



Dissertação de Mestrado

Rosemarie Rocha e Rezende

Estudo da degradação provocada por agentes físicos em resinas compostas utilizadas em restaurações dentárias diretas

Maio de 2012



Rosemarie Rocha e Rezende

Estudo da degradação provocada por agentes físicos em resinas compostas utilizadas em restaurações dentárias diretas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa em Biomateriais

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

Belo Horizonte, maio de 2012.

Rezende, Rosemarie Rocha e.
R467e Estudo da degradação provocada por agentes físicos em resinas compostas utilizadas em restaurações dentárias diretas / Rosemarie Rocha e Rezende. - 2012.
107 f. : il., color. ; graf. ; tabs.
Orientador: Ezequiel de Souza Costa Junior.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2012.
Bibliografia.

1. Compósitos. 2. Propriedades físicas e químicas. 3. Dieta. I. Costa Junior, Ezequiel de Souza Costa. II. Título.

CDD: 617.695



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

***Estudo da degradação provocada por agentes físicos em resinas
compostas utilizadas em restaurações dentárias diretas***

Rosemarie Rocha e Rezende

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em 22 de dez de 2012

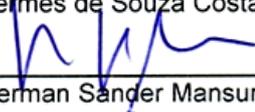
Aprovada com ressalvas em _____ de _____ de 2012



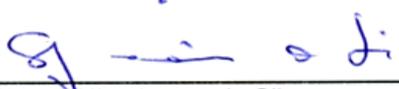
ORIENTADOR
Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior



CO-ORIENTADOR
Hermes de Souza Costa



Herman Sander Mansur



Sidney Nicodemos da Silva

Dedicatória

Aos meus queridos pais, **Renato e Nilma**.

Aos quais agradeço pelo amor, apoio, carinho, educação, dedicação e tantos outros gestos que sempre dispensaram a todos os filhos.

Aos meus irmãos, **Peter, Francis e Renata**, cunhados, **Márcia, Flávia e Jorge**, e sobrinhos, **Fernanda e Renato**, que sempre procuraram me apoiar.

Dedico a vocês que compartilharam comigo a alegria desta conquista e se realizam com minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Ezequiel Souza Costa Junior, pela orientação, análises críticas, paciência, ensinamentos e compreensão das minhas limitações que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hermes Souza Costa, meu co-orientador, pela valiosa colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, pelo estímulo ao meu ingresso no mestrado e constante incentivo.

Ao Prof. Caio Julio Motta de Lima, por toda sua disponibilidade e ajuda durante a realização desta pesquisa.

Aos professores Joel Romano Brandão e Laura Rosa Gomes França pela disponibilidade, paciência e auxílio, sempre dispostos a ensinar. Obrigado pelo apoio.

A todos os professores do Departamento de Materiais, e em especial aos Professores: Elaine Carballo S. Corrêa, Wanderley Ferreira de Freitas e Wellington Lopes, que contribuíram para a realização deste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar.

Aos professores do curso de Mestrado, pela atenção, paciência, dedicação, ensinamentos e incentivo durante o curso.

Ao prof. Jorge Kiefer, pelas idéias e colaboração nos trabalhos.

Ao prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa, pelo apoio e orientação inicial.

Ao Conselho de pós-graduação em Engenharia dos Materiais, que proporcionou a uma Cirurgiã Dentista como eu, a oportunidade de realizar este trabalho, misturando dois mundos aparentemente tão distantes.

Ao Bruno Cordeiro Silva, pela paciência e execução de análise de microscopia eletrônica e difração de raios x.

A todos os funcionários do DEMAT pela gentileza e carinho.

A Dra. Margareth Spangler Andrade, coordenadora do laboratório de metalurgia do Cetec, e a Dra. Cynthia Serra Batista Castro pela viabilização do laboratório para execução dos ensaios de microdureza.

Ao coordenador do departamento de química do Cefet-MG, Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso, pela disponibilização dos equipamentos para realização das análises de TGA, FTIR e pH.

Aos Professores Dr. Patterson Patrício de Souza, Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, Dra. Silvia Mendonça Vieira, pela orientação das análises, por toda a tolerância e boa vontade durante minhas visitas aos laboratórios.

Aos colegas do mestrado, pelo companheirismo, amizade, compreensão e pelos momentos que passamos, que se tornarão saudosas lembranças.

Aos colegas de trabalho do SMODE – CEFET-MG pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária.

A meu primo Eduardo, pela paciência e colaboração nos momentos de tropeço.

À minha família pelo pensamento positivo, palavra amiga e ensinamentos de vida.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

A todos vocês, meu reconhecimento e agradecimento.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará
ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

RESUMO

Os compósitos dentais utilizados em restaurações estéticas são formados principalmente por uma matriz polimérica e partículas inorgânicas. Necessitam apresentar propriedades mecânicas e físicas como dureza, resistência ao desgaste e estabilidade de cor, adequadas para suportar as condições adversas do ambiente oral, que favorecem diversos tipos de degradação, como alteração de cor, desgaste e fraturas, que podem ocorrer durante a vida útil do compósito. Os compósitos são constantemente submetidos a testes e modificações no seu processamento buscando melhor desempenho. O objetivo deste trabalho foi investigar a susceptibilidade de restaurações dentárias diretas, confeccionadas de resina composta, a degradações provocadas por bebidas presentes na dieta alimentar. Dois compósitos comerciais com nanopartículas foram submetidos a meios não alcoólicos e alcoólicos fermentados: água, cachaça, cerveja, refrigerante a base de cola e vinho, por períodos de 7 e/ou 14 dias. Os compósitos foram analisados por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, microscopia óptica e eletrônica de varredura. Foram realizados ensaios de absorção, microdureza Vickers e resistência à fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking - ESC*). Observou-se que os compósitos são afetados pelos meios, ocorrendo absorção e redução da dureza. Concluiu-se que os meios promovem alterações nas propriedades dos compósitos, embora não se tenha observado *ESC* durante o período de estudo.

Palavras-chave: resinas compostas, propriedades físicas e químicas, dieta.

ABSTRACT

The composites used in dental esthetic restorations are mainly formed by a polymeric matrix and inorganic particles. They need to present mechanical and physical properties such as hardness, wear resistance and color stability adequate to withstand the harsh conditions of the oral environment, which favor different types of degradation, such as color change, wear and fractures that can occur during the lifetime of the composite. The composites are constantly being tested and changes being made in its processing looking for better performance. The objective of this study was to investigate the susceptibility of direct dental restorations made of composite resin to the degradation caused by drinks in the diet. Two commercial composite nanoparticles were subjected to non alcoholic and alcoholic fermentation media: water, *cachaça* (*sugar cane liquor*), beer, soft drink and wine by 7 and/or 14 days. The composites were analyzed by thermogravimetry, infrared spectroscopy, x-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy. Tests of absorption, microhardness and resistance for environmental stress cracking (ESC) were performed. It was observed that the composites are affected by media, occurring absorption and hardness reduction. And it was concluded that the media brought changes in the properties of the composites, although no ESC was observed during the study.

Keywords: composite resins, physical and chemical properties, diet.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Fórmula estrutural dos principais monômeros das resinas compostas	22
Figura 3.2	Esquema representando a polimerização da resina	27
Figura 3.3	Método de ativação química das resinas compostas	28
Figura 3.4	Processo de fotoativação das resinas compostas	29
Figura 3.5	Curva termogravimétrica da resina Charisma®	43
Figura 3.6	Espectro Raman da resina Charisma®	45
Figura 3.7	Espectros de absorção utilizados para avaliar o grau de conversão em diferentes profundidades	47
Figura 3.8	Difratograma de Rx dos nanocompósitos experimentais	49
Figura 3.9	Micrografia MEV do compósito com nanopartículas	51
Figura 4.1	Fluxograma apresentando a sequência dos trabalhos realizados neste estudo	61
Figura 4.2	Figuras ilustrativas do processo experimental de obtenção dos corpos de prova para os ensaios	67
Figura 4.3	Figuras ilustrativas do ensaio de medida da flecha	71
Figura 4.4	Figura ilustrativa dos corpos de prova inseridos no dispositivo utilizado para o ensaio de resistência ao ESC antes da imersão	73
Figura 5.1	Curvas termogravimétricas dos compósitos A e B	75
Figura 5.2	Espectros da FTIR das resinas A e B antes da polimerização	76
Figura 5.3	Espectros da FTIR das resinas A e B	78
Figura 5.4	Espectros da FTIR do compósito A antes e após imersão nos diversos meios	80
Figura 5.5	Difratogramas dos compósitos A e B	81
Figura 5.6	Imagens dos compósitos A e B obtidas no microscópio óptico	82
Figura 5.7	Micrografias dos compósitos A e B	82
Figura 5.8	Micrografias do compósito A antes da imersão; após 14 dias de imersão: em água; em cachaça; em cerveja; refrigerante e vinho	84
Figura 5.9	Micrografias do compósito B antes da imersão; após 14 dias de imersão: em água; em cachaça; em cerveja; refrigerante e vinho	85

Gráfico 5.1	Média dos resultados do ensaio de medida da flecha da resina A e da resina B	86
Gráfico 5.2	Comparação dos resultados da medida da flecha entre as resinas	86
Gráfico 5.3	Comparação dos resultados da medida da flecha entre os aparelhos (A) e entre as superfícies (B)	87
Gráfico 5.4	Comparação da absorção em água entre os compósitos (A) e em relação ao tempo(B)	88
Gráfico 5.5	Comparação da solubilidade em água entre os compósitos (A) e em relação ao tempo(B)	88
Gráfico 5.6	Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação às resinas	89
Gráfico 5.7	Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação ao tempo	89
Gráfico 5.8	Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação ao meio	90
Gráfico 5.9	Média dos valores de microdureza Vickers (HV)	91
Gráfico 5.10	Comparação da dureza em relação à resina (A) e aos meios (B)	92
Figura 5.10	Imagem do compósito A após ensaio de ESC em cachaça apresentando linha de fratura	94
Figura 5.11	Comparação entre os corpos de prova imersos nos meios testados por sete dias	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação das resinas compostas	25
Tabela 3.2	Comparação das propriedades das estruturas dentais com as resinas compostas restauradoras	31
Tabela 3.3	Alguns agentes causadores de <i>ESC</i> em polímeros	41
Tabela 3.4	Valores de pH obtidos para os alimentos	42
Tabela 3.5	Médias dos valores de pH obtidos para as bebidas analisadas	42
Tabela 3.6	Grupamentos presentes na resina composta Charisma®	46
Tabela 3.7	Dureza Vickers (HV) antes e após imersão em alimentos ácidos	56
Tabela 4.1	Composição química dos compósitos utilizados de acordo com os fabricantes	62
Tabela 4.2	Composição química e descrição visual das bebidas utilizadas nos ensaios	63
Tabela 4.3	Matriz de experimentos para medida da flecha	64
Tabela 4.4	Matriz de experimentos para ensaios de absorção e resistência ao <i>ESC</i>	65
Tabela 4.5	Matriz de experimentos para ensaio de microdureza	66
Tabela 5.1	Média dos valores de pH das bebidas utilizadas	74
Tabela 5.2	Porcentagem de perda de massa em função da temperatura	75
Tabela 5.3	Identificação dos compostos das resinas	77
Tabela 5.4	Valores calculados do grau de conversão	79
Tabela 5.5	Média dos resultados de absorção e solubilidade em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	87
Tabela 5.6	Medidas de dureza relativas ao compósito não imerso (%)	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs - absorção

ADA - *American Dental Association*

ATR - reflexão total atenuada

BABG - vidro de bárioalumínio borossilicato

BAFG - vidro de bárioalumínio fluoroborosilicato

Bis-EMA - bisfenol A glicidil dimetacrilato etoxilado

Bis-GMA - bisfenol A glicidil dimetacrilato

BS2 - Blue Star 2

CQ - canforoquinona

DMAEMA - dimetilaminoetil metacrilato

EDAB - amina etil-4-dimetilaminobenzoato

EGDMA - etileno glicol dimetacrilato

ESC - fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking*)

FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

GC - grau de conversão

HDPE - polietileno de alta densidade

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

IV - infravermelho

KBr - brometo de potássio

LDIII - Optilight LDIII

LDPE - polietileno de baixa densidade

LED - diodo emissor de luz

M₁ - massa seca inicial

M₂ - massa saturada

M₃ - massa seca final

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MMA - metacrilato de metila

M_w - massa molar

NaOH - hidróxido de cálcio

PC - policarbonato
PE - polietileno
PET - poli(tereftalato de etileno)
pH - potencial hidrogênio iônico
PMMA - poli(metacrilato de metila)
POSS - oligômero poliédrico Silsesquioxano
PP - polipropileno
PS - poliestireno
PU - poliuretano
PVC - poli(cloreto de vinila)
RF - radiofrequência
TEGDMA - trietileno glicol dimetacrilato
 T_g - temperatura de transição vítrea
TGA - Análise termogravimétrica
 T_i - temperatura inicial de decomposição
UDMA - uretano dimetacrilato
UV - ultravioleta
V - volume
 W_{sl} - solubilidade
 W_{sp} - absorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Resinas Compostas	20
3.1.1 Composição da Resina Composta	21
3.1.1.1 Fase orgânica	21
3.1.1.2 Fase inorgânica	23
3.1.1.3 Fase interfacial	24
3.1.2 Classificação da Resina Composta	24
3.1.2.1 Tamanho das partículas de carga	24
3.1.2.2 Sistema de ativação	26
3.1.3 Propriedades da Resina Composta	30
3.1.3.1 Resistência mecânica das resinas compostas	34
3.1.3.2 Características de superfície: rugosidade, dureza e resistência ao desgaste	35
3.1.3.3 Contração de polimerização	36
3.1.3.4 Absorção de água e solubilidade	36
3.1.3.5 Coeficiente de expansão térmica	37
3.1.3.5 Estabilidade de cor	38
3.1.3.6 Radiopacidade	38
3.2 Alimentação	38
3.3 Fratura sob tensão ambiental (<i>Environmental Stress Cracking – ESC</i>)	39
3.4 Caracterização	41
3.4.1 Potencial hidrogênio iônico (pH)	41
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	43
3.4.3 Espectroscopia	44
3.4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.4.4 Difração de raios x	49
3.4.5 Microscopia	50
3.4.5.1 Microscopia óptica	50
3.4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50

3.5 Ensaaios	52
3.5.1 Absorção de líquido	52
3.5.2 Dureza	54
3.5.2.1 <i>Microdureza Vickers</i>	56
3.5.3 Ensaio de resistência à fratura sob tensão ambiental (ESC)	57
3.5.4 Análise de alteração de cor	59
4 MÉTODOLOGIA	61
4.1 Fluxograma	61
4.2 Materiais	62
4.2.1 Resina composta	62
4.2.2 Bebidas	62
4.3 Métodos	63
4.3.1 Planejamento Experimental	63
4.3.2 Confeção dos corpos de prova	66
4.3.2.1 <i>Para teste piloto</i>	66
4.3.2.2 <i>Para ensaios e caracterização</i>	67
4.3.3 Caracterização das bebidas e resinas	68
4.3.3.1 <i>Medida do pH</i>	68
4.3.3.2 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	68
4.3.3.3 <i>Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)</i>	69
4.3.3.4 <i>Difração de raios x</i>	70
4.3.3.5 <i>Microscopia</i>	70
4.3.4 Ensaaios	70
4.3.4.1 <i>Medida da flecha</i>	70
4.3.4.2 <i>Absorção de líquido</i>	71
4.3.4.3 <i>Microdureza Vickers</i>	72
4.3.4.4 <i>Ensaio de resistência à fratura sob tensão ambiental (ESC)</i>	72
4.3.4.5 <i>Análise de alteração de cor</i>	73
4.3.5 Análise estatística	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 Medida de pH	74
5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	74
5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	76
5.4 Difração de raios x	81

5.5 Microscopia	81
5.5.1 Microscopia óptica	81
5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
5.6 Medida flecha	85
5.7 Absorção e solubilidade	87
5.8 Microdureza Vickers	91
5.9 Fratura sob tensão ambiental (<i>Environmental Stress Cracking – ESC</i>)	93
5.10 Alteração de cor	95
CONCLUSÕES	97
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

Vários materiais foram pesquisados e utilizados para substituir partes perdidas dos dentes. Inicialmente utilizavam-se materiais metálicos que devolviam as funções, mas prejudicavam a estética. Bowen, na década de 1960, desenvolveu uma resina sintética - Bis-GMA (bisfenol A glicidil dimetacrilato), que com adição de partículas de carga reconstituía a estética e a função (BARATIERI *et al.*, 1992; MORAES *et al.*, 2003b). A esta mistura de Bis-GMA e cargas particuladas foi dado o nome de resina composta. A utilização destes materiais na restauração dental, hoje é rotina, inclusive para os dentes posteriores, pois os pacientes solicitam restaurações funcionais e estéticas.

Diversas partículas inorgânicas são usadas como reforço, como quartzo, os óxidos de bário e boro, zinco, estrôncio, zircônia, sílica pirolítica e o silicato-lítio-alumínio, podendo ser partículas macro (1 a 50 μ m), micro (0,01 a 0,1 μ m) ou nanométricas (20 a 75nm) (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; ROCHA, 2006; ZIMMERLI *et al.*, 2010).

Existe no mercado uma quantidade cada vez maior de produtos comerciais utilizando diferentes composições de materiais. As indústrias pesquisam e realizam alterações constantes nos produtos visando à melhoria das propriedades mecânicas e estéticas. Por volta de 2003, foram introduzidos no mercado odontológico os compósitos com nanopartículas (MITRA *et al.*, 2003). Desde então, freqüentemente, os fabricantes lançam novos compósitos com estas partículas, informando que as mesmas conferem melhorias em diversas propriedades físicas e mecânicas sem estudos prévios que comprovem tais informações (BRITO *et al.*, 2007). É necessário compreender o comportamento clínico da resina para que a utilização seja adequada (CONSANI *et al.*, 2002; FARES *et al.*, 2005).

A resina sintética de Bowen, Bis-GMA, é constituída por monômeros que ao serem polimerizados formam um polímero termorrígido (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006). Os polímeros, durante sua utilização, podem sofrer diversos tipos de degradação, que segundo De Paoli (2008) é qualquer reação química que altere as propriedades do polímero, podendo ser um processo de cisão de ligações químicas, de oxidação, de despolimerização ou de reticulação. A degradação do polímero

provocada pela ação combinada de tensão e fluido ativo é chamada de fratura sob tensão ambiental ou *environmental stress cracking (ESC)* (DE PAOLI, 2008).

Desempenhando sua função o material compósito está sujeito a modificações de temperatura, tensões (internas e externas) e presença de líquidos provenientes da alimentação, higiene oral e mastigação, que provocam diversos tipos de degradação como alteração de cor, desgaste, infiltração marginal, absorção de contaminantes e fraturas do material restaurador (SIDERIDOU *et al.*, 2004; AKOVA *et al.*, 2006; LUIZ, 2007). Os solventes presentes na alimentação podem provocar plastificação na matriz polimérica do compósito pela separação das cadeias poliméricas (FERRACANE, 2006). Há poucos estudos sobre a degradação por *ESC*, mas é possível que esta degradação se manifeste como um dos mecanismos causadores de falha das restaurações dentárias, pois o material compósito está sujeito a todas as condições necessárias para sofrer o efeito do *ESC*. O objetivo deste trabalho é investigar a susceptibilidade das restaurações dentárias diretas, confeccionadas com resinas compostas, ao mecanismo de fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking - ESC*), assim como analisar a absorção, alteração de cor e modificações da dureza provocada por bebidas presentes na dieta.

A importância deste estudo é, além de verificar a ocorrência de *ESC* nos compósitos, acrescentar resultados à literatura já existente, uma vez que não foram encontrados estudos realizados com os compósitos que foram testados neste trabalho.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Investigar os efeitos de bebidas, presentes na dieta, no comportamento físico e mecânico de duas resinas compostas comerciais utilizadas em restaurações dentárias diretas.

Objetivos específicos:

- Caracterizar as resinas compostas por análise termogravimétrica, avaliando a quantidade de carga de reforço;
- Caracterizar por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e quantificar o grau de conversão das resinas compostas;
- Avaliar o pH das bebidas;
- Analisar a absorção e solubilidade das duas resinas compostas;
- Avaliar a influência dos meios de imersão na dureza das resinas compostas.
- Investigar a susceptibilidade de duas resinas compostas comerciais, utilizadas em restaurações dentárias diretas, sujeitas ao mecanismo de fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking* - ESC) utilizando diversos tipos de bebidas presente na dieta.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Resinas Compostas

Entre os desafios da odontologia destaca-se o de encontrar um material restaurador que restabeleça a função do elemento dental, apresente resistência à abrasão adequada, boa adaptação marginal, biocompatibilidade e reproduza a cor natural dos dentes (BARATIERI *et al.*, 1992; BRITO *et al.*, 2007; DRUMMOND, 2008). O material deve ter boas características ópticas e propriedades físicas semelhantes às dos tecidos dentais (ZIMMERLI *et al.*, 2010).

Inicialmente eram utilizados materiais metálicos, como ouro ou amálgama, para restaurar os dentes. O ouro apresentava boa resistência à corrosão, mas custo elevado, o que fazia com que a maioria da população não tivesse acesso a sua utilização (MACCABE & WALLS, 2006). O amálgama é uma liga metálica, composta principalmente de prata e estanho, combinada com mercúrio (NOORT, 2004). O amálgama tem menor custo, permitindo que grande parte da população tenha acesso, mas apresenta algumas limitações como corrosão, falta de adesão à estrutura dental, baixa resistência à tração (NOORT, 2004). Ainda hoje tem grande utilização, no entanto, a utilização do mercúrio, que é tóxico, tornou-se fonte de preocupações temendo-se o comprometimento da saúde e contaminação ambiental (NOORT, 2004). Nenhum destes materiais apresenta uma estética satisfatória.

Na busca por um material estético, durante a primeira metade do século XX foram utilizadas resinas acrílicas, as quais apresentavam restrições como contração de polimerização provocando alterações dimensionais, baixa resistência mecânica e à abrasão (MORAES *et al.*, 2003b). Foram então adicionadas partículas de quartzo para aumentar a resistência mecânica e aproximar o coeficiente de expansão térmica linear da resina com o do dente. A mistura resultante foi considerada um material composto (BARATIERI *et al.*, 1992; MORAES *et al.*, 2003b).

Quando Bowen, na década de 1960, uniu a resina epóxi com a resina acrílica obtendo o Bis-GMA (bisfenol A glicidil dimetacrilato), chamado também de resina de Bowen, revolucionou a odontologia (BARATIERI *et al.*, 1992). O Bis-GMA é uma matriz orgânica, polimérica e termorrígida. Para melhorar as propriedades físicas e mecânicas, foi adicionada uma carga inorgânica, surgindo o compósito utilizado para

restaurar esteticamente os dentes, chamado comercialmente de resina composta (BARATIERI *et al.*, 1992; MORAES *et al.*, 2003b; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). As partículas inorgânicas são unidas à matriz orgânica com auxílio de um agente de união, formando uma combinação tridimensional de pelo menos dois materiais quimicamente diferentes, tendo uma interface distinta separando estes componentes, totalizando três fases: orgânica, inorgânica e interfacial (WILLEMS, 1995; PEUTZFELD, 1997; MORAES *et al.*, 2003b; MCCABE & WALLS, 2006; ZIMMERLI *et al.*, 2010).

3.1.1 Composição da Resina Composta

3.1.1.1 Fase orgânica

A fase orgânica é composta por uma matriz resinosa de monômeros, pigmentos, controladores de viscosidade, iniciadores de polimerização, estabilizadores, aceleradores e inibidores (WILLEMS, 1995; MORAES *et al.*, 2003b).

A matriz resinosa é o componente quimicamente ativo, formado por um monômero fluido que é transformado em polímero rígido geralmente por meio de reação de adição (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; PFEIFER *et al.*, 2009). O monômero mais utilizado é o Bis-GMA, derivado da reação do bisfenol-A e glicidil metacrilato, que possui massa molar ($M_W=512\text{g/mol}$) maior que o metacrilato de metila (MMA) ($M_W=100\text{g/mol}$) (PEUTZFELDT, 1997; NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; PFEIFER *et al.*, 2009). A alta massa molar do Bis-GMA ajuda a reduzir a contração de polimerização, mas dificulta sua manipulação devido à alta viscosidade (NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006). Para diminuir a viscosidade excessiva, facilitar a manipulação e adição de maior volume de partículas de carga, são adicionados monômeros de baixa massa molar e com mesmo sistema de polimerização para atuarem como diluentes, como exemplo destes monômeros temos o metacrilato de metila (MMA) ($M_W=100\text{g/mol}$), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) ($M_W=198\text{g/mol}$) e trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) ($M_W=286\text{g/mol}$) (MORAES *et al.*, 2003b; MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; FLOYD & DICKENS, 2006; PFEIFER *et al.*, 2009).

Existem também resinas que utilizam o uretano dimetacrilato (UDMA), que tem a massa molar ($M_W=470\text{g/mol}$) próximo ao Bis-GMA, mas é menos viscoso ou o bisfenol A glicidil dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA) ($M_W=540\text{g/mol}$) (BARATIERI *et al.*, 1992; WILLEMS, 1995; PEUTZFELDT, 1997; MANDARINO, 2003; MORAES *et al.*, 2003b; NOORT, 2004; SIDERIDOU *et al.*, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; LUIZ, 2007). As estruturas dos monômeros mais comumente utilizados são apresentadas na figura 3.1.

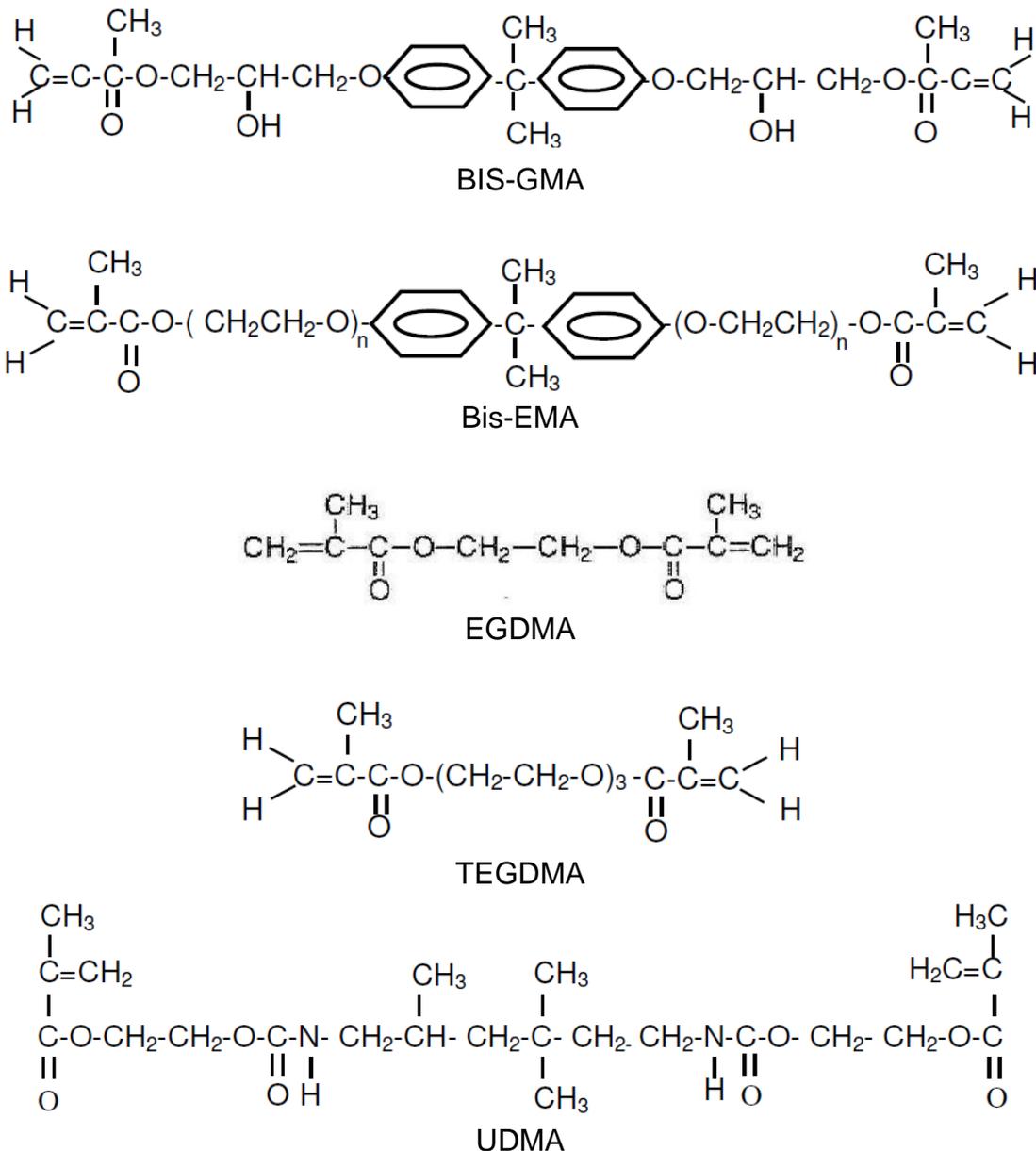


Figura 3.1 - Fórmula estrutural dos principais monômeros das resinas compostas.
Fonte: LUIZ, 2007, p. 8. PEUTZFELDT, 2007, p. 100.

