 way-ANOVA and Bonferroni's test ($p < 0.05$) and showed that all composites presented decrease in CLD after AAA, irrespective of the validity date. For CD, Tetric Flow with expired date before AAA, showed the highest value (71.42%), however, without significant difference ($p > 0.05$). It was concluded that the validity date and the AAA exert influence on the studied properties of the composites.

Key Words: Composites, Optical properties, Monomeric conversion, Artificial accelerated aging

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Cor	5
2.2. Estabilidade de cor	11
2.3. Opacidade	22
2.4. Conversão Monomérica	28
3. PROPOSIÇÃO	43
4. MATERIAIS E MÉTODO	45
4.1. Materiais	45
4.2. Confeção da matriz	46
4.3. Obtenção dos corpos-de-prova	47
4.4. Realização dos ensaios	49
4.4.1. Espectrofotometria colorimétrica	49
4.4.1.1. Análise da similaridade e estabilidade de cor	49
4.4.1.2. Análise da opacidade	52
4.4.2. Conversão monomérica	53
4.4.2.1. Densidade das ligações cruzadas	53
4.4.2.2. Grau de conversão	56
4.4.3. Envelhecimento artificial acelerado	58
4.4.4. Análise estatística	60

5. RESULTADOS	61
5.1. Análise de cor e opacidade	61
5.1.1. Similaridade de cor antes do EAA	61
5.1.2. Similaridade de cor após o EAA	65
5.1.3. Estabilidade de cor	69
5.1.4. Opacidade	72
5.2. Análise da conversão monomérica	75
5.2.1. Densidade de ligações cruzadas	75
5.2.2. Grau de conversão	77
6. DISCUSSÃO	83
6.1. Similaridade e estabilidade de cor	85
6.2. Opacidade	90
6.3. Conversão monomérica	92
7. CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE	119

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico da Odontologia, no que se refere à inovação e aperfeiçoamento de técnicas e materiais, reduziu em cerca de 30 a 50% o índice de cárie na maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Entretanto, na área da Odontologia Restauradora ainda muito deverá ser feito, considerando que a maior parte dos tratamentos odontológicos ainda se refere à substituição de restaurações deficientes (Mjor, 1989; Gaengler *et al.*, 2004).

A evolução das resinas compostas, principalmente no sistema adesivo e nas propriedades físico-químicas, aliada à característica de restabelecer a aparência natural dos dentes em relação à cor e a translucidez, faz desse material uma das principais escolhas dentre os materiais restauradores estéticos usados na Odontologia (Robinson *et al.*, 1998; Santos *et al.*, 2003). Entretanto, cerca de 30 a 40% das restaurações com compósito em dentes anteriores são substituídas num período de 5 anos (Thompson, 1991; Deligeorgi *et al.*, 2001), sendo que a falha na estética é a razão mais comum para a troca da restauração (Wilson *et al.*, 1997; Samra *et al.*, 2008).

Um dos maiores desafios da Odontologia estética moderna é encontrar a “perfeita” cor do material restaurador para estabelecer similaridade com a estrutura dentária e mantê-la inalterada com a passar dos anos no ambiente bucal (Miller, 1993; Miller, 1994; Gaengler *et al.*, 2004). Na cronologia de desenvolvimento dos compósitos, observa-se a constante busca por melhorias nas propriedades físico-mecânicas, químicas e também em relação à estética. Tal desenvolvimento permitiu que os compósitos atuais apresentassem maior facilidade da manipulação, menor grau de contração de polimerização, maior

resistência à compressão e possibilidade de obter restaurações anatomicamente corretas (Samra *et al.*, 2008). Entretanto, a estabilidade de cor continua sendo um problema inerente ao material e os pesquisadores são unânimes em reconhecer que as restaurações diretas em resina composta convencional apresentam alteração de cor com o passar do tempo (Hayashi *et al.*, 1974; Leinfelder *et al.*, 1975; Ameye *et al.*, 1981; Hachiya *et al.*, 1984; Powers *et al.*, 1985; Ruyter *et al.*, 1987; Powers *et al.*, 1988; Dietschi *et al.*, 1994; Gaengler *et al.*, 2004; Janda *et al.*, 2004; Janda *et al.*, 2005).

Segundo Cook & Chong (1985), as alterações de cor ocorrem comumente devido ao manchamento da superfície, mudanças na opacidade do material devido à falha na adesão da interface matriz/carga ou descoloração da matriz da resina por estímulos térmicos ou fotoquímicos.

Os tipos de descoloração dos compósitos são geralmente descritos na literatura como: 1) descolorações externas devido ao acúmulo de placa e manchas; 2) alterações na superfície ou sub-superfície implicando em degradação de superfície e reação de agentes corantes com a camada de resina composta (adsorção); e 3) descolorações intrínsecas devido às reações físico-químicas nas porções profundas da restauração (Horsted-Bindslev & Mjor, 1988; Soares *et al.*, 2007).

A estrutura química dos compósitos, como o tipo de oligômeros ou monômeros utilizados; concentração/tipos de ativadores, iniciadores, inibidores; oxidação das ligações dupla carbono; tamanho/tipo das partículas e o sistema de união partículas/matriz resinosa, podem interferir na susceptibilidade ao manchamento extrínseco da restauração e, conseqüentemente, na estabilidade de cor do material (Van Noort & Davis, 1984; Shintani *et al.*, 1985; Horsted-

Bindslev & Mjor, 1988; Tjan & Chan, 1989; Lee *et al.*, 2000; Ikeda *et al.*, 2003).

Outros fatores, como o sistema de fotoiniciação, o tipo de luz utilizada na fotoativação, o tempo de exposição e a matriz resinosa também podem influenciar a estabilidade de cor dos compósitos (Buchalla *et al.*, 2002; Janda *et al.*, 2004). Quando a matriz é mais hidrófila poderá ocorrer aumento da absorção de água pela rede polimérica (Ferracane, 2006), resultando em descoloração de tonalidade mais branca e opaca. Já, nos casos onde a matriz resinosa é hidrófoba, a absorção de água será menor e pequena alteração na tonalidade da cor será observada (Inokoshi *et al.*, 1996; Buchalla *et al.*, 2002; Soares *et al.*, 2007). Da mesma forma, o tipo de partículas presentes no compósito (vidro, sílica pirogênica, e outros) pode influenciar na estabilidade da cor desses materiais (Ameye *et al.*, 1981; Buchalla *et al.*, 2002; Zamarripa *et al.*, 2008).

Outros fatores, como o envelhecimento do compósito no meio bucal (Ferracane *et al.*, 1985; Powers *et al.*, 1985) promovem a degradação da superfície e da sub-superfície do material, resultando na formação de microfraturas, permitindo, a penetração de substâncias que promovem o manchamento do compósito (Mair, 1989a; Mair, 1989b; Mair, 1991).

A afinidade do compósito por manchas é modulada pelo seu grau de conversão e pelas suas características químicas (De Gee *et al.*, 1984; Micali *et al.*, 2004). A insuficiente conversão monomérica contribui para a absorção de diversas substâncias corantes (Rueggeberg & Margeson, 1990) e a presença de duplas ligações carbônicas não convertidas pode tornar o material mais susceptível às reações de degradação (Ferracane, 2006), resultando em redução da estabilidade de cor (Carmichael *et al.*, 1997; Nie *et al.*, 1998;

Hansel *et al.*, 1998) e na liberação de subprodutos como formaldeído e ácido metacrílico (Imazato *et al.*, 1995; Øyseaed *et al.*, 1998; Yap *et al.*, 2000).

Os monômeros não reagidos também atuam como plastificadores da matriz resinosa reduzindo as propriedades mecânicas do material (Daronch *et al.*, 2005), principalmente a dureza (Ferracane, 2006). Diversas avaliações clínicas e laboratoriais têm apontado para uma relação entre o grau de conversão e as propriedades do material restaurador (Wendt & Leinfelder, 1990; Ferracane *et al.*, 1997; Peutzfeldt & Asmussen, 2000). Entretanto, o efeito da conversão sobre essas propriedades pode ser dissimulado por outros fatores, como o tamanho, a forma e a distribuição das partículas de carga (Turssi *et al.*, 2005). Além disso, aditivos químicos usados na formulação dos compósitos, como iniciadores, aceleradores e filtros ultravioletas, podem também degradar os componentes responsáveis pela cor (Asmussen, 1983).

A cor de fundo também pode ter influência na aparência das amostras tornando-as mais escuras ou mais claras (O'brien *et al.*, 1990; Groh *et al.*, 1992; Anusavice *et al.*, 1994). A opacidade é definida pelo espalhamento da luz muitas vezes refletida ao atravessar o material, sendo que a magnitude depende da diferença do índice de refração dos componentes do material, do número e tamanho das partículas dispersas na matriz orgânica (Goveia, 2004).

Considerando a hipótese que compósitos com prazo de validade vencido apresentariam menor grau de conversão monomérica, propriedades ópticas como, similaridade, estabilidade de cor e opacidade, apresentariam alterações significativas em seus valores. Seria oportuno avaliar essas propriedades e a conversão monomérica em compósitos com prazo de validade vencido, submetidos ao envelhecimento artificial acelerado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Cor

Entender as teorias sobre a cor e a interação da luz com os objetos auxilia o cirurgião-dentista a selecionar a cor dos materiais restauradores. Como propriedade óptica, a cor não é simplesmente propriedade da luz, mas uma resultante do efeito das ondas de luz refletida de materiais restauradores, podendo estes ser opacos ou translúcidos. Vários fatores estão envolvidos na determinação da cor, tais como, as características da fonte de luz sob a qual é observado; a forma como estas ondas de luz que incidem sobre o objeto são absorvidas, transmitidas ou refletidas; os efeitos do ambiente na mente do observador (Jonhston & Reisbick, 1997; Schanda 1998; Janda *et al.*, 2004).

A cor é o resultado da interação entre três elementos distintos: um foco ou fonte de luz, o objeto iluminado e o observador. Ou seja, o sujeito enquanto observador também faz parte da cor (Jonhston & Reisbick, 1997; Schanda 1998; Janda *et al.*, 2004).

O foco ou fonte de luz, também conhecido como iluminante, é elucidado por uma luz definida pela distribuição de potência espectral, que pode ou não ser fisicamente realizável como fonte, ou seja, a distribuição de potência espectral pode ou não ser experimentalmente determinada. Em outras palavras, a fonte de luz pode ser descrita em termos de potência relativa emitida, que em função do comprimento de onda, obtém a curva de distribuição de potência espectral da fonte de luz. O Sol é considerado como a mais importante fonte natural de energia radiante (Jonhston & Reisbick, 1997; Schanda 1998; Janda *et al.*, 2004).

A Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale l'Éclairage - CIE*) é uma organização internacional que tem como objetivo obter informações em relação a arte e a ciência de iluminação. A comissão CIE considera como iluminante padrão primário apenas o iluminante CIE A (lâmpada de filamento incandescente de gás confinado de tungstênio, tendo a mesma distribuição de potência espectral relativa de um radiador ideal operando com temperatura de cor de 2856 K) e o iluminante CIE D65 (simula uma fase da luz do dia com temperatura de cor correlata de aproximadamente 6504 K) (Jonhston & Reisbick, 1997; Schanda 1998; Janda *et al.*, 2004).

Existem outras fontes de luz derivadas do iluminante CIE A, mas estas são consideradas obsoletas pela comunidade científica. Dentre elas, o iluminante CIE B (distribuição espectral relativa próxima da luz do sol direta) e o iluminante CIE C (representando a luz do dia médio) (Billmeyer & Saltzman, 1981).

Em relação às características do objeto iluminado, este pode apresentar diversos fenômenos ópticos, como: reflexão, transmissão, absorção, espalhamento, fluorescência e fosforescência. A cor e a opacidade de um objeto iluminado estão diretamente relacionadas ao espalhamento e a absorção da luz emitida pela fonte. O espalhamento da luz é causado pela refração da luz ao incidir no objeto. A luz pode ser absorvida, refletida ou transmitida pelo interior do objeto. Nos objetos opacos a luz é espalhada com maior intensidade; por outro lado, em objetos translúcidos, ocorre mais transmissão da luz que espalhamento (Goveia, 2004).

A forma e a textura superficial do objeto provocam um importante efeito na determinação da cor. Para avaliação da cor ideal, a superfície analisada

deveria ser plana, com ausências de irregularidade e porosidade; e de preferência, a cor do objeto deveria ser homogênea. Máscaras são usadas para delimitar a área de avaliação da cor, seja ela avaliação visual ou com instrumentos apropriados (Goveia, 2004).

O espectro de radiação eletromagnética ocupa grande gama de frequências (ou comprimentos de onda) que se estende desde as baixas frequências (ondas de rádio para comunicação submarina) às altas frequências (raios gama). Uma estreita banda de comprimentos de onda desta radiação eletromagnética é denominada espectro visível, pois órgãos sensoriais interpretam como luz a radiação eletromagnética dentro desta banda (Goveia, 2004).

A cor é essencialmente um conceito subjetivo próprio do ser humano e consiste na interpretação que o sistema sensorial e o cérebro atribuem aos diferentes comprimentos de onda da luz ao interpretarem os estímulos nervosos provocados pela absorção dos fótons da radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 350 e 700 nm (Yap *et al.*, 1999; Russel *et al.*, 2000; Dancy *et al.*, 2003).

O funcionamento do olho humano é semelhante ao dos equipamentos de registro de imagem, pelo menos na recepção e detecção da luz. A visão humana é dada por dois fenômenos: fotópica e escotópica. A visão fotópica é realizada pela parte central da retina, onde a fóvea retiniana, formada por cerca de 7 milhões de cones, que são elementos sensíveis à cor e ativos na presença de luz intensa. Os cones são sensíveis à luz apenas em certas gamas de comprimento de onda. Assim, existem cones sensíveis à luz na zona do vermelho (cones do tipo r), na zona do verde (cones do tipo g) e na zona do

azul (cones do tipo b). Os cones necessitam de níveis de luminosidade mais elevados, por esta razão, o olho humano não é capaz de detectar a cor dos objetos em condições de iluminação muito fraca, como à noite (Yap *et al.*, 1999; Russel *et al.*, 2000; Dancy *et al.*, 2003).

A visão escotópica é dada pela área que envolve a fóvea, onde existem aproximadamente 100 milhões de bastonetes, elementos insensíveis à cor, mas, sensíveis ao preto e branco, sendo ativo diante da luz fraca. Os bastonetes são sensíveis à intensidade luminosa em toda gama de comprimentos de onda que o olho humano é sensível, proporcionando a detecção das formas dos objetos, a visão noturna e a informação necessária à orientação (Yap *et al.*, 1999; Russel *et al.*, 2000; Dancy *et al.*, 2003).

Frente a um estímulo luminoso, a percepção da cor é dada como resposta psico-física, ou seja, a percepção da cor é resultante das respostas fisiológicas e psicológicas ao estímulo da energia radiante. Por envolver aspectos psicológicos, a percepção da cor pode alterar-se de observador para observador. Sendo assim, vários fatores podem alterar a percepção que envolve o observador humano, como: fadiga, envelhecimento, emoções, condições de iluminação, metamerismo, exposição prévia à posição objeto/iluminação e outros fatores (Yap *et al.*, 1999; Russel *et al.*, 2000; Dancy *et al.*, 2003; Goveia, 2004).

O olho e a visão humana são hábeis em detectar alterações sutis de cor, mas a troca de informação ou a comunicação sobre a magnitude e natureza da cor é um procedimento complexo, limitado e subjetivo (Okubo *et al.*, 1998).

Uma segunda recomendação e indicação da *CIE*, diz respeito ao observador padrão. Em 1931, foi adotado o observador padrão de 2 graus,

onde utiliza somente a fóvea, no qual cobre 2 graus do ângulo de visão. Porém, a estrutura ocular humana é diferente entre a região central da retina (fóvea) das regiões vizinhas. Em 1964, a *CIE* começou a recomendar um novo observador padrão, o de 10 graus, onde se considera uma área de 10 graus na retina do olho do observador. Entretanto, a diferença real entre estes dois observadores padrão é pequena (Wyszecki & Stiles, 1982).

Existem diversos modelos de sistema de espaço de cor, entre estes, podemos citar: Sistema Munsell, Sistema de Escalas de Cor Uniforme da OSA, Sistema de Cor Natural, Cromas Cosmos 500, e outros. Após estudos e aprimorados de sistemas anteriores, o *CIE* recomenda oficialmente o Espaço de Cor de $CIE\ L^*a^*b^*$ de 1976, com abreviação oficial de CIELAB. Este sistema de espaço de cor possui uma característica importante que é a organização em um espaço de cor tridimensional (Wyszecki & Stiles, 1982).

O CIELAB é definido por uma combinação de coordenadas cilíndricas e cartesianas onde um ponto está associado a uma cor única. Por ser um sistema de coordenadas, temos o eixo L^* - coordenada de luminosidade (escala de cinza), onde seus valores numéricos variam de 0 (preto) a 100 (branco). Quando mais próximo de 0 (zero) mais escuro é a cor do objeto, e os objetos claros apresentam valores numéricos para L^* próximos de 100. Os eixos a^* e b^* , são conhecidas como coordenadas de cromaticidade e variam de -80 a +80. A coordenada a^* designa o eixo vermelho - verde. Quando o valor para a^* for positivo (+) mostrará o desvio no sentido da tonalidade vermelha, quando o valor for negativo (-) mostrará o desvio no sentido do verde. Para a coordenada b^* , os valores positivos são fornecidos para os objetos da

tonalidade amarela, e negativos para a tonalidade azul (Wyszecki & Stiles, 1982).

A mensuração da alteração de cor pelo método visual é um método não confiável e inconsistente, no qual depende do fator psicológico e da resposta fisiológica frente à energia de estimulação. Inconsistência deste método deve-se a vários fatores que não podem ser controlados, como a fadiga, a idade, condição emocional, condição luminosa, prévia exposição luminosa, posição do objeto e do iluminante, e metamerismo (Wyszecki & Stiles, 1982; Douglas *et al.*, 2000).

A ciência utilizada para quantificar e descrever por meio de modelos matemáticos as percepções humanas de cor é conhecida como colorimetria (Douglas *et al.*, 2000; Goveia, 2004).

Com intuito de medir as propriedades ópticas dos materiais odontológicos, o espectrofotômetro tem sido comumente utilizado para mensuração da cor. Este equipamento permite adequada interpretação dos resultados (Molenaar *et al.*, 1999), apresentando melhor desempenho quando comparado à avaliação visual (Powers *et al.*, 1988; Horn *et al.*, 1998; Wee *et al.*, 2002) e também quando comparado a outros equipamentos (Hunter, 1987; Molenaar *et al.*, 1999).

A mensuração da cor com o uso do espectrofotômetro pode diferir dependendo das configurações do instrumento, por exemplo: como a amostra é iluminada, qual intensidade da luz para realização da mensuração, e qual padrão de iluminante está sendo utilizado. O espectrofotômetro com esfera integrante pode operar com duas mensurações geométricas: componente especular incluso (SCI - *specular component included*) e componente

especular excluído (SCE - *specular component excluded*) (Seghi *et al.*, 1986; Ishikawa-Nagai *et al.*, 1994; Ishikawa-Nagai *et al.*, 2005; Da Silva *et al.*, 2008).

2.2. Estabilidade de cor

A estabilidade de cor assume papel crucial no sucesso do tratamento restaurador estético, pois alteração da cor nas resinas compostas é um dos maiores motivos para trocas das restaurações anteriores (Kroetze *et al.*, 1990). Existe relativo consenso entre os pesquisadores que as restaurações diretas e indiretas em resina composta convencional sofram alterações de cor com o passar dos anos (Powers *et al.*, 1988; Dietschi *et al.*, 1994).

A dentina é a responsável por conceder à cor a estrutura dentária. Sendo assim, o policromatismo comumente encontrado nos dentes é dado pela dentina. O esmalte é como uma estrutura de fibras ópticas que conduz a luz através de capilares levando a cor da dentina subjacente até a superfície dentária (Fahl *et al.*, 1995).

Na era das restaurações estéticas, a demanda por boa estabilidade de cor tem aumentado significativamente. Muitas restaurações anteriores são substituídas por causa de alterações inaceitáveis na cor. Muitas fontes de descoloração têm sido sugeridas. Descolorações exógenas são resultados do acúmulo de placa. Outra fonte de descoloração é a degradação na camada superficial da resina relacionada à dieta e ao fumo (Dietschi *et al.*, 1994; Noie *et al.*, 1995; Doray *et al.*, 1997). A alteração da cor está relacionada com a aspereza da superfície, dado pelo tamanho das partículas da resina e pelo procedimento de polimento, como também pela degradação química. A

descoloração das camadas mais profundas do material pode estar relacionada com reação físico-química no interior do material (Uchida *et al.*, 1998).

Todas as propriedades físico-químicas dos compósitos são influenciadas pelo tipo, tamanho e volume das partículas e às condições as partículas estão unidas à matriz resinosa. O tipo da matriz e o grau de conversão de polimerização também têm influência nas diversas propriedades das resinas (Condon & Ferracane, 1997).

Douglas & Craig, em 1982, estudaram as diversas causas para instabilidade de cor das resinas compostas e encontraram grande número de fatores contribuindo para as descolorações. A instabilidade química do sistema da resina pode alterar a cor endógena. Além disso, a habilidade de manchar pode ser potencializada pelas condições da superfície do composto, como a aspereza ou composição química superficial.

Peutzfeldt & Asmussen (1989) relataram a influência dos iniciadores e ativadores na dureza da superfície após a polimerização. A composição da resina e o processo de polimerização possuem importante papel na estabilidade da cor. A água carrega corantes durante o processo sorção (Imazato *et al.*, 1999). Portanto, a porosidade na superfície do material restaurador também é fonte de descoloração (Rueggeberg & Margeson, 1990).

Muitos são os autores que pesquisaram o manchamento dos compósitos e relataram que este fenômeno pode ocorrer devido à perda da adesão na interface matriz/carga ou descoloração da matriz da resina por estímulos térmicos ou fotoquímicos (Asmussen, 1983).

O fenômeno do manchamento é bastante complexo e diretamente dependente da difusão do agente manchador na resina composta que é

controlada pela fração de matriz orgânica na superfície e pela sua natureza química. A alteração de cor induzida térmica ou fotoquimicamente tem sido geralmente atribuída à oxidação da amina aceleradora, embora a descoloração por oxidação dos grupos metacrilatos não reagidos tem sido considerada importante e mudanças na opacidade do material têm sido observadas após envelhecimento térmico e fotoquímico, o que pode estar associado com a perda de adesão entre resina/carga (Cook & Chong, 1985).

Os materiais odontológicos fotoativados contêm principalmente a canforoquinona como fotoiniciador. A faixa de absorção da canforoquinona é de 468 nm. O uso da luz visível é vantajoso comparado com a luz UV, pois a luz visível reflete menos nas partículas, permitindo melhor penetração na resina, resultando numa fotoiniciação mais profunda (Shintani *et al.*, 1985; Baharav *et al.*, 1988). Embora usada em pequenas quantidades, aproximadamente 0,1% da massa da resina, a canforoquinona possui significativa influência na cor do material, pois a cor amarela possui forte grau de absorção em 468 nm. Quando a fotoativação não for adequada (período curto ou luz inapropriada), o material ainda irá conter certo grau de amarelo presente na canforoquinona não ativada. Sob a ação da luz ambiente ocorrerá conversão da canforoquinona, embora a resina já esteja polimerizada, provocando a amarelamento do material restaurador (Janda *et al.*, 2004).

Asmussen (1983) avaliou clinicamente o potencial de descoloração das resinas restauradoras, afirmando existir inúmeras causas e razões para a descoloração. Muitos estudos laboratoriais têm sido realizados para verificar a descoloração interna das resinas compostas, constatando que nas resinas quimicamente curadas a alteração de cor interna está associada ao tipo e à

quantidade de amina envolvida na polimerização. O inibidor também pode ser causa da descoloração, de forma que o monômero contendo BIS-GMA e peróxido de benzoíla pode estar relacionado à descoloração interna. Bowen & Argentar (1967) observaram menor descoloração ao acrescentar nitrogênio e argônio nas soluções de teste, sugerindo a influência do oxigênio na descoloração.

Outros importantes componentes no sistema de fotoativação são as aminas terciárias aromáticas e as aminas alifáticas, conhecidas como aceleradores (Roulet, 1987). As aminas alifáticas são mais estáveis em relação à cor, quando comparadas as aminas aromáticas (Asmussen, 1985). As aminas são conhecidas por formar produtos de reação durante a fotoativação, que tende a causar a descoloração do material restaurador sob influência de luz e calor. A descoloração depende da quantidade e do tipo da amina utilizada como acelerador no sistema de fotoativação. A descoloração endógena, causada principalmente por seu respectivo sistema de fotoativação, é irreversível, diferentemente da descoloração exógena causada por absorção de corantes e acúmulo de placa, que podem ser removidos mecanicamente (Janda *et al.*, 2004). Portanto, o sistema de fotoiniciação não somente influencia na polimerização e na resistência do material, como também possui forte impacto na estabilidade da cor.

Douglas (2000) avaliou a estabilidade de cor de resinas indiretas de nova geração após serem submetidas ao processo de envelhecimento artificial acelerado. Foram utilizadas 4 resinas indiretas (Artglass, Zeta, Targis e Belleglass), 1 resina direta (Herculite XRV) e 1 porcelana dental (Omega 900), para confecção de 5 amostras de cada material odontológico, na dimensão: 10

mm de diâmetro e 3 mm de espessura, onde a tonalidade escolhida foi da cor A3. As amostras obtidas foram polidas de acordo com as orientações dos fabricantes. Para o procedimento de envelhecimento artificial as amostras foram expostas ao aparelho Ci-35 Weather-Ometer (Atlas Electronic Devices, Chicago), onde se realizou a leitura da cor previamente ao procedimento de envelhecimento, após 150 horas e 300 horas de envelhecimento acelerado.

