

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**O Estudo do Efeito de Dois Modos de Fotopolimerização nas  
Propriedades Mecânicas e Térmicas de Duas Marcas de Resinas  
Dentais Comerciais**

Autor: Fabiana Andrade Moreira

Orientador: Prof. Dr. Wagner do Santos Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro 2005



Dissertação de Mestrado defendida por Fabiana Andrade Moreira e aprovada em catorze de fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

---

Profa. Dra. Leila Peres

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.

---

Orientador

Aos meus queridos pais  
Braz e Isabel,  
e minha querida  
irmã Maria Luiza.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Doutor Wagner dos Santos Oliveira, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pela orientação, incentivo e confiança.

Aos meus pais, Braz e Isabel, e minha irmã Maria Luiza por toda força, compreensão, incentivo e amor incondicional.

Aos professores e técnicos do Departamento de Tecnologia de Polímeros, pela formação e colaboração.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos amigos e colegas do Departamento de Tecnologia de Polímeros, em especial, Fernanda, Pablo, Fabrício, Alexandre, Noronha, André, Rodolfo e Viktor.

A Ângela, Virgínia e Cassiane, amigas que me ajudaram sempre com muita paciência, e pelas viagens agradáveis e divertidas.

Aos meus amigos que, mesmo distantes, sempre acreditaram em mim e me incentivaram.

Aos colegas Edson e Wilson, pelos materiais cedidos e emprestados.

Acima de tudo agradeço a Deus, pois sem sua presença divina em minha vida, nada seria possível.

*Fabiana A. Moreira  
Campinas, fevereiro 2005.*

*“...associai com a vossa fé a virtude;  
com a virtude, o conhecimento;  
com o conhecimento, o  
domínio próprio...”*

**II Pedro 1:5-6**

## RESUMO

As resinas compostas vêm sendo desenvolvidas para o mercado odontológico desde a segunda metade do século passado, devendo atender a uma série de requisitos necessários para o bom desempenho da restauração. Isto pode ser conseguido através da variação da composição das resinas compostas, em relação aos monômeros que compõem a matriz polimérica e as cargas inorgânicas, como também de parâmetros relacionados ao aparelho fotopolimerizador, tais como intensidade e tipo de fonte. Os objetivos desta pesquisa foram avaliar a influência causada nas propriedades mecânicas e térmicas, de duas resinas comerciais, Z100 (3M) e Charisma (Heraeus Kulzer). Bem como, a influência do tipo de fotopolimerizador, utilizando fontes do tipo luz halógena e diodo emissor de luz, LED. As avaliações foram realizadas por análise termodinâmica mecânica, DMA e calorimetria diferencial exploratória, DSC. Um planejamento fatorial  $2^2$  (2 variáveis 2 níveis cada variável) foi utilizado para analisar os resultados. As variáveis foram resina comercial e aparelho fotopolimerizador, sendo os níveis para a primeira as resinas Z100 e Charisma, e para a segunda, os níveis foram os fotopolimerizadores tipo LED e tipo luz halógena. As duas resinas apresentaram diferentes propriedades mecânicas e térmicas. Além disso o tipo de aparelho fotopolimerizador também influenciou os resultados. As resinas fotopolimerizadas por luz halógena apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas. Pôde-se observar que a resina Charisma apresentou cura térmica no decorrer das duas análises. Esta mesma resina obteve o melhor desempenho no DMA provavelmente por ser susceptível a pós cura.

**Palavras – chave:** resinas compostas, aparelho fotopolimerizador, propriedades mecânicas e térmicas.



## ABSTRACT

The resins composite have been developed to dentistry purposes since the second half of the last century. The research of these materials must take into account a serie of requirements that further a suitable performance to the restoration. Due to the resins composite are submitted to the oral environment, they will must be biocompatible, and to present thermal, dimensional e mechanical stability. This can be obtained to differences in resin and filler composition and the parameters related to the light cure unit, as intensity and type of source. The aim of this study was to evaluate mechanical and thermal properties of two commercial resins. The data were obtained by use of resins Z100 and Charisma. The materials were irradiated by halogen light source and light emission diode (LED). The specimens obtained were analyzed by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). A factorial planning  $2^2$  (2 variable and 2 levels) was utilized to evaluate the data. The results showed different mechanical and thermal properties to each resin and type of light unit cure. The resins photopolimerized by halogen light presented better mechanical and thermal properties. It was observed that Charisma resin presented thermal cure in elapsing of the two analyses and showed better mechanical properties probably for being receptive postcure.

**Keywords:** resins composite, light unit cure, mechanical and thermal properties.

## SUMÁRIO

Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Lista de figuras.....	xii
Lista de tabelas.....	xiv
Nomenclatura.....	xv
Unidades.....	xvi
<b>Capítulo I – Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
2 – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 – Composição e estrutura do dente.....	3
2.2 – Resinas Compostas.....	4
2.2.1 – Monômero principal.....	4
2.2.2 - Monômero diluente.....	7
2.2.3 – Cargas Inorgânicas.....	8
2.2.4 – Agente Silano.....	10
2.2.5 – Inibidor de Polimerização.....	10
2.2.6 – Iniciador ou Ativador.....	10
2.2.7 – Fontes de Luz.....	10
2.3 – Problemas gerados durante a contração.....	12
2.4 – Influência da carga.....	13
2.5 - Influência do fotopolimerizador.....	15
2.6 – Caracterização de resinas compostas por DMA e DSC.....	17
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos.....</b>	<b>24</b>
3 – Materiais e Métodos.....	24

3.1 – Materiais.....	24
3.1.1 – Resinas Compostas.....	24
3.1.2 – Aparelhos fotopolimerizadores.....	26
3.2 – Métodos.....	27
3.2.1–Análise DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória.....	27
3.2.2 – Análise DMA/DMTA – Análise Termodinâmico Mecânica.....	29
3.3 – Análise da influência das variáveis.....	30
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussão.....</b>	<b>31</b>
4 - Resultados e Discussão.....	31
4.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC.....	31
4.2 – DMA/DMTA - Análise Termodinâmico Mecânica.....	37
4.3 – Interpretação do efeitos.....	43
<b>Capítulo V – Conclusão e Trabalhos Futuros.....</b>	<b>51</b>
5.1 – Conclusão.....	51
5.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	52
Referências Bibliográficas.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema da estrutura de dente humano.....	3
Figura 2.2 – BisGMA.....	5
Figura 2.3 – Dimetacrilato uretano.....	5
Figura 2.4 – Reação de iniciação da polimerização via radical livre.....	6
Figura 2.5 – Reação de propagação da polimerização via radical livre.....	6
Figura 2.6 – Reação de terminação da polimerização via radical livre.....	7
Figura 2.7 –TEGDMA.....	7
Figura 2.8 – Fotomicrografia da Z100-3M.....	9
Figura 2.9 – Fotomicrografia da Charisma - Heraeus K�lzer .....	9
Figura 2.10 – Temperatura de transi�o vítreia de vários modos de fotopolimeriza�o.....	19
Figura 2.11 – Log do Módulo de Armazenamento (E') e tan $\delta$ obtido por DMA versus Temperatura.....	22
Figura 3.1- Resina composta Z100-3M.....	25
Figura 3.2 - Resina composta CHARISMA – Heraeus Kulzer.....	25
Figura 3.3 – Fotopolimerizador Tipo Luz Halógena–Optilight Plus.....	26
Figura 3.4– Fotopolimerizador Tipo LED – Dabi Atlante.....	27
Figura 3.5– Equipamento DSC 2920 TA Instruments.....	28
Figura 3.6 – Equipamento DMA 2980 TA Instruments.....	29
Figura 4.1 – Fluxo de calor X Temperatura de Z100/Hal.....	32

Figura 4.2 – Fluxo de calor X Temperatura de Z100/LED.....	32
Figura 4.3 – Fluxo de calor X Temperatura de Charisma/Hal.....	33
Figura 4.4 – Fluxo de calor X Temperatura de Charisma/LED.....	33
Figura 4.5 – Temperatura de Transição Vítrea X Resina/Fotopolimerizador.....	34
Figura 4.6 – Entalpia X Resina/Fotopolimerizador.....	35
Figura 4.7 – Módulo de Armazenamento e $\tan\delta$ X Temperatura de Z100/Hal.....	38
Figura 4.8 – Módulo de Armazenamento e $\tan\delta$ X Temperatura de Z100/LED....	38
Figura 4.9 – Módulo de Armazenamento e $\tan\delta$ X Temperatura de Charisma/Hal.....	39
Figura 4.10 –Módulo de Armazenamento e $\tan\delta$ X Temperatura de Charisma/LED.....	39
Figura 4.11 – Temperatura de transição vítrea $T_g$ X Resina/Foto.....	40
Figura 4.12 – Módulo de Armazenamento $E'$ X Resina/Foto.....	41
Figura 4.13 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta Temperatura de Transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ).....	45
Figura 4.14 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta variação de entalpia $\Delta H$ (J/g).....	46
Figura 4.15 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta Temperatura de Transição Vítrea, $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ).....	48
Figura 4.16 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta Módulo de Armazenamento $E'$ a $37^{\circ}\text{C}$ (MPa).....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-Especificação fornecida pela 3M – Z100.....	24
Tabela3.2-Especificação fornecida pela Heraeus Kulzer– Charisma.....	25
Tabela 3.3 - Fotopolimerizador do tipo Luz Halógena – Optilight Plus.....	26
Tabela 3.4 - Fotopolimerizador do tipo LED – Ultraled XP.....	27
Tabela 3.5 – Preparação das Amostras – Resina x Fotopolimerizador.....	28
Tabela 3.6 – Especificação do tipo de Resina e Fotopolimerizador em níveis inferior (-1) e superior (+1).....	30
Tabela 4.1 – Valores da $T_g$ (°C) e $\Delta H$ (J/g) obtidos por DSC.....	34
Tabela 4.2 –Valores de $T_g$ (°C) e Módulo de armazenamento (MPa) obtidos por DMA.....	40
Tabela 4.3 - Resultados utilizados no Planejamento Fatorial $2^2$ – Valores obtidos para $T_g$ (°C)-DSC, Entalpia (J/g), $T_g$ (°C)-DMA e $E'_{37^\circ\text{C}}$ (MPa) e respectivos Níveis da Resina e do Fotopolimerizador.....	43
Tabela 4.4 - Cálculo do efeito na Temperatura de Transição Vítreia, $T_g$ (°C) – DSC.....	43
Tabela 4.5 - Cálculo do efeito na Variação de entalpia, $\Delta H$ (J/g) - DSC.....	45
Tabela 4.6 - Cálculo dos efeitos na Temperatura de Transição Vítreia, $T_g$ (°C) - DMA.....	47
Tabela 4.7 - Cálculo dos efeitos na Módulo de Armazenamento, $E'$ (MPa) - DMA.....	49

## NOMENCLATURA

### ABREVIações

BisGMA - 2,2 – bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)-fenilpropano]

DMA – análise termodinâmico mecânica

DSC – calorimetria diferencial exploratória

E'' – Módulo de perda

E' – Módulo de armazenamento

FTIR – espectroscopia de infra vermelho com transformada de Fourier

HPMA-hidroxipropil metacrilato

KHN – teste de dureza Knoop

LED – aparelho fotopolimerizador do tipo diodo emissor de luz

MPS – metacrilolpropilsilano, agente silano de acoplamento

P.M. – peso molecular

P50-resina comercial da empresa 3M

Tan $\delta$  - relação entre o módulo de perda por módulo de armazenamanto

TEGDMA – trietilenoglicol dimetacrilato

Tg – temperatura de transição vítrea

UDMA–1,6-bis-(metacriloxi-2-etoxiaminocarbonila)-2,4,4-trimetil hexano

T – temperatura em °C

Z100 – resina comercial da empresa 3M

Charisma – resina comercial da empresa Heraues Kulzer

$\Delta H$  – variação de entalpia.