O Bis-GMA é um líquido viscoso e transparente à temperatura ambiente, que tem a capacidade de polimerizar-se espontaneamente, por isso são utilizados inibidores, como éter monometílico de hidroquinona, para impedir a polimerização prematura (BARATIERI *et al.*, 1992; NOORT, 2004; LUIZ, 2007).

Os iniciadores de polimerização, geralmente utilizados, são o peróxido de benzoíla e uma amina terciária para os compósitos químicos e uma dicetona para os compósitos ativados por luz (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; ROCHA, 2006; LUIZ, 2007).

3.1.1.2 Fase inorgânica

A fase inorgânica é constituída por partículas de carga, que podem ser partículas esféricas ou irregulares (KIM *et al.*, 2002). São adicionadas para:

- Diminuir a quantidade de matriz resinosa e melhorar propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade, resistência à compressão e abrasão (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; BRITO *et al.*, 2007; ILIE & HICKEL, 2009);
- Diminuir a contração de polimerização (NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; ILIE & HICKEL, 2009; ZIMMERLI *et al.*, 2010);
- Reduzir o coeficiente de expansão térmica e sorção de água (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; ZIMMERLI *et al.*, 2010);
- São adicionados os óxidos de bário, estrôncio e alumínio para facilitar a preservação radiográfica (BARATIERI *et al.*, 1992; KIM *et al.*, 2002; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; DRUMMOND, 2008);
- Influenciar as propriedades ópticas controlando a cor, translucência e fluorescência (MORAES *et al.*, 2003c; NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006; FERRAZ DA SILVA *et al.*, 2008).

A maioria dos compósitos utiliza partículas de quartzo ou vidro com tamanho de 0,1 a 100µm e partículas de sílica coloidal submicrométricas com aproximadamente 0,04µm (MORAES *et al.*, 2003c; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006). Os compósitos que

apresentam fibras como reforço são utilizados em restaurações indiretas, geralmente coroas e pontes, confeccionadas em laboratórios (NOORT, 2004; ZHANG *et al.*, 2010).

3.1.1.3 Fase interfacial

Os agentes de união são adicionados para que a carga e a resina estejam fortemente aderidas uma a outra e para que a tensão seja distribuída por todo material (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). São moléculas bifuncionais, capazes de interagir com os monômeros e com as partículas de vidro e quartzo. Geralmente são utilizados organossilanos (MANDARINO, 2003; MORAES *et al.*, 2003a; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006).

Estes agentes de união também previnem a penetração de água na interface matriz/carga, inibindo a lixiviação (MANDARINO, 2003; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ROCHA, 2006). A estabilidade da união, entre a matriz resinosa e as partículas de carga, influencia as propriedades do compósito (FERRACANE *et al.*, 1998; ZIMMERLI *et al.*, 2010).

3.1.2 Classificação da Resina Composta

As resinas compostas podem ser classificadas de diversas maneiras, sendo as mais utilizadas as que comparam o tamanho das partículas de carga ou o sistema de ativação (MANDARINO, 2003; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

3.1.2.1 Tamanho das partículas de carga

Em 2005, Rawls e Esquivel-Upshaw classificaram as resinas de acordo com o tamanho das partículas, denominando-as de tradicionais, híbridas e microparticuladas. As resinas híbridas e microparticuladas apresentam subdivisões que são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Classificação das resinas compostas

Classe da resina	Tamanho da partícula	% em volume	% em peso
Tradicional (partícula grande)	Vidro de 1-50 μ m	60-70	70-80
Híbrida (partícula grande)	(1) Vidro de 1-20 μ m	-	-
	(2) Sílica de 0,04 μ m		
Híbrida (partícula média)	(1) Vidro de 0,1-10 μ m	60-65	75-80
	(2) Sílica de 0,04 μ m		
Híbrida (minipartícula/partícula de tamanho pequeno)	(1) Vidro de 0,1-2 μ m	65-77	80-90
	(2) Sílica de 0,04 μ m		
Micropartículas homogênea	Sílica de 0,04 μ m	20-59	35-67
Micropartículas heterogêneas	(1) Sílica de 0,04 μ m	\pm 60	\pm 80
	(2) Partículas de resina pré-polimerizada contendo sílica de 0,04 μ m		

Fonte: adaptada de RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005, p.394.

3.1.2.1.1 Tradicionais ou macroparticuladas

Foram desenvolvidas na década de 1970 e não são mais utilizadas com frequência, principalmente pela rugosidade superficial inadequada (NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; FERRAZ DA SILVA *et al.*, 2008). Em comparação com a resina acrílica apresentam melhor resistência à compressão, à tração, maior módulo de elasticidade e dureza, menor absorção de água e menor contração de polimerização (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

3.1.2.1.2 Microparticuladas

Apresentam uma rugosidade superficial adequada, mas alta contração de polimerização devido a menor quantidade de carga (NOORT, 2004; FERRAZ DA SILVA *et al.*, 2008). Devido à grande área superficial das partículas é difícil adicionar maior quantidade de carga, assim, é comum obterem novas partículas por meio da moagem de resina pré-polimerizada (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

Apresentam propriedades físicas e mecânicas, como módulo de elasticidade, dureza e absorção de água, inferiores à resina tradicional (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

3.1.2.1.3 Híbridas

Para obter as vantagens das resinas tradicionais e de micropartículas, foi desenvolvida a resina híbrida, com mistura das partículas (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006). As propriedades físicas e mecânicas das resinas híbridas variam entre as propriedades das resinas de micropartículas e das tradicionais (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; LUIZ, 2007). São amplamente utilizadas, tanto para dentes anteriores como posteriores (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; LUIZ, 2007).

3.1.2.1.4 Nanoparticuladas/nanohíbridas

A nanotecnologia permitiu a manipulação de partículas inorgânicas com tamanho variando de 20 a 75nm, surgindo a resina de nanopartícula, que diminui a contração de polimerização e promove uma rugosidade superficial bastante satisfatória (MITRA *et al.*, 2003; BEUN *et al.*, 2007; FERRAZ DA SILVA *et al.*, 2008). Segundo Almeida e Mothé (2009) o termo correto é nanohíbrida, pois apenas 10% das partículas inorgânicas dos compósitos atuais são nanométricas. As partículas nanométricas formam aglomerados de aproximadamente 5µm (DRUMMOND, 2008).

3.1.2.2 Sistema de ativação

A polimerização dos metacrilatos é uma reação de adição, iniciada por radicais livres gerados por ativação química ou por energia externa (calor, luz, microondas) (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). A figura 3.2 é uma representação esquemática desta polimerização. Os radicais livres ($R\bullet$) reagem com os monômeros (M) através dos grupos metacrilatos, rompendo as ligações duplas carbono/carbono, iniciando a polimerização, que se propaga formando uma rede polimérica tridimensional (NOORT, 2004). A propagação da polimerização diminui a

movilidade das moléculas, resultando em uma polimerização incompleta, com grupos livres e monômeros não reagidos (FLOYD & DICKENS, 2006). A medida percentual das ligações duplas de carbono convertidas em ligações simples, na formação do polímero, é chamada de grau de conversão (GC) (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

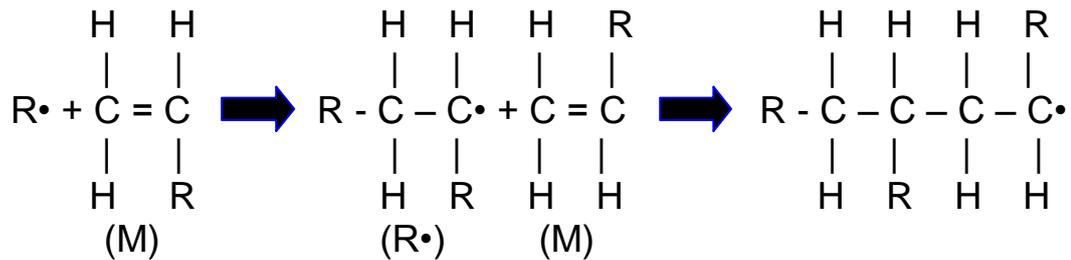


Figura 3.2 – Esquema representando a polimerização de resinas dentárias. O radical livre (R•) reage com o monômero (M) iniciando e propagando a polimerização.
 Fonte: adaptado de NOORT, 2004, p. 47.

As resinas compostas, utilizadas em restaurações diretas, utilizam apenas ativação química, por luz ou combinação das duas (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; DRUMMOND, 2008).

3.1.2.2.1 Ativação química

As primeiras resinas dentárias eram polimerizadas a partir da mistura de duas pastas e utilizavam o peróxido de benzoíla como iniciador ativado por uma amina terciária aromática (CONSANI *et al.*, 2002; MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; LUIZ, 2007). Neste processo, a mistura das pastas faz com que a amina reaja com o peróxido, formando radicais livres e iniciando a polimerização (fig. 3.3) (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). Estes materiais são pouco utilizados atualmente, pois o operador tem tempo de trabalho reduzido e porque bolhas podem ser incorporadas ao material durante sua espatulação (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ROCHA, 2006).

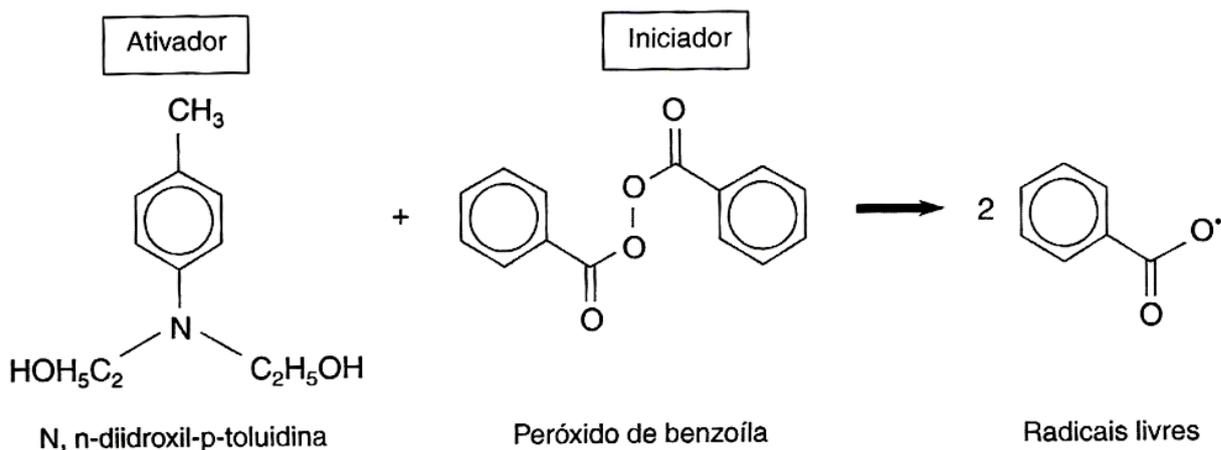


Figura 3.3 - Método de ativação química das resinas compostas.

Fonte: NOORT, 2004, p. 122.

3.1.2.2.2 Fotopolimerizáveis ou de ativação física

As resinas de ativação física são polimerizadas por meio de uma luz emitida por aparelhos fotopolimerizadores. Inicialmente era utilizada luz ultravioleta (comprimentos de onda de 10 a 380nm) e atualmente é utilizada luz visível, com comprimentos de onda que variam entre 400 a 500nm, utilizando-se uma amina e uma dicetona, geralmente a canforoquinona, para polimerização (CONSANI *et al.*, 2002; MANDARINO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; MCCABE & WALLS, 2006; LUIZ, 2007). A dicetona absorve uma quantidade de luz (fig. 3.4) e forma um complexo em estado excitatório triplo com um doador de elétrons como o DMAEMA (dimetilamino metacrilato) (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

A principal vantagem das resinas dentárias fotopolimerizáveis é o tempo de manipulação. As desvantagens são o custo do equipamento e o tempo gasto para realizar restaurações extensas devido à profundidade da polimerização, pois somente onde houver a incidência de luz capaz de ativar a canforoquinona, a polimerização se efetiva, assim, as resinas fotoativadas devem ser utilizadas em pequenas camadas, com espessura máxima de 2mm, para que ocorra uma polimerização adequada e diminua a contração de polimerização (SANTOS *et al.*, 2000; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ROCHA, 2006; LUIZ, 2007). Os aparelhos, utilizados na fotopolimerização, podem ser de luz halógena ou de diodo

emissor de luz (LED). Os aparelhos de LED não provocam aquecimento dos tecidos dentais, pois não liberam calor, o que ocorre com os de luz halógena (ALMEIDA & MOTHÉ, 2009).

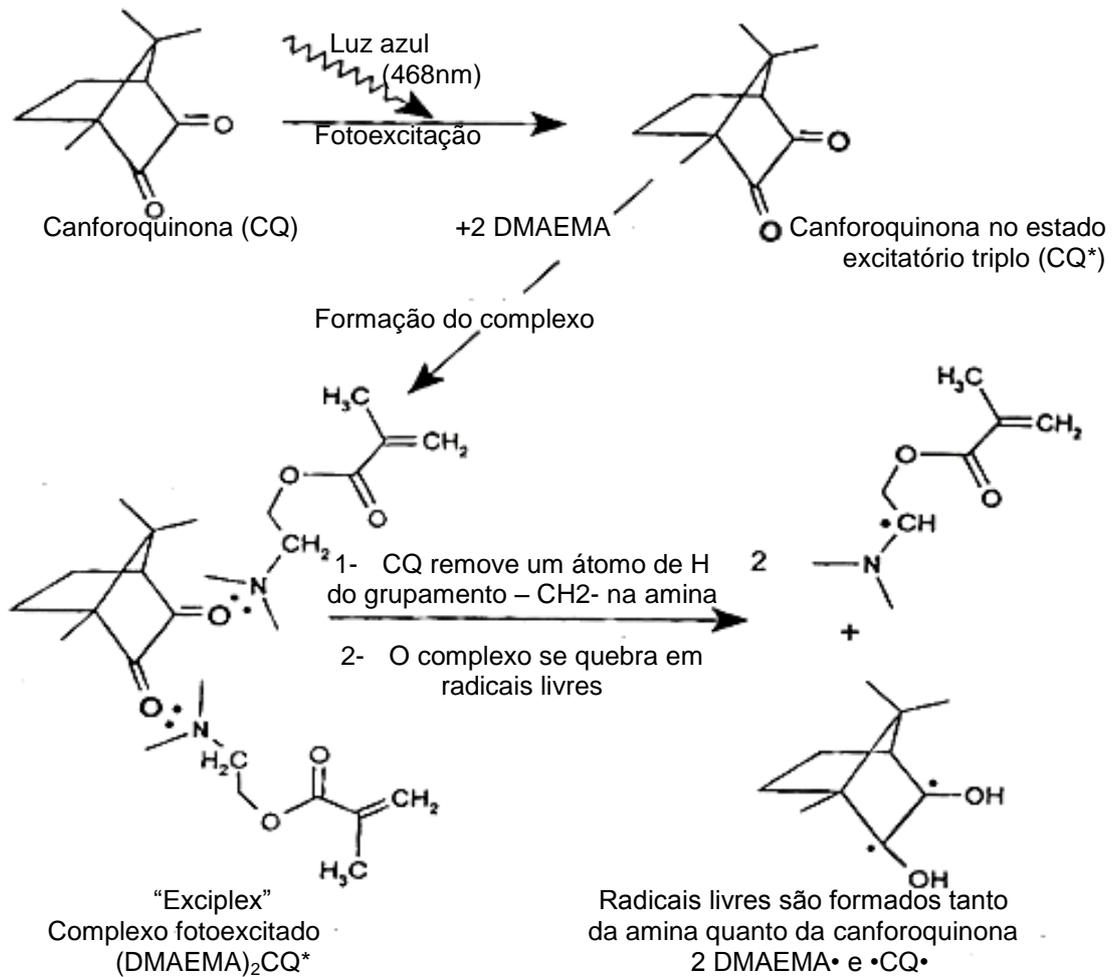


Figura 3.4 – Processo de fotoativação das resinas compostas.
Fonte: RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005, p. 385.

3.1.2.2.3 Resinas de presa dual ou dupla ativação (química e física)

São utilizadas principalmente em cimentos resinosos para fixar restaurações indiretas. Consistem em duas pastas que devem ser misturadas e ativadas por luz (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

3.1.2.2.4 Termicamente ativadas

São utilizadas em restaurações indiretas, pois devem ser aquecidas fora da cavidade oral, para aumentar as propriedades dos compósitos, sendo confeccionadas em laboratórios de prótese (FERRACANE *et al.*, 1995).

3.1.3 Propriedades da Resina Composta

A busca pela estética trouxe a necessidade de materiais alternativos ao metal e os fabricantes investem em materiais restauradores que satisfaçam a expectativa dos pacientes, entretanto muitas marcas comerciais não foram submetidas a estudos científicos que comprovem as propriedades e indicações fornecidas pelo fabricante (BRITO *et al.*, 2007). O sucesso de um material restaurador dentário depende de suas propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas para suportar o ambiente úmido, com temperatura média de 37°C da cavidade oral e os estímulos mecânicos (compressão, corte, dilaceração), físicos (calor, eletricidade, frio), bacterianos (toxinas bacterianas e produtos de seu metabolismo) e químicos (qualquer substância com potencial quimiotáxico, imunológico ou metabólico) provenientes da alimentação e mastigação, que provocam diversos tipos de degradação como absorção de contaminantes, alteração de cor, desgaste, infiltração marginal e fraturas do material restaurador (PEREIRA, 2004; AKOVA *et al.*, 2006; MCCABE & WALLS, 2006; BRITO *et al.*, 2007; LUIZ, 2007).

As propriedades do esmalte e da dentina humana devem ser utilizadas como referência para comparar com o material que está sendo utilizado para substituí-los, como por exemplo, a resina composta (LAMBRECHTS *et al.*, 2006). A tabela 3.2 permite esta comparação, embora alguns produtos possam apresentar diferentes valores (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). As diferenças entre as propriedades das resinas e da estrutura dentária contribuem para a existência de tensões na interface dente-resina (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

Para que o profissional escolha o material adequado, de forma a atender as necessidades dos dentes e que tenha uma longa vida útil, é importante compreender as propriedades físicas, mecânicas, biológicas e o comportamento clínico desses materiais restauradores estéticos devido à grande variedade disponível no mercado

(WILLEMS, 1995; CONSANI *et al.*, 2002, PIRES *et al.*, 2007). A capacidade de suportar carga mecânica cíclica e estática, e exposição a solventes orgânicos é responsável pelo desempenho clínico do compósito (PFEIFER *et al.*, 2009).

Tabela 3.2 – Comparação das propriedades das estruturas dentais com as resinas compostas restauradoras

Propriedade	Tradicional	Híbrida (partícula pequena)	Híbrida (multiuso)	Micro-particulada	Esmalte	Dentina
Resistência à compressão (MPa)	250-300	350-400	300-350	250-350	384	297
Resistência à tração (MPa)	50-65	75-90	40-50	30-50	10	52
Módulo de elasticidade (GPa)	8-15	15-20	11-15	3-6	84	18
Coefficiente de expansão térmica (PPM/°C)	25-35	19-26	30-40	50-60	-	-
Sorção de água (mg/cm ²)	0,5-0,7	0,5-0,6	0,5-0,7	1,4-1,7	-	-
Dureza Knoop (KHN)	55	50-60	50-60	25-35	350-430	68
Contração de polimerização (% em volume)	-	2-3	2-3	2-3	-	-
Radiopacidade (mm Al)	2-3	2-3	2-4	0,5-2	2	1

Fonte: adaptada de RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005, p.395.

As propriedades físicas e mecânicas da resina composta são influenciadas por:

- *Tipo de matriz* - Absorção de água, contração de polimerização e coeficiente de expansão térmica linear dependem diretamente da matriz (MORAES *et al.*, 2003c). Compósitos contendo TEGDMA e Bis-GMA apresentam maior

absorção de água que compósitos com UDMA e Bis-EMA (SIDERIDOU *et al.*, 2004). A estrutura da matriz resinosa esta relacionada com a estabilidade da cor (PEUTZFELDT, 1997; TOPCU *et al.*, 2009). A variação de monômeros na composição da matriz resinosa pode ser um dos fatores responsáveis pelas variações dos resultados de resistência à flexão das resinas híbridas (FARES *et al.*, 2005). Menor quantidade de Bis-GMA aumenta a contração de polimerização, mas aumenta o grau de conversão (PEUTZFELDT, 1997). Compósitos com UDMA/TEGDMA apresentam maior conversão que compósitos de Bis-GMA/TEGDMA, sendo que, quanto maior a quantidade de TEGDMA maior a conversão (FLOYD & DICKENS, 2006). Compósitos com matriz composta por Bis-GMA/TEGDMA/UDMA apresentam maior conversão e melhores propriedades mecânicas (PFEIFER *et al.*, 2009).

- *Morfologia das partículas* - As partículas esféricas estão associadas à maior dureza e resistência à flexão (CONSANI *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2002; ZIMMERLI *et al.*, 2010). Os compósitos com partículas pré-polimerizadas apresentam menor resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura (KIM *et al.*, 2002). A forma esférica das partículas permite que um maior volume de carga seja adicionado enquanto os compósitos com partículas pré-polimerizadas possuem o menor volume de carga (CONSANI *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2002).
- *Quantidade de carga inorgânica* - Menor quantidade de carga inorgânica reduz o módulo de elasticidade (FERRACANE *et al.*, 1998). A dureza, a resistência e o coeficiente de expansão térmica são aumentados com o aumento da quantidade de carga (PEUTZFELDT, 1997; FARES *et al.*, 2005). Um volume de carga inorgânica de até 60% melhora as propriedades mecânicas do compósito (ILIE & HICKEL, 2009). O conteúdo de partículas inorgânicas influencia diretamente a microdureza, quanto maior quantidade maior a dureza (NEVES *et al.*, 2002; PIRES *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2009). Um volume de 55% de carga promove a maior tenacidade à fratura (KIM *et al.*, 2002). A carga inorgânica sofre menor abrasão que a matriz orgânica, portanto quanto maior o conteúdo de carga, maior a resistência à abrasão (MANDARINO, 2003). Os compósitos com partículas pré-polimerizadas (micropartículas) apresentam menor contração volumétrica, mas as propriedades físicas e mecânicas são inferiores às das resinas de partículas

tradicionais, híbridas e nanohíbridas devido à grande quantidade de matriz resinosa (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ILIE & HICKEL, 2009). O conteúdo de carga inorgânica influencia a resistência à compressão (BRITO *et al.*, 2007). Compósitos com aproximadamente 80% de peso de carga inorgânica apresentam maior resistência à flexão (ILIE & HICKEL, 2009). É aconselhável que compósitos utilizados em dentes posteriores tenham 74% em peso de carga inorgânica (NOORT, 2004).

- *Tamanho das partículas* - A distribuição e o tamanho das partículas influenciam na rugosidade superficial e na quantidade de carga que pode ser adicionada (CONSANI *et al.*, 2002; MANDARINO, 2003; MORAES *et al.*, 2003c; NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006). As resinas de micropartículas apresentam propriedades físicas e mecânicas inferiores às das resinas de partículas tradicionais, híbridas e nanohíbridas devido a grande quantidade de matriz resinosa (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; PIRES *et al.*, 2007; ILIE & HICKEL, 2009). As resinas de nanopartículas apresentam baixo módulo de elasticidade, mas boa resistência à flexão e à tração diametral (ILIE & HICKEL, 2009).
- *Tipo de carga* - As partículas de sílica amorfa facilitam a manipulação e as de bário e alumínio promovem radiopacidade (KIM *et al.*, 2002). O quartzo é abrasivo e de difícil polimento, a sílica amorfa é menos abrasiva (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).
- *Eficiência do agente de união* - A resistência mecânica é aumentada com a eficiência da união (MORAES *et al.*, 2003a). Uma boa união impede que a água penetre entre a matriz e a carga (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). Redução da tenacidade à fratura e da resistência à flexão são consequências de uma união inadequada (FERRACANE *et al.*, 1998).
- *Grau de conversão* - A polimerização insuficiente compromete as propriedades do compósito, como dureza, taxa de absorção de água, solubilidade, estabilidade de cor, resistência e estética da restauração (SANTOS *et al.*, 2000; CONSANI *et al.*, 2002; LUIZ, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 2008). Para Ferracane *et al.* (1998) e Moraes (2004) uma maior conversão aumenta a dureza do compósito. As propriedades mecânicas e resistência ao desgaste melhoram com o aumento da conversão (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; FLOYD & DICKENS, 2006). Alguns autores não observam

diferenças no grau de conversão, na resistência à flexão e na dureza utilizando fontes e técnicas de polimerização diferentes (LUIZ, 2007; BARRETO, 2009; RITTO *et al.*, 2010), enquanto outros observam menor grau de conversão com a utilização do LED com profundidade maior que 1mm (MORAES, 2004; BEUN *et al.*, 2007).

Os estudos atuais, da quantidade de carga, seu formato, composição e distribuição, são feitos visando a melhoria das propriedades físicas e ópticas das resinas (FERRAZ DA SILVA *et al.*, 2008). Diversos pesquisadores realizam modificações nas resinas para tentar melhorar suas propriedades (COSTA, 2005). Mitra *et al.* (2003) utilizaram a nanotecnologia para desenvolver compósitos com partículas nanométricas e observaram que estes compósitos possuem rugosidade superficial semelhante aos de micropartículas, propriedades físicas e resistência ao desgaste equivalentes aos de partículas híbridas. Mante *et al.* (2010) adicionaram uma borracha líquida a matriz resinosa para melhorar a tenacidade. Zhang *et al.* (2010) adicionaram silicato fibroso ao Bis-GMA/TEGDMA das resinas para melhorar a resistência à flexão, o módulo de elasticidade e a fratura em trabalho. Enquanto Wu *et al.* (2010) adicionaram partículas de um oligômero poliédrico Silsesquioxano (POSS) à resina composta para melhorar as propriedades mecânicas, diminuir a contração volumétrica e também melhorar o desempenho e o tempo de vida útil da resina.