Para avaliação de estabilidade de cor, utilizou-se o colorímetro Minolta CR-321, onde o sistema de cor adotado foi o CIE L*a*b*. A alteração de cor (ΔE) foi obtida através da fórmula: $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$. Os resultados mostraram que a porcelana Omega 900 apresentou menor alteração de cor após 300 horas de envelhecimento artificial. Entretanto, as resinas indiretas Zeta e Artglass também apresentaram pequena alteração de cor, sem diferença significativa para a porcelana dental. A resina híbrida apresentou maior alteração de cor, com aumento no eixo L* (luminosidade) e sensível diminuição na croma (valores para Δa^* e Δb^*). Todas as resinas indiretas de nova geração apresentaram alteração de cor após 300 horas de envelhecimento acelerado, porém esta alteração de cor foi considerada aceitável.

Lee *et al.*, (2000) avaliaram a influência de enxaguatórios bucais na estabilidade de cor de materiais restauradores estéticos por meio do envelhecimento artificial acelerado. Foram utilizados dois compômeros (Elan e F2000), duas resinas compostas (Alert e Tetric-Ceram) e três tipos de enxaguatórios bucais (Listerine, Peridex e Rembrandt Age Defying). Após a confecção das amostras, os valores de cor foram mensurados com espectrofotômetro e o sistema de coordenadas CIE L*a*b* antes da imersão em

enxaguatório, após imersão no enxaguatório por 24 horas, após 7 dias com e sem envelhecimento artificial acelerado a 150 KJ/m², e apenas com envelhecimento artificial acelerado. Foi observado que a imersão em enxaguatório bucal e o envelhecimento artificial acelerado não promoveram alteração de cor significativa maior que o grupo controle (água destilada).

Nakamura *et al.* (2002) avaliaram a alteração de cor e a alteração da translucidez de compósitos odontológicos utilizados na confecção de coroas *metal-free*. Foram utilizados os compósitos: Artglass, BelleGlass, Estenia, Gradia, Targis, Herculite XRV, Solidex e Empress (cerâmica). A tonalidade A3 foi escolhida por ser um das cores mais utilizadas clinicamente. Os corpos-de-prova foram fotoativados e/ou sofreram polimerização por calor, obtendo amostras de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As amostras foram polidas após 48 horas de armazenagem em ambiente livre de luz. Para leitura da translucidez, realizou-se a leitura com espectrofotômetro sobre fundo padrão preto e fundo padrão branco. A leitura da cor foi realizada sobre um fundo padrão metálico de 0,5 mm (Gold Alloy Type IV, GC) simulando um *coping* metálico e sobre um fundo padrão de porcelana (VMK 68, cor A3-opaco), simulando um *coping* estético. A leitura da cor foi realizada com o espectrofotômetro de luz e no sistema CIE L*a*b*. Após as leituras iniciais, todas as amostras foram imersas em água destilada a 60°C por 8 semanas (este período equivale a 2 anos de uso clínico do material restaurador). Foram realizadas leituras de cor e translucidez no período inicial e após 2, 4, 6 e 8 semanas de imersão. Após 8 semanas, a translucidez dos compósitos Targis e Solidex diminuiu (tornando mais opaco), enquanto os demais materiais restauradores mantiveram inalterados após este período. A maior alteração de

cor foi encontrada para a resina Targis, tanto sob fundo padrão metálico ($\Delta E=2,2$); como também para o fundo padrão cerâmico ($\Delta E=3,0$).

Vichi *et al.* (2004) avaliaram a influência da exposição à água na estabilidade de cor e na variação da opacidade de três compósitos odontológicos. Foram utilizados 3 sistemas restauradores: Spectrum TPH (De Trey, Konstanz, Germany); Tetric Ceram (Ivoclar, Schann, Liechtenstein) e Z 100 (3M, St. Paul, MN, USA). Para todas as resinas foram utilizadas 6 tonalidades de cor: A2; A3; A3,5; A4; B2 e B3. As amostras foram confeccionadas com auxílio de matriz de 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e fotoativadas com Visilux 2 (3M, St Paul, MN, USA). Estas eram armazenadas por 24 horas em ambiente com ausência de luz, para permitir melhor conversão dos monômeros. Para mensuração da cor, foi usado um espectrofotômetro (PSD1000, Ocean Optics, FL, USA) que utilizava o sistema $L^*a^*b^*$ com iluminante D65 e observador padrão 10 graus. Para a alteração de cor, foi utilizado um padrão cinza 50% (Kodak Co, Rochester, USA) e para opacidade utilizou-se um fundo padrão preto e um branco Q-14 (Kodak Co, Rochester, USA). A alteração de cor e a opacidade das amostras foram mensuradas inicialmente e após 30 dias de imersão em água a 60°C. Todos os compósitos estudados apresentaram alguma alteração de cor (ΔE) devido à imersão em água. A resina Spectrum TPH apresentou $\Delta E > 3,3$ em todas as tonalidades estudadas, sendo estes valores para ΔE considerados clinicamente inaceitáveis. Em contra partida, todos os valores para ΔE da resina Tetric Ceram foram menores que 3,3. Também todos os materiais restauradores apresentaram aumento na opacidade após a imersão em água, exceto o Tetric Ceram C3. Os valores foram particularmente altos para a resina Spectrum

TPH, especialmente na cor A2, onde a opacidade aumentou 29,7% após 30 dias de imersão em água.

Janda *et al.* (2005) avaliaram a influência de diferentes unidades fotoativadoras e de diferentes tempos de fotoativação na estabilidade de cor de compósitos armazenados a seco ou em água submetidos ao teste de envelhecimento artificial acelerado (Suntest). As resinas testadas foram Charisma (resina microparticulada), Durafill (resina híbrida), Definite (ormocer) e Dyract AP (compômero). As unidades polimerizadoras foram Translux Energy (Heraeus-Kulzer, Hanau, Germany) que utiliza luz halógena e emite luz entre 400 e 515 nm, e Apollo 95E (Dental/Medical Diagnostic Systems, Westlake Village, CA, USA), que utiliza luz de plasma e emite luz entre 440 e 495nm. O tempo de fotopolimerização utilizado pelo Translux Energy foi de 20, 40 e 60s e pelo Apollo 95E foi de 3, 10 e 20s. Para mensuração da cor utilizou o espectrofotômetro SF 600 Plus (Datacolor, Dietikon, Switzerland) pelo método de CIE L*a*b*. Os autores concluíram que o armazenamento a seco provocou leve alteração de cor nos compósitos, enquanto o envelhecimento artificial acelerado promoveu ativa influência na cor e o armazenamento em água provocou alteração intermediária de cor. No armazenamento a seco, os compósitos polimerizados pelo Apollo 95E não apresentaram nenhuma alteração de cor significativa. Já para os Translux Energy e Definite com tempo de polimerização de 40 e 60s e para Dyract AP a 60s foi observada alteração de cor significativa ($\Delta E > 1$, consideradas alterações visíveis a olho nu). Para o armazenamento em água, observaram grande significância de descoloração, predominantemente para ΔL e Δb , principalmente para as amostras polimerizadas com Apollo 95E. Isto se deve à absorção de água que influencia

o índice de refração. Quando as amostras foram fotoativadas com Apollo 95E, observou-se alta diferença estatística nos resultados do armazenamento a seco e em água. Todos os compósitos mostraram melhor estabilidade de cor quando fotoativados com luz halógena. Sendo o tempo de fotoativação de 40s considerado ideal para boa estabilidade de cor.

Os materiais restauradores, como compósitos e compômeros contêm diferentes sistemas de monômeros, podendo promover diferente reação destes produtos frente aos agentes clareadores. Rosentritt *et al.* (2005) realizaram um estudo sobre a influência de diferentes agentes clareadores sobre a dureza Vickers, a rugosidade de superfície e a descoloração no espaço de cor CIE-L*a*b*. Os materiais restauradores estudados foram: Tetric Ceram, Charisma, Dyract, Spectrum e Definite (Ormocer); e os agentes clareadores utilizados foram: Opalescence Extra, Opalescence Regular, Nite White, e três materiais experimentais 1 (E1), 2 (E2) e 3 (E3). Para confecção das amostras, o material restaurador foi inserido em dois passos na matriz (4 mm de espessura e 5 mm de diâmetro), fotoativado (Heliolux, DLX, Ivoclar Vivadent) e polido. Para controle, foram realizados testes nas amostras antes e depois de 14 dias de armazenamento, mas sem ação de qualquer agente clareador. A cor foi determinada por espectrofotômetro (CM 3500, Minolta) antes e depois da ação do agente clareador, encontrando a alteração de cor (ΔE^*) no universo CIEL*a*b*. A dureza Vickers (HV) foi determinada com carga de 0,2 kgf por 60 segundos e ampliada 200x. A rugosidade superficial (R_a) foi medida antes e após a ação do agente clareador com SP6 (comprimento transversal 1,75 mm e distância vertical/horizontal 100 μ m, Perthen-Feinprüf). Após a análise estatística (teste de Mann-Whitney U e teste de Kruskal-Wallis), os resultados

mostraram que o compômero Dyract apresentou maior alteração de cor que os outros materiais restauradores após o uso de E1. Nite White e Opalescence Regular tiveram comportamento semelhante na ação clareadora nos diferentes materiais restauradores. Os valores da rugosidade de superfície (R_a) foram maiores após o uso do Nite White e do Opalescence Regular. As maiores alterações de dureza Vickers (HV) foram respectivamente para Dyract, Charisma, Tetric Ceram, Spectrum TPH e Definite. A maior alteração de cor encontrada no compósito de micro-partículas (Charisma) pode ser devido à baixa concentração de partículas ($\approx 60\%$), mas a influência dos diferentes tipos de partículas também não pode ser descartada. Alta concentração de partículas resulta numa concentração mais baixa de monômero no material restaurador, podendo assim contribuir para a alteração de dureza frente os agentes clareadores.

Lee & Powers (2007) avaliaram alteração da cor e suas coordenadas, e a influência do modo da mensuração (reflexão *versus* transmissão) de resinas compostas submetidas ao procedimento de envelhecimento artificial acelerado. Foram utilizadas sete resinas compostas e 14 tonalidades diferentes. As amostras (38 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) foram fotoativadas (UniXS, Heraeus Kulzer, Wehrheim, Germany) por 90 segundos e armazenadas por 24 horas a 37°C. A mensuração da cor foi realizada com o espectrofotômetro (Color-Eye 7000, Gretag-Macbeth Instruments Corp., New Windsor, NY, USA) no universo CIE $L^*a^*b^*$, iluminante D65 e observador padrão de 8 graus, sendo realizada sob fundo padrão branco (CIE $L^* = 94.3$, $a^* = -0.4$, $b^* = 1.4$). A leitura da cor foi realizada antes e após o envelhecimento artificial. Este último aparelho expõe as amostras ao arco de xenon 0,55

W/m²/nm em uma energia total 150 kJ/m². Nos resultados, foi utilizado o PLSD (Fischer's Protected Least Significant Difference), onde o modo de mensuração (reflexão e transmissão) influenciou significativamente os valores de ΔE , ΔL^* e Δa^* , mas não significativamente para os valores de Δb^* . A correlação entre a alteração de cor e modo de mensuração (coeficiente de correlação = 0,91 / $p < 0,01$) foram: alteração de cor no modo "reflexão" = 1,90 e alteração de cor no modo "transmissão" = 0,15. A alteração de cor (tanto no modo reflexão como no modo transmissão) foi inaceitável em 9 das 14 tonalidades de cor. Também foi analisada a correlação entre a alteração de cor e o parâmetro de translucidez ($TP = [(L^*_B - L^*_W)^2 + (a^*_B - a^*_W)^2 + (b^*_B - b^*_W)^2]^{1/2}$, onde "B" e "W" se referem às coordenadas de cor sob fundo padrão preto (B) e branco (W), respectivamente. A polimerização pode alterar o índice de refração da luz na matriz resinosa, diminuindo a translucidez devido ao aumento de espalhamento da luz. As cores claras demonstraram maior alteração de cor após o envelhecimento artificial. Em cinco das sete resinas compostas ocorreram a diminuição dos valores de CIE L^* após o envelhecimento artificial. Porém, em duas resinas ocorreu aumento da luminosidade, pois a alta temperatura do processo de envelhecimento artificial aumentou o grau de polimerização das resinas compostas.

Pires-de-Souza *et al.* (2007) verificaram a influência do tipo de fotoativação (luz halógena e LED) sobre a estabilidade de cor de três compósitos de dois matizes diferentes (Tetric Ceram, Heliomolar e Esthet-X - A3 e C3) submetidos ao envelhecimento artificial acelerado. Os autores verificaram que o compósito micro-híbrido (Tetric Ceram) apresentou maior alteração de cor (ΔE) quando fotoativado com luz halógena. Isto pode ser

explicado pela maior presença de amina terciária nestes compósitos, promovendo um maior amarelamento destes após o envelhecimento.

Zanin *et al.* (2008) verificaram a estabilidade de cor e a rugosidade de superfície de resinas indiretas (Artiglass, Targis e Solidex) submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por 384 horas. Os autores verificaram que todas as resinas estudadas apresentaram tanto alteração de cor clinicamente inaceitável, como aumento na rugosidade de superfície e concluíram que essas propriedades estão intimamente relacionadas. O aumento da rugosidade durante o procedimento de envelhecimento, associado ao aumento de porosidades presentes na superfície dos compósitos, promoveu perda de massa do material e maior sorção de água, ocasionado alteração de cor.

2.3. Opacidade

A opacidade resulta do espalhamento da luz refletida muitas vezes ao atravessar o material e sua magnitude depende da diferença de índice de refração dos componentes do material e do número e tamanho das partículas dispersas, sendo definida e mensurada como a proporção de refletância das amostras quando utilizado um fundo padrão preto e um fundo padrão branco (Goveia, 2004).

A opacidade de um compósito odontológico é descrita como uma propriedade inversa a translucidez. Para avaliação da opacidade é fundamental o controle da cor do fundo padrão, produzindo resultados uniformes e consistentes. A cor de fundo pode influenciar a aparência da amostras

tornando-as mais escura ou mais clara (O'Brien *et al.*, 1990; Groh *et al.*, 1992; Anusavice *et al.*, 1994).

A opacidade de materiais odontológicos está diretamente relacionada à qualidade da textura superficial, onde superfícies ásperas ou rugosas aumentam as reflexões aleatórias (Inokoshi *et al.*, 1996). A opacidade também está relacionada à espessura da amostra a ser avaliada, quanto menor a espessura do corpo-de-prova do material restaurador maior a influência da cor de fundo no resultado final (Seghi *et al.*, 1986; Seghi *et al.*, 1989).

A qualidade estética das restaurações odontológicas com o uso de resinas compostas está associada particularmente à capacidade do material restaurador mimetizar a aparência da dentição natural, com a translucidez da resina composta assumindo papel crítico neste contexto (Goveia, 2004).

Em muitos casos, a translucidez do material restaurador contribui para a qualidade estética, permitindo que a cor da estrutura dentária adjacente ou subjacente passe direto, sem muita interferência do material restaurador. Este fenômeno é conhecido como efeito “camaleão”, sendo utilizado clinicamente há alguns anos (Swift *et al.*, 1994).

No caso de ausência de estrutura dentária na parede lingual do dente a ser restaurado, como por exemplo, em cavidades extensas classe III ou classe IV, a translucidez do material pode resultar em falha estética. Mas especificamente, pode acinzentar o material restaurador quando comparado às estruturas dentárias adjacentes, causado pela escuridão da cavidade bucal (Ikeda *et al.*, 2004). Neste caso clínico, um matiz opaco de resina composta pode ser utilizado, resultando em melhora estética (Powers *et al.*, 1983; Kawaguchi *et al.*, 1994).

Inokoshi *et al.* (1996) estudaram a opacidade intrínseca e a alteração de cor de três tipos de materiais odontológicos em diferentes períodos de imersão em água. Foram utilizados cinco compósitos quimicamente polimerizados (matiz U), sete compósitos fotoativados e três cimentos de ionômero de vidro modificado por resina (matiz A3). Realizou-se a mensuração da cor e da opacidade inicial dos produtos, utilizando colorímetro fotoelétrico (CD-270) e o sistema tridimensional CIELAB. Para a mensuração da opacidade, realizou-se a leitura das amostras sob fundo padrão preto e sob fundo padrão branco. A opacidade das amostras era representada pela relação de contraste (C_r - *contrast ratio*), onde $C_r = R_b/R_w$, sendo R_b a refletância da amostras sob fundo padrão preto e R_w sob fundo padrão branco. Valores maiores para C_r significavam alta opacidade do material restaurador. Logo em seguida a esta mensuração inicial, as amostras foram armazenadas em água destilada a 60°C por até 4 semanas. No final de cada semana, realizava-se a mensuração da cor e da opacidade das amostras. Embora todos os materiais apresentarem alteração de cor estatisticamente significativa após 4 semanas de armazenamento em água a 60°C, a magnitude desta diferença era diretamente dependente ao tipo de material restaurador. Os compósitos fotoativados mostraram desprezível descoloração após 4 semanas, onde tal alteração cromática era dificilmente detectada por inspeção visual. Já os compósitos quimicamente polimerizados mostraram descoloração, tornando-se amarelo escuro ou marrom escuro, facilmente reconhecido por inspeção visual. Os cimentos de ionômero de vidro reforçados por resina mostraram abrupta alteração de cor (escurecimento) em relação à mensuração inicial. A alteração da cor de todos os materiais resultou em diminuição de L^* , pequeno aumento

de a^* e moderado aumento de b^* , indicando tendência para descoloração para o amarelo escuro ou marrom escuro. Em relação à opacidade, os compósitos fotoativados mostraram desprezível alteração da opacidade após 4 semanas. Todos os cimentos de ionômero de vidro reforçado por resina mostraram abrupta perda da opacidade em relação à fase inicial. Esta abrupta diminuição da opacidade e a alteração de cor dos cimentos de ionômero de vidro reforçado por resina pode ser devido à reação ácido-base entre as partículas de vidro e o ácido poliacrílico e aceleração da polimerização dos radicais livres quando imersos em água a 60°C, resultando em aumento no índice de reflexão da matriz.

Ikeda *et al.*, (2004) avaliaram o parâmetro de translucidez das matizes opacas das resinas compostas e a habilidade dos materiais restauradores em mascarar o fundo padrão preto. Foram selecionados três materiais odontológicos para este estudo: UniFil S (compósito semi-híbrido - GC, Tokyo, Japan), Palfique Estelite (compósito de pequenas partículas - Tokuyama Dental, Tokyo, Japan) e Filtek A110 (compósito de micro-partículas - 3M, St. Paul, MN, USA) e para mensuração da translucidez foi utilizado colorímetro OFC-300A (Nippon Denshoku, Tokyo, Japan) e o sistema CIE $L^*a^*b^*$ em padrões de fundo branco e preto. Levando em consideração que a alteração da translucidez ocorre em imersão em água, a mensuração das amostras foi realizada após uma semana de armazenamento em água a 37°C. Os valores de ΔE para as amostras de 1 mm de espessura foram maiores que as amostras de 2 mm de espessura, independentemente do matiz ou material analisado. Os autores também observaram que quando o fundo padrão branco era trocado pelo fundo padrão preto, não só os valores de L^* diminuía, mas

também os valores de a^* e b^* das amostras sofriam redução dos valores, para todos os matizes e materiais analisados. Este fato indica que o efeito do fundo padrão preto não é limitado somente na luminosidade dos materiais, mas também pode ocorrer alteração cromática destes produtos odontológicos (Miyagawa & Powers, 1983).

Kim *et al.* (2007) avaliaram o efeito das nanopartículas de compósitos experimentais na opacidade. A matriz resinosa do compósito experimental foi preparada da seguinte forma: 0,5% de fotoiniciador (canforoquinona), 1,0% de fotoiniciador (2 etil-metacrilato), 70% de Bis-GMA e 30% de TEGDMA. Os compósitos possuíam 76% em peso de partículas inorgânicas, entre estas: minipartículas de vidro de Bário, micropartículas de sílica pirogênica, e nanopartículas de sílica, onde todas as partículas foram silanizadas. Os grupos experimentais EXP-01 a EXP-06 continham proporção de micropartículas e nanopartículas, e quantidade de fixa de micropartículas (70% em peso). Já os grupos EXP-07 a EXP-12 continham proporções de minipartículas e nanopartículas, e ausência de micropartículas. As amostras de 10 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura foram fotoativadas por 30 segundos com 500 mW/cm² (VIP, Bisco, USA), e posteriormente polidas. A razão de contraste de cada espécie foi determinada pela proporção de refletância quando as amostras eram lidas sobre fundo padrão preto e fundo padrão branco usando espectrofotômetro (CM-3500d, Minolta, Japan). A primeira leitura de opacidade foi lida 6 horas após a obtenção dos corpos-de-prova. Seguido por outra fotoativação e armazenamento das amostras em água deionizada (37°C) for 1, 7, 14, 21, 28, 56 e 84 dias, e após cada período de armazenamento, era realizada a leitura da opacidade. Nas amostras EXP-01 e EXP-07 foram

realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (EF-TEM, EM912 Omega, Carl Zeiss, Germany), para observação da distribuição das partículas nos compósitos experimentais. Os autores observaram que a razão de contraste diminui com o aumento da proporção das nanopartículas, onde EXP-07 (6% de nanopartículas e 0% de micropartículas) demonstrou razão de contraste de 34 a 65% menor que EXP-01 (0% de nanopartículas e 6% de micropartículas). A razão de contraste tende a diminuir em função do período de armazenamento em água, mas sem diferença significativa. A opacidade assume importante papel na translucidez e nas características estéticas do material restaurador. Embora a matriz resinosa e as partículas dos compósitos experimentais exibissem excelente translucidez, estas partículas podem aumentar o espalhamento da luz do compósito. A opacidade do compósito está diretamente relacionado com o tamanho das partículas.

Vicchi *et al.* (2007) avaliaram a influência da espessura na estabilidade de cor e na opacidade de corpos-de-prova confeccionados a partir da técnica de estratificação, onde mais de um matiz de cor foi utilizado. Corpos-de-prova de diferentes espessuras (0.5 mm a 3.0 mm) foram confeccionados a partir de um único compósito (Point 4, Sybron-Kerr, Orange, CA, USA), com 4 diferentes matizes (A1, A2, A3 e A4), gerando 288 combinações diferentes de cor. Após análise espectrofotométrica (PSD1000, Ocean Optics, FL, USA), os autores concluíram que quanto maior a espessura do corpo-de-prova, maior a opacidade e maior a influência da translucência no resultado final de técnica de estratificação.

2.4. Conversão Monomérica

Apesar da popularidade dos compósitos odontológicos e suas melhorias nas propriedades físico-mecânicas, as resinas atuais ainda apresentam algumas deficiências nestas propriedades, no qual limitam o uso e a indicação. Podendo citar a contração de polimerização, que é acompanhado de estresse, absorção de água após exposição no ambiente bucal, e a incompleta conversão das ligações dupla de carbono (Davidson & Feilzer, 1997).

A formação da estrutura polimérica de um compósito odontológico ocorre na fase de propagação da cadeia polimérica, incluindo mistura de cadeias lineares, ligações cruzadas e emaranhado de segmentos de cadeias interpenetradas, os quais determinam as propriedades mecânicas e ópticas do material restaurador. Alta densidade das ligações cruzadas está associada com o aumento destas propriedades e da estabilidade deste material (Daronch *et al.*, 2005).

A cadeia polimérica formada por monômeros multifuncionais é conduzida pelas duplas ligações C=C pendentes no desenvolvimento dos macro-radicaís. Estas duplas ligações pendentes podem reagir com a propagação dos radicaís para formar o ciclo primário, ciclo secundário e ligações cruzadas (Ferracane, 2006). O ciclo de reação das duplas ligações pendentes possui importante papel na formação da estrutura polimérica. A reação do ciclo primário forma um microgel e conduz a heterogeneidade da estrutura polimérica, onde coexistem no mesmo microgel regiões de alta e baixa quantidade de ligações cruzadas. Este ciclo primário pode promover alta conversão local, pois a mobilidade do sistema não diminui, quando comparado

a mobilidade do sistema durante a formação das ligações cruzadas. (Elliot *et al.*, 2001). A redução na efetividade da densidade das ligações cruzadas das resinas polimerizadas pode reduzir a resistência mecânica e resistência à ação do solvente, alterando propriedades mecânicas e ópticas dos compósitos (Ferracane, 2006).

Os monômeros dimetacrilatos formam redes poliméricas com alta quantidade de ligações cruzadas após a polimerização. A conversão do monômero nunca é completa, e o polímero possui quantidade considerável de monômeros residuais, que não reagem com as duplas ligações. A quantidade de ligações duplas restantes depende da composição do monômero, da natureza do sistema de iniciação (Ferracane & Greener, 1986), e da quantidade de luz fotoativadora (Silikas *et al.*, 2000; Condon & Ferracane, 1997).

Existe associação entre um alto grau de conversão e a melhora das propriedades mecânicas e ópticas dos compósitos (Sideridou *et al.*, 2002; Ferracane, 2006). Entretanto, estudos recentes mostram que o grau de conversão não é suficiente para caracterizar isoladamente a estrutura tri-dimensional dos compósitos odontológicos, e que áreas com diferentes concentrações de ligações duplas (C=C) coexistem no mesmo polímero (Asmussen & Peutzfeldt, 2001a, 2001b). Esta heterogeneidade pode produzir cadeias poliméricas com baixa densidade de ligações cruzadas (Soh & Yap, 2004; Ferracane *et al.*, 1997).

O grau de polimerização no sistema de formação das ligações cruzadas assume papel importante nas propriedades físicas e mecânicas das resinas odontológicas. Inadequada polimerização resulta em deficiente propriedade

físico-mecânica, como baixa resistência ao desgaste, baixa estabilidade de cor, cáries secundárias, reações teciduais adversas, aumento na taxa de absorção de água, solubilidade e falhas precoce na restauração (Shortall *et al.*, 1995; Vargas *et al.*, 1998).