## **UNIDADES**

$\mu\text{m}$  – micrômetro

$\text{cm}^3$  – centímetro cúbico

$\text{g/mol}$  – grama/mol

$\text{Hz}$  – Hertz

$\text{J/g}$  – Joule/ grama

$\text{mg}$  – miligrama

$\text{mm}$  – milímetro

$\text{MPa}$  – Mega Pascal

$\text{mW/cm}^2$  – miliwatt/centímetro ao quadrado

$^{\circ}\text{C}$  – grau Celsius

$^{\circ}\text{C} / \text{min}$  - grau Celsius/ minuto

$\text{s}$  – segundo

$\text{W/g}$  – Watt/grama



## **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

As resinas compostas têm sido amplamente empregadas em restaurações dentárias, como alternativa em relação as ligas metálicas, proporcionando uma restauração com melhor estética. Torna-se necessário à pesquisa destes materiais com matriz polimérica, que estarão sujeitos às variações do ambiente bucal. Como os dentes, as restaurações serão submetidas a esforços mastigatórios, alterações químicas e térmicas provocadas pela ingestão de alimentos, e devido à própria saliva.

Para que a utilização das resinas compostas tenha um bom desempenho, as restaurações deverão apresentar adequadas propriedades mecânicas, biocompatibilidade com o ambiente bucal, proveniente da baixa dissolução de monômeros e outros componentes, estabilidade térmica, dimensional e de cor, redução na contração de polimerização, capacidade de liberação de flúor e outras substâncias para reduzir o surgimento de cáries.

As resinas compostas atualmente disponíveis no mercado de materiais dentários são formadas basicamente por uma matriz polimérica e cargas inorgânicas. Estas resinas dentais irão se polimerizar, tornando-se um material rígido, através da ativação feita pela emissão de luz visível, promovida por um aparelho conhecido como fotopolimerizador.

As propriedades mecânicas e térmicas da restauração final serão afetadas diretamente pela composição da resina composta, como pelo modo de fotopolimerização adotado. De acordo com FERRACANE (1986), ASMUSSEN e PEUTZFELDT (2001), as variações das quantidades de monômero principal e diluente irão causar diferentes graus de conversão influenciando nas propriedades mecânicas destes materiais.

VENHOVEN (1996) e FERRACANE (1998) em seus estudos mostraram que a quantidade, o tamanho e a morfologia de partícula de carga irão afetar diretamente as propriedades mecânicas, como, por exemplo, resistência ao desgaste.

Segundo ATAI (2003), tanto a variação na quantidade de monômeros quanto das cargas inorgânicas são responsáveis pelo desempenho da resina composta.

O modo de fotopolimerização, que depende de diferentes intensidades de luz emitida e do tipo de aparelho fotopolimerizador, pode influenciar na estrutura polimérica das resinas afetando diretamente as propriedades finais da restauração, SILIKAS (2000), LOVELL et al (2001), SOH e YAP (2004).

De acordo com PEUTZFELDT e ASMUSSEN (2000), MUSANJE e FERRACANE (2003), além da composição da resina composta, em relação a matriz polimérica e carga inorgânica, o modo de fotopolimerização também poderá influenciar as propriedades mecânicas e térmicas finais destes materiais.

Considerando todos estes fatores, o presente estudo, é o primeiro trabalho na Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais que avalia como as propriedades mecânicas e térmicas obtidas por DMA e DSC estarão sendo influenciadas por:

- Duas marcas de resinas compostas comerciais, e
- Dois tipos de aparelhos fotopolimerizadores.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As resinas compostas são materiais utilizados em restaurações odontológicas e por isso torna-se importante neste capítulo a exposição de conceitos básicos necessários para o conhecimento das mesmas, bem como a apresentação de estudos realizados com estes materiais.

### 2.1 – Composição e estrutura do dente

Os dentes são estruturas duras, calcificadas e presas aos maxilares superior e inferior, tendo como função primordial a mastigação. Além disso, influenciam diretamente na articulação da linguagem.

A parte central do dente possui nervos sensitivos e vasos sanguíneos que estão protegidos por camadas. O esmalte, substância mais dura é a camada mais externa e tem como função proteger a dentina.

A dentina é a camada semelhante ao osso que está sob o esmalte e circunda toda a polpa, da coroa até a raiz. A polpa dental é um tecido conjuntivo todo vascularizado e inervado, que preenche a cavidade pulpar .

O cemento é um tecido duro, semelhante ao osso, que separa a raiz do ligamento peridental, responsável por prender a raiz e ligar o dente à gengiva e à mandíbula. Na Figura 1 é apresentado esquema dos constituintes do dente, WEBCIENCIA (2004).

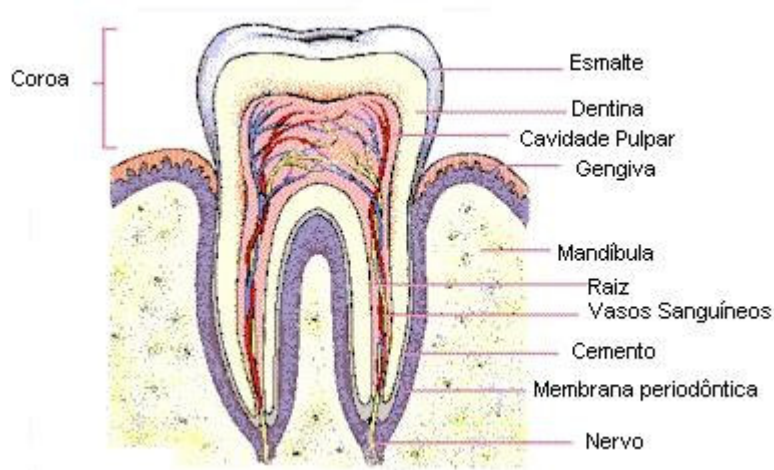


Figura 2.1 – Esquema da estrutura de dente humano, WEBCIENCIA (2004).

Em geral, a preparação da cavidade dentária para colocação da resina composta é feita primeiramente através do isolamento do dente e remoção da cárie. Após isso faz-se o condicionamento ácido para remoção de uma camada conhecida como “smear layer” . Esta camada dificulta a adesão, porque é responsável pela diminuição da permeabilidade da dentina. A remoção é feita com ácido fosfórico a 37%. Posteriormente, a cavidade é lavada e o excesso de água removido. Após isto a cavidade esta pronta para receber o material restaurador que deve ser colocado em camadas sucessivas de 2 mm seguido de sua fotopolimerização. A restauração será finalizada com o polimento, 3M (2004).

## **2.2 – Resinas compostas**

Resina composta é o termo utilizado na odontologia para um material constituído por monômero principal, monômero diluente, cargas inorgânicas, agente silano, inibidor de polimerização, componentes iniciadores/ativadores e estabilizantes ultra-violeta, COMBE (1999). A resina composta se torna um polímero, material rígido pela polimerização que se inicia através da absorção de luz visível emitida por um aparelho fotopolimerizador ou por ativação química.

### **2.2.1 – Monômero Principal**

Os polímeros são macromoléculas formadas através da reação entre monômeros, moléculas pequenas. Estes materiais são classificados em termoplásticos, termorrígidos ou termofixos. Termoplásticos irão fluir durante o processamento, quando submetidos à pressão e aquecimento e, ao resfriarem tornam-se sólidos novamente, é um processo reversível. Os termorrígidos são plásticos que ao serem submetidos ao aumento de temperatura e pressão, amolecem somente uma vez, sofrendo processo de cura, transformação química irreversível, tornando-se rígido, ROSEN (1993).

O monômero principal, segundo COMBE (1999) é baseado em espécies dimetacrilatos aromáticos que apresentam alto peso molecular, MOSZER e SALZ (2001). O monômero conhecido como BisGMA, 2,2 – bis-[4-(2-hidroxi-3-

metacrilóxi-propil-1-oxi)-fenilpropano, peso molecular 512 g/mol, apresentado na Figura 2.2, foi introduzido no início da década de 60, por BOWEN (1962) e, até os dias de hoje, vem sendo empregado como o principal componente da matriz polimérica, CAVINA (2003). Este monômero apresenta alta viscosidade e ao ser submetido à fotopolimerização por cadeia via radical livre forma um rígido polímero reticulado. Durante a polimerização este monômero irá sofrer contração MOSZER e SALZ (2001).

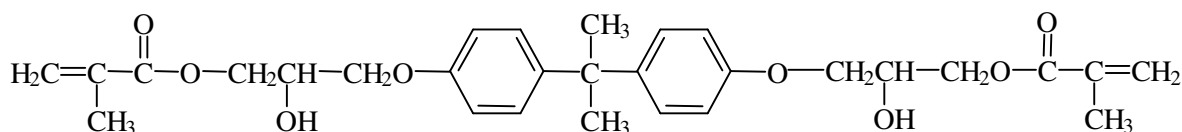


Figura 2.2– Estrutura Molecular do Monômero BisGMA - 2,2 – bis-[4-(2-hidroxi-3-metacrilóxi-propil-1-oxi)-fenilpropano]

Outros monômeros, como os dimetacrilatos uretanos, podem substituir o monômero de Bowen. O monômero UDMA, apresentado na Figura 2.3, é um exemplo, que apresenta peso molecular menor que o Bis-GMA, COMBE (1999). O UDMA é produto da porção alifática do BisGMA com um di-isocianato, PEUTZFELDT (1997).

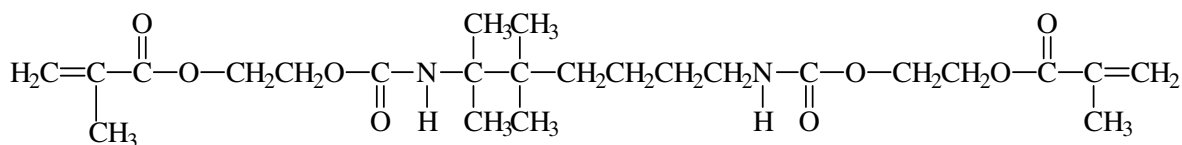


Figura 2.3– Estrutura Molecular do Monômero UDMA - dimetacrilato uretano

Segundo CANAVEROLO (2002), a polimerização em cadeia ocorrerá com o rompimento da dupla ligação do monômero e assim sua reação com outras duplas ligações de moléculas de monômero. A abertura da dupla ligação durante a polimerização em cadeia, forma duas ligações simples, resultando num processo exotérmico. Assim, para que ocorra a polimerização em cadeia é necessário a presença de duplas ligações nas moléculas de monômero, fato este que pode-se observar na estrutura dos dimetacrilatos.