3.1.3.1 Resistência mecânica das resinas compostas

As resistências à compressão e à fratura de um dente natural são excelentes padrões para selecionar a resistência ideal das resinas compostas para dentes posteriores (WILLEMS, 1995). Como as restaurações estão sujeitas a várias tensões, a *American Dental Association* (ADA) exige que a resistência à flexão dos materiais para restaurações posteriores seja maior que 80MPa e para dentes anteriores maior que 50MPa (ADA, 2003).

Para Noort (2004) é mais provável que a restauração de resina composta falhe sob tração que por compressão. McCabe e Walls (2006) observaram que as resistências à tração e à flexão são mais importantes clinicamente para estes

compósitos, concluindo que os materiais híbridos são os mais resistentes à flexão e à tração.

Corpos compridos e esbeltos submetidos a uma força de compressão axial sofrem uma deflexão lateral chamada flambagem (BUFFONI, 2011; GENEROSO, 2011).

As resinas devem ter alto módulo de elasticidade para resistir a deformações e fraturas de cúspides (FARES *et al.*, 2005; MCCABE & WALLS, 2006). Os materiais restauradores utilizados em dentes posteriores deveriam ter um módulo de Young pelo menos igual ao da dentina e de preferência mais elevado (WILLEMS, 1995).

Em 2006, Balbinot avaliou a resistência à flexão, módulo de resistência à flexão e resistência à tração diametral de várias resinas. Observou que, embora existam diferenças de valores, as propriedades mecânicas das resinas nanoparticuladas são semelhantes as das resinas microhíbridas.

McCabe e Walls (2006) consideram os testes de tenacidade à fratura um meio importante de avaliar a resistência mecânica do material, pois permite comparar a capacidade de resistência à propagação de trincas. Para uma resina composta híbrida, com alto percentual de carga, o valor de tenacidade à fratura é em torno de $2,0\text{MNm}^{-1,5}$ e da resina composta tradicional aproximadamente $1,2\text{MNm}^{-1,5}$ (MCCABE & WALLS, 2006).

3.1.3.2 Características de superfície: rugosidade, dureza e resistência ao desgaste

A natureza e tamanho das partículas são responsáveis pela rugosidade superficial (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004). As resinas de partículas convencionais apresentam uma superfície rugosa, favorecendo o acúmulo de placa bacteriana, enquanto as resinas de micropartículas apresentam menor rugosidade superficial e maior facilidade de polimento (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004). As resinas de partículas híbridas apresentam acabamento superficial próximo ao das resinas de micropartículas (MANDARINO, 2003).

O desgaste é provocado por fatores físicos, como atrito com o bolo alimentar e escova de dente, assim como pela ação de produtos químicos e ácidos bacterianos, que promovem o amolecimento da matriz resinosa tornando-a mais

susceptível ao desgaste (MANDARINO, 2003, LAMBRECHTS *et al.*, 2006). A taxa de desgaste da área de contato oclusal *in vivo* para os compósitos deve ser comparável à taxa de desgaste por atrito do esmalte (WILLEMS, 1995).

A dureza do compósito é influenciada pela forma, tipo e quantidade de partículas inorgânicas (CONSANI *et al.*, 2002; NEVES *et al.*, 2002). Alguns autores relacionam a microdureza com o grau de conversão (ORÉFICE *et al.*, 2003; MORAES, 2004), enquanto outros não conseguem demonstrar esta relação (MENEZZO & MORAES, 2006; ROCHA, 2006).

Bianchi *et al.* (2007) não detectaram relação entre resistência ao desgaste abrasivo e microdureza de diversas resinas.

3.1.3.3 *Contração de polimerização*

Durante a polimerização os monômeros da resina se aproximam formando ligações covalentes, promovendo uma redução de volume, que é a chamada contração volumétrica da resina (PEUTZFELDT, 1997). A diminuição do volume pode provocar o aparecimento de fendas entre a restauração e o dente, que permite infiltração, assim sendo um dos principais fatores que influencia a longevidade da restauração (PEUTZFELDT, 1997; MANDARINO, 2003; ORÉFICE *et al.*, 2003).

3.1.3.4 *Absorção de água e solubilidade*

A absorção de água provoca expansão higroscópica da resina, que alguns autores acreditam que possa compensar a contração de polimerização (MANDARINO, 2003; SIDERIDOU *et al.*, 2011). A absorção de água depende da matriz resinosa, da carga utilizada e da interface entre elas, e afeta a estabilidade dimensional, a biocompatibilidade, a estabilidade da cor e as propriedades mecânicas dos compósitos (ASAOKA & HIRANO, 2003; NOORT, 2004; SIDERIDOU *et al.*, 2004; FERRACANE, 2006; SIDERIDOU *et al.*, 2011). A absorção de água pela matriz resinosa pode promover a hidrólise da união entre a matriz orgânica e as partículas inorgânicas (SIDERIDOU *et al.*, 2011). A presença de grupos hidroxilas na matriz resinosa aumenta a absorção de água (ADA, 2003).

Fan *et al.* (1985) observaram que a absorção de água aumenta com o tempo que o compósito fica imerso. Örtengren *et al.* (2001) concluíram que o tempo influencia a absorção e solubilidade. Ferracane *et al.* (1998) observaram que a absorção de água pelo compósito ocorre até que haja saturação da matriz, por um período de tempo limitado, quando ocorre uma estabilização. Archegas (2005) não encontrou diferenças significativas na absorção e solubilidade de três resinas compostas híbridas com a utilização de diferentes fontes de luz para polimerização, observando que a absorção de água aumentou com o tempo, mas o período de armazenamento não influenciou a solubilidade.

As partículas parecem ter pouca influência na absorção de água e solubilidade, que parece estar relacionada a composição química e hidrofiliabilidade do compósito (BERGER *et al.*, 2009; ÖRTENGREN *et al.*, 2001).

A solubilidade e absorção da resina provocam redução da resistência à abrasão e ao desgaste, instabilidade de cor e lixiviação das partículas de carga da restauração (ADA, 2003). Quando a água penetra no polímero, pode provocar intumescimento e iniciar a degradação química criando oligômeros e monômeros, que alteram progressivamente a microestrutura do polímero, formando poros que liberam os componentes biodegradáveis (GÖPFERICH, 2005). A especificação nº 27 da ADA estabelece que a absorção de água não deve ser maior que $40\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e a solubilidade deve ser menor ou igual a $7,5\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (ADA, 2003).

3.1.3.5 Coeficiente de expansão térmica

A exposição do compósito a temperaturas variáveis, por meio da alimentação, provoca sua alteração dimensional, portanto, o material restaurador deve apresentar um coeficiente de expansão térmica linear semelhante ao dente para minimizar o desenvolvimento de tensões pela expansão diferencial e contração, evitando a formação de microtrincas no material, principalmente nas margens (NOORT, 2004). As partículas de carga possuem baixo coeficiente de expansão térmica e a matriz possui um alto coeficiente, assim, quanto maior a quantidade de carga, menor o coeficiente de expansão (NOORT, 2004; MCCABE & WALLS, 2006).

O coeficiente de expansão térmica linear depende da quantidade de carga e da estrutura química da matriz orgânica (SIDERIDOU *et al.*, 2004). A tabela 3.2 do

item 3.1.1 mostra a diferença dos coeficientes de expansão térmica linear entre as resinas e a dentina (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005).

3.1.3.6 Estabilidade de cor

A cor do monômero Bis-GMA não é completamente estável (PEUTZFELDT, 1997). Considerando que a estética uma das grandes vantagens da resina composta, não deveria ocorrer alteração de cor ao longo do tempo (ADA, 2003).

A penetração de corantes presentes nos alimentos pode provocar descoloração superficial da resina (MANDARINO, 2003). A descoloração profunda pode ocorrer pela penetração dos produtos alimentícios ou pela ruptura química dos componentes da matriz resinosa (NOORT, 2004). Os compósitos ativados por luz visível apresentam melhor estabilidade de cor (NOORT, 2004).

3.1.3.7 Radiopacidade

É necessário para que possa ser feita a detecção de cáries permitindo distinguir a interface dente-restauração (MANDARINO, 2003; NOORT, 2004). A ADA exige que o compósito tenha radiopacidade aproximada da dentina natural que é equivalente a 1,0mm de alumínio (ADA, 2003).

3.2 Alimentação

Os efeitos da alimentação sobre o compósito é variável, envolve principalmente liberação de componentes não reagidos e degradação da matriz polimérica (FERRACANE, 2006). Os meios a que os compósitos são submetidos provocam alterações de suas propriedades devido à degradação e envelhecimento (DRUMMOND, 2008). Em 1984, Asmussen demonstrou que etanol, ácido acético e ácido propiônico promoviam amolecimento da restauração de resina. Segundo Prakki *et al.* (2005) os compósitos odontológicos parecem projetados para resistir as condições ácidas da cavidade oral.

Ferracane *et al.* (1995) verificaram redução na tenacidade à fratura, módulo de flexão e resistência à flexão dos compósitos quando foram armazenados em

água. Para Ferracane *et al.* (1998) o armazenamento em água provoca uma degradação limitada do compósito, mas outros solventes podem ser mais agressivos. Luiz (2007) observou redução na resistência à flexão e modificações na dureza das resinas após imersão em bebidas, houve também alteração de cor provocada por vinho tinto. Sarrett *et al.* (2000) concluíram que bebidas com mais de 9% do volume de etanol aumentaram o desgaste dos compósitos. Yap *et al.* (2001) observaram que meios preparados para simular a dieta alimentar, como solventes orgânicos, ácidos fracos e água podem degradar as resinas compostas.

Aguiar *et al.* (2005) verificaram que a imersão em etanol promove uma maior redução na dureza e resistência à tração diametral que a água. Wongkhantee *et al.* (2006) demonstraram que refrigerantes a base de cola reduzem a dureza superficial de restaurações de resina composta. Solventes orgânicos, como o etanol, penetram na matriz resinosa provocando liberação de monômeros livres e diminuindo as propriedades físicas e mecânicas (PFEIFER *et al.*, 2009).

Segundo Yap *et al.* (2001) e Akova *et al.* (2005) a *Food and Drugs Administration* (FDA) recomenda a utilização de alguns agentes químicos para simular a alimentação:

- Heptano para manteiga, carne gorda e óleos vegetais;
- Etanol, ácidos cítricos e lácticos para algumas bebidas incluindo as alcoólicas, legumes, frutas, doces e xaropes;
- Água ou saliva artificial para a saliva.

As bebidas também podem provocar alteração na cor do compósito, comprometendo a estética e levando a sua substituição (LUIZ, 2007; TOPCU *et al.*, 2009).

3.3 Fratura sob tensão ambiental (*Environmental Stress Cracking – ESC*)

Fratura sob tensão ambiental (*ESC*) é um processo de degradação de um polímero através da formação e propagação de fissuras pela associação de diversos fatores simultâneos, como tensão mecânica (externa ou interna) associada a agente químico (líquido ou vapor), provocando redução de sua vida útil (LI *et al.*, 1996; JANSEN, 2004; SANCHES, 2006; DE PAOLI, 2008; MELO *et al.*, 2009; TEOFILO *et*

al., 2009). Cheng *et al.* (2011) consideram o ESC uma falha do polímero provocada por um agente agressivo, sendo um processo puramente físico, pois não ocorre alteração química do material. Li *et al.* (1996) acreditam que uma alta densidade de ligações cruzadas restringe a difusão do líquido no polímero afetando o ESC.

Este processo de degradação ainda não é completamente compreendido (ARNOLD, 1995; LI *et al.*, 1996; ARNOLD, 1998; SANCHES, 2006; DE PAOLI, 2008; TEÓFILO *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2009). É um fenômeno complexo que envolve compatibilidade química, comportamento viscoelástico, absorção, intumescimento, difusão, formação e propagação de fissuras (ARNOLD, 1995; ARNOLD, 1998; JANSEN, 2004).

Existem duas teorias sobre este fenômeno (BERNIER & KAMBOUR, 1968). A primeira considera que os agentes atuam na superfície do polímero, reduzindo a energia de superfície, permitindo a formação de fissuras (BERNIER & KAMBOUR, 1968). A segunda teoria, que é mais aceita, considera o agente um plastificante, que se difunde no material polimérico e reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) à temperatura ambiente. Este mecanismo provoca plastificação localizada e redução da resistência, o que permite mais facilmente a formação e propagação de fissuras, e conseqüente falha prematura do material (BERNIER & KAMBOUR, 1968; ARNOLD, 1998). O agente não provoca ataque químico ou degradação molecular do polímero, ele penetra na estrutura molecular, diminuindo as interações entre as cadeias poliméricas, causando um efeito localizado de plastificação ou desentrelaçamento das cadeias, permitindo a propagação da fissura (JANSEN, 2004; DE PAOLI, 2008). Polímeros que já apresentam algum tipo de degradação estão mais suscetíveis ao ESC (SOUSA *et al.*, 2006; SOUSA *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2009).

Sanches (2006) considera impossível definir uma regra geral de comportamento para todos os polímeros, pois o resultado do estudo de determinado polímero pode ser inteiramente conflitante para outro polímero. Alguns trabalhos da literatura relacionam o agente específico que provoca o ESC em determinado polímero conforme apresentados na tabela 3.3 (SANCHES, 2006; DE PAOLI, 2008). Os alcoóis são fluídos que quando associados com tensão podem causar ESC em polímeros de poli (metacrilato de metila) (PMMA) (DE PAOLI, 2008).

O tipo de polímero (estrutura amorfa, massa molar, cristalinidade e interação com o solvente), o agente químico (ligação de hidrogênio e tamanho molecular), o

tipo de tensão (de tração ou residual), a temperatura e a duração do teste influenciam o *ESC* (JANSEN, 2004; LI, 2005). Para Sanches (2006) diversos parâmetros como temperatura, nível de tensão, propriedades do polímero (solubilidade, densidade e grau de cristalinidade, grau de ramificação, peso molecular e distribuição de peso molecular, grau de rigidez, grau de orientação, grau de reticulação e história térmica) e propriedades do agente (solubilidade e volume molar) afetam a resistência do polímero ao *ESC*.

Tabela 3.3 - Alguns agentes causadores de *ESC* em polímeros

Polímero	Agente de ESC
Bisfenol-A	Siloxanos, gasolina
HDPE - Polietileno de alta densidade	Detergentes
LDPE - Polietileno de baixa densidade	Óleo de silicone
PC - Policarbonato	Ftalatos, alcoóis, detergentes
PE - Polietileno	Óleo de mamona, alcoóis alifáticos, solventes aromáticos, detergente, óleo lubrificante
PET - Poli(tereftalato de etileno)	Soluções alcalinas, aminas
PMMA - Poli(metacrilato de metila)	Alcoóis, tintas e silk-screen
PP - Polipropileno	Alcoóis alifáticos, solventes aromáticos, detergente, óleo lubrificante
PS - Poliestireno	Etanol, isopropanol
PU - Poliuretano	Isopropanol, glutaraldeído, alvejantes, solução de iodo
PVC - Poli(cloreto de vinila)	Óleo vegetal, soluções alcalinas

Fonte: adaptada de DE PAOLI, 2008, p. 103 e SANCHES, 2006, p. 13.

3.4 Caracterização

3.4.1 Potencial hidrogênio iônico (pH)

Potencial hidrogênio iônico é um índice de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio. Consiste na medida da concentração de íons hidrogênio em uma solução, em uma escala logarítmica inversa, que vai de zero a 14, sendo:

- pH < 7 soluções ácidas;
- pH = 7 neutro;
- pH > 7 soluções básicas (ALVES, 2011; LANA, 2011).

Pode-se medir o pH pela mudança de cor com combinações de substâncias ou com instrumentos medidores que utilizam um eletrodo indicador (LANA, 2011).

O pH afeta a degradação do polímero (GÖPFERICH, 1996; ÖRTENGREN *et al.*, 2001). A acidez das bebidas, presentes na dieta, afeta a estrutura dental podendo provocar erosão (DANTAS, *et al.*, 2008).

Wongkhantee *et al.* (2006) avaliaram o pH dos alimentos utilizados em seus experimentos, apresentados na tabela 3.4. Observaram que os alimentos mais ácidos promoviam maior redução na dureza dos compósitos.

Dantas *et al.* (2008) mediram o pH de bebidas cafeínadas, apresentados na tabela 3.5, utilizando um pHmetro digital e observaram que o refrigerante a base de cola tradicional possuía o menor valor de pH.

Tabela 3.4 - Valores de pH obtidos para os alimentos

Produtos	pH
Coca-cola®	2,74
Suco de laranja	3,75
Bebida isotônica	3,78
logurte	3,83
Sopa tailandesa	4,20

Fonte: WONGKHANTEE *et al.*, 2006, p. 218.

Tabela 3.5 - Média dos valores de pH obtidos para as bebidas analisadas

Produtos	Média do pH
Coca-cola®	2,33
Coca-cola light lemon®	2,49
Coca-cola zero®	2,74
Coca-cola light®	2,83

Fonte: adaptado de DANTAS *et al.*, 2008, p. 334.

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) consiste na medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura, quando submetida a um aquecimento programado em atmosfera inerte, utilizando-se uma balança ligada a um termopar e um sensor que registra perda de massa (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 2010; RODRIGUES & MARCHETTO, 2010). A estrutura química e as propriedades físicas dos materiais podem ser alteradas pela exposição à temperatura elevada (PICCOLI *et al.*, 2006). É um método utilizado para determinar a quantidade de partículas inorgânicas presente nos compósitos (BEUN *et al.*, 2007; SIDERIDOU *et al.*, 2011). O compósito com temperatura inicial de decomposição (T_i) mais alta pode apresentar melhor desempenho clínico por ter menor potencial de decomposição, ou seja, maior estabilidade térmica (ALMEIDA & MOTHÉ, 2009).

A figura 3.5 apresenta a curva termogravimétrica da resina híbrida Charisma® (partículas de 0,4 a 1 μ m) obtida por Luiz (2007) em seu trabalho, onde observa-se que o conteúdo inorgânico é de aproximadamente 80%. Concluiu que para resinas de nanopartículas (partículas de 5 a 20nm) o conteúdo inorgânico também é de aproximadamente 80% e de 56% para a resina de micropartícula (0,01 a 0,04 μ m).

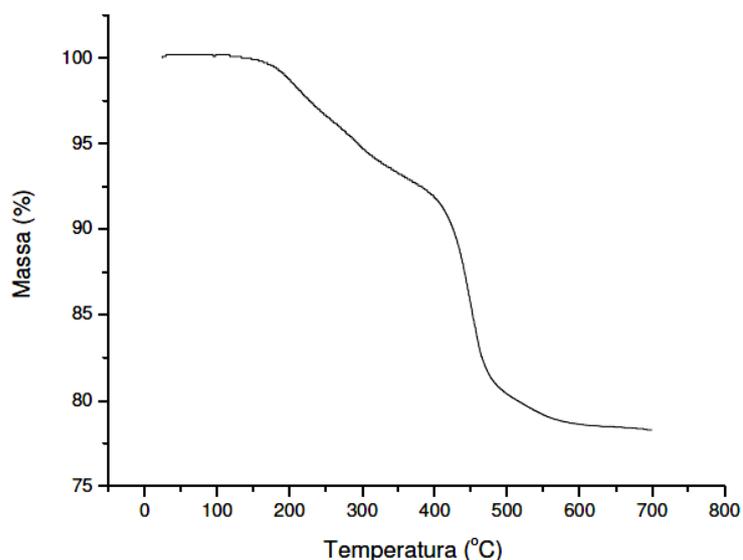


Figura 3.5 – Curva termogravimétrica da resina Charisma®.
Fonte: LUIZ (2007), p. 40.

Beun *et al.* (2007) utilizaram a análise termogravimétrica para comparar a quantidade de carga presente em compósitos híbridos, micro e nanoparticulados, observando que os híbridos e nanoparticulados possuem aproximadamente a mesma quantidade de carga, que é significativamente menor nos microparticulados.

Em 2009, Almeida e Mothé utilizaram a TGA para caracterizar seis compósitos odontológicos de uso direto e indireto. Observaram dois estágios de decomposição provavelmente relacionados à perda de massa dos diferentes polímeros e a evaporação dos solventes. Concluíram que compósitos com menor quantidade de resíduos a 800⁰C apresentam maior estabilidade térmica.

3.4.3 Espectroscopia

Quando uma radiação eletromagnética externa é aplicada sobre uma amostra, ocorrem diversos fenômenos, como por exemplo, espalhamento, absorção, emissão ou difração desta radiação (RATTI, 2001; SKOOG *et al.*, 2002). A análise destas interações é chamada de espectroscopia, que pode ser realizada nas regiões de raios X, raios γ , visível, infravermelha (IV), ultravioleta (UV), microondas e radiofrequência (RF) (SKOOG *et al.*, 2005). Os fenômenos de interesse neste trabalho são a absorção na região infravermelha e a difração dos raios X.

A quantidade de luz absorvida é medida em função do comprimento de onda na espectroscopia de absorção e o gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda é chamado de espectro de absorção (SKOOG *et al.*, 2005).

A polimerização dos monômeros com grupos metacrilatos, presentes nas resinas compostas, ocorre através da ligação dupla carbono-carbono dos grupos metacrilatos (PEUTZFELDT, 1997). Segundo Rawls e Esquivel-Upshaw (2005) a eficiência da polimerização pode ser analisada pela proporção (R) dos grupos metacrilatos não reagidos, antes e depois da polimerização, sendo o grau de conversão (GC) expresso em porcentagem dos grupos MMA consumidos de acordo com a fórmula:

$$(1 - R) \times 100 = GC \quad (3.1)$$

É necessária uma banda de absorção que não sofra modificações após a polimerização para ser utilizada como parâmetro interno de normalização (ROCHA, 2006). Para os compósitos a base de UDMA pode ser utilizada as ligações N-H ou C=O (1.715cm^{-1}), enquanto para os compósitos a base de Bis-GMA são utilizados as bandas de absorção C=C aromáticas (1.608 ou 1.583cm^{-1}) (ROCHA, 2006).

Beun *et al.* (2007) utilizaram a espectroscopia Raman para avaliar o grau de conversão de vários compósitos, em diversas profundidades, com luz halógena e LED, comparando a vibração do C=C não polimerizado do metacrilato a 1.640cm^{-1} com a vibração do C=C aromático a 1.610cm^{-1} . Observaram que a conversão foi semelhante no primeiro milímetro de profundidade, permanecendo estável até 3mm para a luz halógena, mas para o LED já reduzia para a profundidade de 2mm.

Luiz (2007) utilizou a espectroscopia Raman para estimar o grau de conversão de quatro compósitos comerciais observando a quantidade de duplas ligações presentes após a cura. A figura 3.6 apresenta o espectro Raman de um compósito com matriz resinosa à base de Microglass® (contém monômeros metacrilatos) e a tabela 3.6 mostra a identificação dos grupamentos presentes no material e as respectivas bandas de absorção.

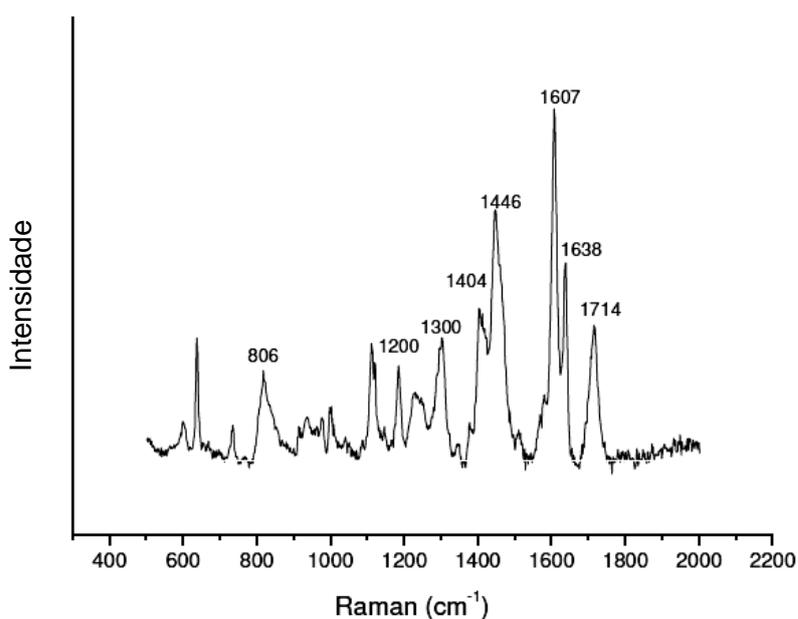


Figura 3.6 – Espectro Raman da resina Charisma®
Fonte: LUIZ, 2007, p. 35.

Tabela 3.6 – Grupamentos presentes na resina Charisma®

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
806	Deformação angular Si-O-Si
1.200	Estiramento Si-O
1.300	Estiramento alifático C-O
1.404	Deformação angular C=CH ₂
1.446	Deformação C=C do grupo aromático
1.457, 1.513, 1.558	Vibração estrutural do anel benzênico
1.607	Estiramento C=C do grupo aromático
1.638	Estiramento C=C do metacrilato
1.714	Estiramento C=O livre

Fonte: LUIZ, 2007 p. 35.

O grau de conversão de dois compósitos foi analisado por Ritto (2010), utilizando comprimento de onda de 1.700 a 1.500cm⁻¹, observando os picos de absorção da ligação dupla de carbono alifático (1.640cm⁻¹) e de absorção da ligação dupla de carbono da cadeia aromática (1.610cm⁻¹) por meio da Espectroscopia Raman.

3.4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise em que todos os comprimentos de onda são detectados simultaneamente (PICCOLI *et al.*, 2006; SKOOG *et al.*, 2005). Ela permite a determinação dos grupos funcionais de um material, pois a absorção de radiação na região do IV é característica de cada grupo (PICCOLI *et al.*, 2006).

Ferracane *et al.* (1998) observaram o grau de conversão de resinas experimentais por meio da FTIR comparando as intensidades dos picos C=C alifáticos (1.638cm⁻¹) e C=C aromáticos (1.610cm⁻¹) antes e após a polimerização, com tempos de cura diferentes. Observaram que a conversão foi maior com o aumento do tempo de exposição.

Em 2003, Oréfica *et al.* analisaram a cinética da polimerização da resina por meio da FTIR, relacionando a microdureza do compósito com a taxa de conversão. Observaram a conversão pela redução das ligações C=C (1.638cm^{-1}) em relação às ligações C=O (1.715cm^{-1}). Utilizaram a fórmula:

$$GC(\%) = 100 - \frac{\text{Abs. C} = \text{C}(1.638\text{cm}^{-1})/\text{Abs. C} = \text{O}(1.715\text{cm}^{-1}) \text{ polímero}}{\text{Abs. C} = \text{C}(1.638\text{cm}^{-1})/\text{Abs. C} = \text{O}(1.715\text{cm}^{-1}) \text{ monômero}} \times 100 \quad (3.2)$$

Observaram que a conversão e a dureza tende a diminuir na superfície oposta à irradiada pela redução da intensidade luminosa. Concluíram que a dureza esta diretamente relacionada com o grau de conversão.

A FTIR foi utilizada por Moraes (2004) para avaliar a conversão de dois compósitos comerciais em diferentes profundidades. Utilizou fontes de luz halógena e LED para confeccionar amostras com espessuras de 1, 2, 3 e 4mm, que foram transformadas em pó, utilizando ponta diamantada em alta rotação, e misturadas com brometo de potássio (KBr) seguindo a metodologia de pastilhas de KBr. Observou que a profundidade diminui a conversão, principalmente com a utilização do LED, conforme apresentado no espectro da figura 3.7.