Vários fatores podem interferir na polimerização dos compósitos odontológicos, desde a intensidade de luz fotoativadora utilizada até a composição dos materiais polimerizados. A formulação dos compósitos pode afetar a taxa de conversão nos seguintes modos: 1) alta proporção de TEGDMA na mistura com Bis-GMA; 2) conter um monômero mono-funcional, na mistura com o monômero bi-funcional; e 3) alta concentração de sistema iniciador e co-iniciador, onde estas três características resultam em polimerização mais rápida (Ferracane & Greener, 1986). A densidade das ligações cruzadas da estrutura polimérica depende da composição do monômero utilizado pelo compósito. Alta proporção de monômeros bi-funcionais TEGDMA/Bis-GMA confere ao polímero alta taxa de conversão, e conseqüentemente, alta densidade de ligações cruzadas (Ferracane & Greener, 1986).

A reação de polimerização dos compósitos odontológicos ocorre nas ligações C=C dos monômeros dimetacrilatos presentes na matriz resinosa e conversão das distâncias intermoleculares de 0,3-0,4 nm entre as cadeias poliméricas formadas, mantidas por forças de Van der Waals, com ligação covalente C-C com distância de 0,15 Å (Peutzfeldt, 1997).

O grau de conversão, apesar de ser um importante fator, não proporciona por si só, a característica da estrutura polimérica. A conversão é uma média mensurável. Áreas com altas ou baixas taxas de conversão podem

demonstrar a mesma quantidade de ligações duplas livres, como também a mesma homogeneidade da resina polimerizada. Além disto, diferentes polímeros lineares e polímeros com diferente densidade das ligações cruzadas podem ter a mesma taxa de conversão (Asmussen & Peutzfeldt, 2001a, 2001b).

O sistema de polimerização *pulse delay* (início gradual) dá aos polímeros maior susceptibilidade ao amolecimento quando imersos em etanol, resultando em uma estrutura polimérica linear e com baixa formação de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001b). A lenta polimerização inicial deste sistema fornece poucos centros de formação de polímeros, resultando em uma estrutura polimérica mais linear. Por outro lado, rápida polimerização resulta em múltiplos centros de formação, e conseqüentemente um polímero com alta densidade de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001b).

Para determinação da densidade das ligações cruzadas (q) através do grau de conversão (α) previamente determinado dos polímeros à base de monômeros dimetacrilatos, deve-se seguir a seguinte fórmula:

$$q = \frac{2\alpha - 1}{\alpha}$$

Entretanto, esta equação só pode ser utilizada se o grau de conversão (α) for superior a 50% (Asmussen & Peutzfeldt, 2001b).

Rueggeberg & Craig, em 1988, compararam a habilidade de testes como dureza Knoop, sorção de água, lixiviação e espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) para avaliar o grau de conversão monomérica de compósitos dentais polimerizados pela luz. Para os testes foi utilizado o

compósito dental P30 (3M) e o aparelho Dentacolor XS (Kulzer). Os resultados mostraram que quando comparado ao FTIR, dureza Knoop foi o teste mais confiável para a avaliação do grau de conversão monomérica ($r=0,97$), seguido pelo teste de lixiviação ($r=0,95$), e que o teste de sorção de água demonstrou não ser confiável ($r=0,03$). O estudo também demonstrou que dureza Knoop possui alto potencial para avaliar o grau de conversão monomérica em amostras com até 2 mm de espessura.

Peutzfeldt & Asmussen, em 1992, investigaram uma maneira para aumentar a densidade de ligações cruzadas de compósitos dentais, e assim, aumentar a resistência ao desgaste desses compósitos. Cetonas bifuncionais foram adicionadas a uma mistura de monômeros ativados pela luz e carregadas com partículas de carga. A mistura de monômeros variou com respeito ao tipo e quantidade de monômero e cetona. Para a mensuração dos possíveis efeitos dos agentes de ligação cruzada adicionados, quatro propriedades mecânicas das resinas compostas experimentais foram determinadas. A adição da cetona bifuncional di-acetil resultou nos seguintes aumentos das propriedades mecânicas: resistência a tração diametral, 11%; resistência a flexão, 29%; módulo de elasticidade, 19%; e módulo de resiliência, 50%.

Yoshida & Greener, em 1994, avaliaram o efeito de várias concentrações de canforoquinona (CQ) e Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) sobre o grau de conversão (GC) de uma resina experimental sem carga. O GC foi obtido através de Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). A resina experimental consistiu de uma mistura de 50% em massa de trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e 50%

em massa de uretano dimetacrilato (UDMA). As concentrações de CQ usadas foram de: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 mol%, enquanto a concentração de DMAEMA foi de: 0; 0,125; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 e 5 mol%. Os valores de GC variando as concentrações de CQ e DMAEMA mostraram que quando a CQ está presente em baixas concentrações, o aumento da concentração de DMAEMA leva a rápido aumento no GC da resina. Quando a concentração de CQ foi igual ou superior a 0,5 mol%, a resina chegou a um platô de GC de $76\pm 1\%$. Em concentrações acima de 2 mol%, os valores de GC foram independentes da concentração de DMAEMA. Para uma consideração estética, a concentração de CQ deveria ser a menor possível por causa do amarelamento da resina com altas concentrações de CQ, o que pode afetar a similaridade da cor da resina ao dente natural. Limites na quantidade de amina podem também ser diminuídos por causa da tendência a descoloração interna das resinas. Dessa forma os resultados desse estudo podem servir para determinar uma concentração ótima do sistema fotoiniciador para produzir um GC máximo levando em conta as propriedades estéticas da resina.

Bagis & Rueggeberg (2000) estudaram a influência da pós-polimerização por calor na quantidade remanescente de monômero residual em compósitos odontológicos fotoativados. As amostras de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram confeccionados com a resina Herculite HRV na cor A2 que foram fotoativadas com $500\text{mW}/\text{cm}^2$, com comprimento de onda entre 400 a 520 nm por 60 segundos. Após esta fotoativação, as amostras foram submetidas à polimerização por calor com auxílio da Neytronic 2000 (JM Ney Company, Bloomfield, CT) por 7 minutos, nas seguintes temperaturas: 50, 75, 100 e 125°C . O grupo controle não recebeu nenhum tratamento adicional. Para

quantificar o monômero residual, as amostras foram armazenadas no solvente metil butirato à 37°C por 2 semanas. Após este período, o solvente foi submetido a análise cromatográfica, analisando os monômeros Bis-GMA, EBis-GMA e TEGDMA residuais. Após a análise estatística (ANOVA/Tukey-Kramer, nível de significância de 95%), os autores observaram que na pós-polimerização por calor, a quantidade dos monômeros residuais sofreu grande redução. Com o aumento da temperatura de pós-polimerização, a quantidade de monômero residual também sofreu redução, porém em menor grau. A quantidade de monômero residual quando utilizada a pós-polimerização à 75°C ou para valores acima deste, eram menores, mas sem significância estatística.

Tanoue *et al.*, em 2000, avaliaram a dureza e a sorção de água de compósitos odontológicos submetidos a ação de três sistemas diferentes de polimerização e a influência da pós-polimerização por calor com fonte luminosa de alta intensidade sobre as propriedades destes materiais restauradores. Foram utilizados dois compósitos (Artglass e Dentacolor) polimerizados pelos seguintes métodos: (1) fotoativação por fonte luminosa de xenon (Dentacolor XS) por 120 segundos; (2) fotoativação por fonte luminosa de xenon por 120 segundos, seguido por polimerização adicional por calor (KL 100) de 100°C por 15 minutos; e (3) fotoativação com lâmpadas de metal halóide (Hyper LII) por 120 segundos. Após 24 horas, as amostras foram polidas. A dureza Knoop foi determinada por penetrômetro universal (MVK-E Hardness Tester) após aplicação de carga de 50 gramas por 30 segundos. A solubilidade em água dos compósitos foi determinada segunda recomendação da *International Organization for Standardization* (ISO 10477:1992). A pós-polimerização por calor aumentou consideravelmente a dureza, como também reduziu a

solubilidade em água. Grande aumento na dureza e diminuição na solubilidade foi observado com uso do sistema de fotoativação de metal halóide. Essas fontes luminosas de alta intensidade imitem energia por luz e por calor, aumentando a temperatura do ambiente durante a fotoativação, afetando as propriedades destes materiais restauradores.

Asmussem & Peutzfeldt (2001b) avaliaram a influência da composição dos polímeros à base de monômeros metacrilatos na densidade das ligações cruzadas. Foi utilizada uma resina experimental baseada em monômeros bifuncionais Bis-GMA e TEGDMA, e monômero mono-funcional BMA (benzil metacrilato) em diversas proporções. Também foi utilizado um iniciador (canforoquinona) e co-iniciador (CEMA) em proporções de 0,2%; 0,5% e 1,0% do peso da resina experimental. As amostras de 8 mm de diâmetro foram fotoativadas com XL3000 (3M, St. Paul, MN, USA). O grau das ligações cruzadas formadas foi mensurado pela temperatura de transição vítrea. As duplas ligações remanescentes foram mensuradas usando espectroscópio FTIR, avaliando a absorbância da dupla ligação C=C e da ligação no anel aromático antes e após a polimerização das amostras. A taxa das duplas ligações que não sofreram reação foi calculada em fração das mensurações pré e pós-polimerização. A densidade de ligações cruzadas pelo método indireto foi realizada utilizando o teste de dureza Wallace nas amostras de 5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Após confecção, as amostras foram armazenadas a 37°C por 24 horas e polidas. A mensuração da dureza inicial e após a imersão em etanol por 24 horas a 37°C foi realizada. Os autores observaram que quando menor a concentração de TEGDMA, maior a quantidade de duplas ligações remanescentes e maiores valores encontrados

para a dureza Wallace. O aumento da proporção de BMA resultou em menor quantidade de duplas ligações remanescentes. O aumento da concentração de iniciador e do co-iniciador causou diminuição das duplas ligações remanescentes.

Emami & Soderholm, em 2003, avaliaram o grau de conversão (GC) de dois compósitos odontológicos (Z100 e Z250) fotoativados com três diferentes métodos (200, 450 e 800 mW/cm²) em intervalos de tempo diferentes (5, 10, 20, 40, 60, 140s). As amostras possuíam diferentes espessuras (2, 4 ou 6 mm) e o GC foi mensurado com FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier no topo e na base das amostras. A análise estatística revelou que a espessura do material seguido pelo tempo de fotoativação é a mais importante variável a ser consideradas, enquanto o material e o nível de irradiância (mW/cm²) são menos importantes. Foram encontradas diferenças no GC dos dois compósitos, muito provavelmente, devido à diferença de composição entre eles. Considerando a densidade de energia constante nos diferentes métodos de fotoativação, o GC encontrado foi similar entre os grupos em uma espessura de até 2 mm.

Soh & Yap, em 2004, investigaram a influência do modo de polimerização na densidade das ligações cruzadas de compósitos odontológicos. Foi utilizado o compósito Z100 (3M-Espe, St Paul, MN) na tonalidade A2 e uma unidade fotopolimerizadora com controle do tempo e intensidade da luz polimerizadora (Variable Intensity Polymerizer-VIP, BISCO Inc, Schaumburg, IL). Foram avaliados 4 diferentes modos de polimerização: 1) Controle - C (400 mW/cm² - 40 segundos); 2) Pulse Delay - PD (polimerização por pulso - 100 mW/cm² - 10 segundos; espera - 3 minutos; 500 mW/cm² - 30

segundos); 3) Soft-Start - SS (início gradual - 200 mW/cm² - 20 segundos; 600 mW/cm² - 20 segundos); e 4) Pulse Cure - PC (polimerização por pulso - 400 mW/cm² - 20 segundos; espera - 20 segundos; 400 mW/cm² - 20 segundos). A densidade das ligações cruzadas dos polímeros foi avaliada tanto pelo método direto (mensuração da temperatura de transição vítrea - T_g) como pelo método indireto (mensuração da dureza antes e após o armazenamento da amostras em álcool). Para o método direto, foram confeccionados corpos-de-prova de 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura com auxílio de uma matriz de acrílico. As amostras foram armazenadas em ambiente sem luz (25 ± 0,2°C) por 24 horas. A T_g foi determinada pelo DSC (TA Instruments 2920, USA). No método indireto, as amostras de 3 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram armazenadas a 37°C por 24 horas. A dureza do avaliada com microdurômetro digital (FM7, Future-Tech Corp, Tokyo, Japan), aplicando força de 500 gramas durante 15 segundos, obtendo o KNH1. Após o armazenamento das amostras em solução de etanol 75%, por 24 horas, foi obtido o KNH2. A deterioração da matriz resinosa foi avaliada seguindo a fórmula: $\Delta\text{KNH} = \text{KNH1} - \text{KNH2}$. Para os valores obtidos pelo T_g, a densidade das ligações cruzadas foi C > PC > SS > PD. Nos resultados obtidos pelo método indireto, as amostras polimerizadas com PD foram significativamente mais susceptíveis a degradação pelo etanol que as amostras polimerizadas com PC. Os autores concluíram que a densidade das ligações cruzadas é dependente do modo de polimerização, e em comparação a C, PC e SS, a polimerização *pulse delay* (PD) resulta em estrutura polimérica com mais ligações lineares que ligações cruzadas.

Obici *et al.*, em 2005, avaliaram o grau de conversão (GC) e a dureza Knoop do compósito Z250 após o uso de diferentes métodos de fotoativação.

De acordo com os resultados do estudo não houve diferença estatística de GC independentemente do método de fotoativação empregado. Porém, quando a dureza Knoop foi avaliada existiram diferenças entre os métodos de fotoativação. A diferença dos valores de dureza Knoop encontrada no compósito Z250 com mesmo GC é devido ao fato que o uso de diferentes métodos de fotoativação pode produzir diferenças na estrutura da cadeia polimérica formada com aumento ou diminuição da densidade de ligações cruzadas do polímero formado. Altos níveis de irradiância, com correta correlação entre os espectros de saída de luz e absorção do fotoiniciador podem levar ao aumento da densidade de ligações cruzadas e, dessa forma, ao aumento do valor de dureza Knoop do compósito.

Schneider *et al.*, em 2006, investigaram o grau de conversão de um compósito fotoativado sob duas condições: 1- usando o tempo de fotoativação como indicado pelo fabricante e 2- mantendo o valor da densidade de energia entre as fontes de luz constante. O compósito dental usado foi o Filtek Z250. As fontes de luz utilizadas foram uma halógena (XL2500) e dois Diodos emissores de luz - LEDs (Ultrablue IS e Freelight). As fontes de luz foram utilizadas de acordo com as recomendações do fabricante (20s de fotoativação para todos os aparelhos) e de acordo com a densidade energética padronizada em $13,5 \text{ J/cm}^2$ (fotoativação durante 20s com o XL2500, 30s com o Ultrablue IS e 50s com o Freelight). As amostras foram confeccionadas a partir de um molde com 3 mm de diâmetro e 2 mm de altura. O grau de conversão dos compósitos foi avaliado indiretamente através da dureza Knoop em três profundidades diferentes: topo (20 μm de profundidade), média (1000 μm de profundidade) e fundo (1980 μm de profundidade). De acordo com os

resultados, quando o compósito foi fotoativado de acordo com as recomendações do fabricante não houve diferença estatisticamente significativa de dureza (grau de conversão) entre as amostras fotoativadas com o XL2500 e o Ultrablue IS, porém quando a amostra foi fotoativada com o aparelho Freelight as amostras demonstraram valores de dureza Knoop menores e estatisticamente significantes. Quando o compósito foi fotoativado com a densidade de energia padronizada, não houve diferença estatisticamente significativa para nenhum valor de dureza Knoop, em qualquer tipo de fonte de luz. Compósitos fotoativados de acordo com as recomendações do fabricante (20s) com o aparelho Freelight podem apresentar propriedades mecânicas inferiores, se comparado aos aparelhos XL2500 e Ultrablue IS.

Schneider *et al.* (2008) relataram que as diferentes concentrações de etanol utilizados nos testes de amolecimento podem influenciar nos valores dos resultados quando avaliados em diferentes sistemas de fotoativação de compósitos odontológicos. Numa matriz de metal foram confeccionados corpos-de-prova (5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura), utilizando os compósitos Filtek Z250 e Filtek Z100 e fotoativados com luz halógena de quartzo-tungstênio XL2500 (3M/Espe) das seguintes formas: (1) padrão - 40 segundos de exposição à 700 mW/cm²; (2) *pulse delay* (polimerização por pulso) - 5 segundos (100 mW/cm²), espera de 3 minutos, e 39 segundos (700 mW/cm²). Após a confecção, as amostras foram armazenadas a seco por 24 horas a 37°C, seguidas pelo polimento. Para mensuração da dureza Knoop inicial utilizou um edentador (HMV-2, Shimadzu, Tokyo, Japan) com carga de 50 gramas durante 15 segundos. Metade das amostras foi armazenada em solução de etanol 75% por 24 horas, enquanto a outra metade em solução de

etanol absoluto, e realizada a leitura da dureza Knoop após a imersão. Na análise estatística foi demonstrada a interação entre o sistema de fotoativação e a concentração de etanol ($p < 0,05$) na redução da dureza, onde os valores de dureza Knoop, foram significativamente diferentes entre os diferentes sistemas de ativação, somente quando a solução de etanol absoluto foi utilizada. Os autores concluíram que a concentração de etanol influenciou significativamente os resultados do teste de amolecimento de imersão por 24 horas em solvente. As amostras armazenadas em solução de etanol absoluto tiveram diferenças nos resultados dos diferentes sistemas de fotoativação utilizados, enquanto estes mesmo sistemas não tiveram diferença quando imersos em etanol 75%.

Da Silva *et al.*, em 2008, analisaram a relação entre o grau de conversão (GC), a solubilidade e a sorção salivar de um compósito híbrido (Filtek P 60) e um nanoparticulado (Filtek Supreme), avaliando a influência do método de fotoativação nestas propriedades. Dois métodos de fotoativação foram testados: convencional (C; 850 mW/cm² por 20 segundos) e *soft-start* (SS; 100-1,000 mW/cm² for 10 s + 1,000 mW/cm² por 10 segundos). A porcentagem do GC foi avaliada por espectroscopia de FT-Raman e a solubilidade e sorção salivar foram mensuradas após imersão em saliva artificial por 7 dias. O GC variou de 50.52% (compósito nanoparticulado) a 57.15% (compósito híbrido) e foi influenciado pelo método de fotoativação: C > SS. A solubilidade (0.45 µg/mm³) e a sorção salivar (8.04 µg/mm³) do compósito nanoparticulado foram maiores que do compósito híbrido (0.40 µg/mm³ / 6.87 µg/mm³), sendo influenciada pelo método de fotoativação: SS > C. Foram observadas correlações entre o GC e a solubilidade ($r = - 0.89$, $p < 0.05$), e entre a solubilidade e a sorção salivar ($r = 0.95$). Estes achados sugerem que

compósitos nanoparticulados podem apresentar maior degradação no meio bucal que compósitos híbridos e que o método de fotoativação Soft-start pode aumentar a solubilidade dos compósitos.

Vieno *et al.* (2009) avaliaram o grau de conversão de compósitos utilizados para cimentação através de espectrofotometria de Raman. Quarenta e quatro *onlays* em formato cilíndrico com diferentes espessuras (1, 2, 3 e 4 mm) foram confeccionadas (Signum, Heraeus, matiz A 3,5) e cimentadas sobre uma placa de vidro utilizando diferentes materiais para fixação: dois duais (Variolink II, Calibra) e dois fotoativados (Venus flow, Tetric flow). As amostras foram divididas em 12 grupos de acordo com a espessura e o material cimentante. Os resultados mostraram que todos os materiais apresentaram grau de conversão semelhante nas amostras com 1 e 2 mm de espessura. A partir de 3 mm, o grau de conversão apresentado pelos materiais não foi satisfatório.

Cunha *et al.* (2009) avaliaram a influência dos métodos de fotoativação e das fontes de luz no grau de conversão (GC) e na tensão de contração de compósitos restauradores utilizando diferentes níveis de Fator-C. O GC foi avaliado através de Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier - FTIR. Cinco métodos de fotoativação foram testados em dois níveis de Fator-C (1,5 mm e 3,0 mm): Alta intensidade - LED (LED-AI), Luz contínua (QTH-LC), Média intensidade - LED (LED-MI), Baixa intensidade - LED (LED-BI) e Pulse Delay (QTH-PD). Após análise estatística (2-way ANOVA e teste de Tukey - nível de significância a 5%), LED-AI apresentou os maiores níveis de tensão de contração, seguido por QTH-LC, LED-MI, LED-BI e QTH-PD para ambos os

Fatores-C. No teste de GC, nenhuma diferença foi observada entre os métodos de fotoativação e os níveis de Fator-C.

3. PROPOSIÇÃO

O objetivo neste estudo foi avaliar compósitos com prazo de validade vencido por 180 dias ou não, submetidos ao envelhecimento artificial acelerado, analisando os seguintes fatores: Similaridade e estabilidade de cor, opacidade e conversão monomérica.

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento desse estudo foram utilizados três compósitos na cor A3 (Figura 1), empregados para restaurações estéticas diretas de dentes anteriores e posteriores, conforme descritos na Tabela 1. Inicialmente, os compósitos foram separados em duas categorias, de acordo com o prazo de validade: 180 dias antes e 180 dias depois de expirado o prazo de validade.

Tabela 1 - Compósitos utilizados no estudo.

Compósito	Fabricante	Composição	Tamanho médio de partículas	Porcentagem de carga (volume)	Lote
Tetric Ceram	Ivoclar/Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Vidro de Alumínio-silicato e Vidro de Bário silanizado, Sílica, YbF ₃ , CQ, Pigmentos minerais.	0,2-1,0 µm	78,6%	G11388
Tetric Ceram HB	Ivoclar/Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein	Bis-GMA, UDMA, DM-DMA; Vidro de Alumínio-silicato e Vidro de Bário silanizado, Sílica, YbF ₃ , CQ, Pigmentos minerais.	0,2-1,0 µm	80,4%	H06102
Tetric Flow	Ivoclar/Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Vidro de Alumínio-silicato e Vidro de Bário silanizado, Sílica, YbF ₃ , CQ, Pigmentos minerais.	0,2-1,0 µm	63,7%	F60885

Bis-GMA, Bisfenol A-glicidil dimetacrilato; UDMA, Dimetacrilato de uretano; TEGDMA, Dimetacrilato trietilenoglicol; DM-DMA, Decametildimetacrilato; YbF₃, Trifluoreto de Itérbio; CQ, Canforoquinona.

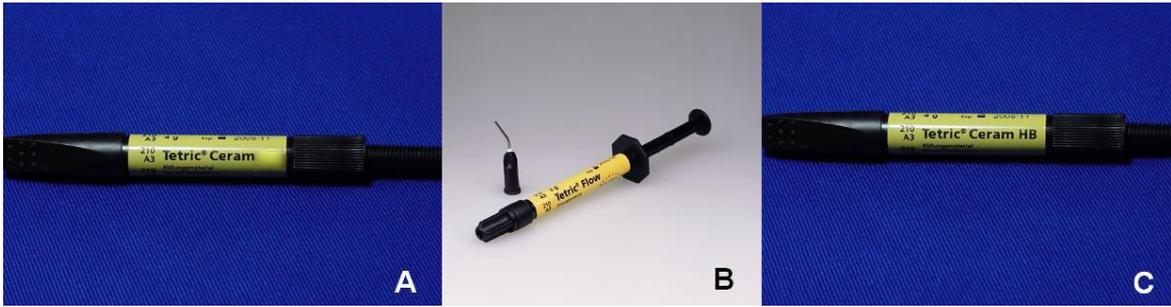


Figura 1 - Compósitos utilizados no estudo (cor A3). A - Tetric Ceram; B - Tetric Flow; C - Tetric Ceram HB.

4.2. Confeção da matriz

Para a obtenção dos corpos-de-prova foi confeccionada uma matriz de teflon (Figura 2 A e B), formada por duas partes: uma porção externa e outra interna contendo um êmbolo, com 14 mm de diâmetro. Um espaçador de 2 mm de espessura, encaixado no êmbolo e disposto entre as porções superior e inferior da matriz, para proporcionar a espessura do corpo-de-prova.

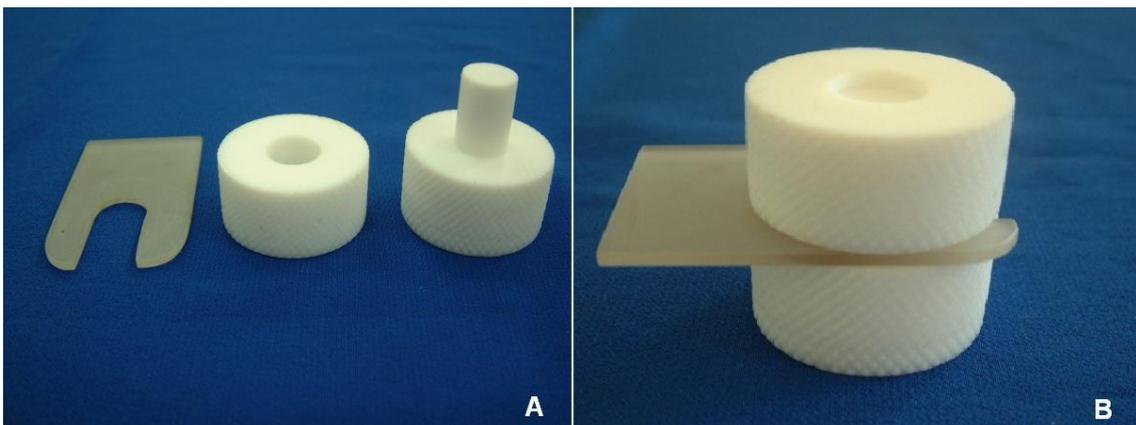


Figura 2 - Matriz de teflon: A - espaçador, parte superior e êmbolo; B - matriz montada.