A polimerização via radical livre ocorre obedecendo uma seqüência de três passos: iniciação, propagação e terminação, ODIAN (1970). A iniciação, apresentada na Figura 2.4, é responsável pelo rompimento das duplas ligações através de uma espécie ativa, conhecida como radical livre, originada a partir de um iniciador que ataca a dupla ligação de um monômero (C=C), transferindo o sítio ativo e dando início à polimerização, CANEVAROLO (2002).

- Iniciação:

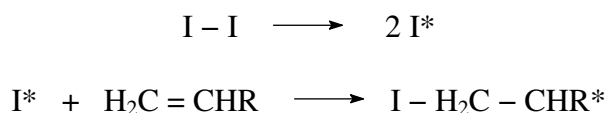


Figura 2.4 – Reação de iniciação da polimerização via radical livre

As espécies ativas podem ser obtidas por decomposição térmica, redução do radical com metais ou via fotoquímica, PAPAS (1992). No caso de resinas compostas, um dos modos possíveis de ativação é através da absorção de luz visível pelo iniciador, NOMURA (2002).

- Propagação:

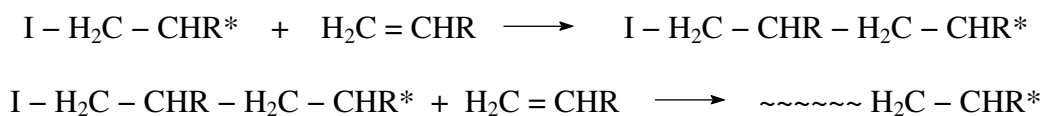


Figura 2.5 – Reação de propagação da polimerização via radical livre

Segundo CANEVAROLO (2002), na propagação, representada pela Figura 2.5, ocorre a transferência do centro ativo de monômero a monômero, com o crescimento da cadeia a uma velocidade altíssima e baixa energia de ativação. O término da polimerização via radical livre, demonstrada na Figura 2.6, ocorrerá com a suspensão do crescimento da cadeia devido ao desaparecimento do centro ativo, por desproporcionamento ou transferência que depende do tipo de monômero e das condições de polimerização.



Segundo COMBE (1999), as cargas inorgânicas têm um importante papel nas resinas dentais, pois além de melhorarem as propriedades mecânicas, reduzem o coeficiente de expansão térmica e a contração, e contribuem para boa estética.

As resinas compostas podem ser classificadas de acordo com o tipo de carga, tamanho e distribuição das partículas e, quantidade de carga.

Os compósitos mais antigos, conhecidos como “macrofilled” (macrocarga) com partículas de carga constituídas por fibras de vidro, fosfato de cálcio e sílica com diâmetro de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Estes materiais apresentavam baixa resistência ao desgaste, devido ao tamanho da partícula que se desprendia rapidamente do restante do material.

Em 1970, foram desenvolvidas as resinas compostas “microfilled” (microcargas), com uma melhor resistência durante o polimento, pois tinham tamanho de partícula de sílica coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ .

As resinas compostas híbridas foram então, desenvolvidas apresentando cargas com uma distribuição de tamanho de partículas, entre 0,05 e 2  $\mu\text{m}$ , sendo então compostas por  $\text{SiO}_2$  (óxido de silício),  $\text{BaO}$  (óxido de bário),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (óxido de boro) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de alumínio), COMBE (1999).

Foi ainda lançada no mercado, a resina composta de carga contínua, um material composto por somente um tipo de carga. Suas partículas são arredondadas, e formada de um único mineral sintético de zircônio/sílica. O tamanho da partícula de carga varia de 0,01 a 3,5  $\mu\text{m}$ , COMBE (1999).

As Figuras 2.8 e 2.9 são fotomicrografias obtidas por MEV (aumento de 2500X) de duas resinas compostas a Z100 e Charisma, fabricadas pelas empresas 3M e Heraeus Kúlzer, respectivamente, MANUAL 3M (2004). Pode-se observar a distribuição das partículas para cada resina. Na resina Z100 a distribuição do tamanho de partícula é bem larga, 0,01 a 3,3 $\mu\text{m}$ , formado por partículas de zircônia e sílica. A resina Charisma possui uma distribuição de



tamanho de partículas mais estreita, com diâmetro médio de partícula, cerca de  $0,7\mu\text{m}$ , sendo constituídas por óxido de bário e sílica, HERAEUS KÜLZER (2004).

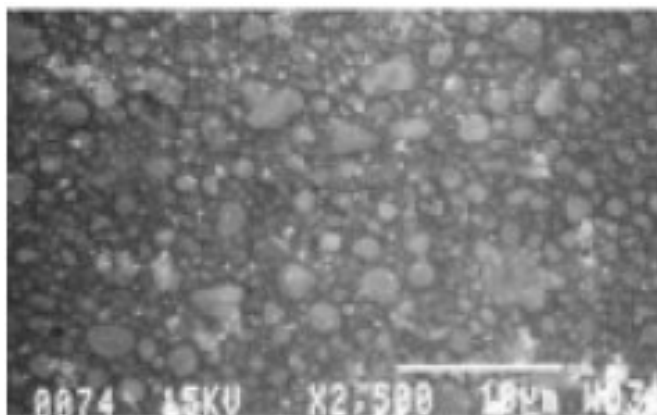


Figura 2.8 – Fotomicrografia da resina dental obtida por MEV, Z100 fabricada pela 3M. MANUAL 3M (2004)

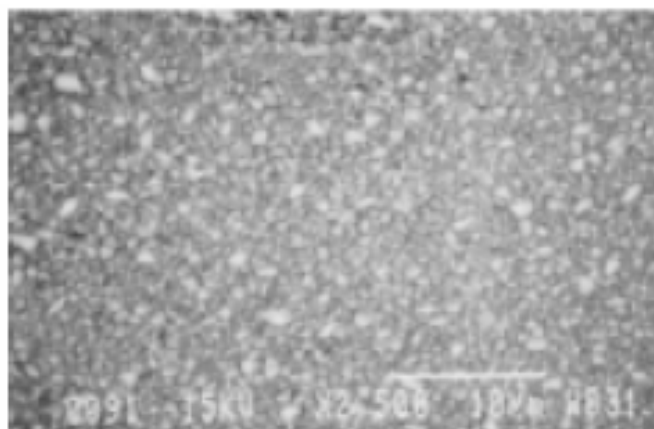


Figura 2.9 – Fotomicrografia da resina dental obtida por MEV, Charisma fabricada pela Heraeus Külzer. MANUAL 3M (2004)

Além dessas, as resinas condensáveis, compactáveis, apresentam compactação semelhante ao do amálgama e usam fibras longas de 40 a  $60\mu\text{m}$ .

Recentemente estão sendo introduzidas resinas compostas com cargas minerais nanométricas que diminuem a contração de polimerização, segundo o trabalho de CONDON e FERRACANE (2002), além de diminuir a viscosidade

do material podendo melhorar a capacidade de fluidez, de acordo com os resultados obtidos por DAVIDSON e GEE (1984).

#### **2.2.4 – Agente Silano**

Composto presente na formulação da resina composta utilizado como agente de acoplamento sendo aplicado na superfície da carga, proporcionando melhor interação química entre a matriz polimérica e a carga inorgânica, RABELLO (2000).

#### **2.2.5 - Inibidor de polimerização**

Tem a função de inibir a polimerização do monômero dimetacrilato durante o armazenamento. Geralmente são empregados compostos com hidroquinona, COMBE (1999).

#### **2.2.6 – Iniciador ou Ativador**

Espécie que será ativada, no caso das resinas compostas, através da luz visível. São substâncias químicas que geram radicais livres, iniciando a polimerização ao absorverem comprimentos de onda de 460 – 485 nm. COMBE (1999). Segundo NOMURA *et al* (2002) o iniciador mais utilizado comercialmente é a canforquinona, que absorve luz visível a 470 nm.

#### **2.2.7 – Fontes de Luz para fotopolimerização**

Os aparelhos fotopolimerizadores são responsáveis pela polimerização das resinas dentais ativadas por luz visível. De acordo com MONTENEGRO *et al* (2003) o fotopolimerizador é composto basicamente por uma lâmpada, filtro óptico e condutor de luz. Este equipamento é de grande importância no desempenho final da restauração, pois quando usado de maneira incorreta, ou com menor

intensidade, poderá causar alterações na restauração final, como, mudança de cor, maior porosidade, diminuição da adesão ao tecido dental, maior desgaste e baixa resistência mecânica. Estes fatores estarão sendo diretamente afetados pela não polimerização adequada de camadas mais profundas da restauração, conduzindo à microinfiltração, ao aumento do índice de sensibilidade pós-operatória e possíveis falhas na restauração.

Segundo CORRÊA (2004), o aparelho fotopolimerizador tipo luz halógena possui uma lâmpada onde se utiliza um gás inerte derivado de halogênios. Este aparelho possui um filamento do metal, tungstênio, protegido por uma cápsula de quartzo, RUEGGERBERG (1999). Emite luz quente, conhecida como incandescência, HALLIDAY *et al* (1992).

A lâmpada de luz halógena possui uma faixa espectral de emissão de luz de 300 a 1000nm, irradiando, portanto na faixa do infravermelho e ultravioleta, FUJIBAYASHI (1996). Para este tipo de fotopolimerizador é, portanto, necessário, o uso de filtros especiais para que o aparelho emita radiação na faixa apropriada, entre 400 e 500 nm, LEE (1993). Devido ao aquecimento do aparelho existe um ventilador, que aumenta o consumo de potência, NOMURA (2002). Outro fator importante foi determinado por BARGUI (1994) é que 45% dos fotopolimerizadores tipo luz halógena, emitem intensidade abaixo do valor anunciado pelos fabricantes.

A intensidade de luz emitida por um fotopolimerizador do tipo luz halógena varia bastante, podendo ultrapassar a  $1000 \text{ mW/cm}^2$ , RUEGGERBERG (2000).

Outro tipo de aparelho fotopolimerizador que está substituindo o de luz halógena é o fotopolimerizador do tipo diodo emissor de luz, LED, "light emitting diode". Neste aparelho a emissão de luz fria, conhecida como luminescência, é feita por um semicondutor, não havendo aquecimento. Devido a este fotopolimerizador apresentar uma faixa de emissão estreita, por volta de 470 nm, o uso de filtros torna-se dispensável, pois em geral para as resinas compostas, o iniciador é ativado nesta faixa, FUJIBAYASHI (1996). Em comparação com a luz halógena a intensidade de luz emitida pelos aparelhos de LED mais antigos é

mais baixa, em torno de  $110 \text{ mW/cm}^2$ , MARTIN (1998). Porém os modernos possuem uma intensidade de  $1100 \text{ mW/cm}^2$ , CORRÊA, (2004).