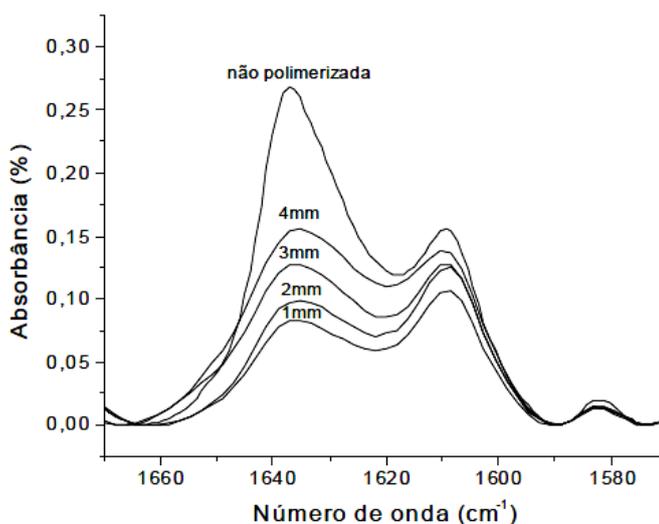


Figura 3.7 - Espectros de absorção utilizados para avaliar a conversão em diferentes profundidades.

Fonte: MORAES, 2004, p. 33.

Costa (2005) utilizou a FTIR para caracterizar seis compósitos odontológicos. Utilizou a metodologia de pastilhas de KBr para obter os espectros e identificou os grupos funcionais a partir da estrutura química dos monômeros presentes nas matrizes orgânicas. Concluiu que as resinas investigadas apresentavam uma verdadeira relação entre as estruturas químicas e os grupos funcionais.

Menegazzo e Moraes (2006) avaliaram o grau de conversão de três resinas compostas, polimerizadas com dois tipos de luz (halógena e LED), por meio da espectroscopia no infravermelho. Utilizaram as razões de intensidade entre absorções =CH₂ alifática (4.742cm⁻¹) e aromática (4.623cm⁻¹) antes e após a polimerização. Observaram diferenças significativas entre as resinas no grau de conversão com a utilização da luz halógena. Concluíram que os resultados foram melhores com o LED.

Rocha (2006) avaliou o grau de conversão de duas resinas, em várias profundidades, utilizando um espectrômetro FTIR, na região de infravermelho próximo (14.285 – 4.000 cm⁻¹), pois, segundo o autor, diferenças na intensidade das linhas de absorção da água podem acontecer por variação na umidade do ar dentro do espectrômetro, “[...] gerando deformações principalmente na banda centrada em 1.638 cm⁻¹, associada a C=C alifática”. Analisou a faixa compreendida entre as bandas de absorção 5.000 a 4.500cm⁻¹, com método de transmissão. Observou que a conversão diminui com a profundidade.

Floyd e Dickens (2006) utilizaram a FTIR, na região de infravermelho próximo, para avaliar a conversão de compósitos experimentais de Bis-GMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA. Observaram que o monômero UDMA apresenta maior conversão que o Bis-GMA. Concluíram que, embora uma maior quantidade de TEGDMA aumente a conversão, o excesso de TEGDMA afeta propriedades mecânicas como resistência a flexão.

Em 2007, Rodrigues Neto *et al.* utilizaram a FTIR para verificar o grau de conversão de dois compósitos polimerizados com quatro aparelhos diferentes (dois de luz halógena e dois LEDs). Não observaram diferenças significativas entre os compósitos e os aparelhos.

3.4.4 Difração de raios x

A técnica de difração de raios X permite determinar as fases cristalinas presentes na amostra (SKOOG *et al.*, 2002; PICCOLI *et al.*, 2006). A identificação das fases presentes é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* (SKOOG *et al.*, 2002; PICCOLI *et al.*, 2006). É um método simples, rápido, confiável, com a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (PICCOLI *et al.*, 2006).

Wu *et al.* (2010) misturaram uma matriz de Bis-GMA, TEGDMA, CQ (canforoquinona) e DMAEMA (dimetilamino etil metacrilato) com 2, 5, 10 e 15% de POSS (oligômero poliédrico silsesquioxano). Adicionaram partículas de óxido de bário, na proporção de 40% matriz e 60% de carga e utilizaram a difração de Raios-X para analisar estes nanocompósitos experimentais, cujos difratogramas são apresentados na figura 3.8. Concluíram que seus compósitos experimentais eram amorfos.

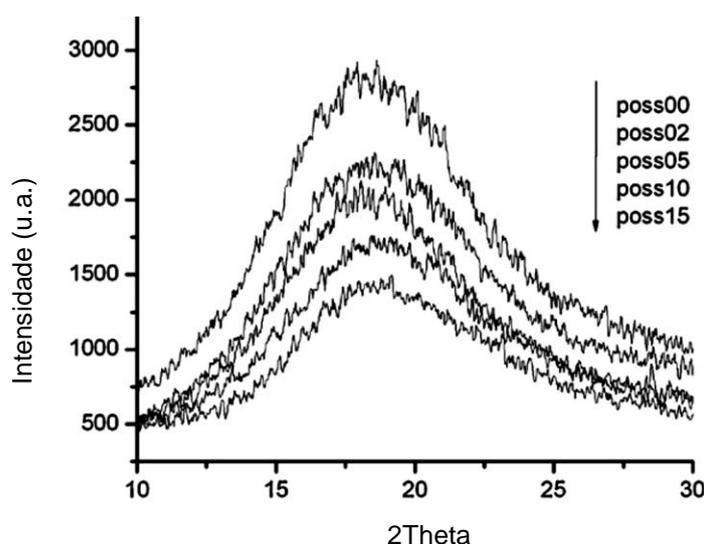


Figura 3.8 - Difratograma de Rx dos nanocompósitos experimentais.

Fonte: WU *et al.*, 2010, p. 459.

3.4.5 Microscopia

O principal objetivo das técnicas de microscopia é a construção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados (MANSUR, 2010). Os principais aspectos para atribuir qualidade a imagem são:

- Resolução - capacidade de perceber os detalhes do objeto observado, com ou sem ampliação;
- Contraste - é o número de tons presentes em uma imagem, ou seja, a diferença entre o ponto mais claro e o mais escuro da imagem;
- Profundidade de campo - é definida como a dimensão linear máxima entre um plano acima (+ δ) ou abaixo (- δ) e o plano de foco do espécime observado (pf ou plano focal);
- Distorção (MANSUR, 2010).

Existem diversas técnicas e equipamentos de microscopia, sendo de interesse neste trabalho a *microscopia ótica e eletrônica de varredura*.

3.4.5.1 Microscopia ótica

É uma técnica de observação de objetos e sistemas com ampliações de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas com resolução na ordem de 100nm (0,1 μ m) (MANSUR, 2010). Utiliza as ondas eletromagnéticas, principalmente na faixa de energia da luz visível (MANSUR, 2010).

3.4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da estrutura da amostra (MALISKA, 2010; MANSUR, 2010). A análise da microestrutura permite entender as relações microestrutura-defeitos-propriedades e também prever as propriedades do material quando estas relações são estabelecidas (MALISKA, 2010).

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais

como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc (MALISKA, 2010; MANSUR, 2010). Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) (MALISKA, 2010). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra os sinais de interesse para formação da imagem vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície formando uma imagem virtual ponto a ponto (MALISKA, 2010; MANSUR, 2010). Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição e os secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução (MALISKA, 2010).

Em 2005, Costa utilizou o MEV para caracterizar a microestrutura de seis marcas comerciais de compósitos odontológicos, com magnificações de 100x, 1.000x, 10.000x e 30.000x. Observou que as partículas inorgânicas estavam homogeneamente distribuídas na matriz orgânica.

Berger *et al.* (2009) observaram as partículas de carga de três resinas por meio do MEV. Os corpos de prova de cada resina foram imersos em 2ml de acetona (trocada diariamente) por uma semana, sendo para uma delas utilizado clorofórmio no lugar de acetona, para serem observadas em microscópio eletrônico de varredura e fotografadas. A figura 3.9 mostra a forma esférica das nanopartículas de um compósito com aumento de 1.000x e 2.500x.

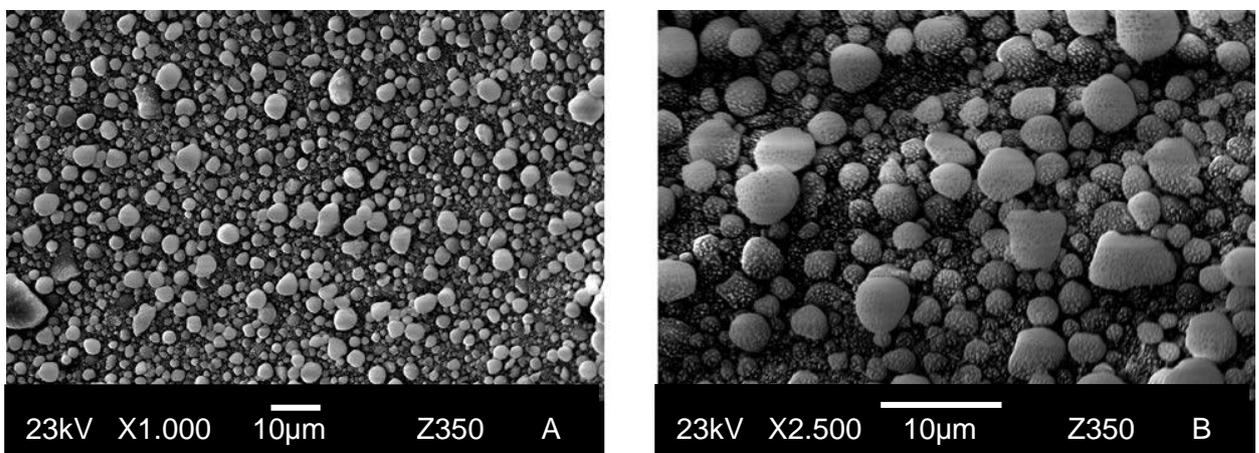


Figura 3.9 – Micrografia MEV do compósito com nanopartículas (aumento de A = x1,000 e B = x2,500). Aglomerados de zircônia/sílica esféricas de 1 a 4µm podem ser observados.

Fonte: BERGER *et al.*, 2009, p. 316.

Luiz (2007) verificou no MEV os tamanhos de partículas de quatro compósitos, a presença de falhas e trincas nos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão e a superfície da fratura após o ensaio de flexão.

3.5 Ensaio

3.5.1 Absorção de líquido

O monitoramento da mudança de massa de uma amostra imersa em água é o método mais simples de avaliar a absorção (NOORT, 2004). É importante que as amostras sejam armazenadas em um dessecador até a obtenção de uma massa constante para que não ocorra influência de água absorvida da atmosfera (NOORT, 2004). Inicialmente ocorre um rápido ganho de massa, porque a água é mais rapidamente absorvida que a remoção dos componentes solúveis.

A ADA (2003) recomenda que os testes de absorção e solubilidade devem ser realizados com amostras em forma de disco, que devem ser armazenados em dessecadores até a massa constante (m_1) ser alcançada. A massa e a área destas amostras, completamente secas, devem ser registradas e em seguida, as amostras devem ser armazenadas em água durante sete dias, sendo a massa saturada (m_2) medida (ADA, 2003). As amostras são secas novamente em dessecadores até a massa constante (m_3) ser alcançada e medida (ADA, 2003). A diferença entre a massa seca inicial e a massa seca final dá a quantidade de solubilidade (W_{sl}), e a diferença de massa entre as saturadas e as amostras secas final dão a absorção (W_{sp}) (ADA, 2003). Todos os testes devem ser conduzidos a 37°C para simular as condições da cavidade oral (ADA, 2003).

Asaoka e Hirano (2003) avaliaram a absorção de água utilizando corpos de prova com espessuras e tempos de imersão diferentes, comparando com a 2ª lei de Fick. Concluíram que a espessura, o tempo de imersão, a temperatura e a condição da superfície influenciam a absorção.

Archegas (2005) analisou a absorção de água (W_{sp}) e solubilidade (W_{sl}) de três resinas por 24h, 7 e 28 dias. Observou que a solubilidade nas primeiras 24h é maior e a absorção aumenta significativamente em 28 dias. Para cálculo utilizaram as fórmulas sugeridas pela ISO 4049:

$$W_{sp} = (m_2 - m_3)/V \text{ (em } \mu\text{g/mm}^3\text{)} \quad (3.3)$$

$$W_{sl} = (m_1 - m_3)/V \text{ (em } \mu\text{g/mm}^3\text{)} \quad (3.4)$$

Sendo:

- m_1 = massa da amostra antes da imersão em água;
- m_2 = massa da amostra após a imersão em água;
- m_3 = massa da amostra após a imersão em água e dessecação;
- V = volume da amostra em mm^3 .

Utilizando uma balança de precisão (Balança analítica eletrônica HR 202, AND Company Ltda., Tóquio, Japão) Guimarães *et al.* (2008) mediram a absorção de água da resina composta polimerizada em tempos diferentes. Os corpos de prova foram pesados após a confecção, acondicionados em água deionizada e mantidos em estufa a 37°C . Novas medidas foram realizadas a cada 24h por 10 dias e depois de 15 e 30 dias. Concluíram que o tempo de polimerização menor que o recomendado pelo fabricante aumenta a absorção.

Berger *et al.* (2009) realizaram ensaios de absorção para avaliar a absorção e solubilidade de três resinas com partículas de tamanhos diferentes. Colocaram os corpos de prova em dessecadores até obterem a massa constante (m_1), armazenaram em água por sete dias, mediram (m_2) e colocaram novamente no dessecador para obter novamente uma massa constante (m_3). Utilizaram as mesmas fórmulas da ISO 4049 utilizada por Archegas (2005). Observaram absorção de água semelhante para as três resinas, mas a solubilidade foi menor para a resina de nanopartículas.

Mante *et al.* (2010) analisaram indiretamente a densidade de ligações cruzadas em seu compósito experimental realizando teste de absorção. Os corpos de prova foram armazenados por sete dias a 37°C , medidos, imersos em solução de etanol 75% por 24h e novamente medidos. Os resultados foram comparados com amostra controle composta apenas da matriz resinosa. Observaram diminuição na densidade de ligações cruzadas, pois composições com maior reticulação mostram o menor aumento de massa após armazenagem em etanol.

3.5.2 Dureza

O ensaio de dureza mede a resistência do material a uma ferramenta de penetração ou endentador (NOORT, 2004). O endentador pode ser na forma de esfera (Brinell), cone (Rockwell) ou pirâmide (Knoop ou Vickers) (NOORT, 2004). O penetrador é forçado contra a superfície do material, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação (CALLISTER, 2008). A área da marca superficial formada ou a sua profundidade são medidas e correlacionadas com um valor numérico que representa a dureza do material, quanto maior e mais profunda é a impressão, mais macio o material e menor é o valor de dureza (CALLISTER, 2008). A dureza Vickers, que usa como penetrador uma pirâmide de diamante deixando a imagem de uma pirâmide de base quadrada na superfície do material, quando utiliza carga de 0,01 a 1kgf pode ser chamada de microdureza pelo tamanho do endentador, sendo adequada para utilizar em materiais pequenos (CALLISTER, 2008).

Asmussen (1984) avaliou a dureza Wallace de compósitos contendo Bis-GMA/TEGDMA, na proporção de 20, 30, 40, 50, 60 e 70% de TEGDMA, após imersão em etanol, ácido acético e ácido propiônico. Observou que o etanol e os ácidos promoviam uma redução da dureza dos compósitos com Bis-GMA, enquanto o aumento do conteúdo de TEGDMA diminuía esta redução.

Santos *et al.* (2000) avaliaram a dureza Knoop de uma resina composta em microdurômetro HVM 2000 (Shimadzu), com carga de 50g por 45s, em profundidades de 1, 2, 3 e 4mm. A polimerização da resina foi realizada com dois tempos diferentes e três tipos de aparelhos fotopolimerizadores. Constataram que a dureza era maior no milímetro próximo a incidência da luz e com maior tempo de polimerização.

Consani *et al.* (2002) utilizaram um equipamento HVM 2000 da Shimadzu (Japão), com carga de 50g por 30s, para medir a dureza Knoop de dois compósitos em profundidades diferentes, utilizando métodos de inserção (inserção única e dupla) e técnicas de polimerização diferentes (luz contínua por 40s; duplo pulso com espaçador de 12mm por 10s, e 30s sem espaçador; e luz pulsátil por 2s ligado e 1s desligado, até completar 60s). Observaram que a inserção dupla e luz contínua promoviam maior dureza assim como a região da incidência de luz.

Em 2003, Asmussen e Peutzfeldt utilizaram a dureza Wallace para avaliar a profundidade da cura da resina composta. Utilizaram corpos de prova de 4mm de profundidade e mediram a dureza a cada 0,5mm, antes e após imersão em etanol. Observaram que a dureza diminuiu após a imersão e com a profundidade.

Aguiar *et al.* (2005) avaliaram a microdureza Knoop de compósitos na superfície superior e inferior dos corpos de prova, utilizando diferentes técnicas de polimerização (convencional, pulsátil, alta intensidade e de início lento), com carga de 50g por 30s, após imersão em água e etanol. Observaram que a polimerização pulsátil, o etanol e a superfície inferior da amostra apresentaram menor dureza, concluindo que a técnica de polimerização, o líquido de imersão e a superfície da amostra testada influenciaram o resultado.

A relação entre o desgaste abrasivo com a microdureza foi analisada por Bianchi *et al.* (2007) utilizando o ensaio Rockwell 30T (HR30T) com carga de 30kgf e uma pré-carga de 3kgf antes e após imersão em água por 168h. Não detectaram relação, pois os resultados não apresentaram coerência.

Luiz (2007) realizou medidas de dureza de uma resina composta e do esmalte dentário em um Nano Indenter II, da NanoInstruments, constituído de uma ponta de diamante piramidal de três faces opostas (tipo Berkovich) com capacidade de realizar indentações com cargas de 1mg a 40g. Os corpos de prova tinham as dimensões de 6mm x 1mm (diâmetro x espessura). A medida da dureza antes e após imersão em refrigerante, iogurte, energético, vinho e água demonstrou aumento na dureza das amostras imersas em iogurte, que atribuiu à deposição de cálcio. Concluiu que o efeito das bebidas é maior no esmalte que nos compósitos.

Barreto (2009) avaliou a influência do aparelho fotopolimerizador (LED e de luz halógena) e do tempo de armazenamento (1 e 24h, 7 e 30 dias) na dureza Knoop de uma resina composta. Utilizou amostras cilíndricas com 6mm de diâmetro por 2mm de espessura. As medidas foram realizadas em um microdurômetro modelo HMT da Shimadzu, com uma carga de 500g por 10s, nas regiões de incidência da luz, do lado oposto e a 100µm de cada superfície. Não observou diferenças significativas em decorrência do local de medição, tipo de luz e tempo de armazenamento.

3.5.2.1 Microdureza Vickers

Moraes (2004) analisou a microdureza Vickers de dois compósitos em profundidade de 1, 2, 3 e 4mm polimerizados com aparelho de luz halógena e LED, utilizando uma carga de 50g por 15s. Observou uma tendência a diminuição da dureza com o aumento da espessura e relação entre maior conversão com maior dureza.

Wongkhantee *et al.* (2006) avaliaram a microdureza Vickers do esmalte e dentina, de compósitos e ionômeros de vidro antes e após imersão em bebidas como suco de laranja, coca-cola®, iogurte e sopa tailandesa. Utilizaram um microdurômetro modelo FM 700e da FutureTech com carga de 100g por 15s. Alguns resultados são apresentados na tabela 3.7. Pode ser observado que os alimentos ácidos (coca-cola® e suco de laranja) provocaram maior redução na microdureza Vickers do esmalte e dentina, de compósitos e ionômeros de vidro.

Tabela 3.7 – Dureza Vickers (HV) antes e após imersão em alimentos ácidos

Substrato	Meio	HV antes da imersão	HV pós-imersão	Redução de (%)
Esmalte	Cola	271,9	172,1	36,7
	Iogurte	265,4	262,3	1,2
	Suco de laranja	266,1	249,8	6,1
	Sopa tailandesa	260,3	259,8	0,2
Dentina	Cola	46,3	43,9	5,2
	Iogurte	51,9	51,0	1,7
	Suco de laranja	50,2	49,4	1,6
	Sopa tailandesa	51,3	51,1	0,4
Compósito híbrido	Cola	76,1	74,7	1,8
	Iogurte	72,6	72,1	0,7
	Suco de laranja	73,9	73,1	1,1
	Sopa tailandesa	75,3	74,8	0,7
Compósito de micropartículas	Cola	35,4	33,2	6,2
	Iogurte	36,1	35,9	0,6
	Suco de laranja	36,3	35,6	1,9
	Sopa tailandesa	33,6	33,5	0,3

Fonte: adaptado de WONGKHANTEE *et al.*, (2006), p.217.

O ensaio de dureza Vickers no aparelho HMV 2000, da Shimadzu, com carga de 50g por 15s, foi realizado por Rocha (2006) para medir a dureza de dois compósitos. Avaliou a superfície superior irradiada e a inferior não irradiada dos corpos de prova com 1, 2, 3 e 4mm de espessura. O compósito com maior microdureza foi o que apresentava maior volume de carga e maior grau de conversão. A diferença de microdureza só foi significativa em profundidades maiores que 2mm.

Menegazzo e Moraes (2006) realizaram testes de dureza Vickers em um microdurômetro HMV – Shimadzu, utilizando carga de 490,3mN por 15s em três compósitos utilizando dois tipos de luz para polimerização (halógena e LED). Não observaram diferenças significativas com os diferentes tipos de luz, embora os resultados tenham sido melhores com o LED.

Com um aparelho tipo M (Otto Wolpert – Werke, Alemanha), com carga de 100 gramas, Pires *et al.* (2007) mediram a dureza Vickers de 29 resinas, disponíveis no comércio nacional, 15min após a polimerização e após 168h de imersão em água deionizada a 37^oC. Observaram diferenças significativas entre as resinas e o aumento da dureza com a idade.

Beun *et al.* (2007) mediram a microdureza Vickers de nove compósitos (híbridos, micro e nanoparticulados) utilizando o equipamento Durimet, com carga de 200g por 30s. Concluíram que os compósitos de micropartículas têm a menor dureza.

Em 2009, Souza *et al.* realizou ensaio de microdureza Vickers utilizando microdurômetro digital (FM 700, Future Tech Corp., Japão), com carga de 50kgf aplicada durante 15s, para comparar três resinas compostas de uso direto com quatro de uso indireto. Concluíram que apenas a resina composta direta Z250 apresentou valores de microdureza significativamente superiores às resinas de uso indireto.

3.5.3 Ensaio de resistência à fratura sob tensão ambiental (ESC)

Os testes baseados em deformação ou carga constantes são os mais utilizados para determinar a susceptibilidade dos polímeros ao ESC, mas a impossibilidade de isolar a propriedade *tensão de escoamento* é uma de suas

principais limitações (SANCHES, 2006). Deve-se sempre levar em consideração o polímero e a técnica da confecção para a escolha do método (SANCHES, 2006).

Li *et al.* (1996) avaliaram duas resinas de uretano metacrilato, com alta e baixa densidade de ligações cruzadas, utilizando ar, etanol e gasolina. Realizaram testes de tração com uma tensão constante e diversas velocidades. Concluíram que a alta densidade de ligações cruzadas torna o polímero mais frágil, ao ser testado no ar, mas em contato com os agentes as duas resinas falharam com uma taxa de tensão menor, pois o tempo de contato é maior.

Arnold (1998) utilizou água, metanol, propanol, etilenoglicol e trimetilhexanol para avaliar a ocorrência de ESC no poli(metacrilato de metila) (PMMA) por meio de testes de tração em uma máquina eletromecânica. Avaliou os efeitos da variação de tempo de imersão prévia do PMMA nos cinco líquidos, com uma taxa de tração constante de $1,03 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ comparando com testes de mesma taxa sem imersão. Analisou também o efeito das taxas de tração com uma imersão constante de 1min no metanol e etilenoglicol, comparando com os mesmos testes sem imersão. Concluiu que a difusão é um importante fator na iniciação, propagação e estabilização das trincas nos polímeros.

Sousa *et al.* (2006) avaliaram o poliestireno virgem e o exposto a radiação ultravioleta (UV) quanto a resistência ao ESC, utilizando butanol como agente ativo, em uma máquina de ensaio de tração, Lloyd LR10K, com cargas de 100 e 700N e taxas de deformação de 5mm/min. Enquanto a carga era aplicada, o solvente era espalhado uniformemente na superfície previamente exposta ao UV e os efeitos de relaxação foram monitorados. Observaram uma grande deterioração na resistência à tração provocada pela ação simultânea do contato com o butanol e o stress externo.

Sousa *et al.* (2007) analisaram o efeito da radiação gama e etanol no poli(metacrilato de metila) (PMMA). Em uma máquina de ensaio de tração, Lloyd LR10K, realizaram dois ensaios utilizando barras de PMMA virgem e de PMMA previamente exposto a diferentes taxas de radiação gama: no primeiro era realizado o teste de tração com diferentes taxas de deformação (0.2, 0.5, 2 e 5mm/min.), com aplicação de etanol sobre a superfície da amostra; no segundo uma carga de 200 ou 500N era aplicada por 6min na amostra com etanol continuamente aplicado. O relaxamento foi monitorado com uma queda na carga enquanto o comprimento da amostra permanecia constante. Observaram que o etanol e a radiação gama quando testados individualmente, provocaram grande deterioração nas propriedades

mecânicas do PMMA causando redução no tamanho molecular e formação de trincas, sendo que a ação do *ESC* foi intensificada pela combinação de ambos. Em 2009, Sousa *et al.* complementaram este ensaio de 2007, avaliando o PMMA temperado, com e sem irradiação gama, utilizando etanol e etilenoglicol como agentes de *ESC*. No primeiro teste de tração utilizaram taxas de deformação de 1, 10 e 100mm/min e no segundo uma pré-carga de 400N foi usada, com a mesma metodologia do ensaio anterior. Concluíram que a radiação gama acelera o *ESC* e o etanol é um agente mais agressivo para o PMMA.

Melo *et al.* (2009) estudaram o efeito combinado do *ESC* e radiação gama no policarbonato. Realizaram testes de tração com taxas de deformação de 1, 2, 5 e 10mm/min em uma máquina Lloyd LR10K, com temperatura da sala fixa em 22°C, mantendo a superfície da amostra em contato com o isopropanol durante a aplicação da carga. Observaram que a radiação reduz a massa molar, reduzindo a resistência à tração em todas as velocidades. Concluíram que o efeito do *ESC* foi intensificado em baixas velocidades pelo maior tempo de contato com o fluido.

Teófilo *et al.* (2009) avaliaram a resistência ao *ESC* em uma máquina de teste de tração, Lloyd LR10K, do poli(tereftalato de etileno) (PET), utilizando metanol, etanol anidro, isopropanol, n-butanol e soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5M como agentes. Realizaram ensaios de tração dinâmicos e estáticos, sendo utilizadas taxas de deformação de 2 e 5mm/min no teste dinâmico e aplicação de cargas de 700, 1.000, 1.300, 1.600 e 1.900N nos testes estáticos. Durante os ensaios os agentes foram mantidos em contato com os corpos de prova. Observaram que o agente NaOH foi mais agressivo e o maior tempo de contato do PET com o agente NaOH com a menor velocidade provocou falhas com menores valores de tensão e deformação.