4.3. Obtenção dos corpos-de-prova

Foram confeccionados 17 corpos-de-prova para cada compósito avaliado neste estudo (prazo em vigência ou expirado por 180 dias), sendo 5 utilizados nos ensaios de similaridade de cor, estabilidade de cor e opacidade, 6 na análise do grau de conversão e 6 na análise da densidade de ligações cruzadas.

Para confecção dos corpos-de-prova cada compósito foi inserido no interior da matriz em três incrementos, sendo que o último incremento foi pressionado com lâmina de vidro para escoamento do excesso de material (Figura 3 A e B).

A fotoativação foi realizada com fotopolimerizador LED (Ultraled XP, Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil - 500 mW/cm², luz de comprimento de onda na faixa entre 450 e 480 nm), por 40 segundos, de acordo com as recomendações do fabricante (Figura 3 C).

Após a polimerização, os corpos-de-prova foram removidos da matriz, retirando o espaçador e empurrando a base em forma de êmbolo. Em seguida, os corpos-de-prova foram polidos somente no lado da leitura, utilizando o sistema para acabamento e polimento dental extrafino Sof-Lex (3M Dental Products, St. Paul, MN, EUA) na seqüência decrescente de abrasividade, com movimentos intermitentes, intercalados e esfriados com água (Figura 3 D), com a finalidade de evitar superaquecimento e conseqüente alteração da superfície.

Após o polimento, a espessura dos corpos-de-prova foi conferida com paquímetro digital (Digimess, Shinko Precision, Gaging, China) (Figura 4 A e

B), pois qualquer alteração na espessura poderia influenciar os resultados espectrofotométricos.

Todos os corpos-de-prova foram codificados e armazenados em recipientes isolados (embalagem para filme fotográfico) e mantidos na ausência de luz até serem submetidos ao Sistema de Envelhecimento Artificial Acelerado (Comexim Matérias Primas Ltda, São Paulo, SP, Brasil). Antes desta etapa, os corpos-de-prova foram submetidos à análise de similaridade e estabilidade de cor e opacidade, sendo considerados como controle.

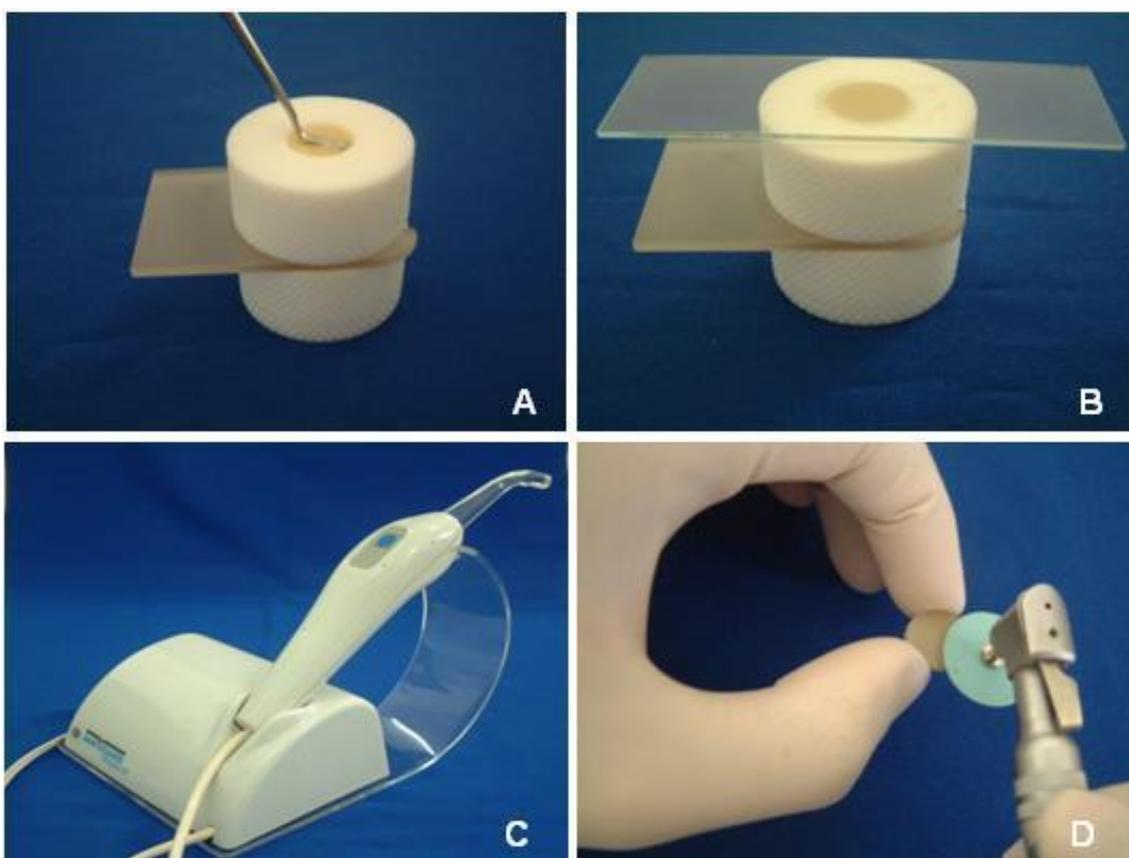


Figura 3 - A - Inserção do primeiro incremento de resina na matriz; B - lâmina de vidro para escoamento do excesso e regularização da superfície; C - fotopolimerizador Ultraled XP; D - polimento com sistema Sof-Lex.

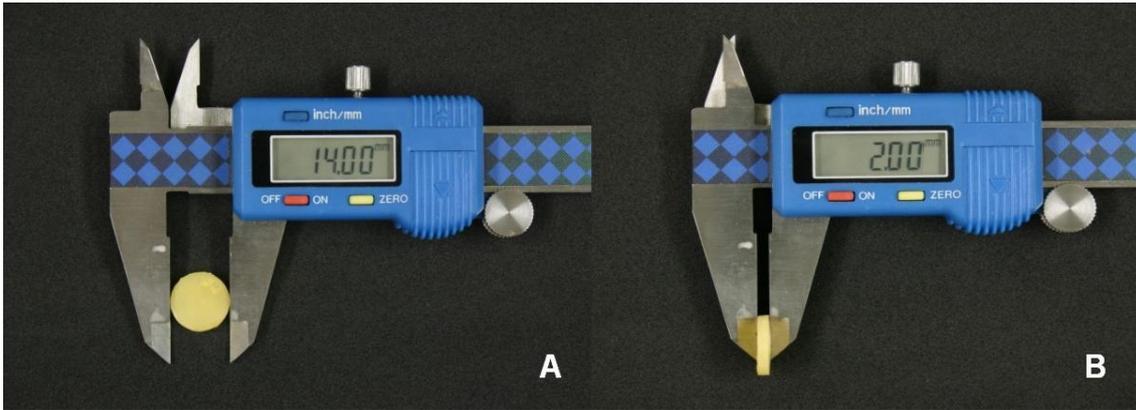


Figura 4 - Paquímetro digital utilizado para verificação do diâmetro (A) e espessura (B) dos corpos-de-prova.

4.4. Realização dos ensaios

4.4.1. Espectrofotometria colorimétrica

4.4.1.1. Análise da similaridade e estabilidade de cor

Para avaliar as alterações de cor dos compósitos com prazo de validade vencido e após o processo de envelhecimento artificial acelerado foi utilizado o Espectrofotômetro PCB 6807 BYK GARDNER (Geretsried, Alemanha) (Figura 5 A e B).

O padrão de observação simulado pelo colorímetro Espectrofotométrico segue o sistema CIE $L^*a^*b^*$, recomendado pela CIE (Comission Internationale de l'Éclairage). Este consiste em dois eixos, a^* e b^* , que possuem ângulos retos e representam a dimensão da tonalidade ou cor. O terceiro eixo é a luminosidade L^* . Este é perpendicular ao plano $a^* b^*$. Com este sistema as cores podem ser especificadas com as coordenadas L^* , a^* , b^* (Figura 5 C).

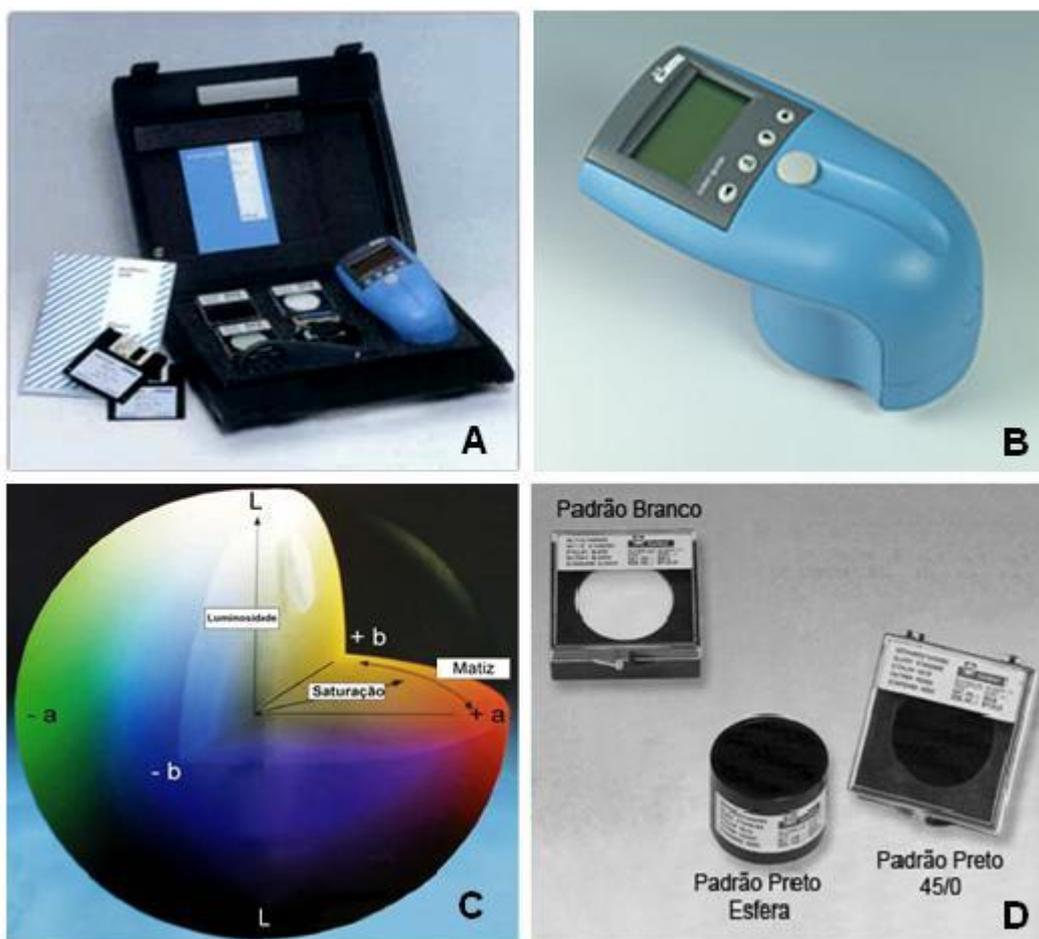


Figura 5 - A e B - Espectrofotômetro PCB 6807 BYK GARDNER; C - sistema de coordenadas de cores de CIE $L^*a^*b^*$ (Cortesia: Profa. Dra. Fernanda de Carvalho Panzeri Pires-de-Souza); D - fundo padrão branco e preto.

Para a leitura da cor, os corpos-de-prova foram inicialmente colocados sobre o bloco com fundo padrão branco (White Standard Sphere for 45°, 0° Reflectance and Color Gardner Laboratory Inc. Bethesda, Geretsried, Alemanha) (Figura 5 D). Os corpos-de-prova foram acoplados no Espectrofotômetro e, após o acionamento, 30 lâmpadas LED, com 10 cores diferentes, dispostas de forma circular, acendem e incidem o feixe de luz em 45 graus com a superfície do material, utilizando iluminante padrão primário D65, que simula o espectro da luz do dia. Esse feixe é refletido em 0 grau de volta

para o aparelho e assim, este capta e registra os valores de L^* , a^* e b^* de cada corpo-de-prova. O observador padrão utilizado foi de 10 graus, lendo uma área maior do corpo-de-prova. Para avaliação da similaridade de cor entre compósitos vencidos e não vencidos foi realizada a comparação das coordenadas L^* , a^* e b^* de cada compósito. Já, para a avaliação da estabilidade de cor, após a leitura de cor inicial, as amostras foram submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por 384 horas, correspondendo a 10 anos de envelhecimento clínico (ASTM, 2006) e nova leitura de cor foi realizada. A estabilidade de cor dos materiais foi determinada pela diferença (ΔE) entre as coordenadas obtidas das amostras antes e após o processo de envelhecimento.

O ΔE foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

onde:

ΔE^* = alteração de cor

ΔL^* = diferença na luminosidade (L^*)

Δa^* = diferença no eixo a^*

Δb^* = diferença no eixo b^*

A direção da diferença de cor é descrita pelas magnitudes e sinais algébricos das componentes ΔL^* , Δa^* e Δb^* :

$$\Delta L^* = L^*_I - L^*_F$$

$$\Delta a^* = a^*_I - a^*_F$$

$$\Delta b^* = b^*_I - b^*_F$$

onde L^*_I , a^*_I e b^*_I são referidos como medição inicial da cor e L^*_F , a^*_F e b^*_F como medição final da cor.

4.4.1.2. Análise da opacidade

Para a avaliação da opacidade, os corpos-de-prova foram submetidos às leituras de cor, pelo espectrofotômetro colorimétrico, sobre fundos padrão branco ou padrão preto (White and Black Standard Sphere for 45°, 0° Reflectance and Color Gardner Laboratory Inc. Bethesda, Geretsried, Alemanha) (Figura 5 D), sendo considerada somente a coordenada L^* .

Quando o corpo-de-prova foi submetido à leitura sobre fundo preto, obteve-se L^*_p . Quando a leitura foi efetuada sobre fundo branco, L^*_b . A opacidade foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$OP = \frac{L^*_p}{L^*_b} \times 100$$

onde:

OP = opacidade

L^*_p = luminosidade da amostra sobre fundo padrão preto

L^*_b = luminosidade da amostra sobre fundo padrão branco

A variação da opacidade (ΔOP) foi calculada pela diferença entre os valores antes e após o envelhecimento artificial acelerado.

4.4.2. Conversão monomérica

4.4.2.1. Densidade das ligações cruzadas

Para a mensuração da densidade das ligações cruzadas foram utilizados seis corpos-de-prova de cada material, sendo três não envelhecidos e outros três submetidos ao processo de envelhecimento artificial acelerado. Os corpos-de-prova foram submetidos ao teste de dureza utilizando o microdurômetro Shimadzu Micro Hardness Testers HMV-2 Series (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) (Figura 6). O microdurômetro foi utilizado com ponta penetradora de diamante com forma piramidal de base losangular sob carga vertical estática de 50 g aplicada por 15 segundos e a leitura foi realizada com objetiva para aumento de 10 vezes.

Quando acionado, a ponta penetradora realizou compressão na superfície polida e irradiada da amostra, gerando uma figura geométrica em forma de pirâmide inversa, visualizada pelo contraste entre a impressão e a superfície.

A imagem do losango possibilita a determinação da microdureza da superfície do material mensurando a maior diagonal, cujo valor é aplicado em uma fórmula matemática para obtenção dos resultados. O microdurômetro usado neste estudo realiza o cálculo automaticamente, a partir das duas marcas verticais perpendiculares sobrepostas a maior diagonal do losango (Figura 7). Assim, a dureza Knoop é mostrada na tela do aparelho como resultante do cálculo feito a partir da seguinte equação:

$$\text{KHN} = 1,451 \frac{F}{d^2}$$

onde:

KHN = valor de dureza Knoop (Knoop Hardness Number)

F = 50 gramas

d = comprimento da maior diagonal da endentação



Figura 6 - Microdurômetro (Shimadzu Micro Hardness Testers HMV-2 Series).

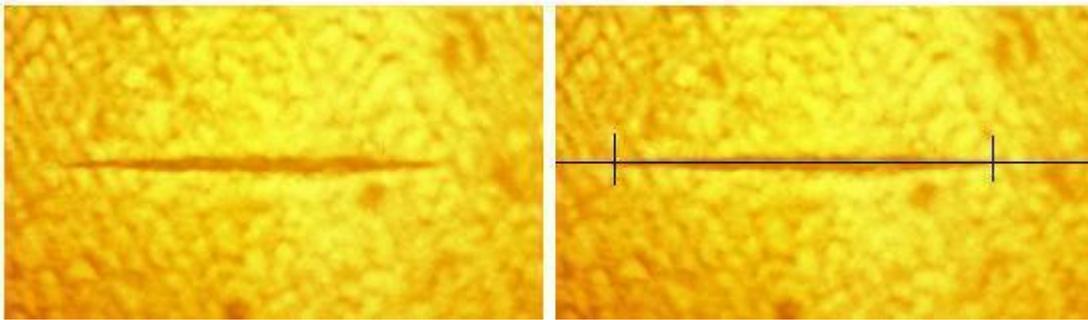


Figura 7 - Imagem da impressão realizada para avaliação da microdureza e mensuração da maior diagonal.

Este procedimento de marcação e leitura foi repetido três vezes em cada corpo-de-prova, obtendo a média das leituras, denominada de KHN1. Em seguida, os corpos-de-prova foram armazenados em solução de etanol/água destilada 75% (Ciclofarma, BMCiclo Álcool Hidratado, Serrana, SP, Brasil) por 24 horas em temperatura ambiente. Após armazenagem, os corpos-de-prova foram retirados da solução de etanol, secos com papel toalha e submetidos a novas leituras de microdureza. Esta leitura final permitiu a obtenção dos valores de KHN2. Para determinar a densidade das ligações cruzadas pelo método indireto (Δ KHN), utilizou-se a seguinte equação:

$$\Delta\text{KHN} = \text{KHN1} - \text{KHN2}$$

onde:

Δ KHN = densidade das ligações cruzadas da amostra (método indireto)

KHN1 = valor da dureza Knoop da amostra obtida antes de sua imersão em solução de etanol/água destilada 75%

KHN2 = valor da dureza Knoop da amostra obtida depois de sua imersão em solução de etanol/água destilada 75%.

4.4.2.2. Grau de conversão

Para a mensuração do grau de conversão foram utilizados seis corpos-de-prova de cada material, sendo três não envelhecidos e outros três submetidos ao processo de envelhecimento artificial acelerado.

Após 24 horas de armazenagem em ambiente com temperatura de 37°C, seco e protegido de luz, as amostras polimerizadas foram moídas em triturador mecânico (Marconi, modelo MA590, Piracicaba, SP, Brasil). O compósito triturado foi mantido em recipiente à prova de luz até o momento da análise através da Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier - FTIR. Em seguida, 10 mg do pó de compósito foi misturado a 100 mg de pó de Brometo de Potássio (KBr). A mistura foi inserida no pastilhador (Aldrich, Milwaukee, MI, EUA) e comprimida em prensa hidráulica (Caver Laboratory Press, modelo 3648, Wabash, St Morris, EUA) com carga de 8 toneladas para a obtenção da pastilha (Figura 8). A pastilha foi colocada no suporte e inserida no espectroscópio (Thermo Scientific, modelo Nicolet 380, Waltham, MA, EUA) para análise (Figura 9). Um corpo-de-prova de cada compósito não polimerizado foi analisado em uma janela metálica de silício para servir de referência para as amostras polimerizadas.

As mensurações foram feitas em absorvância, com o espectrômetro FTIR operando nas seguintes condições: comprimento de onda entre 300 - 4000 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Na análise do espectro foi considerado o intervalo de 1660 a 1590 cm^{-1} , para a observação dos sinais em 1608 e 1638 cm^{-1} , característico das ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato, respectivamente. As alturas dos

picos dos sinais foram medidas usando uma linha base tangenciando o espectro nos números de comprimento de onda 1591 e 1652 cm^{-1} . Com estes dados, o grau de conversão foi determinado por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Ligações duplas residuais (\%)} = \frac{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras polimerizadas)}}{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras não polimerizadas)}} \times 100$$

$$\text{Grau de conversão (\%)} = 100 - \text{Ligações duplas residuais (\%)}$$



Figura 8 - Pastilha de pó de composto e pó de KBr.



Figura 9 - Espectroscópio de Infravermelho Transformado de Fourier (FTIR).

4.4.3. Envelhecimento artificial acelerado

O sistema de envelhecimento artificial acelerado (EAA) para não-metálicos C-UV (Comexim Matérias Primas Ltda., São Paulo, SP, Brasil) (Figura 10) simula forças da natureza predizendo a durabilidade relativa dos materiais expostos às intempéries. A chuva e a neblina são simuladas pelo processo de condensação da água destilada saturada, e o oxigênio, gerado pelo sistema. Os efeitos da luz do sol, onde apenas 1% da radiação provoca degradação, são simuladas por uma rede de oito fontes de luz UV-B composta por tubos fluorescentes de 40 watts com emissão concentrada na região ultravioleta B, com radiação concentrada em 280/320 nm, como na natureza. A temperatura de exposição é controlada automaticamente de acordo com os programas estabelecidos para ciclos UV/condensação.

Os procedimentos para utilização do sistema de envelhecimento artificial acelerado para não metálicos C-UV foram realizados de acordo com a norma ASTM- G154-00A.

Os corpos-de-prova foram aderidos às placas fixadoras do aparelho (Figura 11) utilizando-se silicone para fixação (Colamais, Tecnofix - Elementos de Fixação Ltda., São Paulo, SP, Brasil) indicado para tal procedimento, e levados à câmara de condensação frente à fonte de luz, numa distância de 50 mm desta. O programa de funcionamento fixado foi de 4 horas de exposição à UV-B a 50°C e 4 horas de condensação a 50°C. O tempo máximo de envelhecimento foi de 384 horas, correspondendo a 10 anos de uso clínico (Ferracane & Condon, 1991; Douglas, 2000).

Após o procedimento de envelhecimento artificial acelerado, novas leituras de cor (análise da similaridade, estabilidade de cor e opacidade) e análise da conversão monomérica (densidade de ligações cruzadas e grau de conversão) foram realizadas nos compósitos estudados.



Figura 10 - Sistema de envelhecimento artificial acelerado para não-metálicos C-UV.

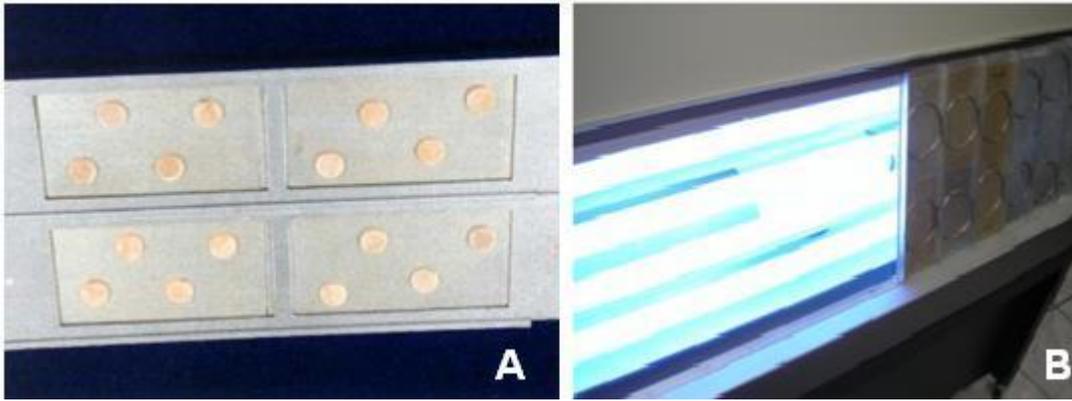


Figura 11 - A - Corpos-de-prova aderidos às placas fixadoras; B - lâmpadas do Sistema de envelhecimento artificial acelerado para não-metálicos C-UV.

4.4.4. Análise estatística

Os valores espectrofotométricos para similaridade de cor, estabilidade de cor, opacidade e conversão monomérica (densidade de ligações cruzadas e grau de conversão) para os compósitos dentro e fora do prazo de validade submetidos ao procedimento de EAA foram analisados estatisticamente com auxílio do programa Graphpad Prism 4.0 Software (GraphPad Software, La Jolla, CA, EUA).

5. RESULTADOS

5.1. Análise de cor e opacidade

Os valores espectrofotométricos originais para a alteração de cor e opacidade obtidos antes e após a realização do procedimento de EAA, para cada corpo-de-prova, podem ser vistos nos Apêndices I, II, III, IV, V e VI.

5.1.1. Similaridade de cor antes do EAA

Os valores correspondentes às coordenadas L^* , a^* e b^* dos compósitos estudados (novos e vencidos), antes da realização do EAA, foram submetidos à análise estatística (Teste de t Student, em nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios e o desvio-padrão podem ser vistos nas Tabelas 2, 3 e 4 e Figuras 12, 13 e 14.

Para a coordenada L^* , que representa a luminosidade do objeto, observou-se diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre os valores obtidos para todos os compósitos novos e vencidos. O compósito Tetric Flow apresentou os mais altos valores de L^* , tanto para o compósito novo ($70,02 \pm 0,18$), quanto para o vencido ($71,26 \pm 0,30$). Para a coordenada a^* (variação entre verde/vermelho), verificou-se diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre novos e vencidos somente para os compósitos Tetric Ceram HB e Tetric Ceram. O compósito Tetric Ceram apresentou a maior média entre os compósitos novos ($8,87 \pm 0,05$) e entre os compósitos vencidos ($9,26 \pm 0,04$). Já para a coordenada b^* (variação entre azul/amarelo), somente os compósitos

Tetric Ceram e Tetric Flow apresentaram diferença estatisticamente significativa entre novos e vencidos ($p < 0,05$). A maior média ocorreu para o compósito Tetric Flow, tanto para o compósito novo ($36,69 \pm 0,44$) quanto para o vencido ($30,51 \pm 0,27$).