### **2.3 – Problemas gerados durante a polimerização**

A polimerização de monômeros dimetacrilatos nas resinas compostas dentais resultam numa alta reticulação da estrutura. Porém a conversão do monômero não é completa e sempre haverá a presença de quantidades consideráveis de duplas ligações pendentes, FERRACANE (1997).

A densidade de reticulação é a relação entre a quantidade em massa de retículos formados pelo seu espaço ocupado, e será afetada diretamente por estas duplas ligações pendentes durante a propagação dos radicais para formar o retículo.

Durante uma ciclização primária, ou seja, quando o radical em propagação reage com a dupla ligação pendente existente no próprio radical de acordo com a cinética de reação em cadeia, haverá uma heterogeneidade na rede polimérica, devido à formação de regiões com maior reticulação, microgeis, e regiões de retículo menos densos. Isto gera uma menor densidade de reticulação final, diminuindo as propriedades mecânicas, resistência a solventes e alteração da temperatura de transição vítrea, segundo os trabalhos de BOOTS e PANDEY (1984), ANSETH E BOWMAN (1994).

DAVIDSON (1997) relata que a contração ou encolhimento da resina, processo que ocorre durante a polimerização, também influenciará no desempenho da restauração. Uma explicação para o encolhimento de resinas durante polimerização, seria porque as unidades monoméricas quando incorporadas ao polímero distam entre si em distâncias correspondentes as ligações covalentes, se tornando mais próximas que no estado original do monômero VENHOVEN et al (1993), PEUTZFELDT (1997). Durante a conversão das moléculas de monômero na cadeia polimérica ocorre o empacotamento das moléculas o que conduz a contração ou encolhimento da resina.

A polimerização da matriz polimérica produz uma gelificação, sendo transformada de uma fase visco-plástica para uma fase rígido-elástica DAVIDSON (1997). Segundo AGUILA (2003), o efeito gel é causado pela diminuição da constante da taxa de terminação com o aumento da conversão. Na medida em que a polimerização prossegue, a viscosidade do meio aumenta e torna a terminação mais lenta em relação à propagação dos centros ativos.

A contração é um fator indesejável, pois gera tensão na interface dente/resina composta, podendo conduzir à falha na restauração, causando dores pós-operatórias, fratura do dente, abertura de margens de restaurações, manchamento dos “gaps” (buracos marginais causados por falha na adesão) e cáries reincidentes, CHEN (2000). A redução das falhas causadas pela contração pode ser conseguida pelo uso de cargas inorgânicas, especialmente macrocargas ou através de monômeros que apresentem uma estrutura que dificulte a contração, bem como, a variação da intensidade de luz e procedimento da fotopolimerização.

#### **2.4 - Influência da Carga**

Estudos relacionando o tamanho e a quantidade de carga, nas resinas dentais revelam que há diferença na resistência ao desgaste “in vitro”, PELLAV *et al* (1989). Outros trabalhos mostraram que as propriedades mecânicas, como o módulo de Young e a dureza dependem principalmente da quantidade de carga, HARRISON e DRAUGHN (1976), BRAEM *et al* (1987), TJAN e CHAN (1989).

VENHOVEM *et al* (1996) investigaram parâmetros como tamanho de partícula, pré-tratamento da carga com silano e composição através do desgaste “in vitro” de três formulações de resinas fotopolimerizáveis. Esta formulação foi de 50%/50% em peso de monômeros BisGMA/TEGDMA, BisGMA/HPMA e BisGMA/MPS. As cargas variaram na composição e tamanho, sendo partículas de vidro de 1,5µm e partículas de vidro-cerâmica com 1,3 e 2,3 µm. As partículas de carga passaram por três diferentes pré-tratamentos: primeiro grupo não sofreu o pré-tratamento, segundo grupo passou por um pré-tratamento com silano a seco e

o terceiro pré- tratamento com silano em solução. As amostras foram divididas em três grupos e comparadas com a resina comercial P50 da 3M. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que compósitos contendo resina BisGMA/TEGDMA 50%/50% e pré-tratamento com carga de 1,3µm mostram um melhor desempenho. Isto pode ser explicado por que as partículas com maior tamanho apresentam uma razão menos favorável entre a área e o volume. Outra razão é que as partículas maiores tendem a se projetar na superfície da resina, se desprendendo mais facilmente. O tipo de pré-tratamento não teve diferença significativa, embora a preferência seja para o tratamento com silano em solução, pois a interação entre a carga e o monômero devido a este tratamento apresentou melhor qualidade.

Em algumas pesquisas foi verificado que as cargas podem também afetar as propriedades mecânicas de resinas compostas após armazenamento em solventes, OYSAED (1986), FERRACANE (1995), ARIKAWA (1995), DRUMMOND (1991) e FUJISHIMA (1998).

CALAIS e SODERHOLM (1988) observaram uma redução de 15 a 40% da resistência à flexão, utilizando como carga vidro-bário e sílica amorfa, respectivamente. O teste foi realizado após armazenamento em água durante meses. As resinas compostas incorporadas com quartzo não foram afetadas e as resinas sem carga tiveram uma redução de 50% na força, após a ação da água.

No estudo realizado por FERRACANE *et al* (1998) uma redução significativa (30-55%) na resistência a fratura foi encontrado para compósitos e resinas sem carga após ação de uma solução de água/etanol durante 6 meses, propondo o autor, uma degradação ou amolecimento da matriz da resina como causa primordial na redução. Os autores também determinaram a resistência à fratura, o módulo Young, resistência a flexão e dureza, após ação da água em resinas. Os parâmetros avaliados foram grau de conversão, volume parcial de carga e qualidade da interação entre a carga e a resina (porcentagem de carga tratada com silano). Os resultados apresentaram uma relação limitada na redução das propriedades mecânicas de compósitos pela ação da água.

A causa para esta redução nas propriedades é relatada como sendo a difusão da água através do polímero. Surge a hipótese que a sorção da água causa um amolecimento da resina polimérica através da dilatação da rede e redução das forças de atrito entre as cadeias poliméricas. Sendo a rede saturada com água e torna-se dilatada, a estrutura do compósito estabiliza e não existe redução adicional nas propriedades com os tempos programados no estudo. Este limite de redução nas propriedades fornece a evidência que a degradação adicional, como a hidrólise interfacial carga/resina ou a quebra da matriz polimérica, podem estar ausentes ou não serem tão significativas, uma vez que o compósito tenha se tornado saturado ou permanecido dilatado. No entanto, o efeito de outros solventes presentes na cavidade oral pode causar um maior dano à resina e manter o efeito que a água causa nas propriedades mecânicas do material.

Estudos comparando agentes de acoplamento com diferentes composições químicas, usando testes de tração e adesão sugeriram que a falha na interface pode ser significativa após armazenamento em água. O estudo feito por FERRACANE *et al* (1998) mostrou que a resistência a fratura de compósitos foi de 17-20% menor para as amostras com mais de 50% de carga não tratadas, quando comparada com os compósitos que tinham as partículas tratadas com silano. Esta diferença foi à mesma em relação à redução na resistência à fratura.

Os estudos apresentados nos levam a inferir que a carga é uma variável de grande importância a ser considerada, pois a mesma influencia diretamente nas propriedades da resina composta.

## **2.5 – Influência do Fotopolimerizador**

Pesquisas usando diferentes modos de fotopolimerização conduziram a diferentes graus de conversão, para as resinas dentais, influenciando diretamente todas as outras propriedades. SILIKAS *et al* (2000), investigou quatro modos de fotopolimerização: padrão, 40s com intensidade de 750 mW/cm<sup>2</sup>, “soft-start”, 10 s

com intensidade de 200 mW/cm<sup>2</sup> mais 40s com 750 mW/cm<sup>2</sup>, baixa intensidade, 40s (4x10s) com 200 mW/cm<sup>2</sup> e 10s com 200 mW/cm<sup>2</sup>. Foram utilizadas resinas comerciais, e verificou-se que não há diferença significativa do grau de conversão entre os modos padrão e “soft-start”, porém observou-se uma diminuição para os outros modos. A contração de polimerização também foi determinada e o modo “soft-start” apresentou menor valor em relação ao padrão. Foi determinada uma relação linear entre o grau de conversão e a contração. Com a variação do grau de conversão de 26-61% , a contração aumentou linearmente com a conversão das duplas ligações, independente do método de cura.

PEUTZFELDT e ASMUSSEN (2000) estudaram a variação de propriedades características como quantificação de duplas ligações remanescentes, as propriedades mecânicas e a durabilidade *in vitro* das resinas compostas comerciais, Z100 e Charisma, que foram fotopolimerizadas e sujeitas a pós cura em diferentes condições, incluindo pós cura térmica. Concluíram que, a pós cura aumenta o grau de conversão, bem como as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste “*in vitro*” de ambas resinas. Porém, para a resina da marca Charisma, este aumento foi mais significativo. Uma das explicações para este fato é na possível diferença da temperatura de transição vítrea entre as resinas, fazendo com que uma seja mais susceptível a pós cura térmica, como é o caso da resina de marca Charisma.

Estudos realizados por NOMURA *et al* (2002) comprovaram o melhor desempenho do LED em relação à luz halógena através de análises térmicas por DSC e teste de dureza Knoop (KHN). Verificou-se que as resinas compostas fotopolimerizadas por LED apresentam maior energia de ativação para se decomponem, sugerindo um maior grau de cura e estabilidade dimensional ou alta densidade de reticulação. O teste de dureza confirmou o desempenho do LED, apesar de ser um método indireto de medida do grau de reticulação. Pode-se observar que as resinas fotopolimerizadas por luz halógena apresentaram uma dureza maior em relação às curadas por LED. Porém de acordo com PARK (1999), alguns materiais apresentam co-iniciadores que absorvem comprimentos de onda um pouco menores que o principal iniciador comercial, a canforquinona. Como a maioria dos fotopolimerizadores é desenvolvida para este tipo de



iniciador, de acordo com STAHL (2000), no caso do LED, que apresenta uma estreita faixa de comprimento de onda, 470nm, pode-se determinar propriedades mecânicas inferiores de resinas dentais que possuem co-iniciadores com baixo comprimento de onda, UHL (2002).

MONTENEGRO *et al* (2003) avaliaram a intensidade de aparelhos fotopolimerizadores usados em clínicas particulares e no meio acadêmico através do uso de radiômetro, variando também à distância entre este e o fotopolimerizador. Os resultados mostraram que muitos profissionais não possuem o hábito de aferir a intensidade de seus fotopolimerizadores e que o tempo de fotopolimerização que usam é variado. Como a polimerização da resina ocorre devido a emissão de luz feita pelo aparelho, se a intensidade não for suficiente ou a fotopolimerização for feita de maneira incorreta o desempenho final da restauração será prejudicado. Podem nestes casos, causar alterações na resina composta, como, mudança de cor, maior porosidade, diminuição da adesão ao tecido dental, maior desgaste e propriedades físicas inferiores. Isto ocorre, devido a polimerização incompleta que ocorre em camadas mais profundas, o que conduz também, a microinfiltração, o aumento do índice de sensibilidade pós-operatória e ocorrência de falhas. Para evitar que a restauração seja prejudicada deve-se aferir regularmente a intensidade do aparelho, caso esteja muito baixa, pode-se aumentar o tempo de fotopolimerização. O mesmo é indicado quando a distância entre o restauração e o fotopolimerizador for maior que 2 mm.