3.5.4 Análise de alteração de cor

Para verificar a estabilidade de cor, a ADA (2003) recomenda um ensaio com irradiação de xenônio e absorção de água. Os corpos de prova devem ser em forma de disco, e armazenados em forno escuro e seco a 37°C durante sete dias, para ser utilizado como grupo controle (ADA, 2003). Um segundo corpo de prova deve ser armazenado em água, em forno escuro, a 37°C, durante sete dias e usado para

verificar se corresponde com a amostra-controle e o guia de tonalidades (ADA, 2003). Um terceiro corpo de prova deve ser armazenado em forno escuro e seco a 37^oC por um dia e então colocado em uma câmara de água circulante a 37^oC e expostos a uma lâmpada de xenônio por um dia, e novamente armazenada em forno escuro e seco a 37^oC por cinco dias (ADA, 2003). O terceiro corpo deve ser comparado com o controle para detectar quaisquer alterações na cor. Três diferentes observadores são utilizados para comparação de cor (ADA, 2003).

Luiz (2007) investigou a influência de bebidas na estabilidade da cor dos compósitos com o colorímetro Konica Minolta com luz D65. Os corpos de prova foram polymerizados com LED durante 40s e mantidos em diferentes meios (bebidas e água destilada) durante 24h e 168h. Após este período foram divididos em dois grupos. Um grupo foi mantido em água destilada a 37^oC, protegida de luz e o outro mantido sob condições de luz e temperatura ambiente durante seis meses em diversas bebidas. Foi observada maior alteração de cor dos compósitos provocada por vinho tinto.

Topcu *et al.* (2009) analisaram o efeito de oito bebidas na cor de quatro compósitos dentais. Utilizaram um colorímetro XL-20 Tristimulus para avaliar a alteração na cor provocada pelas bebidas após 24h de imersão. Observaram que o vinho tinto e o café provocaram maiores alterações.

4 METODOLOGIA

4.1 Fluxograma

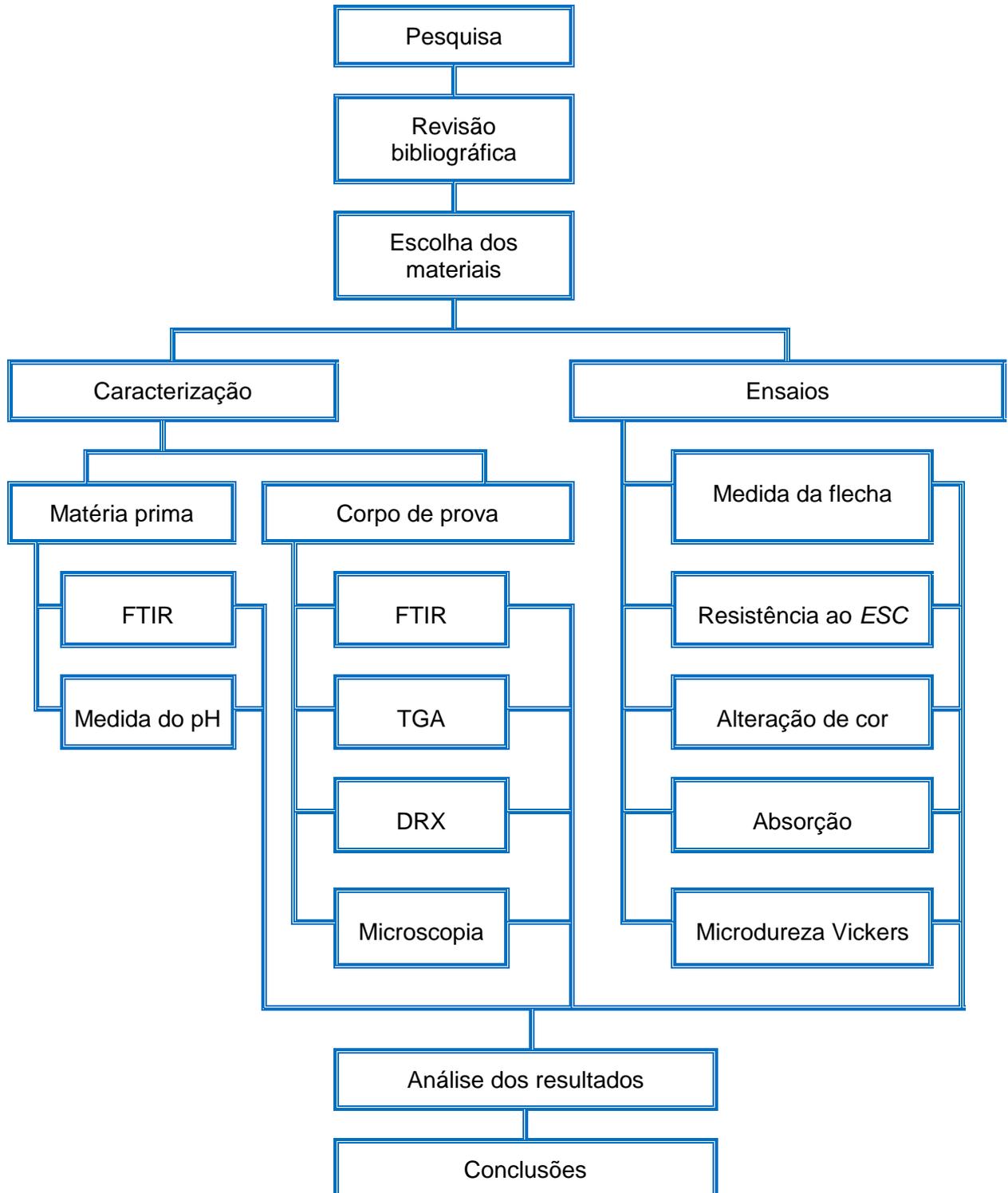


Figura 4.1- Fluxograma apresentando a sequência dos trabalhos realizados neste estudo.

4.2 Materiais

4.2.1 Resina composta

Para este estudo foram escolhidos dois compósitos comerciais que apresentam partículas nanométricas e que não foram encontrados, até a escolha do material, estudos na literatura com a utilização destas marcas comerciais. A composição destes compósitos, A (Evolux®) e B (Llis®) com a cor A2 padronizada, é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química dos compósitos utilizados de acordo com os fabricantes

Resina	Matriz orgânica	Carga inorgânica	
A (Evolux®)	Uretano Bis-GMA modificado, Bis-EMA e TEGDMA	Sílica A	10 a 20nm
		Sílica B	4 a 7nm
		Vidro de bárioalumínio borossilicato (BABG)	0,8µm (0,02 a 3,0µm)
		Vidro de bárioalumínio fluoroborosilicato (BAFG)	0,7µm (0,02 a 2,5µm)
		Parte inorgânica representa 58% em volume e 75 a 77% em peso	
B (Llis®)	Bis-GMA, TEGDMA	Vidro de bárioalumínio fluoretado	0,02 a 2µm
		Dióxido de silício	0,02 a 0,07µm
		Parte inorgânica representa 56% a 59% em volume e 77,5% a 78,5% em peso	

Fonte: instrução de uso fornecida pelos fabricantes

4.2.2 Bebidas

Para os estudos de degradação foram utilizados meios alcoólicos (cachaça, cerveja e vinho) e não alcoólicos (água e refrigerante), que têm sua composição e cor descritas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição química e descrição visual das bebidas utilizadas nos ensaios

Grupo	Bebida	Composição	Cor
1	Água	Destilada.	Transparente
2	Cachaça	Mosto fermentado do caldo da cana-de-açúcar, açúcar e água. Graduação alcoólica de 39% em volume.	Transparente
3	Cerveja	Água, malte, cereais não malteados, carboidratos e lúpulo, antioxidante, estabilizante, teor alcoólico de 4,7 % vol.	Amarela
4	Refrigerante	Água gaseificada, açúcar, extrato de noz de cola, cafeína, corante caramelo IV, acidulante e aroma natural.	Preta
5	Vinho	Fermentado de uvas, sacarose e conservantes, graduação alcoólica de 9% em volume.	Vermelha

Fonte: Rótulos dos produtos

4.3 Métodos

4.3.1 Planejamento Experimental

Foram realizados ensaios piloto de medida da flecha e FTIR para aprimoramento na confecção dos corpos de prova e controle de fatores não interessantes para este estudo, como a influência da posição da superfície de incidência da luz, a influência da polimerização em etapas (Blue Star 2 - BS2) ou única (Optilight LDIII - LDIII) da amostra, definindo o aparelho a ser utilizado para confecção dos corpos de prova analisados por microscopia e difração de raios X, e utilizados nos ensaios de absorção, dureza, resistência à fratura sob tensão ambiental e análise da alteração de cor.

Para a medida da flecha foram geradas três variáveis: resina composta (A e B), aparelho fotopolimerizador (BS2 e LDIII) e superfície de incidência da luz (irradiada e oposta). Para evitar influência pessoal no momento de realização dos testes, as condições experimentais foram avaliadas aleatoriamente, em dois dias diferentes, conforme a matriz apresentada na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Matriz de experimentos para medida da flecha

Ensaio	Ordem aleatória	Resina	Aparelho	Superfície
1	4	A	BS2	Irradiada
2	23	A	BS2	Oposta
3	3	A	LDIII	Irradiada
4	2	A	LDIII	Oposta
5	16	B	BS2	Irradiada
6	10	B	BS2	Oposta
7	8	B	LDIII	Irradiada
8	18	B	LDIII	Oposta
9	7	A	BS2	Irradiada
10	9	A	BS2	Oposta
11	24	A	LDIII	Irradiada
12	17	A	LDIII	Oposta
13	21	B	BS2	Irradiada
14	22	B	BS2	Oposta
15	11	B	LDIII	Irradiada
16	13	B	LDIII	Oposta
17	6	A	BS2	Irradiada
18	12	A	BS2	Oposta
19	15	A	LDIII	Irradiada
20	19	A	LDIII	Oposta
21	1	B	BS2	Irradiada
22	14	B	BS2	Oposta
23	5	B	LDIII	Irradiada
24	20	B	LDIII	Oposta

Para os ensaios de absorção e resistência à fratura sob tensão ambiental (ESC), foram avaliadas três variáveis: resina (A e B), tempo de imersão (7 e 14 dias) e meio (água [1], cachaça [2], cerveja [3], refrigerante [4] e vinho [5]). As condições experimentais foram avaliadas aleatoriamente para evitar influência pessoal no momento de realização dos testes, seguindo a matriz apresentada na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Matriz de experimentos para ensaios de absorção e resistência ao ESC

Ensaio	Ordem aleatória	Resina	Tempo	Bebida	Grupo
1	1	A	7	Água	A1
2	7	A	14	Cachaça	A2
3	15	B	7	Vinho	B5
4	19	B	14	Refrigerante	B4
5	11	B	7	Água	B1
6	12	B	7	Cachaça	B2
7	9	A	14	Refrigerante	A4
8	5	A	7	Vinho	A5
9	8	A	14	Cerveja	A3
10	4	A	7	Refrigerante	A4
11	6	A	14	Água	A1
12	20	B	14	Vinho	B5
13	10	A	14	Vinho	A5
14	17	B	14	Cachaça	B2
15	3	A	7	Cerveja	A3
16	16	B	14	Água	B1
17	18	B	14	Cerveja	B3
18	14	B	7	Refrigerante	B4
19	2	A	7	Cachaça	A2
20	13	B	7	Cerveja	B3

Para ensaios de dureza Vickers e alteração de cor duas variáveis foram avaliadas: resina (A e B) e meio (controle, água [1], cachaça [2], cerveja [3], refrigerante [4] e vinho [5]), conforme matriz apresentada na tabela 4.5. O tempo de imersão utilizado foi de sete dias.

Tabela 4.5 – Matriz de experimentos para ensaio de microdureza

Ensaio	Ordem aleatória	Resina	Bebida	Grupo
1	9	A	Controle	A
2	10	A	Água	A1
3	6	A	Cachaça	A2
4	1	A	Cerveja	A3
5	3	A	Refrigerante	A4
6	12	A	Vinho	A5
7	11	B	Controle	B
8	4	B	Água	B1
9	7	B	Cachaça	B2
10	5	B	Cerveja	B3
11	8	B	Refrigerante	B4
12	2	B	Vinho	B5

4.3.2 Confeção dos corpos de prova

4.3.2.1 Para teste piloto

Foram confeccionados 28 corpos de prova retangulares de cada compósito para obtenção da medida da flecha e do espectro IR, utilizando dois aparelhos: Blue Star 2 (BS2), da marca Microdont, com radiômetro para controle da intensidade da luz e comprimento de onda entre 420-480nm e aparelho Optilight LDIII (LDIII), da

marca Gnatus, com comprimento de onda entre 470-490nm utilizando a ponta de clareamento com 24,5mm de comprimento.

Foi utilizado um molde metálico retangular, com comprimento de 25mm por 4mm de largura e 0,4mm de espessura. A resina foi colocada com o auxílio de uma espátula, de forma a preencher todo o molde e, para obtenção de uma espessura uniforme, o molde foi pressionado entre duas placas de acrílico, isoladas por acetato (figura 4.2a). Sete amostras de cada compósito foram polimerizadas por 20s cada $\frac{1}{4}$ da amostra, com aparelho BS2 (figura 4.2b) e sete amostras foram polimerizadas por 40s, com o aparelho LDIII (figura 4.2c) para obtenção de uma polimerização uniforme. A distância entre a ponta do aparelho e a resina foi mantida entre 0,3 e 1mm.

Após a polimerização, o excesso de material foi removido com auxílio de um estilete e o molde foi colocado em um dispositivo para remoção do corpo de prova (figura 4.2d). O disco de lixa sof-lex® (dorso de poliuretano coberto com abrasivo de óxido de alumínio) de gramatura média foi utilizado para regularizar as bordas, deixando as amostras com comprimento uniforme.

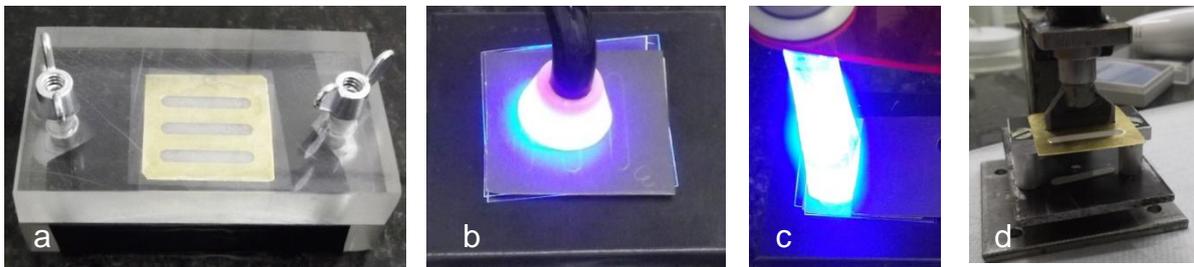


Figura 4.2 - Figuras ilustrativas do processo experimental de obtenção dos corpos de prova para os ensaios: a) Corpos de prova pressionados pelas placas, b) Fotopolimerização com aparelho BS2, c) Fotopolimerização com aparelho LDIII e d) Remoção dos corpos de prova do molde.

4.3.2.2 Para ensaios e caracterização

Após a análise dos ensaios piloto, avaliando a eficiência da polimerização e influência da superfície irradiada na medida da flecha, foi definido o aparelho BS2 como fonte de polimerização a ser utilizada. Foram confeccionados no total 135 corpos de prova de cada compósito, sendo para análise microscópio óptico (n=3),

MEV (n=1), FTIR (n=6), termogravimetria (n=1) e difração de raios X (n=10), para os ensaios de absorção (n=60), microdureza (n=18), resistência à fratura sob tensão ambiental (n=30) e para análise da alteração de cor (n=6), com os mesmos procedimentos realizados para confecção dos corpos de prova utilizados na medida da flecha e FTIR. Os corpos de prova utilizados no ensaio de resistência ao ESC foram analisados ao microscópio após o ensaio. A intensidade da luz emitida pelo aparelho foi verificada a cada seis corpos de prova confeccionados.

Nos ensaios de imersão os corpos de prova foram introduzidos em recipientes de vidro, contendo os meios previamente descritos, vedados por filme de PVC para diminuir a evaporação do líquido, e armazenados pelos períodos de tempo especificados para cada ensaio. Os líquidos foram trocados a cada 24h.

4.3.3 Caracterização das bebidas e resinas

4.3.3.1 Medida do pH

As bebidas utilizadas tiveram sua acidez registrada através de medidas de pH, utilizando o peagâmetro digital portátil modelo PH 107, em temperatura ambiente de 23°C. Para obtenção dos valores de pH foram realizadas seis leituras de cada bebida e obtida a média.

4.3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os compósitos foram analisados pelo equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H, com os seguintes parâmetros: temperatura entre 17 e 900°C utilizando atmosfera dinâmica de ar, com taxa de fluxo de 50mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A TGA foi realizada para verificar se a quantidade de carga inorgânica dos compósitos estava de acordo com as informações dos fabricantes.

4.3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os compósitos foram caracterizados por FTIR com reflexão total atenuada (ATR) antes e após a realização da polimerização, para obtenção de informações sobre composição química e grau de conversão do material. O equipamento utilizado foi o modelo IRPrestige-21, Shimadzu, com resolução de 4cm^{-1} , utilizando comprimento de onda na faixa de 4.000 a 400cm^{-1} . O material foi colocado diretamente sobre o cristal de ATR e analisado nas duas superfícies (exposta diretamente ao feixe de luz do fotopolimerizador e superfície oposta ao feixe de luz do fotopolimerizador).

Para cálculo do grau de conversão foram utilizadas as fórmulas das equações 4.1 e 4.2, utilizando como referência a banda 1.716cm^{-1} das ligações C=O para o compósito A e para o compósito B foram utilizadas como referência a banda 1.608cm^{-1} das ligações C=C aromáticas:

$$\text{GC}\% = 100 - \left[\frac{\frac{\text{Abs. C} = \text{C}(1.635\text{cm}^{-1})}{\text{Abs. C} = \text{C}(1.608\text{cm}^{-1}) \text{ polímero}}{\frac{\text{Abs. C} = \text{C}(1.636\text{cm}^{-1})}{\text{Abs. C} = \text{C}(1.608\text{cm}^{-1}) \text{ monômero}}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{GC}\% = 100 - \left[\frac{\frac{\text{Abs. C} = \text{C}(1.635\text{cm}^{-1})}{\text{Abs. C} = \text{O}(1.716\text{cm}^{-1}) \text{ polímero}}{\frac{\text{Abs. C} = \text{C}(1.636\text{cm}^{-1})}{\text{Abs. C} = \text{O}(1.716\text{cm}^{-1}) \text{ monômero}}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

A FTIR também foi realizada nos corpos de prova após imersão nos meios para avaliar a alteração dos compostos químicos dos espécimes. Os corpos de prova foram lavados em água corrente e secos em papel toalha antes de serem colocados no equipamento, para evitar influência de componentes aderidos superficialmente ao corpo de prova.

4.3.3.4 Difração de raios X (DRX)

Dez amostras de cada compósito, sem imersão nos líquidos, foram pulverizadas com alta-rotação, utilizando a broca FG 702. O pó obtido foi submetido à difração de raios X no equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, para determinar as fases presentes.

4.3.3.5 Microscopia

Os corpos de prova foram observados nos microscópios óptico e eletrônico de varredura (MEV), antes e após sua imersão nos líquidos, permitindo a análise de sua morfologia superficial e as alterações provocadas pelos líquidos e pelas tensões aplicadas. Foi avaliado o tamanho das partículas de cargas, sua distribuição na matriz orgânica e a presença de trincas nos corpos submetidos ao teste de resistência ao *ESC*.

Foram analisados 28 corpos de prova de cada compósito no microscópio óptico, modelo IM713, da Kontrol, com aumento de 200x, sendo três antes da imersão e 25 após a realização do ensaio de resistência ao *ESC*.

Seis corpos de prova de cada compósito foram examinados pelo MEV, modelo SSX 550, da Shimadzu, com aumento de 1.000 e 5.000x, sendo um antes da imersão e cinco após o ensaio de resistência ao *ESC* em cada meio do item 4.2.2, para comparação antes e após a realização dos testes. Como a resina composta é pouco condutora, as amostras foram recobertas com ouro visando melhoria da resolução das imagens.

4.3.4 Ensaio

4.3.4.1 Medida da flecha

Foi realizada a medida da flecha em 24 corpos de prova de cada compósito, sendo 12 amostras em cada dia. Eles foram inseridos em dispositivo (figura 4.3a), observando-se a posição da superfície irradiada, para comprimi-los axialmente enquanto um relógio comparador Mitutoyo (figura 4.3b e c) foi utilizado para medir a

flecha onde ocorria a fratura. Os corpos de prova foram previamente imersos em água destilada a 37°C por 24h.

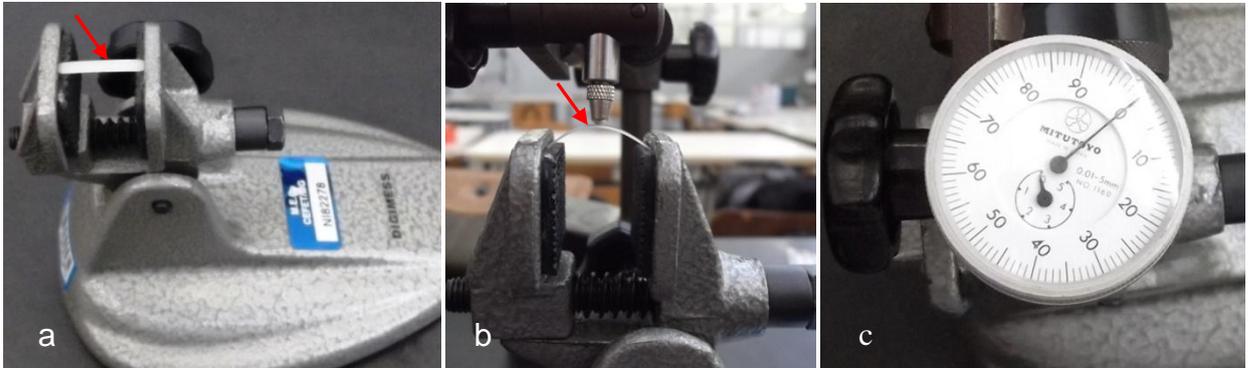


Figura 4.3 - Figuras ilustrativas do ensaio de medida da flecha: a) Corpo de prova posicionado no dispositivo; b) Medida da flecha; c) Relógio comparador.

4.3.4.2 Absorção de líquido

Sessenta corpos de prova de cada compósito, colocados em recipientes de vidro, foram mantidos a seco em estufa a 37°C por 48h para evaporação de água que possam ter absorvido da atmosfera. O volume de cada corpo de prova foi calculado utilizando um paquímetro digital, realizando três medidas de comprimento, quatro de largura e espessura. Foram pesados em balança digital, com precisão de 0,001g, para obter a massa inicial (m_1) e submetidos aos líquidos citados no item 4.2.2 a 37°C por 7 e 14 dias, sendo pesados ao final destes períodos para obter a massa saturada (m_2). Após a realização da segunda medida, foram novamente colocados a seco em estufa a 37°C por 48h para evaporação dos líquidos absorvidos e foi obtida a massa final (m_3). A absorção foi obtida pela diferença entre as massas saturada (m_2) e a final (m_3), enquanto a solubilidade foi dada pela diferença entre a massa inicial (m_1) e final (m_3) de acordo com as equações 4.3 e 4.4.

$$\text{Absorção} = \frac{(m_2 - m_3)}{V} \text{ em } \mu\text{g}/\text{mm}^3 \quad (4.3)$$

$$\text{Solubilidade} = \frac{(m_1 - m_3)}{V} \text{ em } \mu\text{g}/\text{mm}^3 \quad (4.4)$$

Sendo:

- m_1 = massa da amostra antes da imersão em água;
- m_2 = massa da amostra após a imersão em água;
- m_3 = massa da amostra após a imersão em água e dessecação;
- V = volume da amostra em mm^3

4.3.4.3 Microdureza Vickers

Dezoito amostras de cada compósito foram utilizadas para medir a dureza Vickers no microdurômetro digital da marca Future Tech, modelo FM 700, com carga de 50g por 15s. Três corpos de prova antes da imersão foram avaliados para comparação com os resultados dos corpos de prova submetidos à imersão, sendo três em cada um dos cinco meios citados no item 4.2.2, por sete dias. Para a realização das indentações, os corpos de prova foram removidos dos líquidos e limpos com papel toalha. Foram realizadas três indentações na superfície irradiada (face voltada à fonte de luz) de cada corpo de prova analisado, fornecendo um valor médio para cada amostra e nove penetrações para cada um dos 12 grupos, totalizando 108 medidas no ensaio.

4.3.4.4 Ensaio de resistência à fratura sob tensão ambiental (ESC)

Seis corpos de prova de cada compósito foram colocados em um dispositivo em forma de U (figura 4.4), flexionados com 50% de sua capacidade, obtido pela medida da flecha e imersos nos líquidos citados no item 4.2.2 totalizando 30 corpos de cada compósito, simulando a condição favorável ao ESC. Três corpos foram avaliados após sete dias e os outros três após 14 dias, por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura, para comparação com o material analisado sem imersão e flexão.

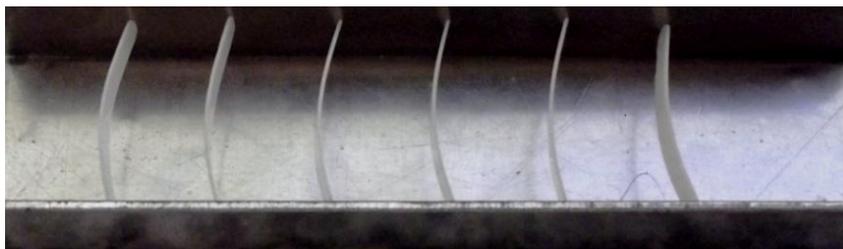


Figura 4.4 – Figura ilustrativa dos corpos de prova inseridos no dispositivo utilizado para o ensaio de resistência ao *ESC* antes da imersão.

4.3.4.5 Análise de alteração de cor

Cinco corpos de prova de cada compósito foram imersos nos líquidos descritos no item 4.2.2 e avaliados macroscopicamente quanto à alteração de cor após imersão por sete dias. Foi realizada comparação entre os corpos de prova imersos nas bebidas e um corpo mantido como controle em estufa, a seco.

4.3.5 Análise estatística

Os resultados de cada ensaio foram analisados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA), com índice de confiança de 95%, utilizando o programa MINITAB14.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Medida de pH

Os resultados obtidos das medidas do pH das bebidas utilizadas são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Média dos valores de pH das bebidas utilizadas

Bebida	Média
Água destilada	5,8 ±0,1
Cachaça	4,6 ±0,1
Cerveja	4,1 ±0,1
Vinho	3,7 ±0,1
Refrigerante	2,6 ±0,1

O resultado confirma estudos da literatura (WONGKHANTEE *et al.*, 2006; DANTAS *et al.*, 2008) onde o refrigerante é a bebida mais ácida do conjunto selecionado.

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O gráfico da figura 5.1 apresenta as curvas termogravimétricas dos compósitos que permitem determinar a faixa onde o material é termicamente estável até o momento em que toda fase orgânica é consumida. A fase inorgânica não se decompõe nesta faixa de temperatura, permitindo a determinação do conteúdo das fases. A quantidade da carga inorgânica, em peso, relatada pelos fabricantes nos compósitos foi confirmada pela análise termogravimétrica: o compósito A apresentou aproximadamente 75% e o compósito B 77%.

É possível observar que as curvas térmicas são similares, indicando semelhanças na composição. Até 150°C o compósito A perdeu aproximadamente 0,9% de massa, enquanto para o compósito B a perda foi de 0,6%, provavelmente

água e/ou gases presentes no material. Pode-se observar que a maior perda de massa ocorre aproximadamente entre 276^oC e 541^oC para o compósito A e 298^oC e 564^oC para o compósito B, apresentada pela acentuada queda na curva TG.