Tabela 2 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada L* antes do EAA.

Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$67,93 \pm 0,23^a$	$70,07 \pm 0,24^b$
Tetric Ceram	$65,44 \pm 0,18^a$	$62,00 \pm 0,49^b$
Tetric Flow	$70,02 \pm 0,18^a$	$71,26 \pm 0,30^b$

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Tabela 3 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada a* antes do EAA.

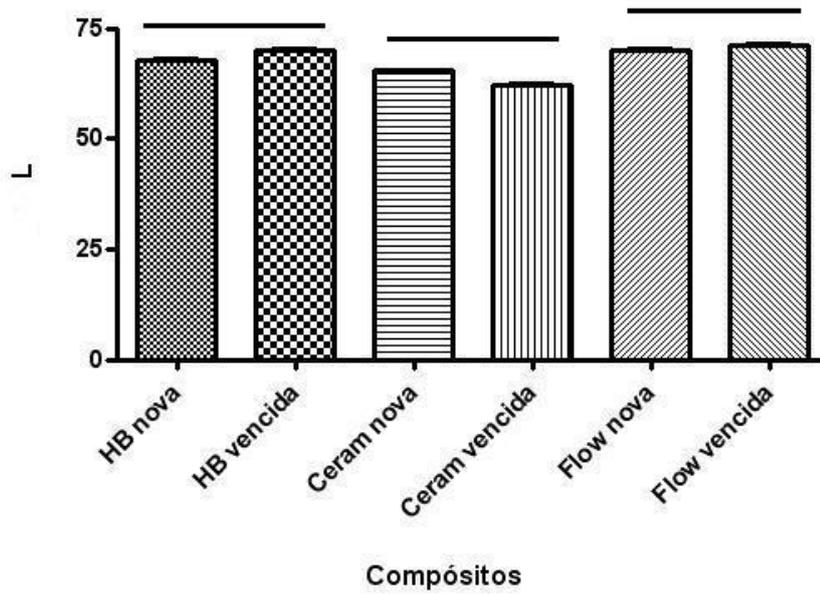
Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$7,494 \pm 0,14^a$	$8,032 \pm 0,11^b$
Tetric Ceram	$8,872 \pm 0,05^a$	$9,264 \pm 0,04^b$
Tetric Flow	$5,112 \pm 0,16^a$	$4,998 \pm 0,14^a$

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Tabela 4 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada b* antes do EAA.

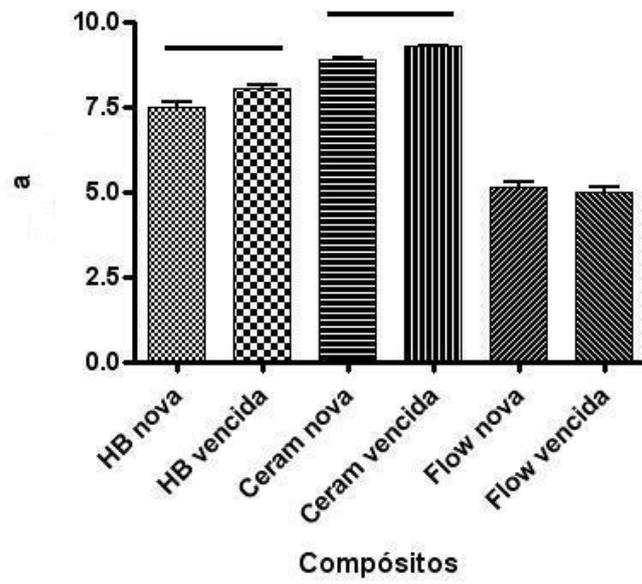
Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$25,16 \pm 0,36^a$	$24,29 \pm 0,31^a$
Tetric Ceram	$30,41 \pm 0,39^a$	$27,37 \pm 0,28^b$
Tetric Flow	$36,69 \pm 0,44^a$	$30,51 \pm 0,27^b$

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).



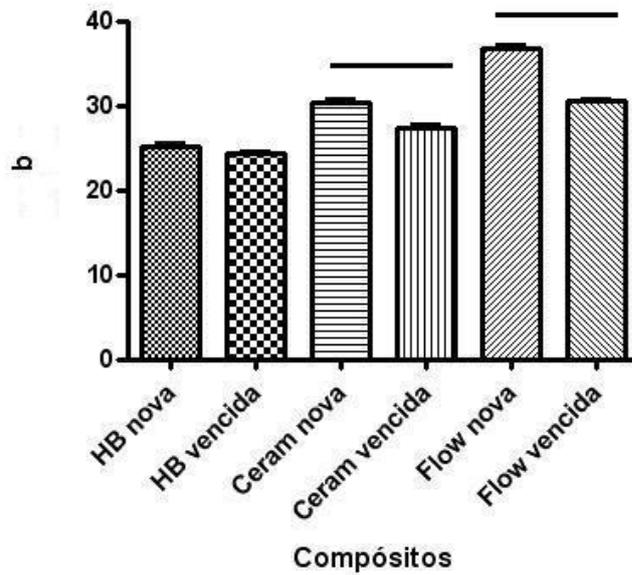
*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significante. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Figura 12 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, antes do EAA, segundo a análise da coordenada L*.



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Figura 13 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, antes do EAA, segundo a análise da coordenada a*.



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Figura 14 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, antes do EAA, segundo a análise da coordenada b^* .

5.1.2. Similaridade de cor após o EAA

Os valores correspondentes às coordenadas L^* , a^* e b^* dos compósitos estudados (novos e vencidos), após a realização do EAA, foram submetidos à análise estatística (Teste de t Student, em nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios e o desvio-padrão podem ser vistos nas Tabelas 5, 6 e 7 e Figuras 15, 16 e 17.

Para a coordenada L^* , não houve diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) entre os valores obtidos para os compósitos novos e vencidos. O

compósito Tetric Ceram HB apresentou os mais altos valores de L^* , para o compósito novo ($74,75 \pm 0,34$) e para o compósito vencido ($75,03 \pm 0,17$). Para a coordenada a^* , somente o compósito Tetric Ceram apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre novos e vencidos. O valor mais alto para a coordenada a^* entre os compósitos novos foi para Tetric Flow ($5,88 \pm 0,32$) e entre os vencidos para Tetric Ceram HB ($5,75 \pm 0,13$). Já para a coordenada b^* , somente o compósito Tetric Ceram apresentou diferença estatisticamente significativa entre novos e vencidos ($p < 0,05$). A maior média ocorreu para o compósito Tetric Flow, tanto para o compósito novo ($17,54 \pm 1,97$), quanto para o vencido ($17,84 \pm 2,35$).

Tabela 5 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada L^* após o EAA.

Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$74,75 \pm 0,34^a$	$75,03 \pm 0,17^a$
Tetric Ceram	$72,04 \pm 0,61^a$	$72,88 \pm 0,44^a$
Tetric Flow	$73,52 \pm 0,72^a$	$73,63 \pm 0,73^a$

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Tabela 6 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada a^* após o EAA.

Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$5,24 \pm 0,18^a$	$5,75 \pm 0,13^a$
Tetric Ceram	$5,72 \pm 0,42^a$	$4,23 \pm 0,18^b$
Tetric Flow	$5,88 \pm 0,32^a$	$5,28 \pm 0,33^a$

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Tabela 7 - Valores médios e desvio-padrão para a coordenada b* após o EAA.

Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	9,65 ± 0,56 ^a	10,30 ± 0,74 ^a
Tetric Ceram	9,60 ± 0,95 ^a	4,38 ± 0,32 ^b
Tetric Flow	17,54 ± 1,97 ^a	17,84 ± 2,35 ^a

Letra minúscula diferente em linha indica diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

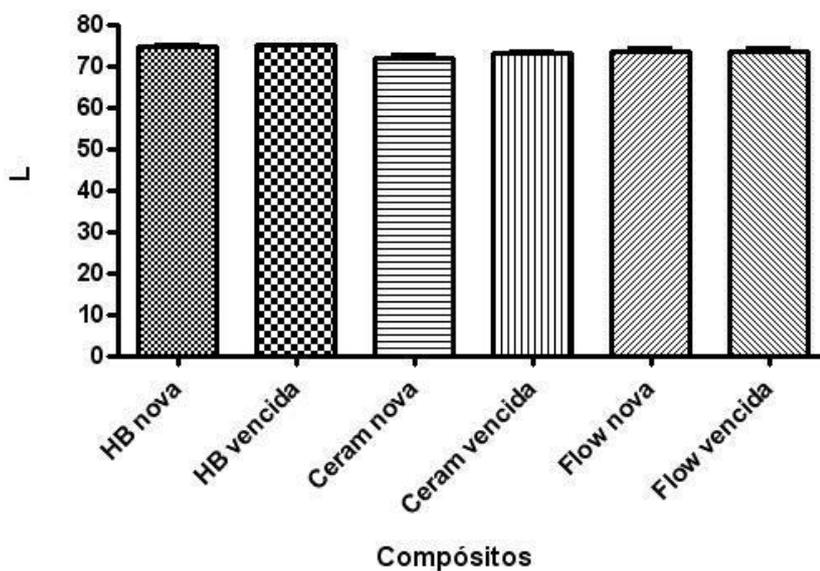
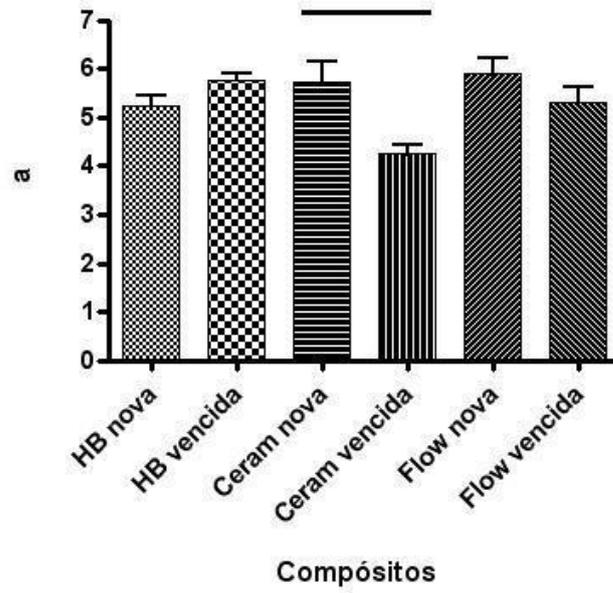
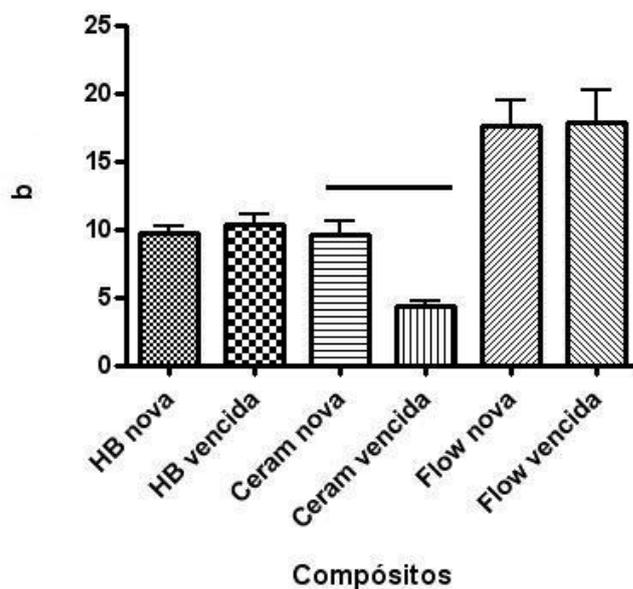


Figura 15 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, após o EAA, segundo a análise da coordenada L*.



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Figura 16 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, após o EAA, segundo a análise da coordenada a*.



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa. Teste de t Student ($p < 0,05$).

Figura 17 - Representação gráfica da similaridade de cor dos compósitos estudados, após o EAA, segundo a análise da coordenada b*.

5.1.3. Estabilidade de cor

Os valores obtidos de ΔE para os compósitos novos e vencidos foram submetidos à análise estatística (2 fatores ANOVA - prazo de validade e EAA, teste de Bonferroni, nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios (ΔE) pode ser vista na Tabela 8 e nas Figuras 18 e 19.

Todos os compósitos analisados apresentaram após o EAA, alteração de cor com valores de ΔE iguais ou maiores que 3,3, considerados clinicamente inaceitáveis (Ruyter *et al.*, 1987). Quando comparadas amostras novas e vencidas de um mesmo compósito, somente Tetric Flow apresentou

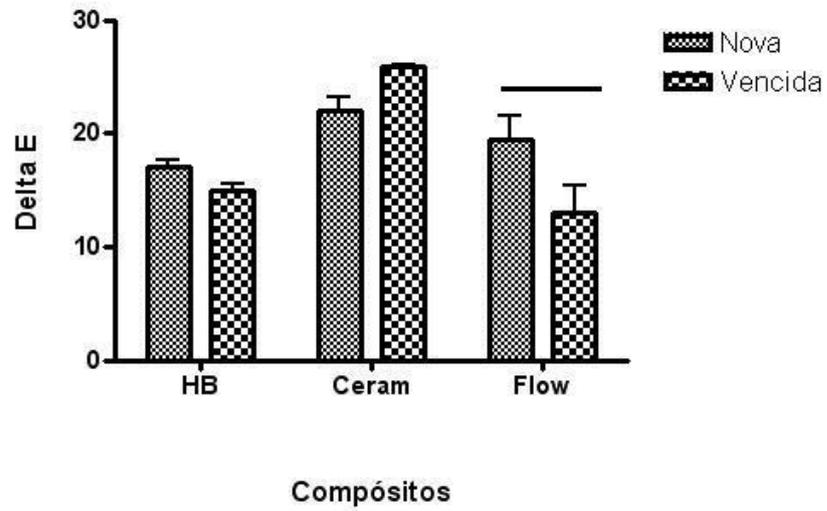
diferença estatisticamente signicante ($p < 0,05$). Os maiores valores de ΔE , tanto para compósitos novos ($22,07 \pm 2,49$), quanto para compósitos vencidos ($25,91 \pm 0,40$) foram obtidos por Tetric Ceram.

Quando comparados os valores de ΔE entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos, Tetric Ceram HB vencida apresentou diferença estatisticamente significante de Tetric Ceram vencida ($p < 0,05$) e Tetric Ceram vencida apresentou diferença estatisticamente significante de Tetric Flow vencida ($p < 0,05$).

Tabela 8 - Valores médios e desvio-padrão para ΔE dos compósitos estudados.

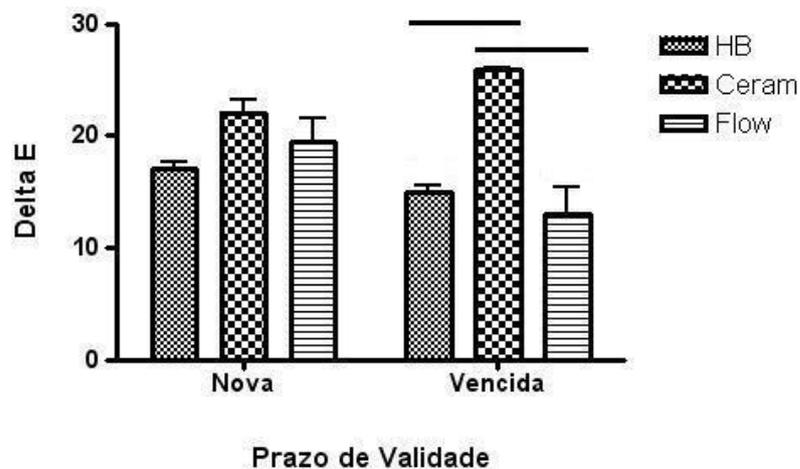
Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$17,09 \pm 1,39^{a, A}$	$15,01 \pm 1,34^{a, A}$
Tetric Ceram	$22,07 \pm 2,49^{a, A}$	$25,91 \pm 0,40^{a, B}$
Tetric Flow	$19,50 \pm 4,45^{a, A}$	$12,98 \pm 5,30^{b, A}$

Letra minúscula diferente em linha e maiúscula diferente em cada coluna indicam diferença estatisticamente significante pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).

Figura 18 - Representação gráfica da alteração de cor entre compósitos novos e vencidos, segundo a análise do ΔE .



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).

Figura 19 - Representação gráfica da comparação do ΔE entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos estudados.

5.1.4. Opacidade

Os valores obtidos de ΔOP para os compósitos novos e vencidos foram submetidos à análise estatística (2 fatores ANOVA - prazo de validade e EAA, teste de Bonferroni, em nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios (ΔOP) podem ser vistas na Tabela 9 e nas Figuras 20 e 21.

Todos os compósitos analisados apresentaram após o EAA, alteração nos valores de ΔOP . Pela análise dos resultados observa-se que quanto maior o valor de ΔOP , mais opaco o material. Quando comparadas amostras novas e

vencidas de um mesmo compósito, nenhuma apresentou diferença estatisticamente significante entre si ($p>0,05$). Já quando comparados os valores de ΔOP entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos, Tetric Ceram HB vencida ($4,23 \pm 3,58$) apresentou diferença estatisticamente significante em relação à Tetric Ceram vencida ($-6,58 \pm 4,34$) e Tetric Flow vencida ($-5,99 \pm 3,37$) ($p<0,05$). Já entre as amostras novas, não houve diferença estatisticamente significante quando os compósitos foram comparados entre si ($p>0,05$).

Tabela 9 - Valores médios e desvio-padrão para ΔOP dos compósitos estudados.

Compósito	Novo	Vencido
Tetric Ceram HB	$3,69 \pm 2,87^{a, A}$	$4,23 \pm 3,58^{a, A}$
Tetric Ceram	$-0,54 \pm 2,22^{a, A}$	$-6,58 \pm 4,34^{a, B}$
Tetric Flow	$-2,15 \pm 3,79^{a, A}$	$-5,99 \pm 3,37^{a, B}$

Letra minúscula diferente em linha e maiúscula diferente em cada coluna indicam diferença estatisticamente significante pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p<0,05$).

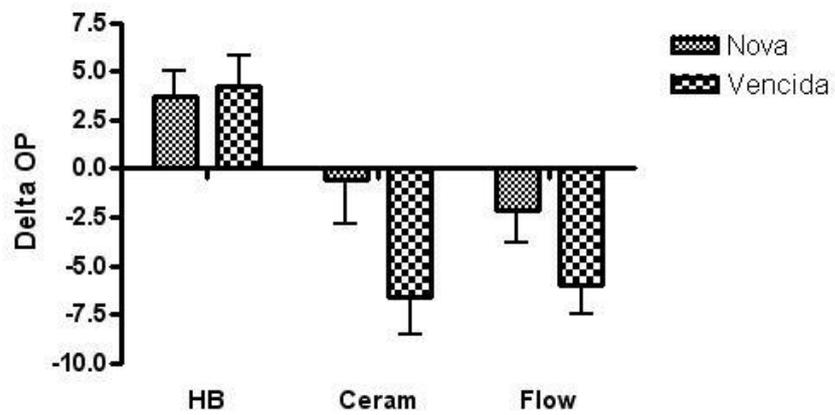


Figura 20 - Representação gráfica da alteração de opacidade entre compósitos novos e vencidos, segundo a análise do ΔOP .

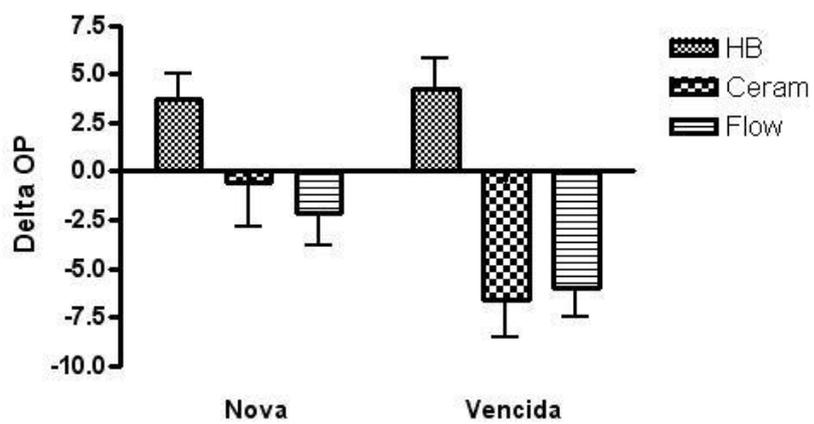


Figura 21 - Representação gráfica da comparação do ΔOP entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos estudados.

5.2. Análise da conversão monomérica

Os valores originais da densidade de ligações cruzadas e do grau de conversão obtidos antes e após a realização do procedimento de envelhecimento artificial acelerado, para cada corpo-de-prova, podem ser vistos nos Apêndices VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV e XV.

5.2.1. Densidade de ligações cruzadas

Os valores obtidos de ΔKHN para os compósitos novos e vencidos, antes e após o EAA, foram submetidos à análise estatística (2 fatores ANOVA- prazo de validade e EAA, teste de Bonferroni, nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios (ΔKHN) pode ser vista na Tabela 10 e nas Figuras 22 e 23.

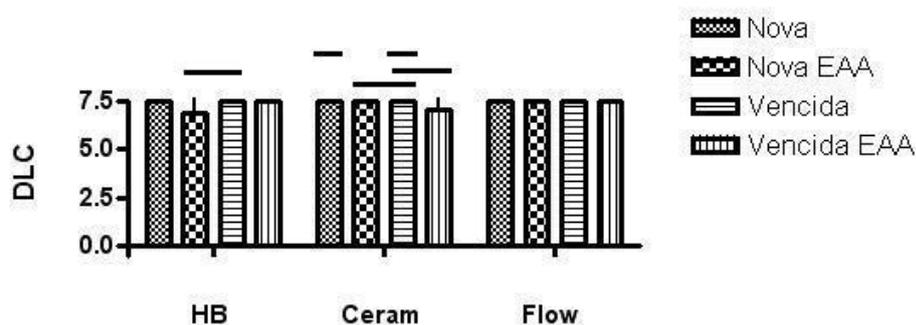
Os resultados demonstraram diminuição nos valores de ΔKHN após o procedimento de EAA para todos os compósitos estudados. Quando comparados os diversos fatores (EAA e prazo de validade) para um mesmo compósito, os seguintes materiais apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$): Tetric Ceram nova antes do EAA ($10,77 \pm 5,54$) de Tetric Ceram vencida antes do EAA ($19,73 \pm 3,30$); Tetric Ceram HB nova após EAA ($13,13 \pm 1,20$) de Tetric Ceram HB vencida antes do EAA ($19,17 \pm 4,72$); Tetric Ceram nova após EAA ($8,70 \pm 5,77$) de Tetric Ceram vencida antes do EAA ($19,73 \pm 3,30$) e Tetric Ceram vencida antes do EAA ($19,73 \pm 3,30$) de Tetric Ceram vencida após EAA ($7,00 \pm 6,12$). Já a interação entre os diferentes

compósitos, levando-se em conta os mesmos fatores, não apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

Tabela 10 - Valores médios e desvio-padrão para ΔKHN dos compósitos estudados.

Compósito	Novo		Vencido	
	Antes EAA	Após EAA	Antes EAA	Após EAA
Tetric Ceram HB	13,33 \pm 4,73 ^{ab,A}	6,90 \pm 3,51 ^{a,A}	19,17 \pm 4,72 ^{b,A}	13,13 \pm 1,20 ^{ab,A}
Tetric Ceram	10,77 \pm 5,54 ^{a,A}	8,70 \pm 5,77 ^{a,A}	19,73 \pm 3,30 ^{b,A}	7,00 \pm 6,12 ^{a,A}
Tetric Flow	9,46 \pm 0,75 ^{a,A}	9,10 \pm 3,20 ^{a,A}	12,93 \pm 0,40 ^{a,A}	7,93 \pm 1,98 ^{a,A}

Letra minúscula diferente em linha e letra maiúscula diferente em cada coluna indicam diferença estatisticamente significativa pelo teste de Bonferroni ($p < 0,05$).



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significativa pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).

Figura 22 - Representação gráfica da alteração da densidade de ligações cruzadas entre compósitos novos e vencidos, antes e após o EAA, segundo a análise do ΔKHN .

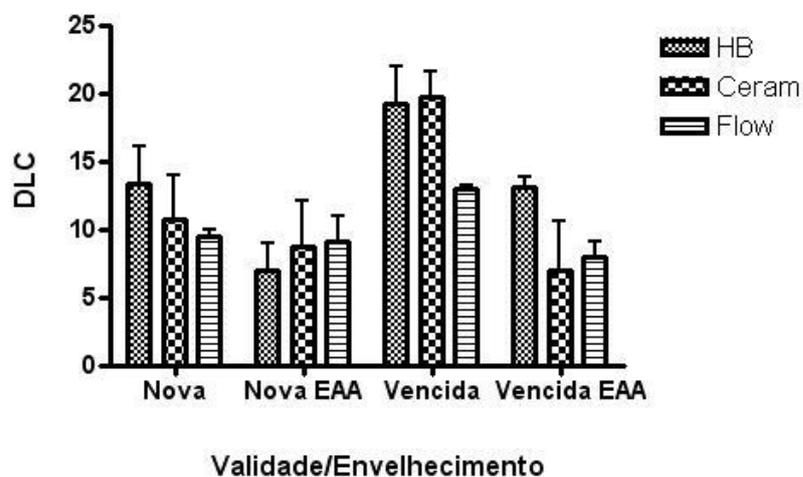


Figura 23 - Representação gráfica da comparação do ΔKHN entre amostras novas e vencidas, antes e após o EAA, a partir da interação entre os diferentes compósitos estudados.

5.2.2. Grau de conversão

Os espectros FTIR apresentados a seguir (Figuras 24, 25 e 26) são baseados nos valores médios de cada compósito através do cálculo de grau de conversão pela fórmula apresentada na seção de Materiais e Método.