## **2.6 – Caracterização de resinas compostas por DMA/DMTA e DSC**

Muitas pesquisas sobre as resinas dentais são direcionadas às propriedades mecânicas e térmicas destes materiais. Duas técnicas que vêm sendo empregadas para estes tipos de análises são o DSC, *Differential Scanning Calorimetry*, conhecida como calorimetria diferencial exploratória e o DMA ou DMTA, *Dynamical Mechanical Analysis*, análise termo dinâmico mecânica.

O DSC é uma técnica que mede continuamente a diferença entre o calor absorvido ou emitido pela amostra e o calor absorvido ou emitido pela referência, enquanto ambas são mantidas em isoterma ou aquecidos simultaneamente num

forno WENDLANDT (1985). Através da técnica de DSC, registra-se a diferença de calor entre a amostra e a referência (geralmente ar) e colocam-se estes dados em função do tempo e da temperatura. Desta forma, pode-se avaliar como se comporta o fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura. As medidas mais comumente realizadas pelo DSC visam obter a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ), o grau de cristalinidade e as entalpias de fusão e cristalização de um polímero, WENDLANDT (1985).

No caso das resinas dentais, a análise de DSC permite obter a temperatura de transição vítrea, o grau de reticulação e verificar se a resina tende a sofrer pós cura.

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

De acordo com SOH (2004), a transição vítrea de polímeros, representada pela Figura 2.10, é observada pelo DSC através do aparecimento de uma rampa, que se deve ao movimento molecular que o polímero adquire, pelo aumento da capacidade calorífica da amostra durante o aquecimento.

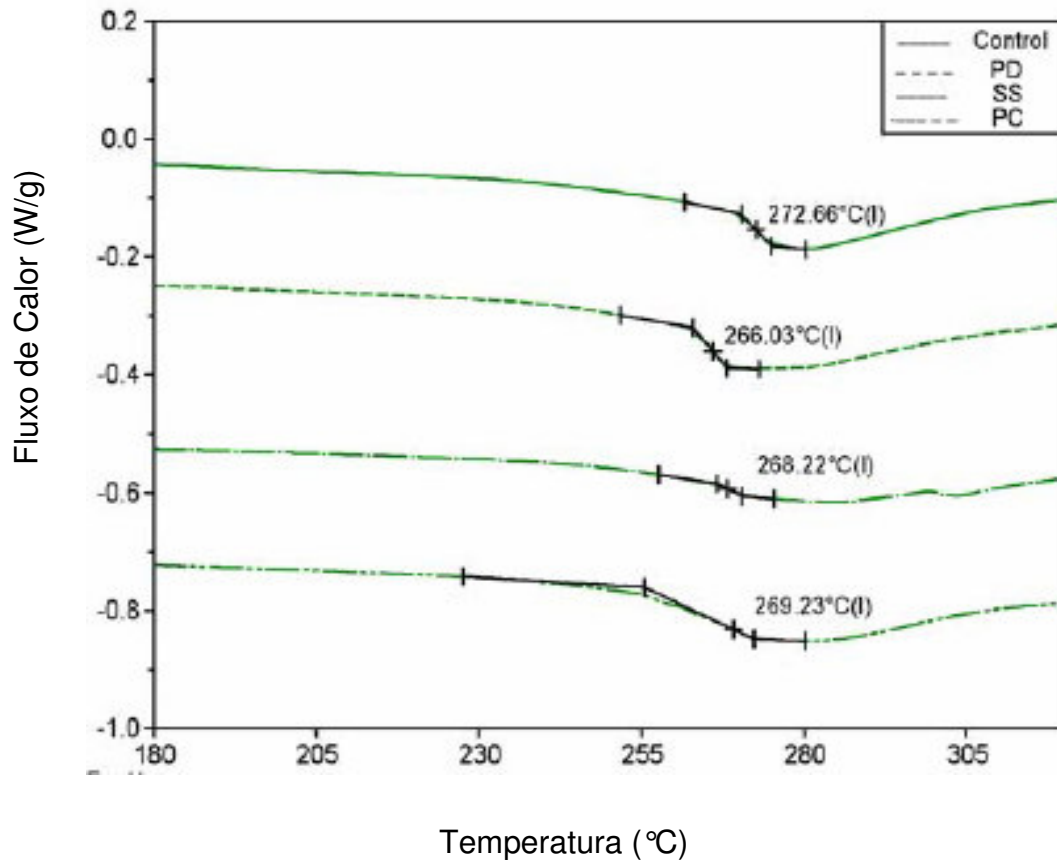


Figura 2.10 - Temperatura de transição vítrea de vários modos de fotopolimerização, SOH *et al* (2004)

SOH *et al* (2004), compararam a influência do modo de fotopolimerização através do grau de reticulação obtido diretamente pelo valor da  $T_g$  obtida por DSC e medido indiretamente, pelo teste de dureza *Knoop*. A resina comercial Z100 foi curada dos seguintes modos: Controle - 40s com intensidade de  $400 \text{ mW/cm}^2$ ; “pulse delay”,  $100 \text{ mW/cm}^2$  por 10 s, intervalo por 3 min e 30 s com  $500 \text{ mW/cm}^2$ , “soft-start”,  $200 \text{ mW/cm}^2$  por 20s completando com 20s de  $600 \text{ mW/cm}^2$  e “pulse cure”  $400 \text{ mW/cm}^2$  por 20 s, intervalo de 20s, e mais 20s com  $400 \text{ mW/cm}^2$ .

Os resultados mostraram que a temperatura de transição foi maior para a amostra curada no modo controle, e o menor foi para o “pulse delay”, significando que uma cura rápida e contínua, iniciará um grande número de centros ativos e levará a um polímero com maior densidade de reticulação. O aumento da

densidade da reticulação é associado com um possível aumento na resistência à fratura de acordo com MARK (1982). De acordo com os resultados obtidos por SOH *et al* (2004), as amostras estocadas ao ar, apresentaram valores mais altos de dureza Knoop para os modos controle, “soft-start” e “pulse cure”. Porém quando as amostras são estocadas numa solução de água-etanol a dureza no modo “pulse delay” é significativamente maior que “pulse cure”. Este fato é explicado pela possível formação de uma cadeia mais linear, permitindo maior contato do solvente com a matriz, tornando a resina mais resistente, ASMUSSEM (2001).

Na mesma pesquisa pode-se explicar que o valor da  $T_g$  do sistema polimérico é mais dependente da reticulação do que dos valores de conversão do monômero, NIELSEN (1969). Isto porque, quando a resina composta foi submetida ao modo de cura mais lento, obteve-se um polímero linear, ou seja, uma menor reticulação, o que não quer dizer que este modo cause um menor grau de polimerização. Porém a  $T_g$  deste material é menor quando comparada ao material curado mais rapidamente. Com uma cadeia mais linear, haverá maior volume livre entre as cadeias, tornando a  $T_g$  menor.

A energia de ativação e o fator de frequência de resinas polimerizadas são calculadas através da curva endotérmica gerada pela decomposição da resina composta dental durante análise de DSC.

O estudo feito por NOMURA *et al* (2002) através do DSC, permitiu o cálculo da energia de ativação para a decomposição da resina composta, através de picos das curvas endotérmicas obtidos em diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C/min).

A técnica de DMA permite investigar o comportamento viscoelástico dos materiais, o que a diferencia das outras técnicas.

A viscoelasticidade é a característica que os polímeros apresentam de se comportarem como um líquido viscoso e um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, tanto principal quanto dos grupos

laterais. A fração plástica ocorre através do atrito e escoamento entre as moléculas poliméricas, CANEVAROLO (2002).

Segundo CARDOSO e CADAVID (2002) quando materiais poliméricos são submetidos a deformações, parte da energia aplicada ao sistema é armazenada como energia potencial e parte é dissipada, fazendo com que o polímero demore um tempo finito para responder a solicitação, gerando uma defasagem entre esta e a resposta, conhecida como amortecimento. Esta solicitação irá causar movimentações moleculares tais como, rearranjos, acomodação, relaxação de segmentos de cadeia e grupos laterais.

As propriedades dinâmico mecânicas quando analisadas em relação à temperatura, fornecem as características do comportamento termo dinâmico-mecânico do material. O DMA ou DMTA pode avaliar estas propriedades através da aplicação de uma pequena força de oscilação na amostra e pela medida da resistência a tração, ou então, pela aplicação de uma tensão periódica e medida da força, CARDOSO e CADAVID (2002). As propriedades medidas sob o controle de oscilação mecânica são: módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\text{Tan}\delta$ .

De acordo com LEE (2004) o  $E'$  apresenta a capacidade em estocar energia e é equivalente ao módulo de Young de um sólido elástico. O  $E''$  é a componente viscosa e dissipativa. A razão entre  $E''$  e  $E'$  é a  $\text{Tan}\delta$ , e refere-se ao amortecimento ou atrito interno, ou seja, energia perdida por ciclo, dissipada na forma de calor e energia potencial máxima armazenada por ciclo, portanto totalmente recuperável.

LOVELL et al (2001) estudaram os efeitos da taxa de cura em relação as propriedades mecânicas. A pesquisa consistiu na variação da taxa de cura utilizando uma mistura contendo BisGMA/TEGDMA 75%/25% em peso, determinando as propriedades mecânicas-dinâmicas através do DMA. Fator importante considerado neste trabalho foi o uso de um radical "iniferter", inibidor, que evita a cura adicional ocasionada por radicais penderes presos no retículo e que, com a elevação da temperatura ganham mobilidade, modificando a conversão e as propriedades da resina. Pode-se concluir que embora as taxas de cura fossem diferentes, as temperaturas de transição vítrea, e módulos de

armazenamento e de perda, foram semelhantes nas amostras que apresentam a mesma conversão final das duplas ligações. Ou seja, existe uma dependência das resinas dimetacrilatos relacionando as estruturas e propriedades em função da conversão das duplas ligações. Outro fato, é que a elevação da temperatura de cura e da intensidade de luz aumentam a taxa de polimerização e conversão final.

Através de DMA, DSC e FTIR, LEE et al (2004) avaliaram as mudanças nas propriedades viscoelásticas de uma resina composta, em função do tempo após a exposição inicial de luz. Os resultados de DMA exibiram uma forma bimodal de dois declínios no módulo de armazenamento, correspondendo a transição vítrea, de acordo com a Figura 2.11.