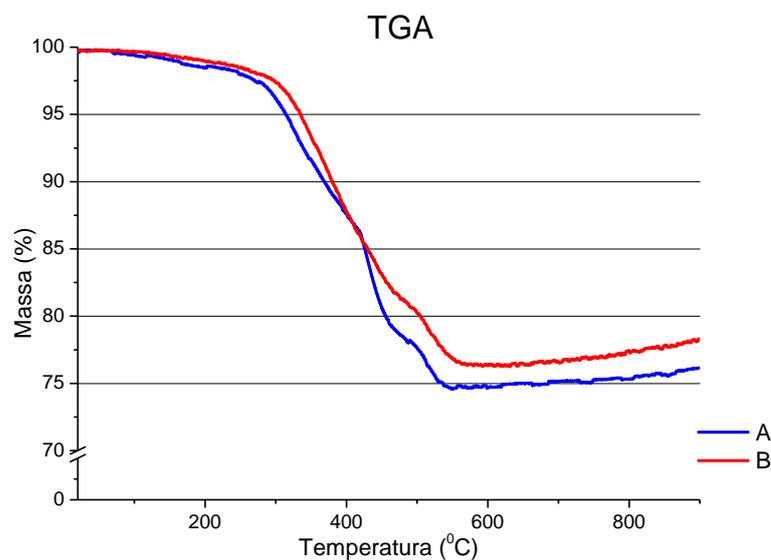


Figura 5.1 - Curvas termogravimétricas dos compósitos A e B

A tabela 5.2 mostra a porcentagem de massa perdida entre as temperaturas de 20 a 620^oC, até o total de 25% para o compósito A e 23% para o compósito B, que correspondem a parte orgânica do compósito. As maiores perdas de massa ocorrem entre as temperaturas de 320 a 520^oC para os dois compósitos.

Tabela 5.2 – Porcentagem de perda de massa em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Compósito A	Compósito B
20 a 120	0,6%	0,4%
120 a 220	0,9%	0,8%
220 a 320	3,9%	2,6%
320 a 420	9,4%	10,3%
420 a 520	9,1%	7,3%
520 a 620	1,2%	2,1%
Total	25,2%	23,5%

Estes resultados permitem concluir que a diferença de material inorgânico entre estes materiais é de aproximadamente 2%. A perda de massa orgânica do compósito B inicia em uma temperatura superior a do compósito A, sugerindo maior resistência térmica ou ligações químicas mais estáveis, apesar de menor grau de conversão, conforme discutido no item 5.3. Diversos fatores podem ser responsáveis por esta diferença entre os compósitos, como, por exemplo, a composição da matriz orgânica, o grau de conversão, a quantidade e o tamanho das partículas inorgânicas (ALMEIDA & MOTHÉ, 2009). Embora as partículas inorgânicas não sofram decomposição, podem influenciar a estabilidade térmica pela condução do calor. Pela análise microscópica dos compósitos, apresentada no item 5.5.2, as partículas do compósito A são maiores que as do B, podendo ser este um dos motivos da diferença entre os compósitos, pois o compósito A apresenta menor área superficial, permitindo que a distribuição do calor ocorra mais rapidamente.

5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras dos compósitos, como fornecidos pelo fabricante, obtidos por FTIR são apresentados na figura 5.2, compreendendo a faixa entre 3.750 a 750cm^{-1} .

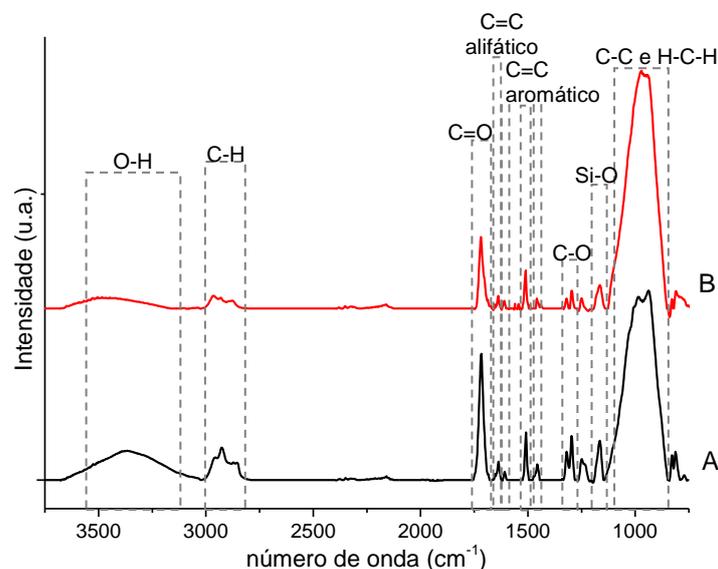


Figura 5.2 - Espectros da FTIR das resinas A e B antes da polimerização

As tabelas de correlação e número de onda permitem a identificação dos grupos funcionais presentes, no entanto, nem sempre esta identificação ocorre sem erros (COSTA, 2005). As diversas bandas de absorção presentes nos espectros estão relacionadas à presença de compostos identificados na tabela 5.3 de acordo com a literatura (NEVES, 2002; SKOOG *et al.*, 2002; ORÉFICE *et al.*, 2003; MORAES, 2004; COSTA, 2005; ROCHA, 2006; BEUN *et al.*, 2007).

Tabela 5.3 - Identificação dos compostos das resinas

Absorção em (cm^{-1})	Compósitos
940	Vibração do esqueleto C-C e dos grupos CH_2
1.234	Vibração das ligações Si-O dos silanos
1.294	Vibração das ligações C-O da cadeia alifática
1.454, 1.509, 1.608	Vibração das ligações C=C dos anéis aromáticos
1.635	Vibração das ligações C=C da cadeia alifática
1.716	Vibração das ligações C=O dos grupos carboxila
2.922	Vibração das ligações C-H do grupo metil (CH_3)
3.335	Vibração das ligações O-H das hidroxilas

Pode-se obter o grau de conversão por meio da análise da diferença registrada pela redução das ligações duplas de C=C alifáticos (banda 1.635cm^{-1}) que são rompidos com a polimerização em relação aos grupamentos que não se alteram, como as ligações duplas carbono/carbono aromáticas (banda 1.608cm^{-1}) e ligações duplas carbono/oxigênio dos grupamentos carbonilas (banda 1.716cm^{-1}) (ORÉFICE *et al.*, 2003; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ROCHA, 2006). Neste estudo o grau de conversão (GC) foi obtido pela razão entre as absorvâncias associadas às ligações C=C alifáticas (banda 1.635cm^{-1}) e as absorvâncias associadas às ligações C=C aromáticas (banda 1.608cm^{-1}) para o compósito B e ligações C=O (banda 1.716cm^{-1}) para o compósito A, pois, de acordo com Rocha (2006) os compósitos contendo uretano, como o compósito A, devem ser analisados utilizando a ligação C=O (1.716cm^{-1}) e os compostos por Bis-GMA a ligação C=C (banda 1.608cm^{-1}) dos anéis aromáticos como referência. Esta orientação foi

seguida, pois o fabricante informa, no perfil técnico de apresentação da resina A, que a matriz polimérica é modificada, apresentando poucas ligações duplas carbono/carbono enquanto a instrução de uso da resina B informa que a matriz polimérica é composta por Bis-GMA e TEGDMA.

Para verificar o grau de conversão, as amostras foram analisadas na superfície irradiada e superfície oposta à irradiação, obtendo-se a média com cada aparelho utilizado. As figuras 5.3A e B mostram a faixa de 1.750 a 1.580 cm^{-1} , permitindo uma melhor análise da área de interesse.

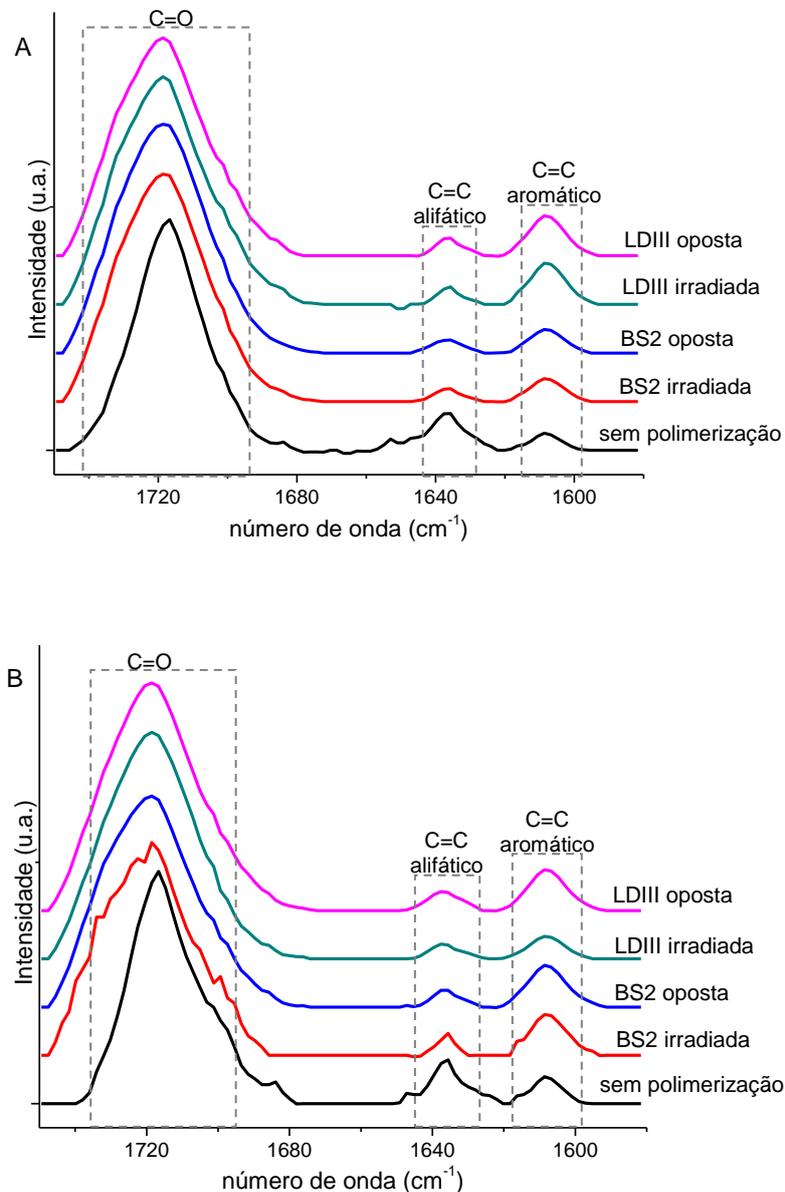


Figura 5.3 - Espectros da FTIR das resinas A e B.

Os cálculos do grau de conversão foram realizados de acordo com as equações 4.1 e 4.2 apresentadas no item 4.3.3.2 (ORÉFICE *et al.*, 2003; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; ROCHA, 2006). Os resultados referentes ao grau de conversão dos compósitos são apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores calculados do grau de conversão.

Compósito	GC%
A polimerizado com BS2 irradiada	52 ±1
A polimerizado com BS2 oposta	51 ±1
B polimerizado com BS2 irradiada	36 ±1
B polimerizado com BS2 oposta	33 ±1
Média com BS2	43 ±1
A polimerizado com LDIII irradiada	43 ±1
A polimerizado com LDIII oposta	22 ±1
B polimerizado com LDIII irradiada	33 ±1
B polimerizado com LDIII oposta	50 ±1
Média com LDIII	37 ±1

É possível observar que a média do grau de conversão utilizando o aparelho BS2 (GC=43,13%) é maior do que com o aparelho LDIII (GC=37,10%). O grau de conversão com o aparelho BS2 também foi mais regular, independente da superfície. Estes resultados foram analisados estatisticamente utilizando ANOVA, com índice de confiança de 95% e embora a conversão do compósito B (GC=38,16%) seja um pouco menor que do A (GC=42,07%) não é estatisticamente significativo ($p=0,643$), assim como o aparelho utilizado para fotopolimerização ($p=0,468$) (RODRIGUES NETO *et al.*, 2007). A superfície de incidência da luz ($p=0,793$) não é estatisticamente significativa, provavelmente pela espessura do corpo de prova (0,4mm), o que está de acordo com os estudos de Rocha (2006) e Beun *et al.* (2007).

Os resultados obtidos estão próximos ao limite mínimo esperado, que de acordo com a literatura deve ser de 40 a 80% de polimerização (PEUTZFELD, 1997; FERRACANE *et al.*, 1998; FLOYD & DICKENS, 2006; ROCHA, 2006). As diferenças

dos resultados podem ocorrer por variações da composição como tipos de monômeros, quantidade e tipo de partículas, concentração de iniciadores e diluentes (NEVES *et al.*, 2002). O fato do compósito B apresentar maior quantidade de Bis-GMA (PEUTZFELDT, 1997; FLOYD & DICKENS, 2006) e 2% a mais de carga inorgânica, conforme discutido no item 5.3, pode ser responsável por sua menor polimerização.

Após análise destes resultados, os corpos de prova utilizados nos ensaios de absorção, alteração de cor, dureza e resistência ao *ESC* foram confeccionados utilizando o aparelho BS2, com polimerização em etapas, para que fosse possível avaliar a intensidade da luz emitida pelo aparelho durante todo o processo.

A FTIR também foi utilizada para observar as modificações químicas das amostras após imersão nos meios testados. Os corpos de prova foram lavados em água corrente e secos em papel toalha antes de serem colocados no equipamento, para evitar influência de componentes aderidos superficialmente ao corpo de prova. A figura 5.4 apresenta o espectro do compósito A antes e após a imersão nos diversos meios, compreendendo a faixa entre 3.750 a 750cm^{-1} .

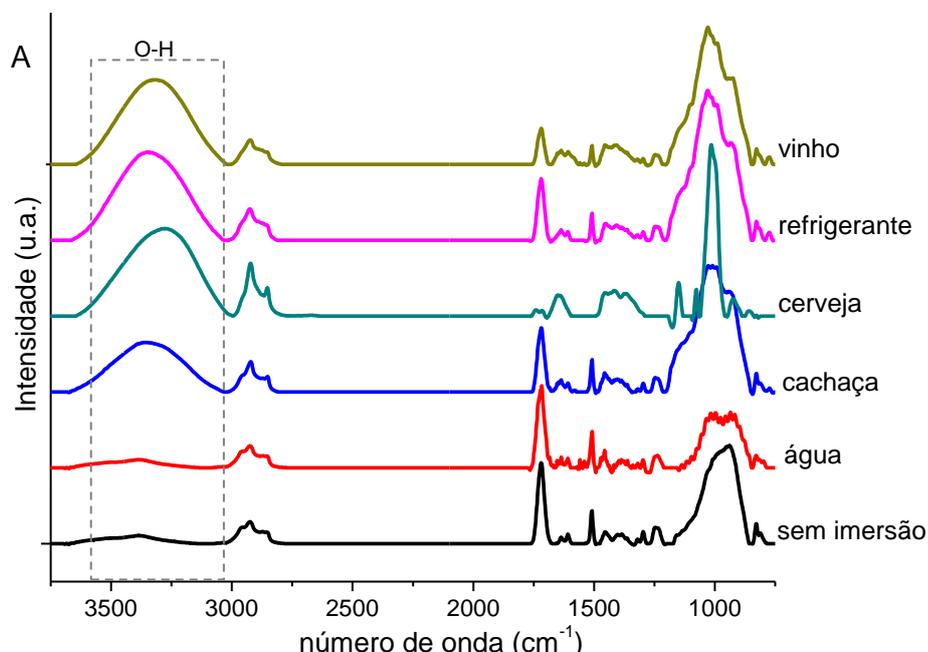


Figura 5.4 - Espectros da FTIR do compósito A antes e após imersão nos diversos meios.

Em seu trabalho utilizando espectroscopia Raman, Luiz (2007) não observou reação entre a resina e os componentes das bebidas, mas neste estudo, utilizando a FTIR, foi possível observar o surgimento de picos entre as bandas 3.700 a 3.000cm^{-1} , principalmente após imersão em cerveja, refrigerante e vinho. O único meio que não provocou esta alteração foi a água. Esta diferença sugere a presença de grupos hidroxilas absorvidos dos meios ou resultantes de alterações da cadeia polimérica. O mesmo ocorreu com o compósito B.

5.4 Difração de raios x

Os difratogramas dos compósitos A e B são apresentados na figura 5.5. Não é possível determinar fases cristalinas, podendo-se concluir que os dois compósitos possuem estrutura amorfa semelhante.

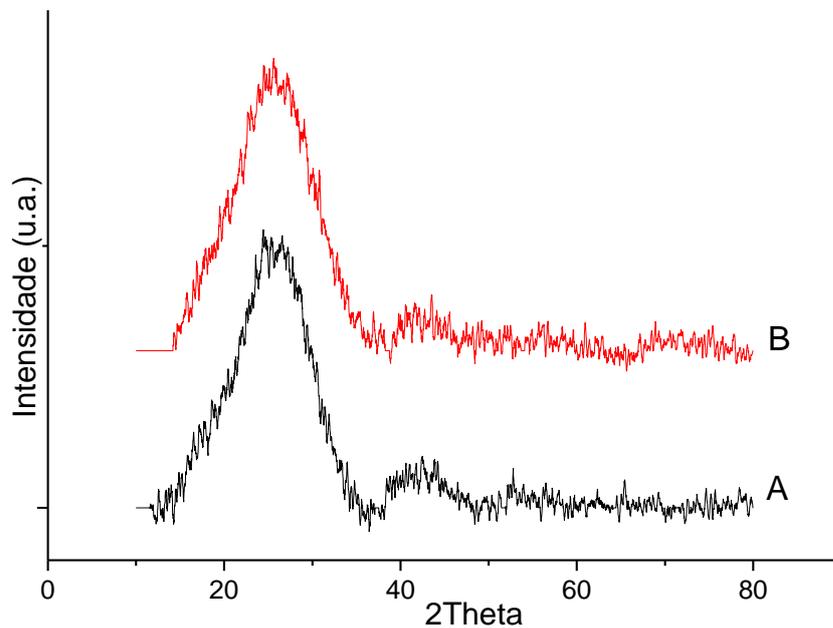


Figura 5.5 - Difratogramas dos compósitos A e B.

5.5 Microscopia

5.5.1 Microscopia óptica

As amostras dos compósitos tiveram sua estrutura analisada no microscópio óptico antes de serem ensaiadas para resistência ao *ESC*, para comparação posterior ao ensaio. As figuras 5.6A e 5.6B mostram imagens da superfície dos dois compósitos, com ampliação de 200x. É possível observar a presença de irregularidades superficiais como linhas e poros, indicados pelas setas, presentes em maior número no compósito B.

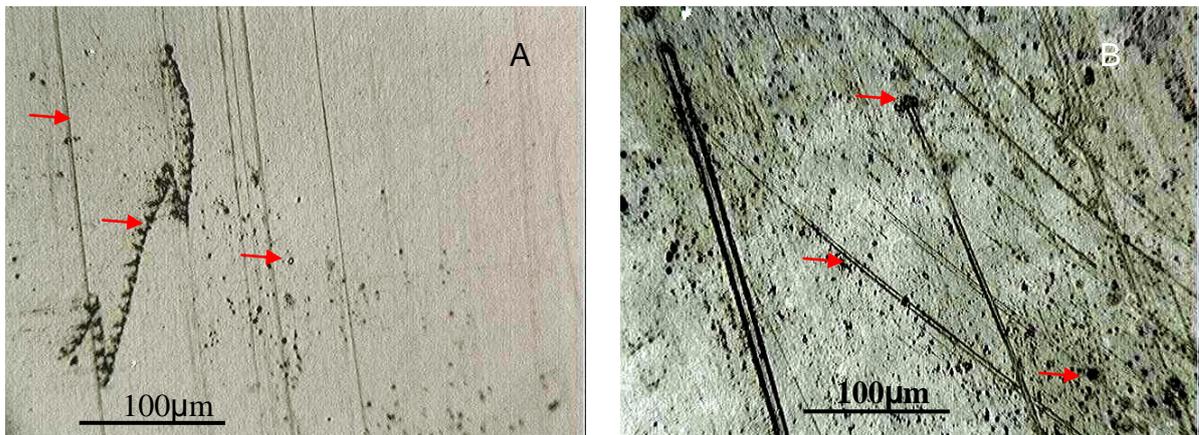


Figura 5.6 - Imagens da superfície dos compósitos A e B, obtidas no microscópio óptico..

5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 5.7A e 5.7B mostram micrografias com ampliação de 5.000x dos compósitos antes da imersão nos meios.

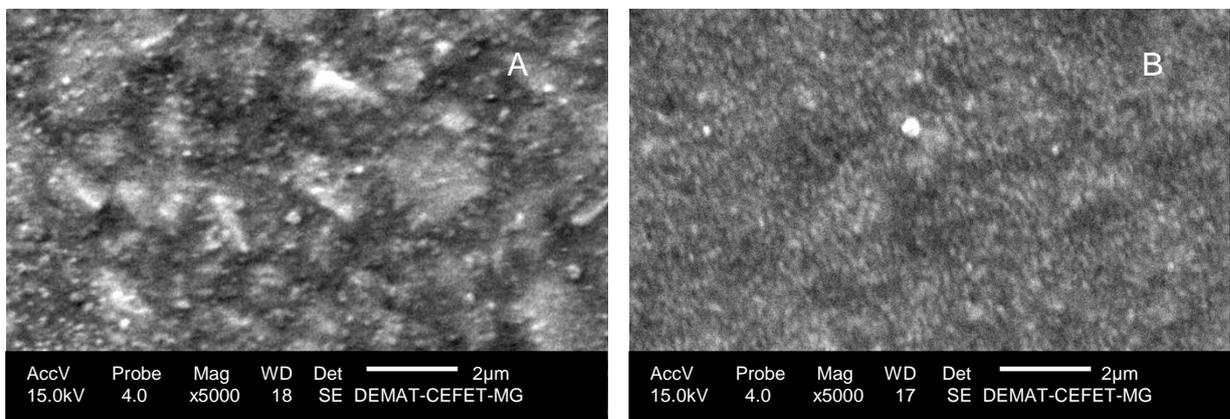


Figura 5.7 - Micrografias dos compósitos A e B com ampliação de 5000x.

Os aspectos superficiais das amostras antes da imersão apresentam uma distribuição homogênea das partículas inorgânicas na matriz polimérica, sugerindo uma união eficiente, que permite melhor distribuição de forças (COSTA, 2005). É possível observar que as irregularidades provocadas pelas partículas no compósito A são maiores que as do compósito B. As partículas do compósito B parecem formar aglomerados de partículas menores que $1\mu\text{m}$, enquanto o compósito A parece apresentar partículas maiores que $1\mu\text{m}$.

A figura 5.8 apresenta as micrografias do compósito A, obtidas pelo MEV com aumento de 1.000x, dos corpos de prova antes (fig. 5.8A) e após ensaio de resistência ao *ESC* por 14 dias em água (fig. 5.8B), cachaça (fig. 5.8C), cerveja (fig. 5.8D), refrigerante (fig. 5.8E) e vinho (fig. 5.8F). É possível observar alterações na superfície dos compósitos após imersão nos meios, no entanto, não foi possível observar a presença de trincas ou fissuras. A água (fig. 5.8B) foi o meio que apresentou maior alteração, sugerindo deposição de contaminantes na superfície da amostra e poros, que indicam remoção das partículas inorgânicas, indicados pelas setas. A lixiviação das partículas pode ter sido provocada pela tensão aplicada no ensaio de resistência ao *ESC* ou por deficiência da união das partículas inorgânicas com a matriz orgânica. Uma silanização deficiente pode permitir acúmulo de água na interface entre as partículas e a matriz, promovendo a lixiviação (RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005). Não foi possível identificar estes poros nas amostras do compósito A testados com cachaça (fig. 5.8C) e refrigerante (fig. 5.7E), no entanto, é possível identificá-los nas amostras testadas com cerveja (fig. 5.8D) e vinho (fig. 5.8F).

As micrografias do compósito B com aumento de 1000x, antes e após o ensaio de resistência ao *ESC*, são apresentadas na figura 5.9. Irregularidades superficiais das amostras podem ser observadas após imersão nos meios. A água (fig. 5.9B) também foi o meio que apresentou maior alteração na superfície do compósito B. Os corpos de prova testados em água (fig. 5.9B), cerveja (fig. 5.9D), refrigerante (fig. 5.9E) e vinho (fig. 5.9F) também apresentam poros que indicam a remoção das partículas inorgânicas, indicados pelas setas.

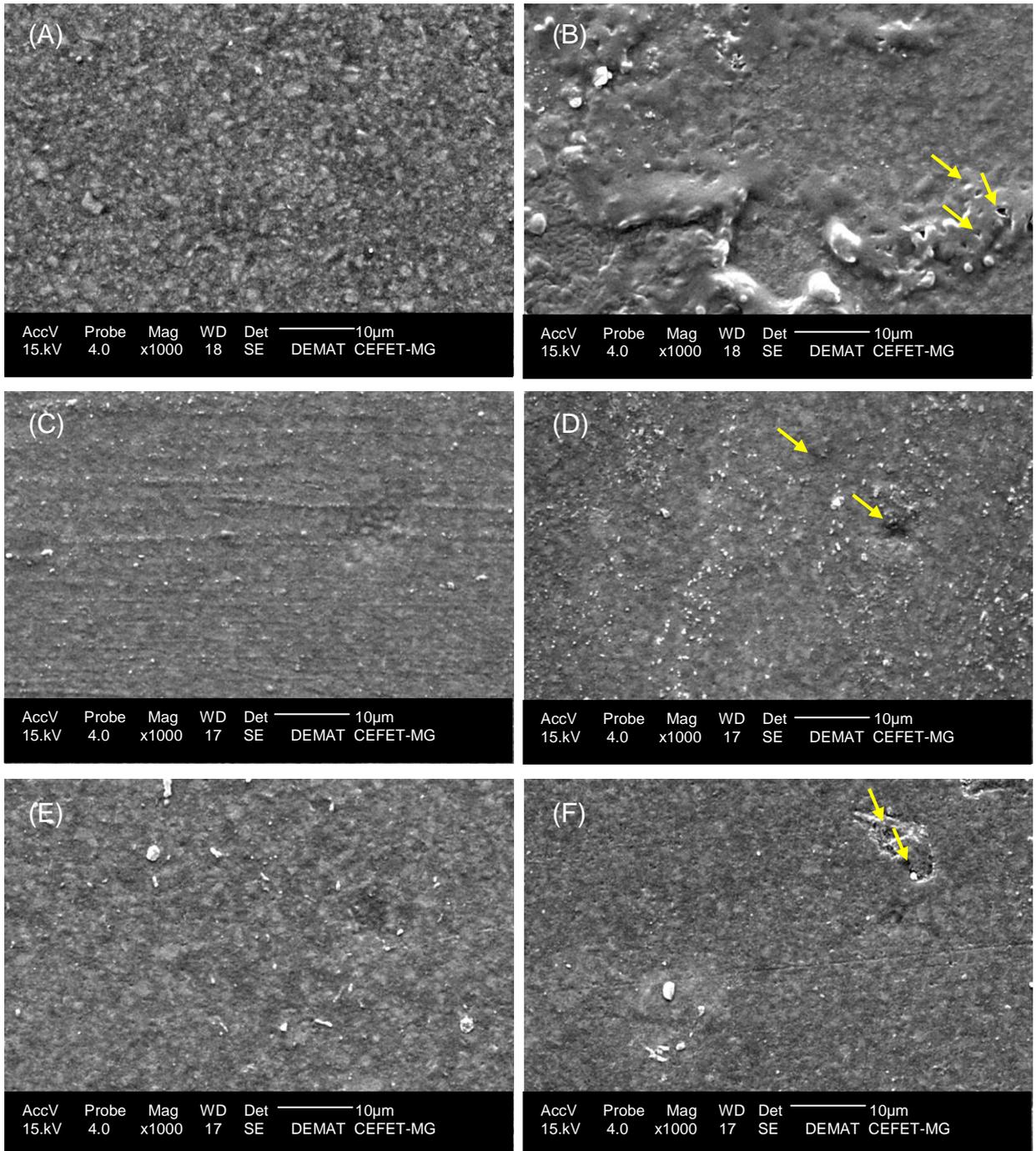


Figura 5.8 – Micrografias do composto A antes da imersão (A); após 14 dias de imersão: em água (B); em cachaca (C); em cerveja (D); refrigerante (E) e vinho (F) com ampliação de 1.000x.