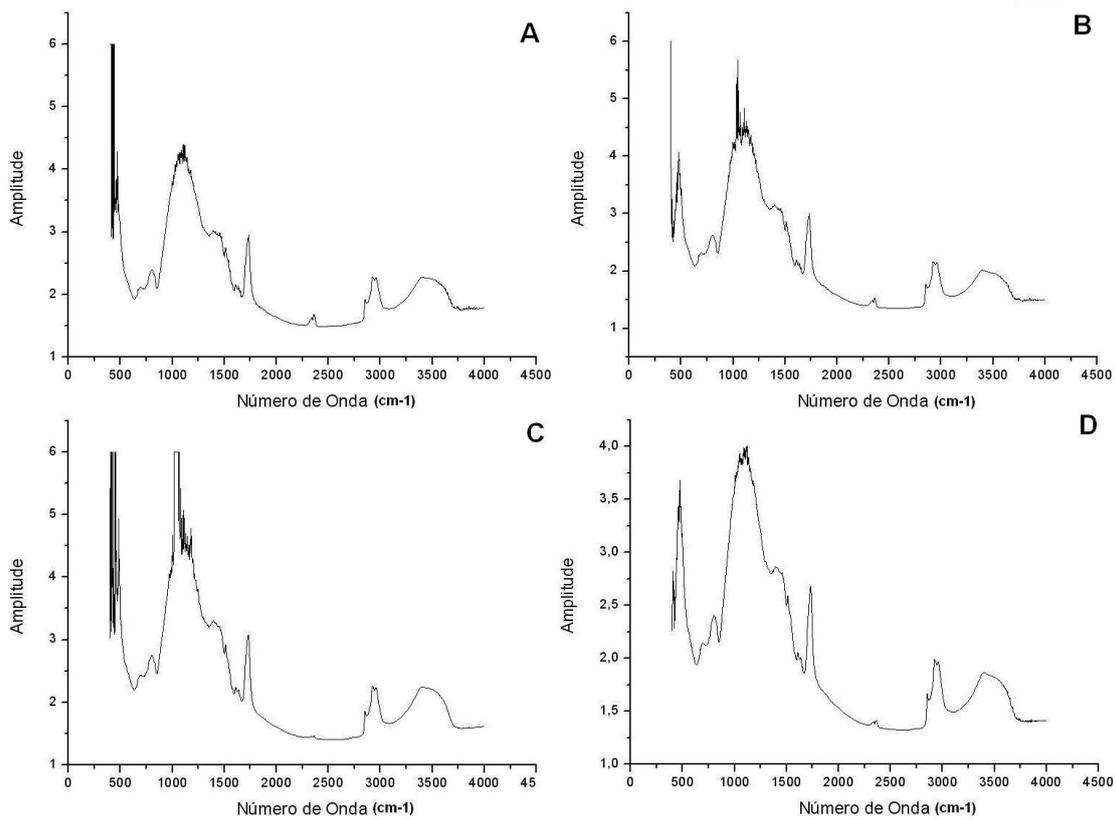


Figura 24 - Representação gráfica do espectro FTIR para o compósito Tetric Ceram HB. A - Novo, antes do EAA; B - Novo, após o EAA; C - Vencido, antes do EAA e D - Vencido, após o EAA.

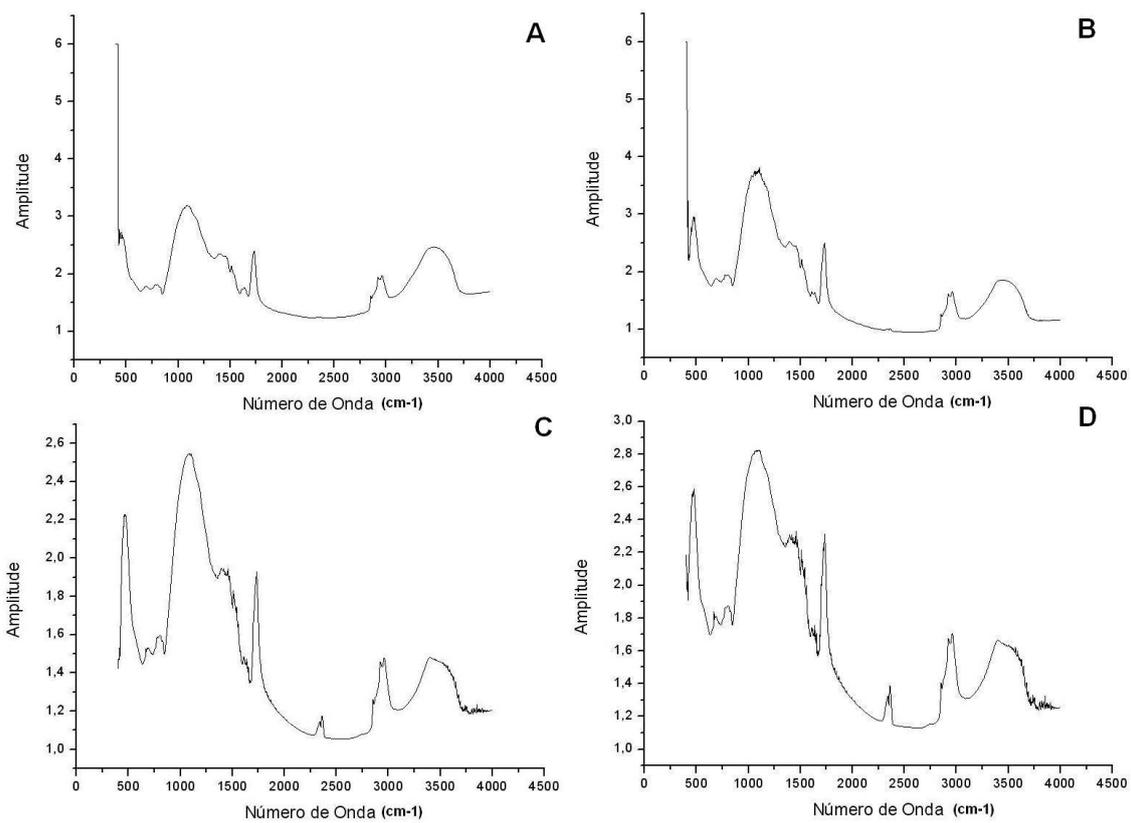


Figura 25 - Representação gráfica do espectro FTIR para o compósito Tetric Ceram. A - Novo, antes do EAA; B - Novo, após o EAA; C - Vencido, antes do EAA e D - Vencido, após o EAA.

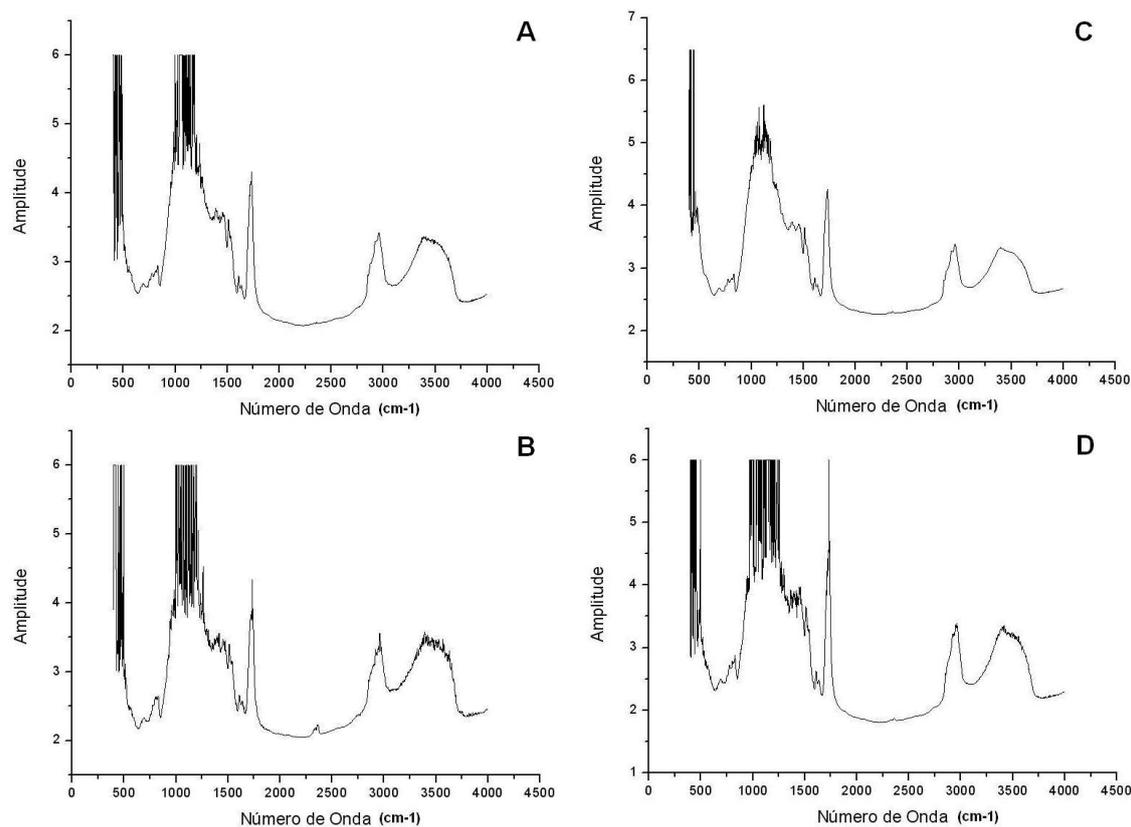


Figura 26 - Representação gráfica do espectro FTIR para o compósito Tetric Flow. A - Novo, antes do EAA; B - Novo, após o EAA; C - Vencido, antes do EAA e D - Vencido, após o EAA.

Os valores obtidos do grau de conversão em porcentagem para os compósitos novos e vencidos, antes e após o EAA, foram submetidos à análise estatística (2 fatores ANOVA - prazo de validade e EAA, teste de Bonferroni, nível de significância de 95%) e a comparação dos valores médios pode ser vista na Tabela 11 e nas Figuras 27 e 28.

Os resultados demonstraram que quando comparados os diversos fatores (EAA e prazo de validade) para um mesmo compósito, não houve diferença estatisticamente significativa entre eles ($p > 0,05$). Já para a interação entre os diferentes compósitos, levando-se em conta os mesmos fatores, os seguintes materiais apresentaram diferença estatisticamente significativa

($p < 0,05$): Tetric Ceram HB nova antes do EAA ($57,92 \pm 1,49$) de Tetric Flow nova antes do EAA ($71,42 \pm 4,21$); Tetric Ceram HB nova após EAA ($58,07 \pm 1,52$) de Tetric Flow nova após EAA ($69,80 \pm 1,23$); Tetric Ceram HB vencida antes do EAA ($56,66 \pm 1,18$) de Tetric Flow vencida antes do EAA ($71,42 \pm 4,21$); Tetric Ceram HB vencida após EAA ($57,79 \pm 1,34$) de Tetric Flow vencida após EAA ($68,69 \pm 2,28$); Tetric Ceram nova antes do EAA ($59,73 \pm 0,18$) de Tetric Flow nova antes do EAA ($71,42 \pm 4,21$); Tetric Ceram nova após EAA ($58,68 \pm 1,00$) de Tetric Flow nova após EAA ($69,80 \pm 1,23$); Tetric Ceram vencida antes do EAA ($59,10 \pm 4,30$) de Tetric Flow vencida antes do EAA ($71,42 \pm 4,21$); Tetric Ceram vencida após EAA ($58,70 \pm 0,68$) de Tetric Flow vencida após EAA ($68,69 \pm 2,28$).

Tabela 11 - Valores médios e desvio-padrão para o grau de conversão (%) dos compósitos estudados.

Compósito	Novo		Vencido	
	Antes EAA	Após EAA	Antes EAA	Após EAA
Tetric Ceram HB	$57,92 \pm 1,49$ ^{a, A}	$58,07 \pm 1,52$ ^{a, A}	$56,66 \pm 1,18$ ^{a, A}	$57,79 \pm 1,34$ ^{a, A}
Tetric Ceram	$59,73 \pm 0,18$ ^{a, A}	$58,68 \pm 1,00$ ^{a, A}	$59,10 \pm 4,30$ ^{a, A}	$58,70 \pm 0,68$ ^{a, A}
Tetric Flow	$68,88 \pm 0,87$ ^{a, B}	$69,80 \pm 1,23$ ^{a, B}	$71,42 \pm 4,21$ ^{a, B}	$68,69 \pm 2,28$ ^{a, B}

Letra minúscula diferente em linha e letra maiúscula diferente em cada coluna indicam diferença estatisticamente significante pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).

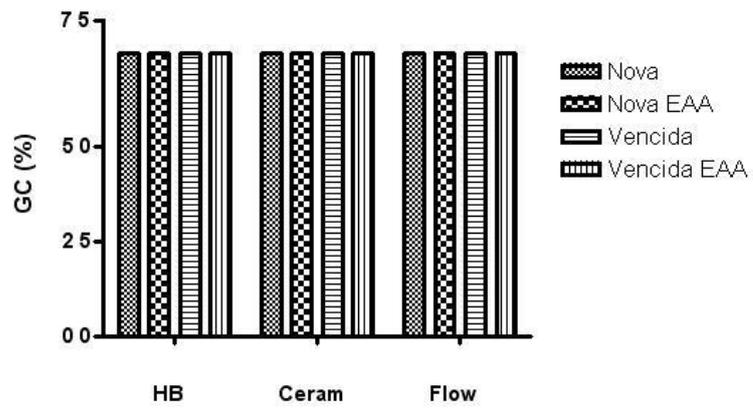
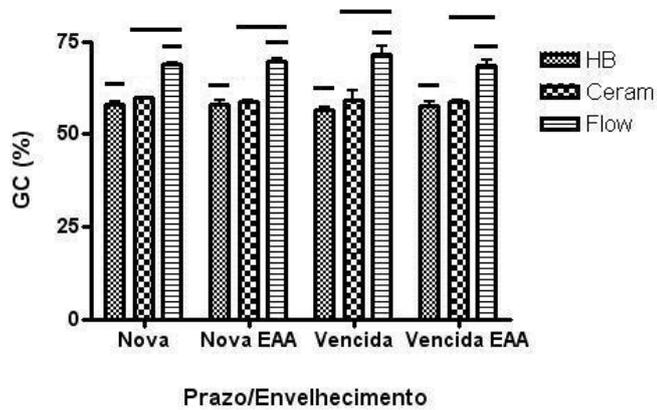


Figura 27 - Representação gráfica do grau de conversão (%) entre compósitos novos e vencidos, antes e após o EAA.



*Linhas sobre as barras representam diferença estatisticamente significante pelo teste de 2 fatores ANOVA, teste de Bonferroni ($p < 0,05$).

Figura 28 - Representação gráfica do grau de conversão (%) entre amostras novas e vencidas, antes e após o EAA, a partir da interação entre os diferentes compósitos estudados.

6. DISCUSSÃO

O excelente resultado estético obtido com compósitos restauradores decorre do uso de diversos matizes para confecção da restauração (Mchugh, 1992; Jones, 1993; Ferracane, 1995). Porém, pequena quantidade de material é utilizada para a composição de matizes na confecção da restauração e, muitas vezes, devido a esse fato, o compósito atinge o prazo de validade e a embalagem ainda contém material suficiente para outras restaurações. Como resultado, não se sabe se este material seria capaz de manter as suas propriedades e qual seria a consequência sobre a qualidade das restaurações. O grau de conversão monomérica destes compósitos poderia sofrer alterações e, conseqüentemente, influenciar uma série de propriedades ópticas, como similaridade, estabilidade de cor e opacidade (Ferracane *et al.*, 1997; Daronch *et al.*, 2005).

Os três compósitos selecionados para este estudo são materiais indicados tanto para restaurações em dentes anteriores como para dentes posteriores, sendo que a maior diferença entre eles é a ausência do monômero TEGDMA no Tetric Ceram HB, a porcentagem de carga na composição e o tamanho das partículas. Apesar da indicação dos fabricantes ser similar para esses produtos, essas características determinam propriedades diferentes para os compósitos (Gaengler *et al.*, 2004). Sendo assim, a hipótese do estudo seria que os compósitos apresentariam comportamentos diferentes em relação às propriedades estudadas, o que foi confirmado.

O desenvolvimento constante dos compósitos odontológicos nos últimos anos promoveu estudos sobre as propriedades mecânicas desses materiais

(Sarafianou *et al.*, 2007) e a interação com os sistemas adesivos (Reis *et al.*, 2007). A maioria desses trabalhos indica que as propriedades mecânicas desses materiais são efetivas aos objetivos a que se propõem, porém, poucos estudos abordam as características estéticas ao longo do tempo.

Com a marcante valorização da estética, a importância da estabilidade de cor dos compósitos aumenta e um dos métodos mais utilizados para verificação dessa propriedade, simulando o uso clínico, é a avaliação após o procedimento de EAA (Sarafianou *et al.*, 2007).

Um dos primeiros relatos de análise de estabilidade de cor após submissão ao EAA foi feito em 1978 (Powers *et al.*, 1978). O processo de EAA simula o efeito à longa exposição em condições ambientais, à luz ultravioleta e às alterações de temperatura e umidade. Um dos fatores mais importantes na estabilidade de cor são as mudanças intrínsecas ocorridas na matriz resinosa causadas pela radiação UV e aplicação da energia térmica, não podendo ser eliminado com o polimento. A radiação UV promove a quebra das ligações químicas da cadeia polimérica (Kolbeck *et al.*, 2006). O processo de EAA, utilizado neste estudo, submete as amostras tanto à radiação UV, quanto à energia térmica, provocando alterações intrínsecas na matriz e, conseqüentemente, alteração na cor das amostras.

Tal procedimento foi utilizado neste estudo, totalizando 384 horas de ação do EAA, que correspondem a 10 anos de envelhecimento natural (ASTM, 2006). Alguns estudos avaliando a estabilidade de cor de resinas indiretas utilizaram 1440 horas de ação do EAA, porém, grande parte desta alteração de cor ocorria nas primeiras 300 horas do processo de envelhecimento (Ruyter *et al.*, 1987; Douglas, 2000). Além disso, segundo Ferracane *et al.* (1998) e

Ferracane & Condon (1991), a sorção da água pelo compósito ocorre somente até a saturação e estabilização da estrutura das cadeias poliméricas. A partir deste momento, não é mais observada redução das propriedades físico-mecânicas do compósito e não ocorre mais a degradação da interface partícula/matriz e da própria rede polimérica.

6.1. Similaridade e estabilidade de cor

Os fabricantes de materiais restauradores estéticos buscam proporcionar maior estabilidade química aos compósitos odontológicos, resultando em melhores propriedades físicas, mecânicas e ópticas. Esta última característica possibilitará melhor resultado estético aos compósitos odontológicos, envolvendo estabilidade de cor, translucidez adequada, opalescência e fluorescência.

Analisando os resultados referentes à similaridade de cor entre compósitos novos e vencidos antes do EAA, verificou-se que todos os compósitos apresentaram diferença estatisticamente significativa para a coordenada L^* ($p < 0,05$), que representa a luminosidade do objeto. Tetric Ceram e Tetric Ceram HB apresentaram diferença estatisticamente significativa para a coordenada a^* ($p < 0,05$) (variação entre verde/vermelho) e Tetric Ceram e Tetric Flow para a coordenada b^* ($p < 0,05$) (variação entre azul/amarelo) (Tabelas 3 e 4). Após o procedimento de EAA não houve diferença entre os compósitos para a coordenada L^* ($p > 0,05$) e somente o compósito Tetric Ceram apresentou diferença estatisticamente significativa para as coordenadas a^* e b^* ($p < 0,05$) (Tabelas 6 e 7). As diferenças encontradas nas coordenadas

L^* , a^* e b^* entre compósitos novos e vencidos comprovam a hipótese que o prazo de validade vencido poderia alterar as propriedades ópticas do material, como a similaridade de cor. Porém, os resultados obtidos após o EAA demonstraram maior similaridade de cor entre as coordenadas avaliadas. Isto sugere que a elevada temperatura empregada durante o procedimento auxiliou no processo de pós-polimerização dos compósitos. Estes dados confirmam os estudos de Ogawa & Hasewaga (2005) e Lee & Powers (2007) que verificaram que as altas temperaturas do EAA aumentam o grau de conversão dos polímeros, diminuindo a sorção de água e, conseqüentemente, a alteração de propriedades, como similaridade de cor (Ferracane, 2006).

Para avaliação da estabilidade de cor com base no sistema CIE $L^*a^*b^*$, os valores obtidos para alteração de cor (ΔE), foram divididos em três intervalos diferentes (Inokoshi *et al.*, 1996):

- a) $\Delta E < 1$ - alteração de cor não detectada pelo olho humano;
- b) $1 < \Delta E < 3,3$ - alteração de cor considerada clinicamente aceitável;
- c) $\Delta E > 3,3$ - alteração de cor considerada clinicamente inaceitável; quando a substituição do material restaurador é indicada por motivos estéticos.

Existem controvérsias na literatura com relação aos valores de aceitação clínica para alteração de cor (ΔE) do compósito. Alguns autores recomendam a substituição do material restaurador por motivos estéticos quando apresentam valores de ΔE acima de 3,3 (Inokoshi *et al.*, 1996). Para Craig & Powers (2002), o valor de $\Delta E = 3,3$ só é considerado clinicamente inaceitável por 50% dos observadores; porém, valores de $\Delta E > 3,8$ são considerados inaceitáveis para todos os observadores (Lee *et al.*, 2005) e valores de ΔE entre 3,3 e 3,7

são clinicamente aceitáveis (Goveia, 2004). Para este estudo padronizou-se como limiar de aceitação clínica o valor de $\Delta E \leq 3,3$, de acordo com a literatura odontológica (Ruyter, *et al.*, 1987; Lee *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; Lee & Powers; 2007; Lee & Powers, 2007).

Dessa forma, todos os valores para ΔE dos compósitos Tetric Ceram, Tetric Ceram HB e Tetric Flow foram maiores que 3,3, independente do prazo de validade, significando instabilidade de cor quando submetidos ao procedimento de EAA, sendo sugerida a substituição das restaurações por motivos estéticos.

Os maiores valores de ΔE , tanto para compósitos novos ($22,07 \pm 2,4996$) quanto para compósitos vencidos ($25,91 \pm 0,4013$) foram obtidos pelo Tetric Ceram. Quando as amostras novas e vencidas de um mesmo compósito foram comparadas, somente Tetric Flow apresentou diferença estatisticamente significante ($p < 0,05$). Diferenças na estrutura química dos compósitos, como os tipos de oligômeros ou monômeros utilizados, concentração/tipo de ativadores, iniciadores, inibidores, oxidação das ligações duplas de carbono, tamanho/tipo das partículas e o sistema de união entre as partículas e a matriz resinosa podem influenciar a estabilidade de cor (Ikeda *et al.*, 2003). Porém, este resultado pode ser devido à menor concentração de carga deste compósito (63,7%), promovendo um menor espalhamento da luz (Inokoshi *et al.*, 1996; Schulze *et al.*, 2003).

Quando comparados os valores de ΔE entre amostras novas e vencidas, considerando a interação entre os diferentes compósitos, Tetric Ceram HB com prazo vencido apresentou diferença estatisticamente significante quando comparado ao Tetric Ceram vencido ($p < 0,05$), assim como Tetric Ceram

vencido apresentou diferença estatisticamente significativa ao Tetric Flow vencido ($p < 0,05$) (Tabela 8).

O tamanho das partículas inorgânicas também está relacionado à alteração de cor, quando compósitos formulados com partículas grandes são mais susceptíveis à sorção de água e à alteração de cor. Segundo Kawaguchi *et al.*, (1994) resinas compostas híbridas apresentam menor coeficiente de transmissão da luz devido aos diversos tamanhos de partículas.

Existe relação entre o coeficiente de espalhamento e a concentração da luz (Campbell *et al.*, 1986), e a percepção da cor está diretamente relacionada com o espalhamento da luz. A interface matriz/partícula é conhecida como área sensível à sorção de água. Quando ocorre degradação hidrática da cadeia polimérica, esta interface pode ser alterada e, conseqüentemente, modificar o espalhamento da luz (Vichi *et al.*, 2004). A composição das partículas (inorgânicas, vítreas, sílica pirogênica) também pode influenciar a alteração de cor (Buchalla *et al.*, 2002).

Segundo alguns autores (Schulze *et al.*, 2003; Inokoshi *et al.*, 1996), compósitos odontológicos com baixa concentração de partículas de carga apresentam maior alteração de cor (maior ΔE). Porém, os resultados apresentados neste estudo não confirmam essa informação, considerando que houve maior alteração de cor no compósito Tetric Ceram, com valor porcentual de carga intermediário (78,6%) em comparação aos outros compósitos estudados. Entretanto, estes resultados confirmam os estudos de Vichi *et al.* (2004) e Dietschi *et al.* (1994).

Diversos estudos demonstraram que os compósitos permitem que solventes penetrem na matriz resinosa ou na interface matriz/partículas

(Øysaed & Ruyter, 1986; Braden & Clarke, 1984). Segundo Ferracane *et al.* (1998), quanto maior o volume de partículas menor será o grau de conversão. Conseqüentemente, o compósito formado terá maior quantidade de ligações duplas remanescentes e menor quantidade de ligações formadas. Dessa forma, o compósito estará mais predisposto à ação do solvente (água), pois haverá mais espaço livre dentro da cadeia polimérica para ação da água, que penetrará na matriz resinosa, causando intumescimento ou relaxamento destas ligações, efeito conhecido com plastificação (Ferracane, 2006). O solvente pode causar a deterioração da matriz resinosa e da interface partícula/matriz. A plastificação promoverá, além da diminuição da dureza do compósito, maior alteração de cor, devido à presença de água no interior da matriz resinosa, após o procedimento de EAA.