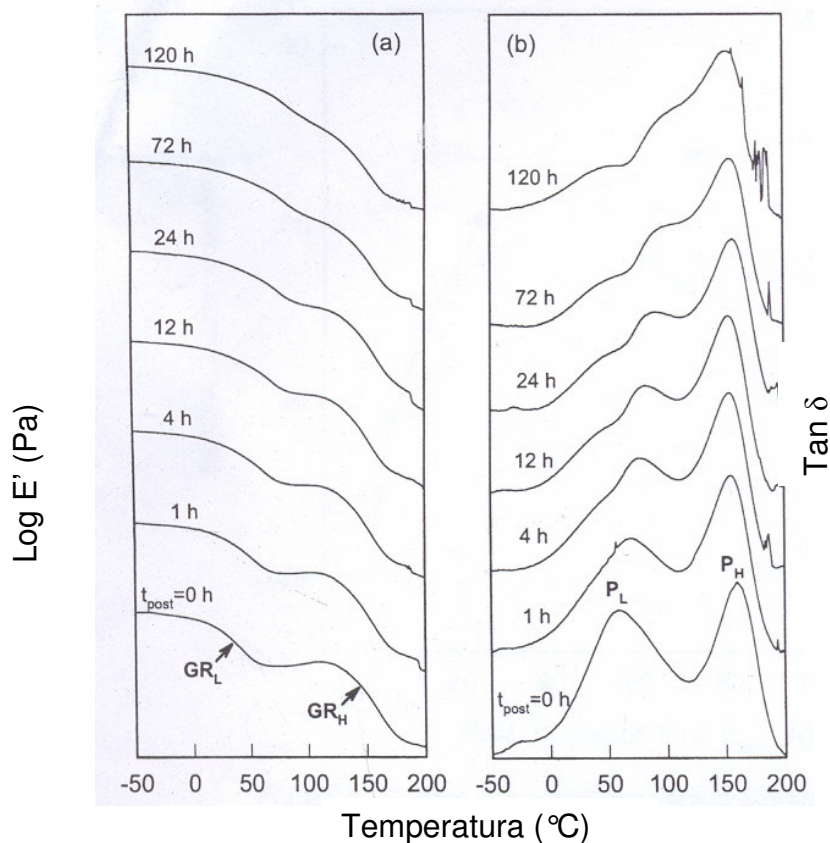


Figura 2.11 – Log do Módulo de Armazenamento (E') e tan δ obtido por DMA versus Temperatura das amostras ativadas por luz e estocadas por diferentes tempos de 1 a 120 h a 37°C. Tempos de estocagem são marcados na figura. LEE et al (2004).

Entre os declíneos da rampa, evidenciou uma cura térmica da resina composta, de monômeros pendentes que não sofreram fotopolimerização. Nos picos de  $\text{Tan}\delta$  podem-se também evidenciar estes fenômenos, através de dois distintos picos. Após a estocagem das amostras por 4 horas, os dois declíneos observados no módulo de armazenamento e os dois distintos picos de  $\text{tan}\delta$  tornaram-se um só, respectivamente. Isto evidencia que as espécies não curadas continuam a se polimerizar com o tempo, tornando a resina mais dura.

A técnica do DMA detectou relaxações moleculares como as que ocorrem na transição vítrea com maior sensibilidade que o DSC. Porém, isto pode ter sido devido ao método utilizado, o qual utilizou as mesmas amostras que haviam sofrido a análise no DMA para realizar o DSC.

Devido à importância das técnicas citadas nos estudos anteriores, as mesmas foram empregadas neste presente trabalho, a fim de avaliar o comportamento mecânico e térmico de resinas compostas.

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as especificações dos materiais, equipamentos e metodologia empregada na preparação e caracterização das resinas dentais comerciais estudadas, como também a definição das variáveis e níveis para planejamento fatorial.

### 3.1 – Materiais

#### 3.1.1 – Resinas compostas

As resinas dentais empregadas foram a Z100 e Charisma dos respectivos fabricantes, 3M (USA/St Paul, MN) e Heraeus Kulzer (Alemanha/Hanau).

As especificações fornecidas pelos fabricantes estão esquematizadas nas Tabelas 3.1 e 3.2 e as Figuras 3.1 e 3.2 correspondem a fotos das embalagens comerciais das resinas de marca Z100 e Charisma, respectivamente.

A cor foi mantida constante para cada resina, a fim de evitar possíveis alterações nos resultados. A escala de cor é de A1 a A4, variando de uma cor mais clara, branca à amarelada.

Tabela 3.1-Especificação fornecida pela 3M – Z100

Z100-3M, Lote 4YJ
Carga – Zircônia/Sílica, representando 71% em volume da resina composta.
Tamanho médio de partículas – 0,01 a 3,3 $\mu\text{m}$
Monômeros – BisGMA e TEGDMA 50:50 em massa, de acordo com PEUTZFELDT,2000.
Cor – A3,5



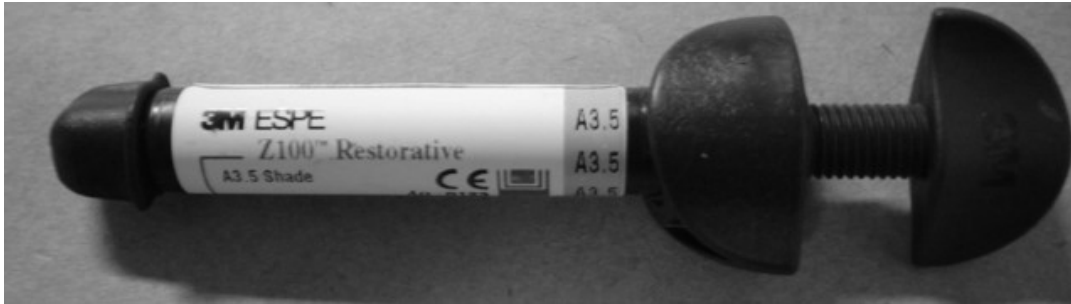


Figura 3.1- Resina composta Z100-3M

Tabela 3.2-Especificação fornecida pela Heraeus Kulzer – Charisma

Charisma - Heraeus Kulzer, Lote 010051
<p>Carga – vidro de bário alumínio fluoretado (0,02 - 2<math>\mu</math>m)</p> <p>Dióxido de silício altamente disperso (0,02 – 0,07<math>\mu</math>m)</p> <p>Representando 60% em volume da resina composta, de acordo com PEUTZFELDT,2000.</p>
Tamanho médio de partículas – 0,7 $\mu$ m
Monômeros – BisGMA e TEGDMA 68:32 em massa, de acordo com PEUTZFELDT,2000.
Cor – A3,5



Figura 3.2 - Resina composta CHARISMA – Heraeus Kulzer

### 3.1.2 – Aparelhos Fotopolimerizadores

Na Tabelas 3.3 e 3.4 estão descritos os dois aparelhos fotopolimerizadores utilizados, do tipo luz halógena e Diodo emissor de luz (LED), representados nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

A intensidade de luz foi medida por um radiômetro (GNATUS) para cada aparelho.

Tabela 3.3 - Fotopolimerizador do tipo Luz Halógena – Optilight Plus

Fotopolimerizador do tipo – <u>Luz Halógena</u>
Optilight Plus – Marca Gnatus
Diâmetro da ponta – 11 mm
Intensidade – 600 mW/cm <sup>2</sup>



Figura 3.3 – Fotopolimerizador Tipo Luz Halógena –Optilight Plus

Tabela 3.4 - Fotopolimerizador do tipo LED – Ultraled XP

Fotopolimerizador do tipo <u>LED</u>
Ultraled XP – Marca Dabi Atlante
Diâmetro de ponta – 8mm
Intensidade – 150 mW/cm <sup>2</sup>



Figura 3.4– Fotopolimerizador Tipo LED – Dabi Atlante

### 3.2 – Métodos

A seguir serão descritos os métodos de preparação das amostras e posteriormente apresenta a caracterização termodinâmica das resinas compostas.

#### 3.2.1 – Análise DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

O objetivo desta análise foi verificar que resina apresenta maior temperatura de transição vítrea e como o tipo de fotopolimerizador irá influenciar nos resultados.

Foram preparadas quatro amostras de resinas, moldadas com espessura de 2mm, para simular uma camada de resina depositada na restuação. Cada amostra foi fotopolimerizada por 40 s em ambos os lados. De acordo com a Tabela 3.5 a seguir:

Tabela 3.5 – Preparação das Amostras – Resina x Fotopolimerizador

Resina - BisGMA:TEGDMA - Carga%	Fotopolimerizador–Intensidade (mW/cm <sup>2</sup> )
Z100 – 50:50 – 71%	Tipo Luz Halógena – 600 mw/cm <sup>2</sup>
Z100 - 50:50 – 71%	Tipo LED -150mw/cm <sup>2</sup>
Carisma – 68:32 – 60%	Tipo Luz Halógena– 600 mw/cm <sup>2</sup>
Carisma – 68:32 – 60%	Tipo LED -150mw/cm <sup>2</sup>

Após a cura das resinas, à temperatura ambiente, as amostras foram trituradas até se tornarem pó, e aproximadamente 11 mg de cada uma foram submetidas à análise de DSC.

O equipamento, apresentado na Figura 3.5, utilizado para a análise calorimétrica diferencial exploratória foi o DSC 2920 TA Instruments, a faixa de temperatura foi de 0 a 200°C , com uma rampa de 10°C/min, aquecimento em atmosfera inerte com gás nitrogênio ultra seco (vazão de alimentação 55 cm<sup>3</sup>/min) e resfriamento com nitrogênio líquido, tendo como referência ar.



Figura 3.5– Equipamento DSC 2920 TA Instruments

### 3.2.2 – Análise DMA ou DMTA – Análise Termodinâmica Mecânica

Esta análise teve como objetivo avaliar qual resina apresenta maior temperatura de transição vítrea e maior módulo de armazenamento quando submetida a uma tensão sob variação de temperatura. Objetiva-se também, determinar a influência do aparelho fotopolimerizador frente aos parâmetros citados.

Quatro corpos de prova foram confeccionados em um molde de vidro (30 mm X 12mm X 2mm), revestido com PTFE, politetrafluoroetileno. Cada amostra de resina foi fotopolimerizada, à temperatura ambiente, ao longo do corpo de prova por 40s em ambos os lados, virando-se as amostras, seguindo a mesma ordem da Tabela 3.5 utilizada no DSC.

A análise termodinâmica mecânica foi realizada no equipamento DMA 2980, Figura 3.6 TA Instruments, com faixa de temperatura de  $-60$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , com rampa de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera inerte de nitrogênio líquido e frequência de 1Hz.