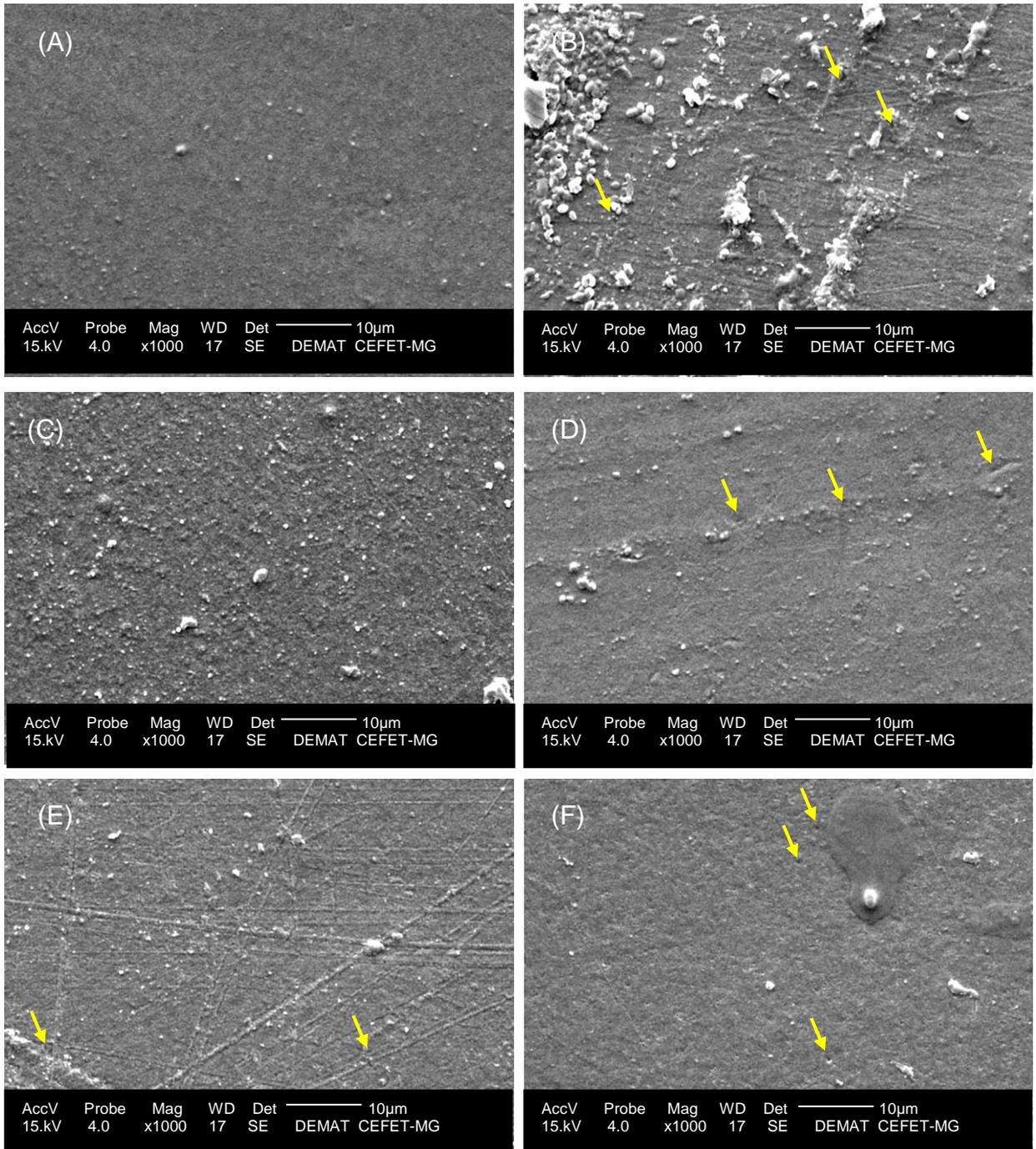


Figura 5.9 – Micrografias do compósito B antes da imersão (A); após 14 dias de imersão: em água (B); em cachaca (C); em cerveja (D); refrigerante (E) e vinho (F) com ampliação de 1.000x.

5.6 Medida da flecha

A média dos resultados do ensaio de medida da flecha é apresentada no gráfico 5.1. A resina A apresentou média de fratura com 3,55mm, enquanto a resina

B com 2,96mm. O aparelho BS2 apresenta fratura com média de 3,28mm, enquanto o LDIII com 3,23mm. As superfícies irradiadas e opostas apresentam fratura com média de 3,20mm.

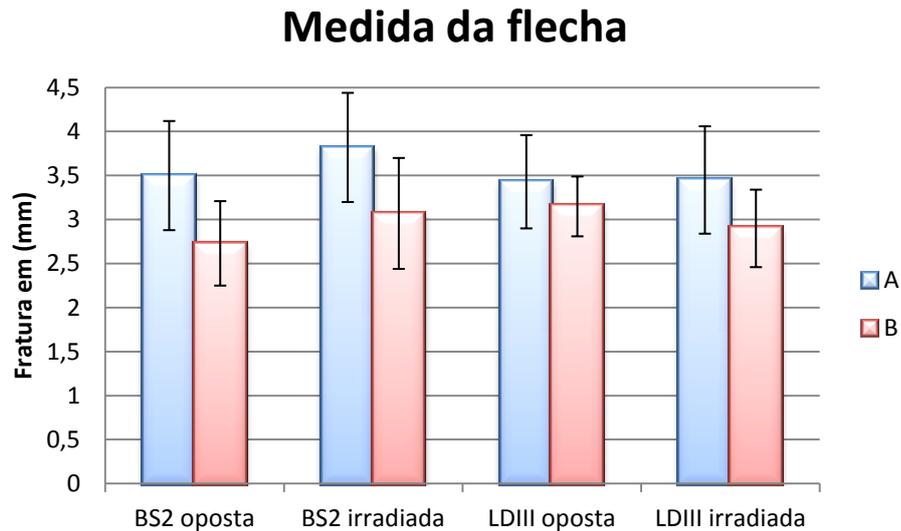


Gráfico 5.1 - Média dos resultados do ensaio de medida da flecha da resina A e da resina B

Os gráficos 5.2, 5.3A e B, foram obtidos por análise de variância, utilizando o programa MINITAB, com nível de confiança de 95%. Observa-se que a resina B fratura com uma menor curvatura ($p=0,001$), mas o aparelho ($p=0,772$) e a superfície de incidência da luz ($p=0,512$) não apresentam diferenças significativas, assim como a interação entre eles ($p=0,655$).

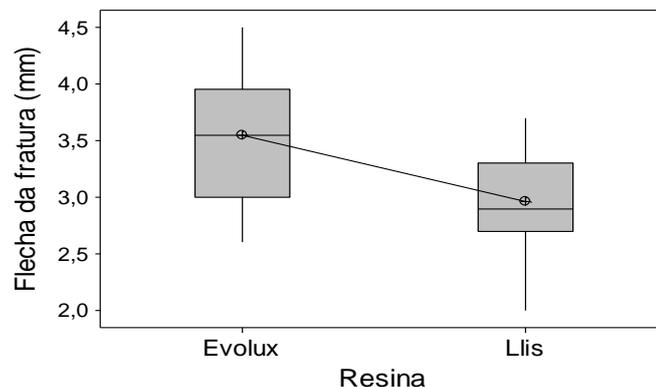


Gráfico 5.2 - Comparação dos resultados da medida da flecha entre as resinas

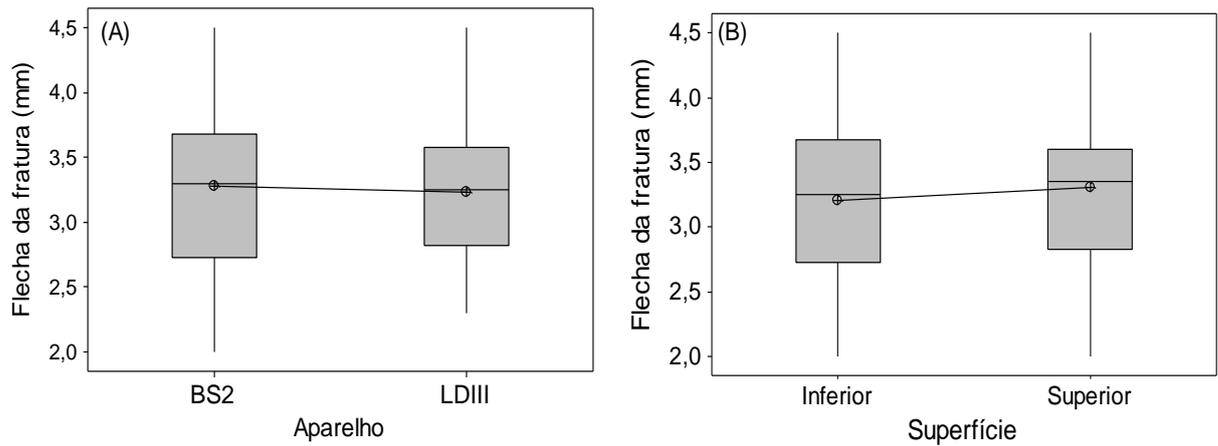


Gráfico 5.3 - Comparação dos resultados da medida da flecha entre os aparelhos (A) e entre as superfícies B

5.7 Absorção e solubilidade

A tabela 5.5 apresenta a média dos resultados de absorção e solubilidade com os meios (alcoólicos e não alcoólicos) utilizados em função do tempo. De acordo com a ADA (2003) os compósitos devem apresentar absorção menor que $40\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e solubilidade menor que $7,5\mu\text{g}/\text{mm}^3$ após imersão por sete dias em água.

Tabela 5.5 - Média dos resultados de absorção e solubilidade em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Ensaio	Resina	Tempo	Água	Refrigerante	Cachaça	Vinho	Cerveja
Absorção $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	A	7	7,33	7,7	49,12	26,94	18,77
		14	7,59	3,82	21,57	7,29	7,31
	B	7	24,41	27,49	51,68	17,62	25,11
		14	28,06	0	24,51	16,79	22,59
Solubilidade $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	A	7	-2,48	-3,2	11,21	0,57	-7,32
		14	3,79	0,17	0	0	0
	B	7	2,8	13,55	18,57	0	7,26
		14	16,82	-3,21	7,12	-10,11	16,04

Os resultados apresentados na tabela 5.5, relativos à imersão em água, mostram que a absorção e solubilidade estão dentro do desejado no período de sete dias, mas a solubilidade da resina B apresenta um aumento inesperado com 14 dias. Em seu estudo, Archegas (2005) observou que a solubilidade foi maior nas primeiras 24h. Com um tempo maior houve uma maior absorção para água, o que está de acordo com alguns estudos (FAN *et al.*, 1985; ARCHEGAS, 2005). O compósito A apresentou menor absorção e solubilidade que o compósito B.

Os gráficos 5.4A e 5.4B apresentam a comparação da absorção em água, utilizando o programa MINITAB14. Observa-se que apenas o compósito ($p=0,043$) é significativo para absorção (tempo $p=0,849$). Para solubilidade, cuja comparação é apresentada no gráfico 5.5A e 5.5B, nenhuma das variáveis é significativa (compósito $p=0,291$ e tempo $p=0,238$).

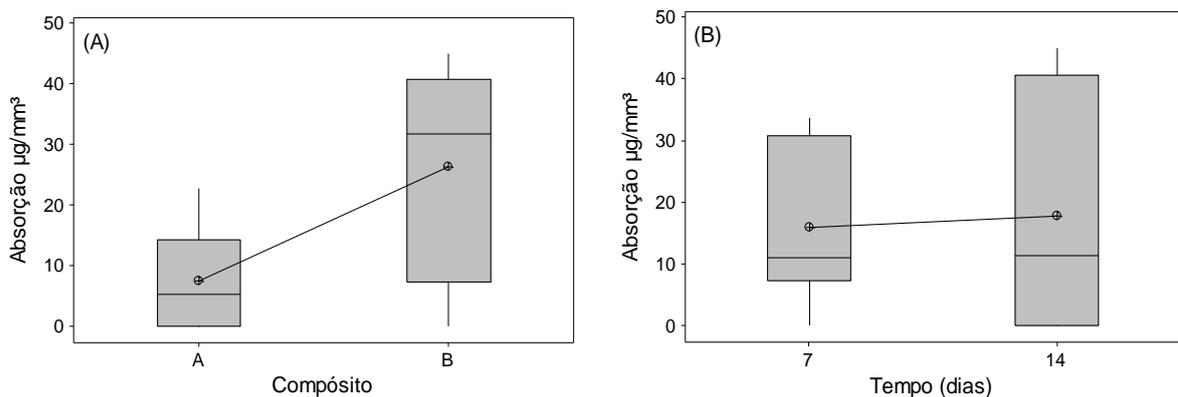


Gráfico 5.4 – Comparação da absorção em água entre os compósitos (A) e em relação ao tempo (B)

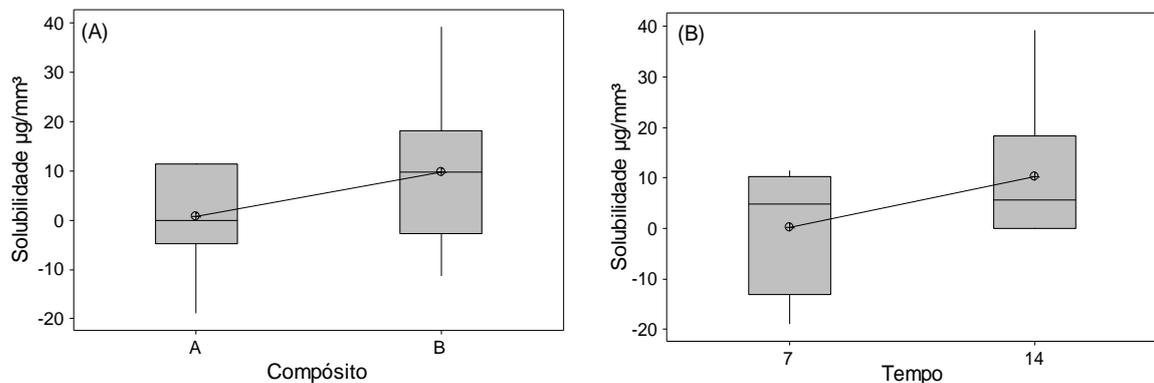


Gráfico 5.5 – Comparação da solubilidade em água entre os compósitos (A) e em relação ao tempo (B)

Analisando todos os resultados, observa-se que os meios alcoólicos apresentaram maior absorção que os meios não alcoólicos, o que é sugerido por Ferracane *et al.* (1998), que a água pode ser menos agressiva. A solubilidade foi maior nos meios alcoólicos para o compósito A, o que está de acordo com a pesquisa de Pfeifer *et al.*, (2009), mas para o compósito B a solubilidade no refrigerante foi maior que na cerveja e no vinho.

Os gráficos 5.6A e 5.6B, 5.7A e 5.7B, 5.8A e 5.8B foram obtidos com análise de variância, comparando a absorção e solubilidade entre as resinas e em relação ao tempo e ao meio. Com a análise de variância, observa-se que para absorção os fatores meio ($p=0,005$) e tempo ($p=0,015$) são estatisticamente significativos ($p<0,05$) e o fator compósito ($p=0,194$) não. Para a solubilidade, nenhum fator é significativo (compósito $p=0,051$, tempo $p=0,764$ e meios $p=0,282$). A interação entre os fatores não são significativos para a absorção e solubilidade.

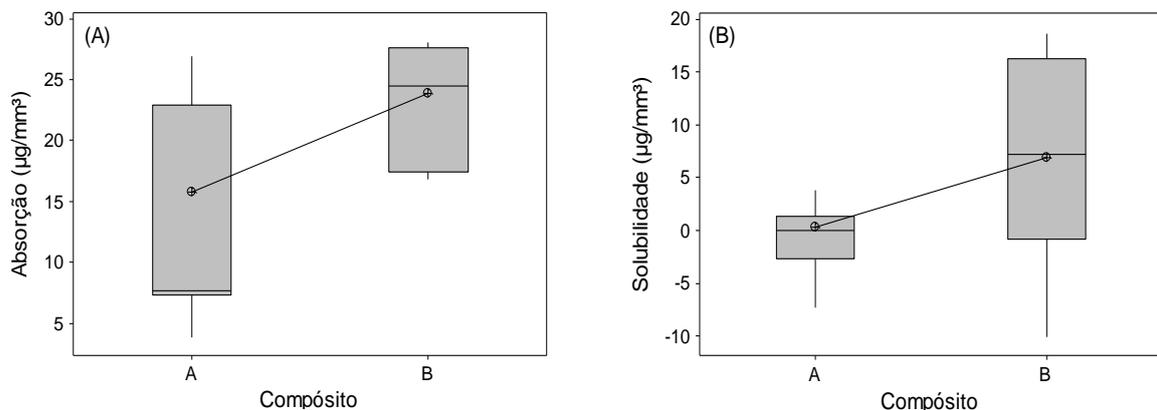


Gráfico 5.6 – Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação às resinas.

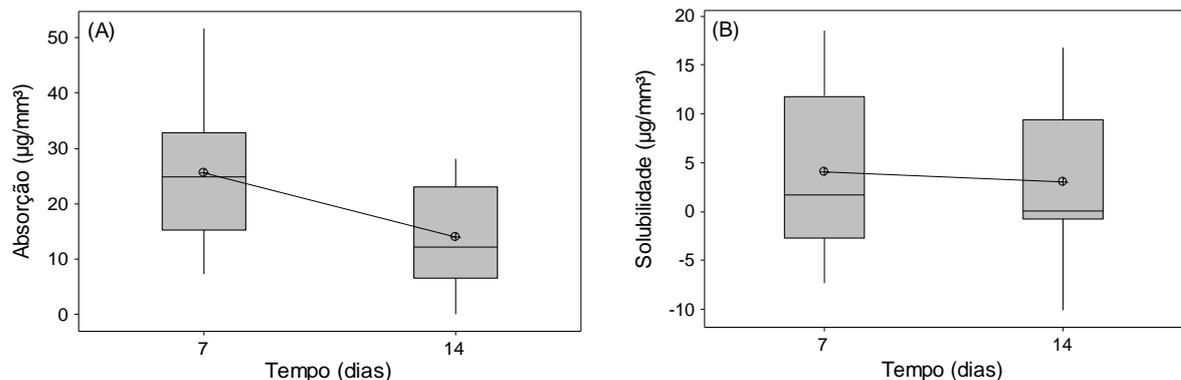


Gráfico 5.7 – Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação ao tempo.

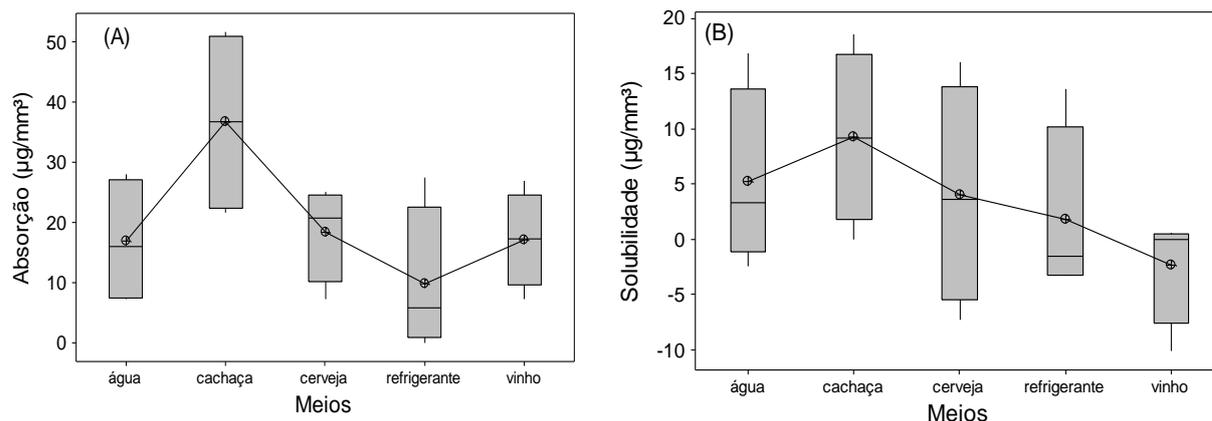


Gráfico 5.8 – Comparação da absorção (A) e solubilidade (B) em relação ao meio.

A solubilidade ocorre principalmente pela liberação de componentes que não reagiram e produtos da degradação do compósito (FERRACANE, 2006). A maior solubilidade apresentada pelo compósito B pode ser consequência da menor conversão (GUIMARÃES *et al.*, 2008), conforme discutido no item 5.3.

Os diferentes resultados encontrados provavelmente estão relacionados à composição e polimerização dos compósitos utilizados, pois os compósitos apresentam diferenças na composição da matriz orgânica e conteúdo inorgânico similar. As resinas disponíveis no mercado, incluindo as utilizadas neste estudo, são combinações de Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA. Baseado nas características dos monômeros de cada resina, apresentados na tabela 4.1 do item 4.2.1, é de se esperar que o compósito A apresente menor absorção, pois o Bis-EMA possui estrutura semelhante ao Bis-GMA, mas com dois grupamentos hidroxila a menos (PEUTZFELD, 1997; ÖRTENGREN *et al.*, 2001; ADA, 2003), o que foi confirmado por este ensaio. A presença de TEGDMA e Bis-GMA na composição do compósito B podem ser os responsáveis pela maior absorção de acordo com Sideridou *et al.* (2004). Além da composição da matriz deve-se considerar a quantidade de cada monômero e a efetividade da silanização (ASAOKA & HIRANO, 2003; NOORT, 2004; RAWLS & ESQUIVEL-UPSHAW, 2005; FERRACANE, 2006). Os resultados apresentados pelo compósito A podem ser devido à maior conversão, analisada no item 5.3, e maior densidade de ligações cruzadas (FERRACANE *et al.*, 1998; GUIMARÃES *et al.*, 2008; MANTE *et al.*, 2010).

5.8 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers teve como objetivo avaliar se os diferentes meios provocavam alterações significativas nessa propriedade mecânica dos compósitos.

Após cada indentação, das 108 realizadas, as diagonais da base da pirâmide impressa no material foram mensuradas e transformadas em valores de microdureza Vickers (HV) diretamente pelo equipamento. O gráfico 5.9 apresenta as médias dos resultados obtidos. Os resultados mostraram que, exceto após imersão em cerveja, o compósito B obteve valores médios de dureza Vickers (52,44HV) maiores em comparação com o compósito A (49,67HV). Os valores médios de dureza Vickers para os compósitos submetidos aos meios de imersão (49,66HV), independente do material, foram menores em comparação com os compósitos que não foram submetidos a nenhum meio (58,06HV).

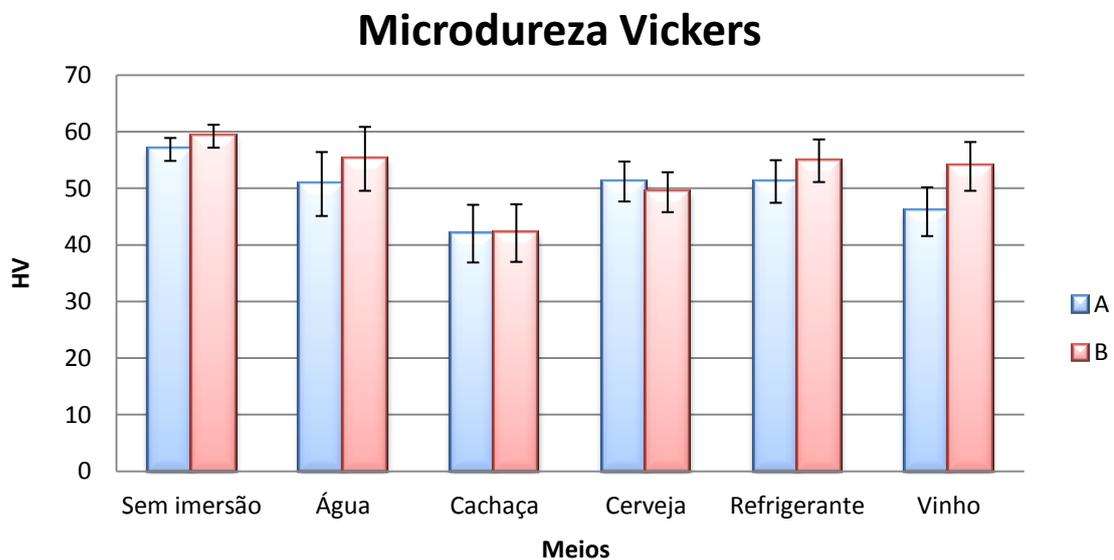


Gráfico 5.9 - Média dos valores de microdureza Vickers (HV)

Alguns trabalhos (FERRACANE *et al.*, 1998; NEVES *et al.*, 2002; MORAES, 2004) relacionaram maior microdureza com maior grau de conversão, o que não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho, pois o compósito B apresentou menor conversão e maior dureza. A diferença entre os dois compósitos pode estar

relacionada à composição da matriz orgânica (CONSANI *et al.*, 2002), como discutido no item 5.3, e pela diferença de carga inorgânica (PEUTZFELDT, 1997; NEVES *et al.*, 2002; FARES *et al.*, 2005; ROCHA, 2006; PIRES *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância com nível de confiança de 95%. A análise de variância mostrou que o compósito utilizado é estatisticamente significativo ($p=0,027$), assim como o meio ($p=0,00$). Os gráficos 5.10A e 5.10B mostram a comparação da dureza em relação às resinas e aos meios.