Com exceção do Tetric Ceram HB que apresenta DM-DMA ao invés de TEGDMA, todos os compósitos utilizados no presente estudo apresentam Bis-GMA, UDMA e TEGDMA na composição. Choi *et al.* (2006) demonstraram que a maior alteração de cor após o EAA ocorre em compósitos com TEGDMA na formulação. Isto está relacionado ao fato que o monômero TEGDMA está mais predisposto à sorção de água que o UDMA, aumentando a solubilidade do polímero (Braden & Clarke, 1984; Munksgaard & Freund, 1990; Asmussen & Peutzfeldt, 1998; Kim *et al.*, 2006). Maior sorção de água proporciona ao compósito menor estabilidade de cor, devido ao aumento do volume livre do polímero formado e, conseqüentemente, maior espaço para as moléculas de água se difundir na estrutura polimérica (Ferracane, 2006). Esses fatores provavelmente influenciaram os resultados do presente estudo, pois os

menores valores de alteração de cor foram obtidos por Tetric Ceram HB, que não possui TEGDMA na composição.

6.2. Opacidade

A característica da transmissão de luz é uma importante propriedade e pode desempenhar relevante papel nas propriedades estéticas do compósito dental (Kim, 2006). Translucidez e opacidade são termos opostos, sendo usados para descrever a quantidade de luz que é permitida ou impedida de passar através de um material. Em casos de ausência de estrutura dentária na parede lingual de um dente a ser restaurado, como em cavidades de classe III extensas ou classe IV, a translucidez do material pode resultar em falha estética, pelo acinzentamento do material restaurador causado pela escuridão da cavidade bucal quando comparado às estruturas dentárias adjacentes (Ikeda *et al.*, 2004). Neste caso clínico, um matiz opaco de resina composta pode ser utilizado, resultando em melhor estética (Powers *et al.*, 1983; Kawaguchi *et al.*, 1994).

O esmalte humano apresenta translucidez e os materiais restauradores estéticos podem reproduzir essa propriedade nos dentes restaurados. A determinação da opacidade do compósito odontológico estético (contrário de translucidez) pode ser realizada a partir da leitura de cor da amostra, com auxílio de espectrofotômetro, sobre um fundo padrão preto e sobre um fundo padrão branco em que somente os valores da Luminosidade (L^*) são considerados (Vichi *et al.*, 2004), metodologia utilizada neste trabalho.

Alguns fatores podem influenciar a opacidade dos compósitos como: 1) a translucidez inerente dos componentes desses materiais; 2) embora as partículas de carga e a matriz resinosa dos compósitos apresentarem excelentes características de translucidez, as partículas aumentam a dispersão de luz na interface matriz/partícula e, assim, produzem materiais opacos caso o índice de refração dos componentes do compósito seja diferente; e 3) a translucidez do compósito depende do tamanho, da forma e da quantidade de partículas de carga presentes, ou seja, se o tamanho das partículas estiver muito abaixo do compatível com o comprimento de onda da luz, não haverá espalhamento ou absorção da luz, resultando na impossibilidade de o olho humano visualizar as partículas. Assim, compósitos com partículas menores, produzirão translucidez superior e melhores resultados estéticos (Kim, 2006).

Segundo Johnston & Reisbick (1997), variações relativamente grandes da translucidez após o procedimento de EAA são encontradas na maioria dos compósitos odontológicos. Todos os compósitos analisados neste estudo apresentaram alteração nos valores de ΔOP após o EAA. Pela análise dos resultados podemos observar que quanto maior o valor de ΔOP , mais opaco o material, ou seja, com o procedimento de EAA, estes compósitos ficaram mais opacos, dificultando a transmissão da luz. O espalhamento da luz incidente na amostra é influenciado pelo tamanho e pela quantidade das partículas de carga presentes no compósito odontológico (Kawaguchi, *et al.*, 1994). Maior quantidade de partículas dificulta a dispersão da luz dentro da cadeia polimérica, resultando em maior opacidade (Kim *et al.*, 2007). O compósito Tetric Ceram HB possui maior porcentagem de carga por volume (80,4%) e, devido a esta característica, apresentou os maiores valores numéricos de

opacidade (ΔOP) após o procedimento de EAA, tanto para a amostra nova, quanto para a vencida, porém, sem diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$). Quando amostras novas e vencidas de um mesmo compósito foram comparadas, nenhuma apresentou diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). Comparando os valores de ΔOP entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos, Tetric Ceram HB vencido apresentou diferença estatisticamente significativa em relação aos Tetric Ceram e Tetric Flow vencidos ($p < 0,05$). Entretanto, entre as amostras novas não houve diferença estatisticamente significativa quando os compósitos foram comparados ($p > 0,05$), ou seja, o prazo de validade influenciou os valores de ΔOP dos compósitos estudados (Tabela 9).

6.3. Conversão monomérica

A conversão dos monômeros metacrilatos presentes nos compósitos odontológicos resulta na formação de uma estrutura com grande quantidade de ligações cruzadas. Porém, esta conversão não ocorre por completo, restando quantidade considerável de ligações duplas de carbono livres (Ferracane *et al.*, 1997). As ligações duplas livres interferem na densidade das ligações cruzadas no compósito odontológico, através da reação de propagação do radical livre para formar a ligação polimérica, no ciclo primário ou secundário (Ferracane *et al.*, 1997). Quando o radical reage com uma ligação dupla livre de sua própria cadeia cinética ocorre o ciclo primário, ou seja, cadeias lineares se formam.

Quando a ligação das cadeias se forma pela reação do radical livre com uma ligação dupla livre em uma cadeia cinética diferente, ocorre o ciclo

secundário, ou seja, a ligação cruzada. A reação para formação do ciclo primário forma uma estrutura de microgel e conduz à heterogeneidade da cadeia polimérica, onde existem regiões de ligações cruzadas livres, e outras onde existem ligações cruzadas mais agregadas. Isso promoverá mais locais disponíveis para ligações e a mobilidade do sistema não diminuirá tanto quanto nas ligações cruzadas. Entretanto, as ligações lineares também podem permitir redução na densidade de ligações cruzadas efetivas, uma vez que esses ciclos primários não contribuem substancialmente para a estrutura reticular como um todo. Isso pode diminuir as propriedades mecânicas e a temperatura de transição vítrea do material (Soh *et al.*, 2004).

Diversos fatores podem influenciar a formação das ligações cruzadas, como a espessura da amostra, o tamanho e o tipo das partículas de carga dos compósitos, o tempo de fotoativação e a distância da ponta do fotopolimerizador até a superfície da amostra (Tate *et al.*, 1999). Todos estes fatores foram padronizados no presente estudo. A amostra possuía espessura uniforme de 2 mm, a fotoativação ocorreu em três etapas, com tempo padronizado para cada incremento e a ponta do fotopolimerizador ficava sempre à mesma distância da amostra.

O grau de ligações cruzadas pode ser medido segundo a temperatura de transição vítrea (Shen & Eisenberg, 1967) e pela imersão da amostra em etanol. Para isso, são realizadas leituras da dureza Knoop antes e depois da inserção dos corpos-de-prova em solução de etanol a 75%. Nesta solução, o monômero é amolecido, havendo maior amolecimento dos polímeros lineares em comparação às ligações cruzadas (Kao, 1989). A maior susceptibilidade ao amolecimento dos polímeros lineares em comparação aos polímeros com

ligações cruzadas pode ser explicada pela interação solvente/polímero. Os solventes podem formar fortes ligações secundárias com a cadeia polimérica, penetrando e substituindo as ligações secundárias inter-cadeias e, assim, dissolver os polímeros lineares. Entretanto, esta ligação secundária polímero/solvente não é capaz de agir sobre a valência primária das ligações cruzadas. Desta maneira, os polímeros com alta densidade de ligações cruzadas são menos solúveis à ação do solvente, embora estes polímeros possam aumentar sua dimensão (expansão) dependendo do grau de densidade destas ligações cruzadas. Pequeno número de ligações cruzadas pode resultar em maior expansão volumétrica e aumento da solubilidade da estrutura.

Quando colocado em solução de etanol, as ligações cruzadas do polímero dificultam o amolecimento da estrutura, impedindo que as moléculas poliméricas sejam transferidas para a solução de etanol (Soh & Yap, 2004).

O método de avaliação da densidade de ligações cruzadas é considerado um método indireto. O grau de degradação é indicativo da densidade de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001b). Alta densidade de ligação cruzadas indica que o compósito é mais resistente à degradação pelo solvente, reduzindo a absorção do solvente e provocando menor expansão do polímero pela redução do volume livre da estrutura polimérica, ou seja, promove espaço limitado para as moléculas do solvente se difundir na estrutura polimérica. Quando imerso em solvente, a expansão das ligações cruzadas da estrutura polimérica ocorre devido às forças de atração entre as cadeias poliméricas que são excedidas pelas forças de atração entre as moléculas do solvente e os componentes da cadeia. Deste modo, o solvente

penetra na matriz resinosa e expande as cadeias poliméricas (Ferracane, 2006).

A composição química e a constituição do solvente são importantes para avaliação da influência sobre o polímero. Estudos que avaliam o efeito da condição de armazenamento na estabilidade da estrutura polimérica de compósitos odontológicos expõem estes materiais à ação da água, saliva artificial, álcool, solventes ácidos ou básicos para estudos de processo de envelhecimento. O efeito destes solventes é variado, mas normalmente elucidam os componentes não envolvidos na reação e os efeitos da degradação sobre a estrutura polimérica (Ferracane, 2006). Soluções entre 50 a 75% de álcool etílico/água têm demonstrado ser os melhores solventes para a estrutura polimérica dos compósitos odontológicos (Wu & Mckinney, 1982).

Neste estudo, a solução de etanol a 75% foi empregada para promover a deterioração da matriz resinosa com o objetivo de medir a densidade de ligações cruzadas pelo método indireto. Schneider *et al.* (2008) utilizaram duas soluções de etanol: a 75% e absoluto, para avaliar o amolecimento da matriz resinosa e observaram que a solução de etanol absoluto obteve menor valor para dureza Knoop quando comparado à solução de etanol a 75%, que causou maior deterioração da matriz resinosa.

Maiores valores de dureza geralmente indicam melhor qualidade de polimerização (Asmussen, 1982). A dureza é definida como resistência do material à deformação plástica tipicamente medida sob carga de penetração ou indentação (Anusavice, 2003). A dureza dos compósitos depois da imersão em água pode depender de vários fatores, sendo um dos principais a proporção dos monômeros bi-funcionais Bis-GMA/TEDGMA (Asmussen, 1985), que

influencia o grau de formação das ligações cruzadas por causar mudança no grau de conversão (Asmussen, 1982). O aumento da proporção do monômero mono-funcional pode também causar redução do grau de formação das ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001b).

A dureza Knoop verificada com penetração de 50 gramas pode ser empregada para determinar indiretamente o grau de conversão e densidade de ligações cruzadas de compósitos odontológicos (Yap *et al.*, 1999; Soh & Yap, 2004). Neste método, as amostras são submetidas ao teste de dureza Knoop antes e depois de armazenadas em solução de etanol a 75% por 24 horas. O ΔKHN é obtido pela diferença entre KHN1 e KHN2 ($\Delta KHN = KHN1 - KHN2$). No presente trabalho, obteve-se ΔKHN tanto de amostras não envelhecidas, como também de amostras que foram submetidas ao processo de EAA. A redução dos valores de dureza Knoop após a imersão em etanol (KHN2) é consequência da plastificação do polímero (Ferracane, 2006).

Valores de ΔKHN e densidade de ligações cruzadas são inversamente proporcionais, ou seja, alto valor de ΔKHN significa baixa densidade de ligações cruzadas. Quanto maior a diferença numérica entre os valores de ΔKHN antes e após o EAA, para o mesmo compósito, seja ele novo ou vencido, maior a ação deste processo na densidade das ligações cruzadas. Este fato sugere que o procedimento de EAA, ocorrido à temperatura de 50°C durante 384 horas, auxilia na pós-polimerização pelo calor fornecido aos compósitos, diminuindo os valores de dureza e, conseqüentemente, aumentando a conversão monomérica. Este fato explica os menores valores de ΔKHN e de maior densidade das ligações cruzadas nas amostras envelhecidas quando comparados aos valores para ΔKHN das amostras não envelhecidas.

Este resultado confirma o estudo de Lee & Powers (2007), quando verificaram que a alta temperatura do processo de EAA provoca aumento no grau de conversão dos compósitos.

Os resultados deste estudo demonstraram diminuição nos valores de ΔKHN após o procedimento de EAA para todos os compósitos estudados ($p < 0,05$). Porém, apesar desta diminuição, o Tetric Flow não apresentou diferença estatisticamente significativa quando os fatores prazo de validade e EAA foram comparados entre si ($p > 0,05$). A interação entre os diferentes compósitos também não apresentou diferença estatisticamente significativa quando os mesmos fatores foram comparados, ($p > 0,05$) (Tabela 10).

Quando submetidos a pós-polimerização por calor, os compósitos fotoativados apresentam grau de conversão aumentado e, conseqüentemente, maior densidade de ligações cruzadas (Ogawa & Hasegawa, 2005). Porém, é importante salientar que estruturas poliméricas com grau de conversão similar podem apresentar diferentes densidades de ligações cruzadas e o contrário também pode ocorrer (Peutzfeldt & Asmussen, 2000). Isto pode explicar os diferentes resultados obtidos para os compósitos estudados quando submetidos à verificação do grau de conversão monomérica pelo método direto (FTIR). Segundo Rueggeberg & Craig (1988), o grau máximo de conversão de compósitos à base de monômeros como o Bis-GMA e o UDMA está situado entre 50 e 75%, o que corrobora com os resultados deste estudo.

Não houve diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) quando os valores foram comparados levando-se em conta os diversos fatores avaliados para o mesmo compósito, o que demonstra não existir influência do prazo de validade e do EAA sobre o grau de conversão. Porém, a partir da interação

entre os diferentes compósitos, o Tetric Flow, embora com os menores valores para densidade de ligações cruzadas, apresentou os maiores valores de grau de conversão em todos os casos, com diferença estatisticamente significativa com os demais compósitos ($p < 0,05$) (Tabela 11).

A relação entre grau de conversão e temperatura é amplamente discutida na literatura odontológica (Yap *et al.*, 1999; Soh & Yap, 2004). Com o propósito de obter melhorias nas diversas propriedades dos compósitos, recomenda-se que o compósito seja submetido à pós-polimerização por aplicação de calor com temperaturas entre 90 e 120°C (Wendt & Leinfelder, 1990).

No presente estudo, a temperatura aplicada foi de 50°C por 384 horas, tempo superior aos 7-15 minutos utilizados por estudos que avaliam os efeitos da pós-polimerização (Bagis & Rueggeberg, 2000; Tanoue *et al.*, 2000). Segundo Bagis & Rueggeberg (2000), a pós-polimerização de compósitos fotoativados realizada à temperatura de 50°C é suficiente para ocorrer diminuição de 80% do TEGDMA residual, 75% do Bis-GMA residual e 77% do Bis-EMA residual, sem diferença estatisticamente significativa em relação aos níveis de monômero residual obtidos em temperaturas igual ou superior a 75°C.

Na literatura odontológica existem diversos trabalhos sobre o grau de conversão dos polímeros e a quantidade de duplas ligações remanescentes após a polimerização. O mesmo não ocorre com a densidade de ligações cruzadas, onde poucos estudos discorrem sobre o assunto. Polímeros com alta taxa de grau de conversão e que também possuem alta densidade de ligações cruzadas podem apresentar características vantajosas, como menor

susceptibilidade à degradação da matriz resinosa ocasionada pelas substâncias presentes no meio bucal, melhorando as propriedades mecânicas e ópticas (Asmussem & Peutzfeldt, 2001b; Ferracane, 2006).

Pela análise dos resultados verifica-se que muitos estudos são necessários para avaliar as propriedades ópticas dos materiais restauradores estéticos, com relação ao tempo de utilização. Deve-se considerar que estes materiais devem ter longevidade apropriada para evitar que as restaurações sejam trocadas com frequência. Uma maneira de se prever essa longevidade é o teste *in vitro* utilizando o EAA. Essa metodologia observa a ação da água sobre a plastificação da estrutura do polímero. Entretanto, no ambiente bucal ocorre ação de enzimas e de outros solventes, que podem causar maior degradação da matriz resinosa e, conseqüentemente, diminuição das propriedades físico-mecânicas dos compósitos odontológicos (Ferracane, 2006).

Adicionalmente, compósitos com prazo de validade expirados há mais tempo também devem ser avaliados. Sendo assim, sugerem-se novos estudos desta natureza envolvendo outros critérios para avaliação mais completa das características desses materiais.

7. CONCLUSÃO

A análise dos resultados do presente estudo permitiu concluir que:

- O procedimento de EAA provocou alteração de cor em todos os compósitos estudados, independente do prazo de validade, com valores clinicamente inaceitáveis ($\Delta E \geq 3,3$).
- Quando comparadas amostras novas e vencidas de um mesmo compósito, somente o Tetric Flow apresentou alteração de ΔE com diferença estatisticamente significativa.
- Os maiores valores de ΔE , tanto para compósitos novos, quanto para compósitos vencidos foram obtidos por Tetric Ceram.
- Todos os compósitos analisados apresentaram alteração nos valores de ΔOP após o EAA.
- O Tetric Ceram HB, com maior porcentagem de carga em volume (80,4%), apresentou os maiores valores de opacidade (ΔOP) após o procedimento de EAA, tanto para a amostra nova quanto para a vencida.
- Não houve diferença estatisticamente significativa quando comparados os valores de ΔOP para amostras novas e vencidas de um mesmo compósito. Entre amostras novas e vencidas, a partir da interação entre os diferentes compósitos, somente os compósitos vencidos apresentaram valores de ΔOP com diferença estatisticamente significativa.

- Todos os compósitos estudados demonstraram diminuição nos valores de ΔK_{HN} após o procedimento de EAA, para os dois prazos de validade.
- Não houve diferença estatisticamente significativa com relação ao grau de conversão quando foram comparados os diversos fatores (EAA e prazo de validade) para um mesmo compósito.
- Tetric Flow apresentou os maiores valores de grau de conversão, sendo que o valor mais alto foi obtido pela amostra vencida antes do EAA (71,42%).
- O prazo de validade e o EAA exerceram influência sobre as diversas propriedades avaliadas neste estudo, ora melhorando algumas propriedades, ora piorando outras.

REFERÊNCIAS*

Ameye C, Lambrechts P, Vanherle G. Convencional and microfilled composite resins. Color stability and marginal adaption. J Prosthet Dent. 1981; 46(6): 623-30.

Anusavice KJ. Chemistry of synthetic resins. In: Anusavice KJ. Phillip's Science of Dental Materials. ed 11. Philadelphia: Saunders; 2003. p. 211-35.

Anusavice KJ, Zhang NJ, Moorhead JE. Influence of P₂O₅, AgNO₃ and FeCl₃ on color and translucency of lithia-based glass-ceramics. Dent Mater. 1994; 10(4): 230-5.

Asmussen E. Clinical relevance of physical, chemical and bonding properties of composite resins. Oper Dent. 1985; 10(2): 61-73.

Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. Acta Odontol Scand. 1983; 41(1): 11-8.

Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. Scand J Dent Res. 1982; 90(2): 490-6.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. J Dent Res. 2001; 80(6): 1570-3.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. Eur J Oral Sci. 2001; 109(4): 282-5.

* De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseadas na norma do International Comitee of Medical Journals Editor - Grupo de Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998; 14(1): 51-6.

ASTM Standards G154-00A. Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials. *Annual Book of ASTM Standards.* 2006; 14(04): 646-54.

Bagis YH, Rueggerberg FA. Mass loss in urethane/TEGDMA and BIS-GMA/TEGDMA-based resin composites during post-cure heating. *Dent Mater.* 1997; 13(2): 377-80.

Bagis YH, Rueggerberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater.* 2000; 16(1): 244-7.

Baharav H, Abraham D, Cardash HS, Helft M. Effect of exposure time on the depth of polymerization of a visible light-cured composite resin. *J Oral Rehabil.* 1988; 15(2): 167-71.

Billmeyer FW Jr, Saltzman M. *Principles of color technology.* 2 ed. New York: John Wiley & Sons; 1981. p.1-110.

Bowen RL, Argentar H. Diminishing discoloration in methacrylate accelerator systems. *J Am Dent Assoc.* 1967; 75(4): 918-23.

Braden M, Clarke RL. Water absorption characteristic of dental microfine composite filling materials I. Proprietary materials. *Biomaterials.* 1984; 5(3): 373-5.

Buchalla W, Attin T, Hilgers R, Hellwig E. The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid and a microfilled composite. *J Prosthet Dent.* 2002; 87(3): 264-70.

Campbell PM, Johnston WM, O'Brien WJ. Light scattering and gloss of an experimental quartz-filled composite. *J Dent Res.* 1986; 4(1): 311-22.

Carmichael AJ, Gibson JJ, Walls AW. Allergic contact dermatitis to bisphenol-A-glycidyl dimethacrylate (BIS-GMA) dental resin associated with sensitivity to epoxy resin. *Br Dent J.* 1997; 183(8): 297-8.

Choi MS, Lee YK, Lim BS, Rhee SH, Yang HC, Lim YJ. Changes in color and translucency of porcelain-repairing resin composites after thermocycling. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* 2006; 78(1): 1-6.

Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. *J Dent Res.* 1997; 76(7): 1405-11.

Cook WD, Chong MP. Colour stability and visual perception of dimethacrylate based dental composite resins. *Biomaterials.* 1985; 6(4): 256-64.

Craig RG, Powers JM. *Restorative dental materials.* 11 ed. St. Louis: C.V. Mosby; 2002. p. 35-41.

Cunha LG, Alonso RC, Neves AC, de Goes MF, Ferracane JL, Sinhorette MA. Degree of conversion and contraction stress development of a resin composite irradiated using halogen and LED at two C-factor levels. *Oper Dent.* 2009; 34(1): 24-31.

Dancy WMK, Yaman P, Dennison JB, O'Brien WL, Razzoog ME. Color measurements as quality criteria for clinical shade matching of porcelain crowns. *J Esthet Restor Dent.* 2003; 15(2): 114-22.

Daronch M, Rueggeberg, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composites. *J Dent Res.* 2005; 84(7): 663-7.

Da Silva EM, Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG. Relationship between the degree of conversion, solubility and salivary sorption of a hybrid and a nanofilled resin composite. *J Appl Oral Sci.* 2008; 16(2): 161-6.

Da Silva JD, Park SE, Weber HP, Ishikawa-Nagai S. Clinical performance of a newly developed spectrophotometric system on tooth color reproduction. *J Prosthet Dent.* 2008; 99(5): 361-8.

Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restorations. *J Dent.* 1997; 25(2): 435-40.

De Gee AJ, Harkel-Hagenaar E, Davidson CL. Color dye for identification of incompletely cured composite resins. *J Prost Dent.* 1984; 52(5): 626-31.

Deligeorgi V, Mjör IA, Wilson NHF. An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care.* 2001; 8(1):5-11.

Dietschi D, Campanile G, Holz J, Meyer JM. Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study. *Dent Mater.* 1994; 10(6): 353-62.

Doray PG, Wang X, Powers JM, Burgess JO. Accelerated aging affects color stability of provisional restorative materials. *J Prosthodont.* 1997; 6(3): 183-8.

Douglas RD. Color stability of new-generation indirect resins for prosthodontic application. *J Prosthet Dent.* 2000; 83(2): 166-70.

Douglas WK, CRAIG RG. Resistance to extrinsic stains by hydrophobic composite resin system. *J Dent Res.* 1982; 61(1): 41-3.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater.* 2001; 17(3): 221-9.

Emami N, Soderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer

conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci.* 2003; 111(6): 536-42.

Fahl N Jr, Denehy GE, Jackson RD. Protocol for predictable restoration of anterior teeth with composite resins. *Pract Periodontics Aesthet Dent.* 1995; 7(8): 13-21.

Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water - Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res.* 1998; 42(4): 465-72.

Ferracane JL, Condon JR. Degradation of composites caused by accelerated aging. *J Dent Res.* 1991; 70(2): 480-4.

Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med.* 1995; 6(4): 302-31.

Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater.* 2006; 22(3): 211-22.

Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res.* 1986; 20(1): 121-31.

Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997; 76(8): 1508-16.

Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent.* 1985; 54(4): 483-7.

Gaengler P, Hoyer I, Montag R, Gaebler P. Micromorphological evaluation of posterior composite restorations - a 10-year report. *J Oral Rehabil.* 2004; 31(10): 991-1000.

- Goveia JC. Estudo colorimétrico da translucidez de materiais restauradores odontológicos [tese]. São Paulo: FO/USP; 2004.
- Groh CL, O'Brien WJ, Boenke KM. Differences in color between fired porcelain and shade guides. *Int J Prosthodont*. 1992; 5(6): 510-4.
- Hachiya Y, Iwaku M, Hosoda H, Fusayama T. Relation of finish to discoloration of composite resins. *J Prosthet Dent*. 1984; 52(6): 811-4.
- Hansel C, Leyhausen J, Mai EU, Geurtsen W. Effects of various resin composites (co)monomers and extracts on two caries associated microorganisms in vivo. *J Dent Res*. 1998; 77(1): 60-7.
- Hayashi H, Maejima K, Kezuka K, Ogushi K, Kono A, Fusayama T. In vitro study of discoloration of composite resin. *J Prosthet Dent*. 1974; 32(1): 66-9.
- Horn DJ, Bulan-Brady J, Lamar-Hicks M. Sphere spectrophotometer versus human evaluation of tooth shade. *J Endod*. 1998; 24(12): 786-90.
- Horsted-Bindslev P, Mjor IA. Esthetic restoration. In: Horsted-Bindslev P, Mjor IA. *Modern concepts in operative dentistry*. 11 ed. Copenhagen: Munksgaard; 1988. p.190-246.
- Hunter RS. *The measurement of appearance*. 2 ed. New York: Wiley; 1987. p.123-47.
- Ikeda T, Murata Y, Sano H. Translucency of opaque-shade composites. *Am J Dent*. 2004; 17(2): 127-30.
- Ikeda T, Nakanishi A, Yamamoto T, Sano H. Color differences and color changes in Vita Shade tooth-colored restorative materials. *Am J Dent*. 2003; 16(1): 381-4.