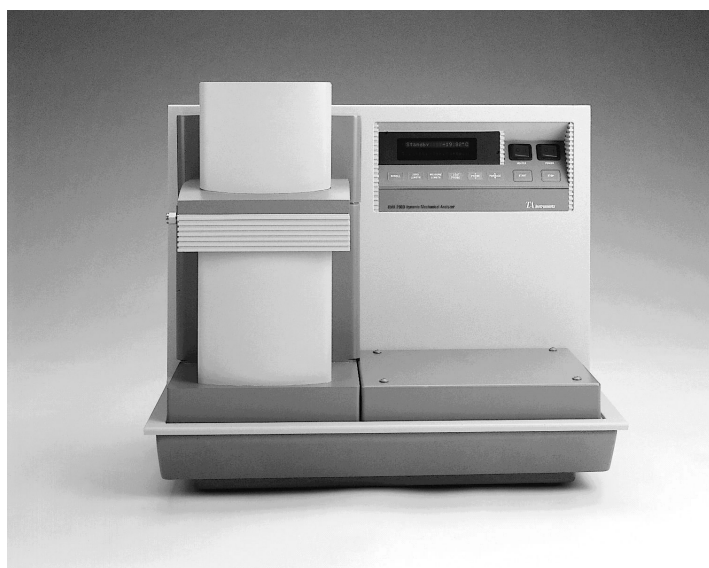


Figura 3.6 – Equipamento DMA 2980 TA Instruments

### 3.3 – Análise da influência das variáveis

Para a análise dos resultados foi feito um planejamento fatorial, considerando duas variáveis, a resina e o tipo de fotopolimerizador, e dois níveis para cada variável, no caso da resina Z100 e Charisma, e para o aparelho fotopolimerizador, luz halógena e LED. Assim, foram realizados  $2^2$  ensaios, ou seja, 4 ensaios para cada resposta das análises. Como foram realizadas duas análises, no caso DSC, as respostas analisadas são  $T_g(^{\circ}\text{C})$  e a entalpia pós cura, e para o DMA,  $T_g(^{\circ}\text{C})$  e módulo de armazenamento,  $E'$  (MPa). Obteve-se quatro respostas. Na Tabela 3.6 estão especificados os níveis superior (+1) e inferior (-1) para a resina e aparelho fotopolimerizador.

Tabela 3.6 – Especificação do tipo de Resina e Fotopolimerizador em níveis inferior (-1) e superior (+1)

		Níveis
Resina	Z100	+1
	Charisma	-1
Aparelho Fotopolimerizador	Luz Halógena	+1
	LED	-1

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

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das análises mecânicas e térmicas das resinas compostas comerciais fotopolimerizadas por diferentes fontes de luz.

Serão discutidos, primeiramente, os resultados obtidos por calorimetria diferencial exploratória, DSC, técnica que fornece o comportamento térmico dos materiais, podendo-se determinar assim a temperatura de transição vítrea e verificar se a resina possui tendência de sofrer pós cura. Após isto, discutiremos as análises termo dinâmico mecânicas, fornecidas pelo DMA e, avaliar qual resina apresenta melhor estabilidade mecânica e térmica, através dos valores encontrados pelo módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea. E finalizando, através do planejamento fatorial, serão analisados os resultados, verificando qual tipo de resina e de aparelho fotopolimerizador terá maior efeito nos resultados obtidos.

### **4.1- Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC**

Os resultados encontrados pela calorimetria diferencial exploratória são fornecidos através de curvas que descrevem o comportamento do material em relação ao fluxo de calor, variação da entalpia, em função da temperatura (W/g x T). As Figuras 4.1 e 4.2, representam o comportamento da Z100 fotopolimerizada por luz halógena e LED, respectivamente.

A temperatura de transição vítrea é obtida através curva gerada pelo DSC, como uma mudança de inclinação da linha base do termograma, que representa o movimento adquirido pelas cadeias poliméricas.

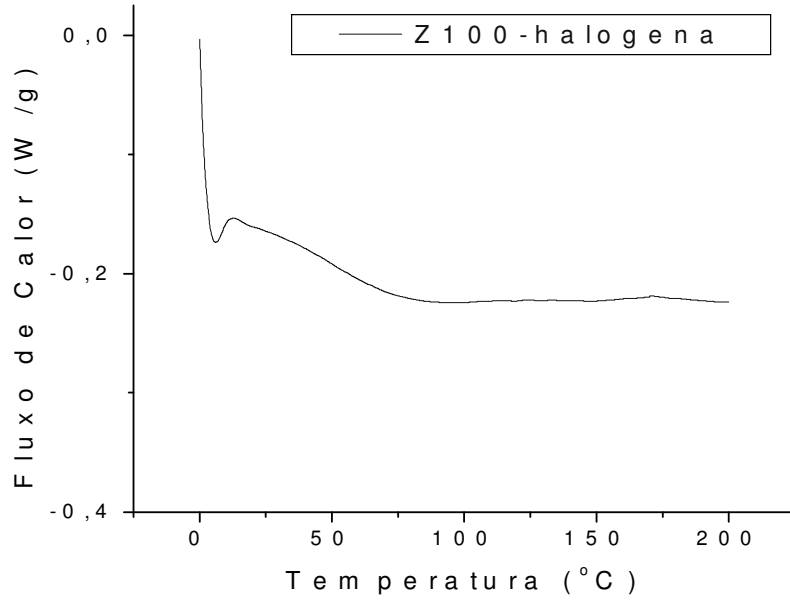


Figura 4.1 – Fluxo de calor X Temperatura de Z100/Hal

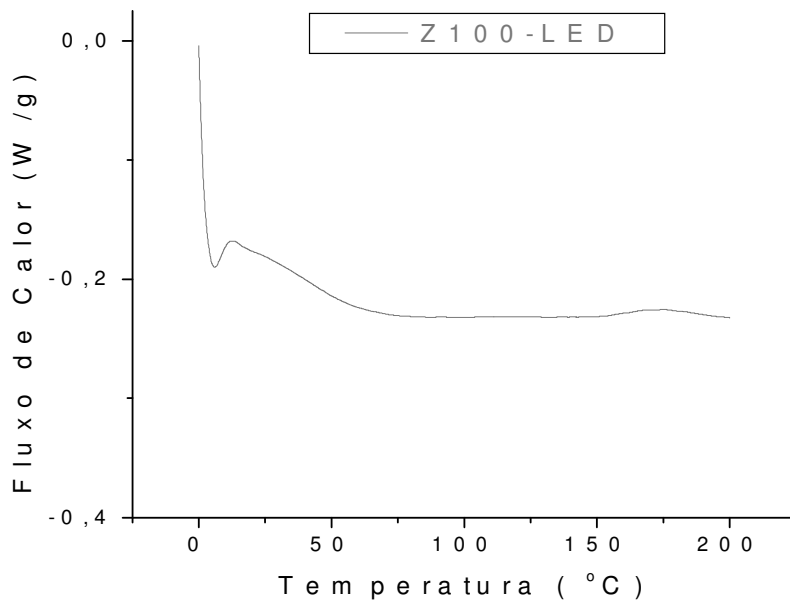


Figura 4.2 – Fluxo de calor X Temperatura de Z100/LED

As Figuras 4.3 e 4.4 referem-se a resina Charisma fotopolimerizada por luz halógena e LED, respectivamente. No caso da resina Charisma, pode-se



observar também, um pico exotérmico durante o aquecimento, na faixa entre 140 a 190°C indicando que a resina possui uma tendência a sofrer pós cura térmica.

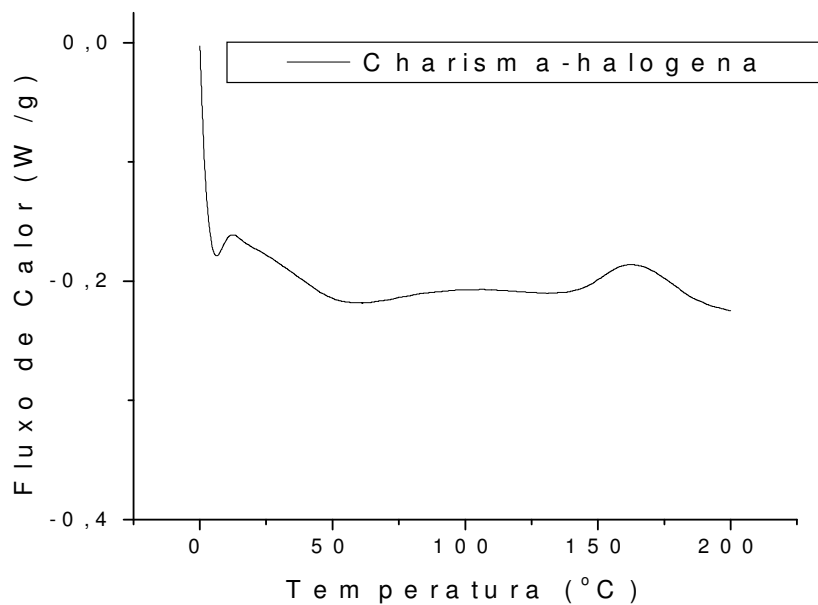


Figura 4.3 – Fluxo de calor X Temperatura de Charisma/Hal

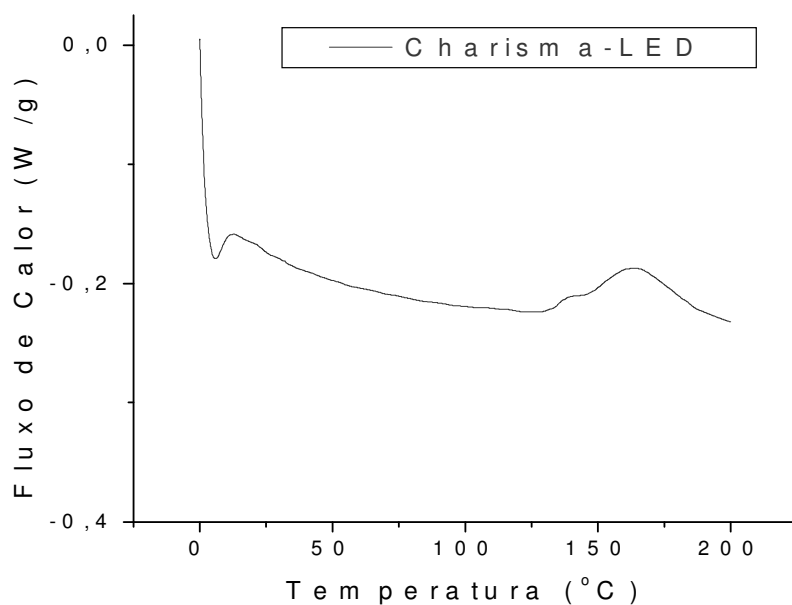


Figura 4.4 – Fluxo de calor X Temperatura de Charisma/LED

Os valores obtidos pela análise de DSC realizada como descrito anteriormente, estão representados na Tabela 4.1 e nas Figuras 4.5 e 4.6, a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ (°C), e variação de entalpia,  $\Delta H$ (J/g), indicam a ocorrência de pós cura.