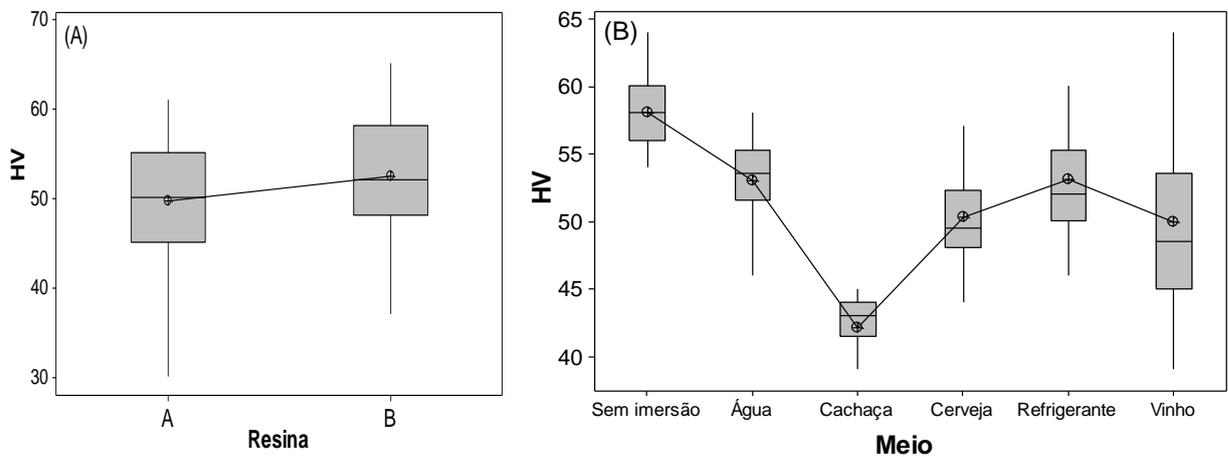


Gráfico 5.10 - Comparação da dureza em relação à resina (A) e aos meios (B)

A tabela 5.6 mostra a porcentagem de redução da dureza dos compósitos promovida pelos meios em que foram imersos em relação ao compósito antes da imersão. Os resultados deste trabalho confirmam os estudos de Luís (2007) e Asmussen e Peutzfeldt (2003) de que ocorre modificação na dureza após a imersão. Também confirmam os estudos de Asmussen (1984) e Aguiar *et al.* (2005), em que o meio alcoólico (15,5%) promove redução na dureza mais acentuada que os meios não alcoólicos (8,7%). Embora o refrigerante promova redução na dureza (8,6%) e seja o meio mais ácido utilizado neste estudo, conforme apresentado no item 5.1, o que está de acordo com o trabalho de Wongkhantee *et al.* (2006), a redução na dureza é semelhante à da água (8,7%). Observa-se que a cachaça e a cerveja promovem uma maior redução na dureza do compósito B, que pode ser provocada pela maior quantidade de Bis-GMA, o que está de acordo com o estudo de

Asmussem (1984), enquanto os outros meios afetam mais o compósito A. É importante ressaltar que as indentações realizadas nas amostras do compósito B foram mais irregulares do que as apresentadas pelo compósito A. Isto pode significar que a tensão elástica residual do compósito B era maior que a do A, podendo influenciar o resultado.

Tabela 5.6 - Medidas de dureza relativas ao compósito não imerso (%)

	Água	Cachaça	Cerveja	Refrigerante	Vinho	Meio alcoólico	Não alcoólico
A	10	26	9	9	19	18	10
B	6	28	16	7	9	12	7
DP - A	5,65	5,10	3,53	3,77	4,31	5,69	4,67
DP - B	4,38	2,42	2,78	4,86	5,62	6,19	4,49

DP - desvio padrão

É possível concluir que a redução da dureza depende da composição do compósito e do meio a que é submetido.

5.9 Fratura sob tensão ambiental (*Environmental Stress Cracking – ESC*)

Este ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar se a associação de tensão com agentes agressivos, presentes na dieta alimentar, é capaz de promover redução no tempo de vida útil do compósito como ocorre em alguns polímeros (LI *et al.*, 1996; JANSEN, 2004; SANCHES, 2006; DE PAOLI, 2008; MELO *et al.*, 2009; TEOFILO *et al.*, 2009).

Inicialmente foram confeccionados 50 corpos de prova de cada compósito para o ensaio de resistência ao *ESC*, no entanto, durante a inserção dos corpos de prova no dispositivo em forma de U, houve fraturas em 45 corpos de prova do compósito B e em oito corpos de prova do compósito A. Foi necessária a utilização de outros 25 corpos de prova do compósito B para que 30 corpos de prova participassem do ensaio, totalizando 75 corpos de prova do compósito B. Para igualar ao compósito B, foram ensaiados 30 corpos de prova do compósito A (totalizando 38 corpos de prova utilizados).

A ação conjunta da tensão, provocada pela flexão do compósito, e os meios alcoólicos podem provocar a falha prematura de polímeros de metacrilatos (DE PAOLI, 2008). No entanto, não ocorreram fraturas dos espécimes durante o ensaio, independente do meio e tempo de imersão.

Os 60 corpos de prova ensaiados foram analisados por microscopia, sendo 10 corpos do ensaio de 14 dias pelo MEV e os 50 restantes (30 por 7 dias e 20 por 14 dias) analisados pelo microscópio óptico. Foi possível observar, com o microscópio óptico, linha de fratura em apenas um dos corpos de prova ensaiados em cachaça por 14 dias (fig. 5.10). É possível também observar a presença de irregularidades superficiais em todos os corpos, mas não é possível determinar se ocorreram em função do *ESC*, pois as mesmas irregularidades estão presentes em corpos que não foram ensaiados. A grande quantidade de partículas inorgânicas presentes (aproximadamente 75%, conforme discutido no item 5.2) e a cor do compósito dificultam a análise.

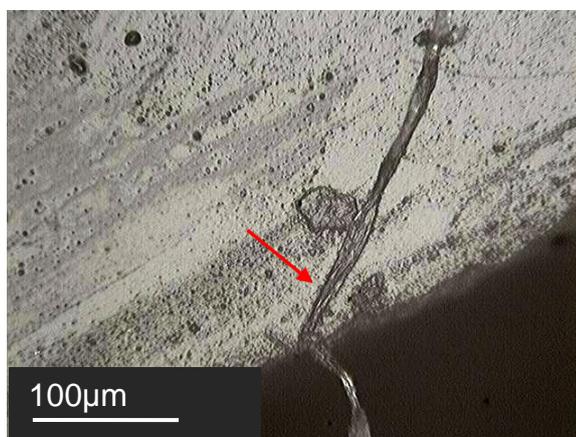


Figura 5.10 - Imagem do compósito A após ensaio de *ESC* em cachaça apresentando linha de fratura (seta). Ampliação de 200x.

As figuras 5.8 e 5.9 do item 5.5.2 mostram micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova após ensaio de resistência ao *ESC* por 14 dias, onde se observam irregularidades superficiais, mas não foi possível observar a presença de trincas ou fissuras.

Embora os polímeros amorfos, como a matriz orgânica dos compósitos ensaiados de acordo com o resultado da difração de raios x, apresentem menor

resistência ao *ESC*, o polímero termofixo, com maior grau de reticulação tem uma maior resistência (SANCHES, 2006). Pelos resultados obtidos não é possível afirmar a ocorrência ou não do fenômeno *ESC* nos compósitos odontológicos.

5.10 Alteração de cor

Devido ao formato e tamanho do corpo de prova, não foi possível a utilização de equipamento de colorimetria para avaliar as alterações provocadas pelos meios utilizados. A habilidade do olho humano de observar diferenças de cor varia entre pontos de vistas diferentes, por isso a avaliação macroscópica é de difícil acordo.

A figura 5.11 apresenta fotografia dos corpos utilizados para comparação. A fotografia foi realizada à luz do dia, apoiando os corpos de prova em uma superfície lisa e branca. Os corpos A e B foram mantidos a seco em estufa, ao abrigo da luz, durante os sete dias em que outros corpos dos compósitos A e B foram imersos em água (1), cachaça (2), cerveja (3), refrigerante (4) e vinho (5). É possível observar que os corpos imersos em vinho (A5 e B5) apresentam uma maior alteração da cor que os corpos imersos nos outros meios, sugerindo adsorção de componentes da bebida na superfície dos compósitos. Esta maior alteração de cor provocada pelo vinho também foi relatada por Luiz (2007) e Topcu *et al.* (2009). Os corpos imersos em cachaça (A2 e B2) parecem mais claros que todos os outros corpos, incluindo os que não foram submetidos a nenhum meio (A e B), provavelmente um efeito da transparência da bebida e da maior concentração de álcool (39%). Os corpos imersos em cerveja (A3 e B3) e refrigerante (A4 e B4) apresentam uma pequena alteração de cor, em relação aos corpos não imersos.

Topcu *et al.* (2009) relacionam a alteração de cor a composição da matriz orgânica do compósito, monômeros mais hidrofílicos apresentam maior absorção e maior alteração de cor, o que não foi possível avaliar neste estudo. A alteração de cor das resinas depende do meio, da composição e do tempo de armazenamento.

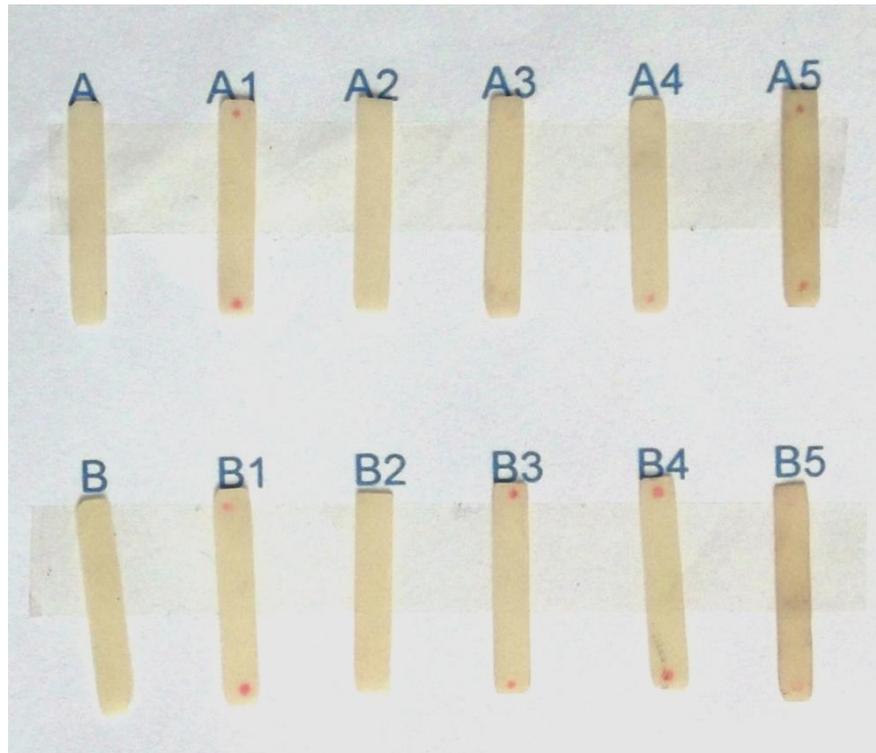


Figura 5.11 - Comparação entre os corpos de prova imersos nos meios por sete dias.

Os resultados obtidos em todos estes ensaios, nos levam a concordar com Prakki *et al.* (2005), os compósitos odontológicos parecem projetados para resistir às condições ácidas da cavidade oral.

CONCLUSÕES:

Com os testes realizados neste trabalho, pode-se concluir que o refrigerante é a bebida, utilizada neste estudo, que apresenta maior acidez e os meios alcoólicos são mais agressivos aos compósitos.

A superfície irradiada e o aparelho fotopolimerizador não influenciam significativamente no tamanho da flecha, de corpos de prova com espessura menor que 0,5mm. O aparelho LDIII promoveu menor polimerização da resina, provavelmente pelo tamanho da ponta utilizada. A menor polimerização da resina B pode ser responsável pela maior absorção e solubilidade apresentado, assim como a maior dureza é indicativo da maior fragilidade observada durante os ensaios. Com base nos resultados da medida de flecha, dureza e resistência ao *ESC*, podemos concluir que o compósito B é mais frágil que o compósito A.

A absorção de água pelas resinas testadas está dentro dos padrões exigidos pela ADA, mas o compósito B apresenta solubilidade acima do normalizado em 14 dias e, embora não possamos afirmar que não ocorra *ESC* nos compósitos odontológicos, ele também não foi identificado neste estudo.

A imersão dos compósitos odontológicos em meios que estão presentes na alimentação humana é capaz de promover alterações nas propriedades mecânicas e na estrutura destes materiais, sendo tais modificações dependentes de meio para meio e do período de tempo que estes materiais estão expostos a tais meios.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se a realização de estudos futuros:

- Avaliando apenas a fase orgânica da resina odontológica para verificar a ocorrência de *ESC*, utilizando etanol e gasolina, que são agentes de *ESC* para metacrilatos e bisfenol-A.
- Ensaio para identificação dos componentes da cerveja e vinho que foram absorvidos pelo compósito, como, por exemplo, cromatografia gasosa, uma vez que não foi possível realizá-los.
- Utilização de corpos de prova diferentes para avaliar a alteração de cor provocada pelos meios em equipamento de colorimetria.
- Aumentar o tempo dos ensaios de resistência ao *ESC* e dureza para verificar a curva de redução de resistência mecânica/dureza para cada meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADA Council on Scientific Affairs. Resin-based composites. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 134, n.4, p. 510-512, apr. 2003.

AGUIAR, F.H.B. *et al.* Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 21, n. 12, p. 1098-1103, dec. 2005.

AKOVA, T. *et al.* Effect of food-simulating liquids on the mechanical properties of provisional restorative materials. **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 22, n. 12, p. 1130-1134, dec. 2006.

ALMEIDA, C.C. de; MOTHÉ, C.G. Avaliação de compósitos odontológicos por análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 85-93, 2009.

ALVES, L. **Conceito de pH**. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica/conceito-ph.htm>. Acesso em: 28/09/2011.

ARCHEGAS, L.R.P. **Sorção e solubilidade de resinas compostas polimerizadas com luz halógena e led**. 2005. 87f. Dissertação (Mestrado em Dentística) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba.

ARNOLD, J.C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v.197, n. 1, p. 119-124, june, 1995.

ARNOLD, J.C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. **J. Mater. Sci.**, [S.l.], v. 33, n. 21, p. 5193-5204, nov. 1998.

ASAOKA, K.; HIRANO, S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. **Biomaterials**, [S.l.], v. 24, n. 6, p. 975-979, mar. 2003.

ASMUSSEN, E. Softening of BISGMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque. **Scand. J. Dent. Res.**, [S.l.], v. 92, n. 3, p. 257-261, june, 1984.

ASMUSSEN, E; PEUTZFELDT, A. Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface. **Eur J Oral Sci.**, [S.l.], v. 111, n. 3, p. 277-279, june, 2003.

BALBINOT, C.E.A. **Avaliação de propriedades mecânicas de resinas compostas nanoparticuladas**. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Materiais Dentários) – Faculdade de Odontologia, PUCRS, Porto Alegre.

BARATIERI, L.N. *et al.* Restaurações com resina composta. In: _____. **Dentística: procedimentos preventivos e restauradores**. 2. ed. São Paulo: Santos, 1992, cap. 7.

BARRETO, R.M. **Dureza Knoop de uma resina composta**: influência da fotoativação por luz halógena ou led, do tempo de armazenagem e do local de medição. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Clínica Odontológica) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

BEUN, S. *et al.* Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. **Dent. Mater.**, [S.l.] v. 23, n. 1, p. 51-59, jan. 2007.

BERGER, S.B. *et al.* Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins. **Braz. Dent. J.**, Ribeirão Preto, v. 20, n. 4, p. 314-318, 2009.

BERNIER, G.A.; KAMBOUR, R.P. The Role of Organic Agents in the Stress Cracking and Cracking of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). **Macromolecules**, [S.l.], v. 1, n. 5, p. 393-400, sep. 1968.

BIANCHI, E.C. *et al.* Comparação dos valores de desgaste abrasivo e de microdureza de 13 resinas compostas usadas em odontologia através do método do disco retificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 130-136, 2007.

BRITO, A.C.R. *et al.* Avaliação comparativa da resistência à compressão entre uma resina composta direta e duas resinas laboratoriais. **Pesq. Bras. Odontoped. Clin. Integr.**, João Pessoa, v. 7, n. 2, p. 145-148, maio/ago. 2007.

BUFFONI, S. **Resistência dos materiais**. Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – Universidade Federal Fluminense. Disponível em: <<http://www.ppgec.ufrgs.br/segovia/espaguete/arquivos/flambagem.pdf>> Acesso em: 15/10/2011.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, p. 114- 117.

CHENG, J.J. *et al.* A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground**

Space Technology, [S.I.], v. 26, n. 4, p. 582-593, july, 2011.

CONSANI, S. *et al.* Efeito dos métodos de fotoativação e de inserção sobre a dureza de resinas compostas. **Pesq. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 355-360, dez. 2002.

COSTA, L.R.V. **Avaliação da resistência adesiva e análises físico-químicas e microestrutural de resinas compostas.** 2005. 97f. Dissertação (Mestrado em Clínica Odontológica), Universidade Vale do Rio Verde de Três Corações, Três Corações.

DANTAS, R.V.F. *et al.* Características Físico-Químicas da Dieta Líquida Cafeinada. **Pesq. Bras. Odontoped. Clin. Integr.**, João Pessoa, v. 8, n. 3, p. 333-336, set./dez. 2008.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** João Carlos de Andrade (ed) 2. versão online revisada 2008, p. 100-106.

DRUMMOND, J.L. Degradation, Fatigue, and Failure of Resin Dental Composite Materials. **J. Dent. Res.**, [S.I.], v. 87, n. 8, p. 710-719, aug. 2008.

FAN, P.L. *et al.* Alternative interpretations of water sorption values of composite resins. **J. Dent. Res.**, [S.I.], v. 64, n. 1, p. 78-80, jan. 1985.

FARES, N.H. *et al.* Resistência flexural e módulo de elasticidade da resina composta. **Rev. de Clín. Pesq. Odontol.**, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 53-55, jul./set. 2005.

FERRACANE, J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent. Mater.**, [S.I.], v. 22, n. 3, p. 211-222, mar. 2006.

FERRACANE, J.L. *et al.* *In vitro* aging of dental composites in water - Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/ matrix coupling. **J. Biomed. Mater. Res.**, [S.I.], v. 42, n. 3, p. 465-472, dec. 1998.

FERRACANE, J.L. *et al.* Properties of heat-treated composites after aging in water. **Dent. Mater.**, [S.I.], v. 11, n. 6, p. 354-358, nov. 1995.

FERRAZ DA SILVA, J.M. *et al.* Resinas compostas: estágio atual e perspectivas. **Revista Odonto.**, São Bernardo do Campo, v. 16, n. 32, p. 98-104, jul./dez. 2008.

FIGUEIREDO, K.; RIBEIRO, D. **Análises Térmicas**. Apostila do Departamento de Química Universidade Federal da Paraíba. Disponível em: **Erro! A referência de hiperlink não é válida.**>. Acesso em: 17/11/2010.

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

GENEROSO, R.A. **Engenharia de Materiais: Conceitos básicos**. Disponível em:< <http://ruyalexandre.zzl.org/arquivos/engmat3conbas.pdf>> Acesso em: 15/10/2011.

GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, [S.l.], v. 17, n. 2, p. 103-114, jan. 1996.

GUIMARÃES, F.B.R. *et al.* Influência do tempo de fotopolimerização de diferentes resinas compostas na sorpção de água. **Rev. Odonto. Ciênc.**, Porto alegre, v. 23, n. 1, p. 67-71, jan./mar. 2008.

ILIE, N.; HICKEL, R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. **Clin. Oral Invest.**, [S.l.], v.13, n. 4, p. 427-438, dec. 2009.

JANSEN, J.A. Environmental Stress Cracking - The plastic killer. **Advanced Materials & Processes**, [S.l.], v. 162, n. 6, p. 50-53, june, 2004.

KIM, K.H. *et al.* The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. **J. Prosthet. Dent.**, [S.l.], v. 87, n. 6, p. 642-649, june, 2002.

LAMBRECHTS, P. *et al.* Degradation of tooth structure and restorative materials: a review. **Wear**, [S.l.], v. 261, n. 9, p. 980-986, nov. 2006.

LANA, C.R. **Identificação dos ácidos e bases**. Disponível em: **Erro! A referência de hiperlink não é válida.**. Acesso em 28/09/2011.

LI, J. *et al.* A environmental stress cracking in uniaxial tension of urethane methacrylate based resins. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 214, n. 1, p. 68-77, aug. 1996.

LI, X. Environmental stress cracking resistance of a new copolymer of bisphenol-A. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 90, n. 1, p. 44-52, oct. 2005.

LUIZ, B.K.M. **Resinas compostas fotoativadas: propriedades micro e macroscópicas após cura e armazenadas em meios que simulam dieta.** 2007. 100f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura.** Apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI do Departamento de Engenharia Mecânica – EMC da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 17/11/2010.

MANDARINO, F. Resinas compostas restauradoras. In:_____. **Restaurações estéticas em dentes anteriores.** Disponível em: <http://www.dentalprado.com.br/seap/artigos/revisao_literatura/CARACTERISTICAS%20E%20PROPRIEDADES%20DA%20RESINA%20COMPOSTA.pdf>. Acesso em: 25/07/2010. FORP-USP. Atualizado em: 18/07/2003.

MANSUR, H.S. **Técnicas de Caracterização de Materiais** - capítulo 7. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>> Acesso em 17/11/2010.

MANTE, F.F. *et al.* Effect of liquid rubber additions on physical properties of Bis-GMA based dental resins. **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 26, n. 2, p. 164-168, feb. 2010.

MCCABE, J.F.; WALLS, A.W.G. **Materiais dentários diretos: princípios básicos à aplicação clínica.** Trad. Alessandra Reis *et al.* 8. ed. São Paulo: Santos, 2006. p. 56, 169-188.

MELO, R.N. *et al.* Efeito combinado da radiação gama e stress cracking no policarbonato. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Foz do Iguaçu, PR – out./2009.

MENEGAZZO, L.M.; MORAES, J.C.S. Estudo do grau de conversão e dureza em compósitos odontológicos fotopolimerizáveis. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. p. 2675-2681.

MITRA, S.B. *et al.* An application of nanotechnology in advanced dental materials. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 134, n. 10, p. 1382-1390, oct. 2003.

MORAES, L.G.P. **Análise quantitativa de espectros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos fotoativados.** 2004. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha

Solteira, Universidade Estadual Paulista, São Paulo.

MORAES, M.A.S. *et al.* A história da resina composta na odontologia. Final. **Odontologia, ciência e saúde Revista do CROMG**. Belo Horizonte, v. 9, n. 4, p. 210-213, out./dez. 2003a.

MORAES, M.A.S. *et al.* A história da resina composta na odontologia. Parte 1. **Odontologia, ciência e saúde Revista do CROMG**. Belo Horizonte, v. 9, n. 2, p. 72-77, abr./jun. 2003b.

MORAES, M.A.S. *et al.* A história da resina composta na odontologia. Parte 2. **Odontologia, ciência e saúde Revista do CROMG**. Belo Horizonte, v. 9, n. 3, p. 159-162, jul./set. 2003c.

NEVES, A.D. *et al.* Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. **Pesq. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 349-354, 2002.

NOORT, R. van. **Introdução aos materiais dentários**. Trad. Luiz Narciso Baratieri; Silvio Monteiro Junior; Patrícia Rocha Kawase. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. p. 55-77, 99-146.

ORÉFICE, R.L. *et al.* In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 22, n. 1, p. 77-81, feb. 2003.

ÖRTENGREN, U. *et al.* Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behavior of three composite resin materials. **Journal of Dentistry**, [S.l.], v. 29, n. 1, p. 35-41, jan. 2001.

PEREIRA, J.C. Tratamentos conservadores da vitalidade pulpar: princípios biológicos e químicos. **Biodonto**, Bauru, v. 2, n. 3, p. 24, maio/jun. 2004.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **Eur. J. Oral. Sci.**, [S.l.], v. 105, n. 2, p. 97-116, apr. 1997.

PFEIFER, C.S. *et al.* Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 25, n. 9, p. 1136-1141, sep. 2009.

PICCOLI, R. *et al.* Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

PIRES, H.C. *et al.* Avaliação da dureza Vickers de 29 resinas compostas. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 28, n. 3, p. 16-23, set./dez. 2007.

PRAKKI, A. *et al.* Influence of pH environment on polymer based dental material properties. **Journal of Dentistry**, [S.l.], v. 33, n. 2, p. 91-98, feb. 2005.

RAWLS, H.R.; ESQUIVEL-UPSHAW, J. Resinas restauradoras. In: ANUSAVICE, Kenneth J. **Phillips materiais dentários**. Trad. de Alessandro Dourado *et al.* 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. cap. 15, p. 375-417.

RATTI, G. **Técnicas de análise química de compostos inorgânicos**. Apostila. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_8_Analise_Quimica_PMI-2201.pdf> Acesso em: 26/08/2011.

RITTO, F.P. *et al.* Influência das fontes halógena e LED e modos de ativação no grau de conversão de dois compósitos. **Rev. Bras. Odontol.**, Rio de Janeiro, v. 67, n. 2, p. 220-227, jul./dez. 2010.

ROCHA, R.S.F. **Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas**: grau de conversão, dureza e expansão térmica. 2006. 73f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. São Paulo.

RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Apostila de Caracterização de Materiais III do Departamento de Engenharia Mecânica do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 17/11/2010.

RODRIGUES NETO, E. *et al.* Estudo comparativo de aparelhos fotopolimerizadores para determinar o grau de conversão de resinas compostas utilizando o espectrofotômetro de infravermelho. **RGO**, Porto Alegre, v. 55, n.4, p. 357-361, out./dez. 2007.

SANCHES, N.B. **Avaliação dos parâmetros que influenciam na resistência de poli(tereftalato de etileno) a fissuras provocadas por tensão sob ação de agentes químicos**. 2006. 202f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de

Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Rio de Janeiro.

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

SARRETT, D.C. *et al.* The effects of alcoholic beverages on composite wear. **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 16, n. 1, p. 62-67, jan. 2000.

SIDERIDOU, I.D. *et al.* Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites. **Biomaterials**, [S.l.], v. 25, n. 15, p. 3087-3097, july, 2004.

SIDERIDOU, I.D. *et al.* **Physical properties of current dental nanohybrid and nanofill light-cured resin composites** Dent. Mater. [S.l.], v. 27, n.6, p. 598-607, june, 2011.

SKOOG, D.A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. Editora Thompson, 8.ed. 2005, tradução, cap. 24, 25. Disponível em: < http://www.4shared.com/document/8sXMKUTG/LIVRO_-Fundamentos-de-Quimica-.html> Acesso em: 30/09/2011.

SKOOG, D.A. *et al.* **Princípios de análise instrumental**. Trad. Ignez Caracelli *et al.* 5. ed. Bookman, 2002. p.116, 253-258, 343-349.

SOUSA, A.R. *et al.* The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 91, n. 7, p. 1504-1512, july, 2006.

SOUSA, A.R. *et al.* The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 92, n. 8, p. 1465-1475, aug. 2007.

SOUSA, A.R. *et al.* The ESC behaviour of a toughened PMMA after exposure to gamma radiation. **J. Mater. Sci.**, [S.l.], v. 44, n. 4, p. 1035-1044, feb. 2009.

SOUZA, R.O.A. *et al.* Avaliação da dureza Vickers de resinas compostas de uso direto e indireto. **Cienc. Odontol. Bras.**, São José dos Campos, v. 12, n. 1, p. 23-30, jan./mar. 2009.

TEÓFILO, E.T. *et al.* *Stress Cracking* e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 3, p.

202-211, 2009.

TOPCU, F.T. *et al.* Influence of Different Drinks on the Colour Stability of Dental Resin Composites. **Eur. J. Dent.**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 50-56, jan. 2009.

WILLEMS, G. Resinas compostas. In: BARATIERI, L.N. *et al.* **Estética: Restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados**. São Paulo: Santos, 1995, cap. 4.

WONGKHANTEE, S. *et al.* Effect of acidic food and drinks on surface hardness of enamel, dentine, and tooth-coloured filling materials. **Journal of Dentistry**, [S.l.], v. 34, n. 3, p. 214-220, mar. 2006.

WU, X. *et al.* Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Dent. Mater.**, [S.l.], v. 26, n. 5, p. 456-462, may, 2010.

YAP, A.U.J. *et al.* Chemical degradation of composite restoratives. **Journal of Oral Rehabilitation**, [S.l.], v. 28, n. 11, p. 1015-1021, nov. 2001.

ZHANG, L. *et al.* Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with nano-scaled single crystals of fibrillar silicate. **J. Mater. Sci.**, [S.l.], v. 45, n. 9, p. 2521-2524, may, 2010.

ZIMMERLI, B. *et al.* Composite materials: Composition, properties and clinical applications. A Literature Review. **Schweiz Monatsschr Zahnmed**, [S.l.], v. 120, n. 11, p. 972-986, 2010.