Imazato S, Tarumi H, Kato S, Ebisu S. Water sorption and colour stability of composites containing the antibacterial monomer MDPB. *J Dent.* 1999; 27(4): 279-83.

Inokoshi SMB, Burrow MF, Kataumi M, Yamada T, Takatsu T. Opacity and color changes of tooth-colored restorative materials. *Oper Dent.* 1996; 21(2): 73-80.

Ishikawa-Nagai S, Ishibashi K, Tsuruta O, Weber HP. Reproducibility of tooth color gradation using a computer color-matching technique applied to ceramic restorations. *J Prosthet Dent.* 2005; 93(2): 129-37.

Ishikawa-Nagai S, Sato RR, Shiraishi A, Ishibashi K. Using a computer color-matching system in color reproduction of porcelain restorations. Part 3: A newly developed spectrophotometer designed for clinical application. *Int J Prosthodont.* 1994; 7(1): 50-5.

Janda R, Roulet JK, Kaminsky M, Steffin G, Latta M. Color stability of resin-based filling materials after aging when cured with plasma or halogen light. *Eur J Oral Sci.* 2005; 113(3): 251-7.

Janda R, Roulet JK, Latta M, Steffin G, Rüttermann S. Color stability of resin matrix restorative materials as a function of the method of light activation. *Eur J Oral Sci.* 2004; 112(3): 280-5.

Jones DW. The whole truth or nothing? A tale of misinformed consent. *J Can Dent Assoc.* 1993; 59(2): 592-5.

Jonhston WM, Reisbick MH. Color and translucency changes during and after curing of esthetic restorative materials. *Dent Mater.* 1997; 13(2): 89-97.

Kao EC. Influence of food-simulating solvents on resin composites and glass ionomer restorative cement. *Dent Mater.* 1989; 5(1): 201-8.

Kawaguchi M, Fukushima T, Miyazaki T. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. *J Dent Res.* 1994; 73(2): 516-21.

Kim JH, Lee YK, Powers JM. Influence of a series of organic and chemical substances on the translucency of resin composites. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* 2006; 77B(1): 21-7.

Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* 2007; 80(2): 332-8.

Kolbeck C, Rosentritt M, Lang R, Handel G. Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food. *Dent Mater.* 2006; 22(3): 63-8.

Kroetze HJ, Plasschaert AJ, Van't Hof MA, Truin GJ. Prevalence and need for replacement of amalgam and composite restoration in Dutch adults. *J Dent Res.* 1990; 69(6): 1270-4.

Lee YK, Lim BS, Kim CW, Powers JM. Color characteristics of low-chroma and high-translucence dental resin composites by different measuring modes. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater).* 2001; 58(1): 613-21.

Lee YK, Lim BS, Rhee SH, Yang HC, Powers JM. Color and translucency of A2 shade resin composites after curing, polishing and thermocycling. *Oper Dent.* 2005; 30(4): 436-42.

Lee YK, Powers JM. Color changes of resin composites in the reflectance and transmittance modes. *Dent Mater.* 2007; 23(3): 259-64.

Lee YK, Powers JM. Combined effects of staining substances on resin composites before and after surface sealant application. *J Mater Sci Mater Med*. 2007; 18(5): 685-91.

Lee YK, Zawzhy ME, Khaled MN, Powers JM. Effect of mouthwash and accelerated aging on the color stability of esthetic restorative materials. *Am J Dent*. 2000; 13(3): 159-61.

Leinfelder KF, Sluder TB, Stockwell CL, Strickland WD, Wall JT. Clinical evaluation of composite resins as anterior and posterior restorative material. *J Prosthet Dent*. 1975; 33(4): 407-16.

Mair LH. An investigation into the permeability of composite materials using silver nitrate. *Dent Mater*. 1989a; 5(2): 109-14.

Mair LH. Surface permeability and degradation of dental composites resulting from oral temperature changes. *Dent Mater*. 1989b; 5(4): 247-55.

Mair LH. Staining of vivo subsurface degradation in dental composite with silver nitrate. *J Dent Res*. 1991; 70(3): 215-20.

McHugh WD. Effects and side-effects of dental restorative materials. *Adv Dent Res*. 1992; 6(1): 139-44.

Micali B, Basting RT. Effectiveness of composite resin polymerization using light-emitting diodes (LEDs) or halogen-based light-curing units. *Braz Oral Res*. 2004; 18(3): 266-70.

Miller LL. Shade matching. *J Esthet Dent*. 1993; 5(4): 143-53.

Miller LL. Esthetic dentistry development program. Shad selection. *J Esthet Dent*. 1994; 6(2): 47-60.

Mjor IA. Amalgam and composite resin restorations: longevity and reasons for replacement. In: Anusavice KJ. Quality evaluation of dental restoration - Criteria for placement. 3 ed. Chicago: Quintessence; 1989. p. 618-23.

Molenaar R, Ten Bosch JJ, Zijp JR. Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Appl Opt.* 1999; 38(10): 2068-77.

Munksgaard EC, Freund M. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *Scand J Dent Res.* 1990; 98(3): 261-7.

Nakamura T, Saito O, Mizuno M, Tanaka H. Changes in translucency and color of particulate filler composite resins. *Int J Prosthodont.* 2002; 15(5): 494-9.

Nie J, Linden LA, Rabek JF, Fouassier JP, Morlet-Savary F, Scigalski F, *et al.* A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphoroquinone-N, N- dimethyl-p-toluidene for dental purposes. *Acta Polymer.* 1998; 49:145-61.

Noie F, O'keefe KL, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging. *Int J Prosthodont.* 1995; 8(1): 51-5.

Obici AC, Sinhoreti MA, Frollini E, Correr-Sobrinho L, Consani S. Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. *Polymer Testing* 2005; 24: 814-18.

O'brien WJ, Groh CL, Boenke KM. A new small-color-difference equation for dental shades. *J Dent Res.* 1990; 69(11): 1762-4.

Ogawa T, Hasegawa A. Effect of curing environment on mechanical properties and polymerizing behaviour of methyl-methacrylate autopolymerizing resin. *J Oral Rehabil.* 2005; 32(3): 221-6.

Okubo SR, Kanawati A, Richards MW, Childress S. Evaluation of visual and instrument shade matching. *J Prosthet Dent.* 1998; 80(6): 642-8.

Øyseaed H, Ruyter IE. Water sorption and filler characteristic of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res.* 1986; 65(11): 1315-8.

Peutzfeldt A. Retention of propanal and diacetyl in experimental resins. *Acta Odontol Scand.* 1997; 55(2): 94-100.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Hardness of restorative resins: effects of camphorquinone, amine, and inhibitor. *Acta Odontol Scand.* 1989; 47(1): 229-31.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res.* 1992; 71(11): 1847-50.

Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent.* 2000; 28(6): 447-52.

Pires-de-Souza Fde C, Garcia LFR, Hamida HM, Casemiro LA. Color stability of composites subjected to accelerated aging after curing using either a halogen or a light emitting diode source. *Braz Dent J.* 2007; 18(2): 119-23.

Powers JM, Bakus ER, Goldberg AJ. In vitro color change of posterior composites. *Dent Mater.* 1988; 4(3): 151-4.

Powers JM, Bakurat MM, Ogura H. Color and optical properties of posterior composites under accelerated aging. *Dent Mater J.* 1985; 4(1): 62-7.

Powers JM, Dennison JB, Koran A. Color stability of restorative resins under accelerated aging. *J Dent Res.* 1978; 57(2): 964-70.

Powers JM, Yeh CL, Miyagawa Y. Optical properties of composites of selected shades in white light. *J Oral Rehabil.* 1983; 10(4): 319-24.

Reis A, Pellizzaro A, Dal-Bianco K, Gones OM, Patzlaff R, Loguercio AD. Impact of adhesive application to wet and dry dentin on long-term resin-dentin bond strengths. *Oper Dent.* 2007; 32(4): 380-7.

Robinson FG, Rueggerberg FA, Lockwood PE. Thermal stability of direct dental esthetic restorative materials at elevated temperature. *J Forensic Sci.* 1998; 43(6): 1163-7.

Rosentritt M, Lang R, Plein T, Behr M, Handel G. Discoloration of restorative materials after bleaching application. *Quintessence Int.* 2005; 36(7): 33-9.

Roulet JF. Degradation of dental polymers. 1 ed. Basel: Karger, 1987. p. 154-73.

Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res.* 1988; 67(6): 932-7.

Rueggerberg FA, Margeson DH. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. *J Dent Res.* 1990; 69(10): 1652-8.

Russell MD, Gulfranz M, Moss BW. In vitro measurement of colour changes in natural teeth. *J Oral Rehabil.* 2000; 27(9): 786-92.

Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater.* 1987; 3(5): 246-51.

Samra AP, Pereira SK, Delgado LC, Borges CP. Color stability evaluation of aesthetic restorative materials. *Braz Oral Res.* 2008; 22(3): 205-10.

Santos PA, Dibb RGP, Corona SAM, Catirse ABE, Garcia PPNS. Influence of fluoride-containing solutions on the translucency of flowable composite resins. *J Mater Sci.* 2003; 38(18): 3765-8.

Sarafianou A, Iosifidou S, Papadopoulos T, Eliades G. Color stability and degree of cure of direct composite restoratives after accelerated aging. *Oper Dent.* 2007; 32(4): 406-11.

Schanda JD. Colorimetry. In: DeCusatis C. *Handbook of applied photometry.* 2 ed. New York: Optical Society of America Springer-Verlag; 1998. p. 327-412.

Schneider LF, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. *Dent Mater.* 2008; 24(2): 199-203.

Schneider LF, Consani S, Correr-Sobrinho L, Correr AB, Sinhoreti MA. Halogen and LED light curing of composite: temperature increase and Knoop hardness. *Clin Oral Investig.* 2006; 10(1): 66-71.

Schulze KA, Marshall SJ, Gansky SA, Marshall GW. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. *Dent Mater.* 2003; 19(4): 612-9.

Seghi RR, Johnston WM, O'Brien WJ. Performance assessment of colorimetric devices on dental porcelains. *J Dent Res.* 1989; 68(12): 1755-9.

Seghi Rr, Johnston WM, O'Brien WJ. Spectrophotometric analysis of color differences between porcelain systems. *J Prosthet Dent.* 1986; 56(1): 35-40.

Shen MC, Eisenberg A. Glass transition in polymers. In: Reiss H. *Progress in solid state chemistry.* 3 ed. New York: Pergamon Press; 1967. p. 407-81.

Shintani H, Yamaki M, Inoue T. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater.* 1985; 1(4): 124-6.

Shortall AC, Wilson HJ, Harrington E. Depth of cure of radiation-activated composite restoratives-influence of shade and opacity. *J Oral Rehab.* 1995; 22(5): 337-42.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002; 23(8): 1819-29.

Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater*. 2000; 16(4): 292-6.

Soares LE, Cesar IC, Santos CG, De Cardoso AL, Liporoni PC, Munin E *et al*. Influence of coffee on reflectance and chemistry of resin composite protected by surface sealant. *Am J Dent*. 2007; 20(5): 299-304.

Soh MS, Yap AUJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004; 32(4): 321-6.

Swift Jr. EL, Hammel SA, Lund PS. Colorimetric evaluation of Vita-shade resin composites. *Int J Prosthodont*. 1994; 7(4): 356-61.

Tanoue N, Matsumura H, Atsuta M. Comparative evaluation of secondary heat treatment and a high intensity light source for the improvement of properties of prosthetic composites. *J Oral Rehab*. 2000; 27(1): 288-93.

Tate WH, Porter KH, Dosch RO. Successful photocuring: don't restore with out it. *Oper Dent*. 1999; 24(1): 109-14.

Thompson V. Lecture, Symposium on esthetic restorative materials. Amer Dent Assoc. Chicago; 1991.

Tjan AHL, Chan CA. The polishability of posterior composite. *J Prosthet Dent*. 1989; 61(2): 138-46.

Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005; 26(24): 4932-7.

Uchida H, Vaidynathan J, Viswanadhan T, Vaidyanathan TK. Color stability of dental composites as a function of shade. *J Prosthet Dent.* 1998; 79(4): 372-7.

Van Noort R, Davis LG. The surface finish of composite resin restorative materials. *Br Dent J.* 1984; 157(10): 360-4.

Vargas MA, Cobb DS, Schmit JL. Polymerization of composite resins: argon laser vs conventional light. *Oper Dent.* 1998; 23(2): 87-93.

Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater.* 2004; 20(6): 530-4.

Vichi A, Fraioli A, Davidson CL, Ferrari M. Influence of thickness on color in multi-layering technique. *Dent Mater.* 2007; 23(12): 1584-9.

Vieno S, Madini L, Barabanti N, Alessandri I, Gagliani M, Cerutti A. Indirect resin composite restorations: evaluation of polymerization of luting agents by means of micro-Raman spectrophotometry. *Minerva Stomatol.* 2009; 58(1-2): 1-8.

Wendt SL, Leinfelder KF. The clinical evaluation of heat-treated composite resin inlays. *J Am Dent Assoc.* 1990; 120(2): 177-81.

Wilson NH, Burke FJ, Mjor IA. Reasons for placement and replacement of restorations of direct restorative materials by a selected group of practitioners in the United Kingdom. *Quintessence Int.* 1997; 28(4): 245-8.

Wu W, McKinney JE. Influences of chemical on wear of dental composites. *J Dent Res.* 1982; 61(4): 1180-3.

Wyszwicki G, Stiles WS. *Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae.* 2 ed. New York: John Wiley & Sons; 1982. p. 112-23.

Yap AUJ, Lee HK, Sabapathy R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dent Mater.* 2000; 16(3): 172-9.

Yap AUJ, Sim CPC, Loganathan V. Polymerization color changes of esthetic restoratives. *Oper Dent.* 1999; 24(5): 306-11.

Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent.* 1994; 22(5): 296-9.

Zamarripa E, Ancona AL, D'Accorso NB, Macchi RL, Abate PF. Effect of energy density on color stability in dental resin composites under accelerated aging. *Acta Odontol Latinoam.* 2008; 21(1): 11-5.

Zanin FR, Garcia LFR, Casemiro LA, Pires-de-Souza FCP. Effect of artificial accelerated aging on color stability and surface roughness of indirect composites. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* 2008; 16(1): 10-4.

APÊNDICE

Apêndice I - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Ceram HB dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*				
Dentro do prazo	67,75	7,07	24,58	75,6	4,57	7,98	7,85	-2,49	-16,6	18,53
	67,21	7,33	24,06	74,34	5,27	9,7	7,12	-2,05	-14,36	16,15
	67,83	7,42	25,34	73,61	5,17	11,52	5,78	-2,25	-13,82	15,14
	68,25	7,80	25,82	75,12	5,57	9,42	6,86	-2,22	-16,4	17,91
	68,61	7,85	26,01	75,07	5,63	9,66	6,46	-2,21	-16,35	17,71
Expirado	70,25	7,75	23,37	75,31	5,38	8,37	5,06	-2,36	-14,99	15,99
	69,16	7,78	23,72	74,99	5,51	9,51	5,82	-2,26	-14,2	15,51
	70,05	8,10	24,67	74,76	5,84	12,26	4,70	-2,25	-12,4	13,45
	70,55	8,31	25,00	75,52	5,97	9,55	4,96	-2,33	-15,45	16,39
	70,36	8,22	24,69	74,56	6,07	11,82	4,20	-2,15	-12,87	13,70

L* (luminosidade); a* (eixo vermelho-verde); b* (eixo azul-amarelo); ΔL^* (L* inicial - L* final); Δa^* (a* inicial - a* final); Δb^* (b* inicial - b* final) e ΔE (alteração de cor).

Apêndice II - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Ceram dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*				
Dentro do prazo	65,11	9,02	29,42	71,1	6,59	10,77	5,99	-2,43	-18,65	19,73
	65,17	8,75	29,85	72,91	5,11	8,16	7,74	-3,64	-21,69	23,31
	65,42	8,92	30,39	71,74	5,84	10,31	6,32	-3,08	-20,08	21,27
	65,35	8,73	30,60	73,93	4,46	6,73	8,58	-4,27	-23,87	25,72
	66,13	8,94	31,77	70,54	6,62	12,06	4,41	-2,32	-19,71	20,33
Expirado	62,26	9,33	26,97	73,78	4,11	4,19	11,51	-5,22	-22,78	26,05
	62,20	9,17	26,87	73,28	3,79	3,99	11,07	-5,38	-22,87	25,97
	60,09	9,37	28,44	71,21	4,85	5,46	11,12	-4,52	-22,97	25,91
	62,86	9,16	27,43	72,92	4,44	4,73	10,06	-4,71	-22,7	25,27
	62,61	9,29	27,12	73,23	4,00	3,55	10,61	-5,29	-23,56	26,37

L* (luminosidade); a* (eixo vermelho-verde); b* (eixo azul-amarelo); ΔL^* (L* inicial - L* final); Δa^* (a* inicial - a* final); Δb^* (b* inicial - b* final) e ΔE (alteração de cor).

Apêndice III - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Flow dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*				
Dentro do prazo	70,32	4,54	36,67	74,58	5,34	14,06	4,26	0,8	-22,61	23,02
	69,44	5,43	38,00	72,27	6,67	21,11	2,82	1,23	-16,89	17,16
	70,47	5,29	35,96	71,32	6,59	23,3	0,85	1,3	-12,65	12,74
	70,07	4,95	35,53	74,85	5,02	13,42	4,78	0,07	-22,1	22,61
	69,82	5,35	37,27	74,58	5,78	15,82	4,76	0,43	-21,44	21,96
Expirado	71,58	4,80	30,93	72,33	5,81	22,68	0,75	1,01	-8,25	8,34
	70,29	5,41	31,31	73,64	5,63	17,31	3,35	0,22	-13,99	14,38
	72,04	4,70	30,17	71,67	6,02	23,69	-0,37	1,31	-6,47	6,61
	71,47	4,77	30,39	75,48	4,54	11,89	4,01	-0,22	-18,49	18,92
	70,93	5,31	29,76	75,02	4,44	13,64	4,08	-0,86	-16,11	16,64

L* (luminosidade); a* (eixo vermelho-verde); b* (eixo azul-amarelo); ΔL^* (L* inicial - L* final); Δa^* (a* inicial - a* final); Δb^* (b* inicial - b* final) e ΔE (alteração de cor).

Apêndice IV - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova para opacidade, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Ceram HB dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			ΔOP
	L*p	L*b	OI	L*p	L*b	OF	
Dentro do prazo	63,68	67,75	93,99	72,19	75,6	94,48	0,49
	61,59	67,21	91,63	73,62	74,34	99,03	7,40
	63,81	67,83	94,07	71,77	73,61	97,50	3,43
	62,02	68,25	90,87	72,5	75,12	96,57	5,70
	63,63	68,61	92,74	70,72	75,07	94,20	1,46
Expirado	64,17	70,25	91,34	73,24	75,31	97,25	5,91
	63,72	69,16	92,13	71,29	74,99	95,06	2,93
	61,67	70,05	88,03	75,91	74,76	101,53	1,35
	63,89	70,55	90,55	69,35	75,52	91,82	1,27
	62,55	70,36	88,89	73,51	74,56	98,59	9,70

L*p (luminosidade sob fundo padrão preto); L*b (luminosidade sob fundo padrão branco); OI (Opacidade Inicial); OF (Opacidade Final) e ΔOP (alteração de opacidade).

Apêndice V - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova para opacidade, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Ceram dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			Δ OP
	L*p	L*b	OI	L*p	L*b	OF	
Dentro do prazo	62,87	65,11	96,55	73,13	71,10	102,85	6,30
	60,31	65,17	92,54	61,43	72,91	84,25	-8,29
	60,20	65,42	92,02	65,01	71,74	90,61	-1,41
	59,94	65,35	91,72	68,31	73,93	92,39	0,67
	60,76	66,13	91,87	64,83	70,54	91,90	0,03
Expirado	57,14	62,26	91,77	67,3	73,28	91,83	-4,30
	60,81	62,20	97,76	67,58	71,21	94,90	-5,93
	57,62	60,09	95,88	62,92	72,92	86,28	-0,98
	60,46	62,86	96,18	61,35	73,23	83,77	-9,90
	60,48	62,61	95,59	65,27	74,58	87,51	-11,82

L*p (luminosidade sob fundo padrão preto); L*b (luminosidade sob fundo padrão branco); OI (Opacidade Inicial); OF (Opacidade Final) e Δ OP (alteração de opacidade).

Apêndice VI - Valores originais da espectrofotometria dos corpos-de-prova para opacidade, antes e após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA), para o compósito Tetric Flow dentro do prazo de validade e expirado por 180 dias.

Validade	Antes EAA			Após EAA			Δ OP
	L*p	L*b	OI	L*p	L*b	OF	
Dentro do prazo	61,44	70,32	87,37	65,27	74,58	87,51	0,14
	60,22	69,44	86,72	65,15	72,27	90,14	3,42
	63,60	70,47	90,25	61,22	71,32	85,83	-4,42
	60,80	70,07	86,77	60,84	74,85	81,28	-5,49
	60,62	69,82	86,82	61,47	74,58	82,42	-4,40
Expirado	65,79	71,58	91,91	60,96	72,33	84,28	-7,63
	60,08	70,29	85,47	61,02	73,64	82,86	-2,61
	63,73	72,04	88,46	61,25	71,67	85,46	-3,00
	65,54	71,47	91,7	61,12	75,48	80,97	-10,73
	60,48	70,93	95,59	65,27	74,58	87,51	-5,99

L*p (luminosidade sob fundo padrão preto); L*b (luminosidade sob fundo padrão branco); OI (Opacidade Inicial); OF (Opacidade Final) e Δ OP (alteração de opacidade).

Apêndice VII - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Ceram HB, antes do Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
	33,1		17,6		15,5
Dentro do prazo	34,7	32,3	18,1	19	16,6
	29,2		21,3		7,9
	31,7		16,5		
Expirado	39,3	35,8	14,9	16,7	15,2
	36,6		18,7		24,4
					17,9

Apêndice VIII - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Ceram HB, após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
	29,9		19,3		10,6
Dentro do prazo	30,1	29,2	23,6	22,3	6,5
	27,7		24,1		3,6
	27,5		14,3		
Expirado	25,7	28,1	13,8	19,1	13,2
	31,2		16,9		11,9
					14,3

Apêndice IX - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Ceram, antes do Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
	30,2		13,4		16,8
Dentro do prazo	27,4	26,8	17,8	16	9,6
	22,8		16,9		5,9
	27,2		11,2		
Expirado	36,1	32,6	13,8	12,9	16
	34,6		13,7		22,3
					20,9

Apêndice X - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Ceram, após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
Dentro do prazo	29,5	25,3	14,2	16,6	15,3
	23,7		17,5		6,2
	22,7		18,1		4,6
Expirado	29,2	24,3	15,7	17,3	13,5
	21,3		19,9		1,4
	22,4		16,3		6,1

Apêndice XI - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Flow, antes do Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
Dentro do prazo	22,3	20,6	12,5	11,1	9,8
	21,7		11,7		10
	17,8		9,2		8,6
Expirado	24,2	22,9	11,7	9,9	12,5
	23,7		10,7		13
	20,8		7,5		13,3

Apêndice XII - Valores originais de dureza Knoop do compósito Tetric Flow, após o Envelhecimento Artificial Acelerado (EAA). Antes da imersão dos corpos-de-prova em solução de etanol (KHN1); após imersão na solução de etanol por 24 horas (KHN2); média e diferença entre estes (Δ KHN).

Validade	KHN1	Média	KHN2	Média	Δ KHN
Dentro do prazo	21,1	22,2	14,8	13,1	6,3
	21,7		13,3		8,4
	23,8		11,2		12,6
Expirado	19,5	20,5	13,8	12,6	5,7
	22,1		12,6		9,5
	20,1		11,5		8,6

Apêndice XIII - Valores originais das leituras do grau de conversão (GC) para o compósito Teric Ceram HB.

Validade	Antes EAA			Após EAA		
	Aromático	Alifático	GC%	Aromático	Alifático	GC%
	2,1589	2,1377	57,63	2,1961	2,1537	57,08
Dentro do						
prazo	2,1854	2,2355	59,54	2,1773	2,2377	59,82
	2,2100	2,1491	56,60	2,2186	2,1844	57,30
	2,2443	2,2018	57,10	2,054	2,0101	56,96
Expirado	2,3214	2,2065	55,32	2,089	2,1299	59,34
	2,3672	2,3409	57,56	2,136	2,0942	57,06

Apêndice XIV - Valores originais das leituras do grau de conversão (GC) para o compósito Teric Ceram.

Validade	Antes EAA			Após EAA		
	Aromático	Alifático	GC%	Aromático	Alifático	GC%
	1,740	1,7638	59,89	1,6518	1,6348	58,48
Dentro do						
prazo	1,7611	1,7741	59,53	1,6893	1,6518	57,78
	1,7409	1,7611	59,78	1,6771	1,6965	59,77
	1,4842	1,4742	58,69	1,7434	1,7531	59,42
Expirado	1,4321	1,5412	58,69	1,7842	1,7532	58,06
	1,5998	1,4893	63,59	1,7129	1,6993	58,62

Apêndice XV - Valores originais das leituras do grau de conversão (GC) para o compósito Tetric Flow.

Validade	Antes EAA			Após EAA		
	Aromático	Alifático	GC%	Aromático	Alifático	GC%
	2,7992	2,6554	68,60	2,3653	2,2526	68,87
Dentro do						
Prazo	2,7110	2,5631	68,37	2,4122	2,3123	69,32
	2,6994	2,6012	69,68	2,3754	2,2871	71,20
	2,6641	2,5800	70,03	2,6216	2,4822	68,47
Expirado	2,6532	2,4977	68,08	2,6321	2,4212	66,52
	2,4448	2,5743	76,15	2,5431	2,4992	71,07