Tabela 4.1 – Valores da  $T_g$ (°C) e  $\Delta H$  (J/g) obtidos por DSC

Resultados - DSC		
Resina / Foto	$T_g$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Z100/HAL	49,3	0,37
Z100/LED	41,7	0,85
CHA/HAL	36,6	4,64
CHA/LED	24	7,22

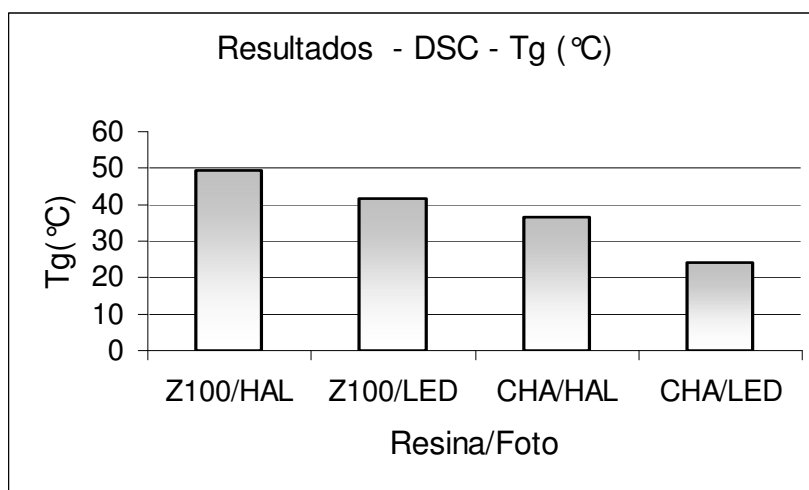


Figura 4.5 – Temperatura de Transição Vítrea X Resina/Fotopolimerizador

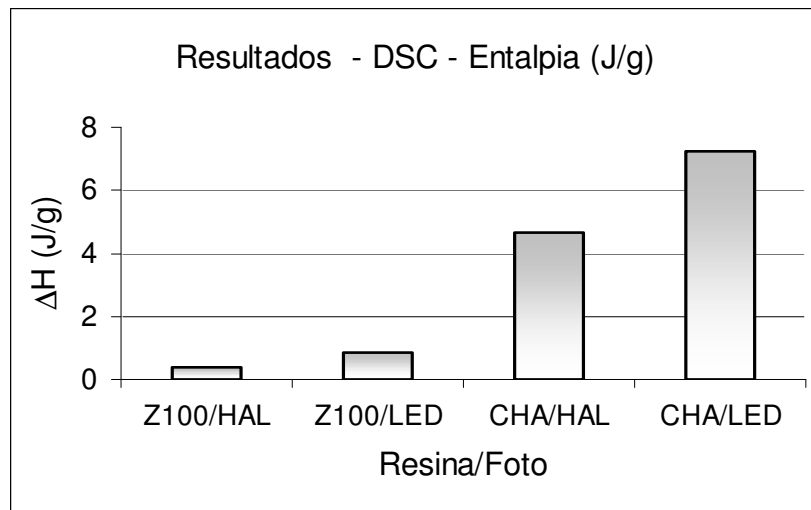


Figura 4.6 – Entalpia X Resina/Fotopolimerizador

A resina Z100 apresentou valores de  $T_g$  mais altos que a Charisma para os dois tipos de fotopolimerizadores utilizados. A maior concentração de monômero diluente, TEGDMA na resina Z100 (50 % em massa) em relação à quantidade do mesmo, na Charisma (32% em massa) pode conduzir a um polímero mais reticulado. De acordo com FERRACANE (1986), devido ao menor peso molecular do monômero diluente, a mobilidade das cadeias monoméricas durante a polimerização é maior quando comparada a sistemas que apresentam alta concentração do monômero principal, BisGMA, o qual apresenta maior peso molecular, o que dificulta a movimentação das cadeias. Isto justifica que a resina Z100 tende a alcançar uma maior densidade de reticulação, tornando a  $T_g$  mais alta em comparação a Charisma.

Possivelmente a resina Z100 apresenta maior estabilidade térmica e dimensional devido à estrutura reticulada formada.

Outro fator que pode ter influenciado nestes resultados seria referente à carga, pois além da  $T_g$  ser diretamente dependente das características internas da fase de transição, a fase externa envolvente também estará induzindo o valor da temperatura de transição vítrea. Devido a  $T_g$  representar o movimento adquirido entre as cadeias poliméricas, as partículas de carga poderão impedir esta movimentação molecular, tendendo a deslocar a temperatura de transição vítrea para valores mais altos, AGUILA (2003). No caso da resina Z100 a maior

quantidade de carga pode ter impedido este movimento elevando o valor da  $T_g$  desta resina. Embora isto, não queira afirmar que a interação entre a matriz e a carga da resina Charisma não seja das melhores, pois isto, não é considerado, o fator primordial para justificar os valores de  $T_g$  encontrados. Outro efeito que pode ter causado esta diferença na temperatura de transição vítrea seria o tipo e quantidade de iniciadores e co-iniciadores presentes nas resinas compostas, porém estes dados não são fornecidos pelos fabricantes.

Outra variável que pode ter influenciado nos resultados foi o tipo de aparelho. No caso, a intensidade do fotopolimerizador tipo luz halógena pode ter sido mais eficiente na cura da resina. Isto pode ser explicado pela tendência que este tipo de aparelho possui em gerar maior densidade de reticulação, devido a sua maior intensidade, e assim, aumentando a  $T_g$  das resinas curadas com o mesmo. As resinas deste estudo, que foram fotopolimerizadas por luz halógena provavelmente, apresentam maior estabilidade térmica e dimensional.

SOH (2004) relata em seu trabalho que uma cura rápida e contínua, gerada pelo modo controle ou padrão, o qual possui uma alta intensidade, iniciará um grande número de radicais em crescimento e um polímero com maior densidade de reticulação. Também sugere que a grande quantidade de grupos pendentes (de BisGMA e TEGDMA) tem um grande efeito na mobilidade da cadeia podendo se empacotar e no caso do seu trabalho o modo de fotopolimerizar “pulse delay”, pode ter resultado numa estrutura mais linear com menor densidade de reticulação como observada pelo baixo valor de  $T_g$  obtido.

A pós cura térmica verificada para a resina Charisma sugere que esta resina apresenta inicialmente menor densidade de reticulação. E, com o aumento de temperatura, a estrutura se tornará mais homogênea, pois as moléculas ganham mobilidade permitindo a polimerização.

RUYTER (1992) descreve que a homogeneização dos componentes da resina, em resinas compostas pode causar a pós cura. Pode-se dizer que a Charisma tende a apresentar melhores propriedades se sofrer pós cura.

## 4.2 – DMA/DMTA – Análise termodinâmico mecânica

Os resultados obtidos pela análise termodinâmico mecânica estão esquematizados nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, que descrevem o comportamento viscoelástico do polímero. Os valores do módulo de armazenamento e de  $\text{Tan}\delta$ , são fornecidos em função da temperatura. O  $E'$ , módulo de armazenamento é a componente que representa a tendência do material ficar rígido e  $\text{Tan}\delta$  é a razão entre o módulo de perda, ou seja, tendência de o material fluir; pelo módulo de armazenamento. Não foi necessário representar o módulo de perda nas figuras de DMA, pois é analisado através de  $\text{Tan}\delta$  e também como o valor de  $E''$  é muito baixo, o sinal transmitido para a análise gera ruídos, podendo ser observado pela curva representada por  $\text{Tan}\delta \times \text{Temperatura}$ .

Para analisar a rigidez do material dada pelo módulo de armazenamento adota-se a medida temperatura de  $37^\circ\text{C}$ , que é a mais provável de se encontrar no ambiente bucal, não considerado as variações térmicas causadas pela ingestão de substâncias. A temperatura de transição vítrea neste tipo de análise é fornecida pelo valor máximo do pico de  $\text{Tan}\delta$ , LOVELL *et al* (2001).

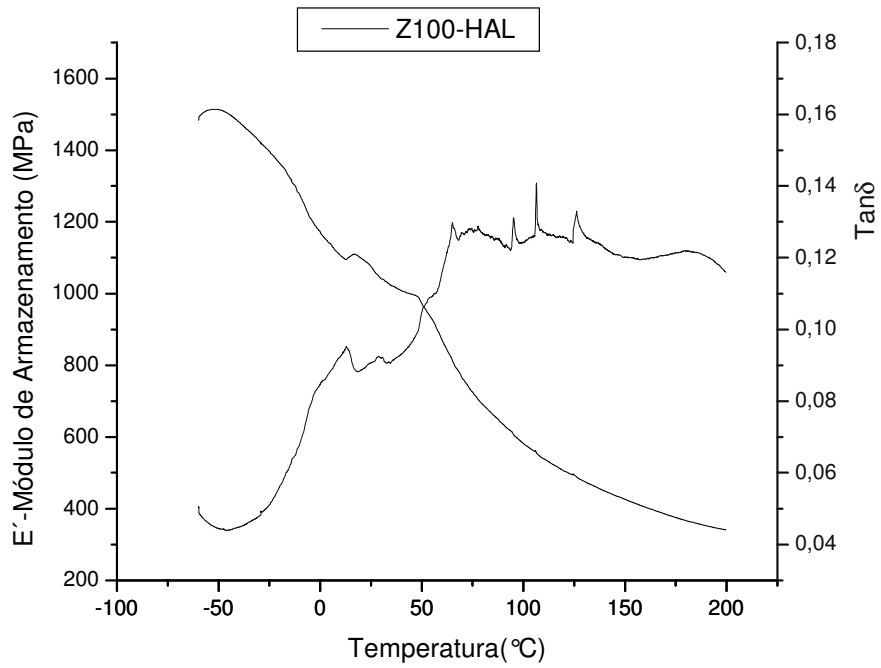


Figura 4.7 – Módulo de Armazenamento e  $Tan\delta$  X Temperatura de Z100/Hal

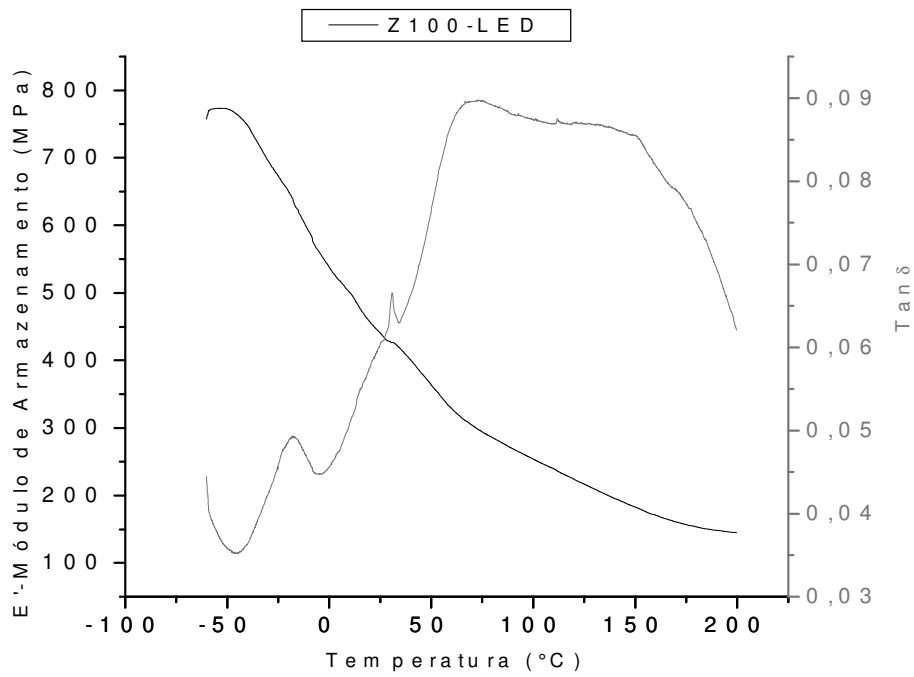


Figura 4.8 – Módulo de Armazenamento e  $Tan\delta$  X Temperatura de Z100/LED

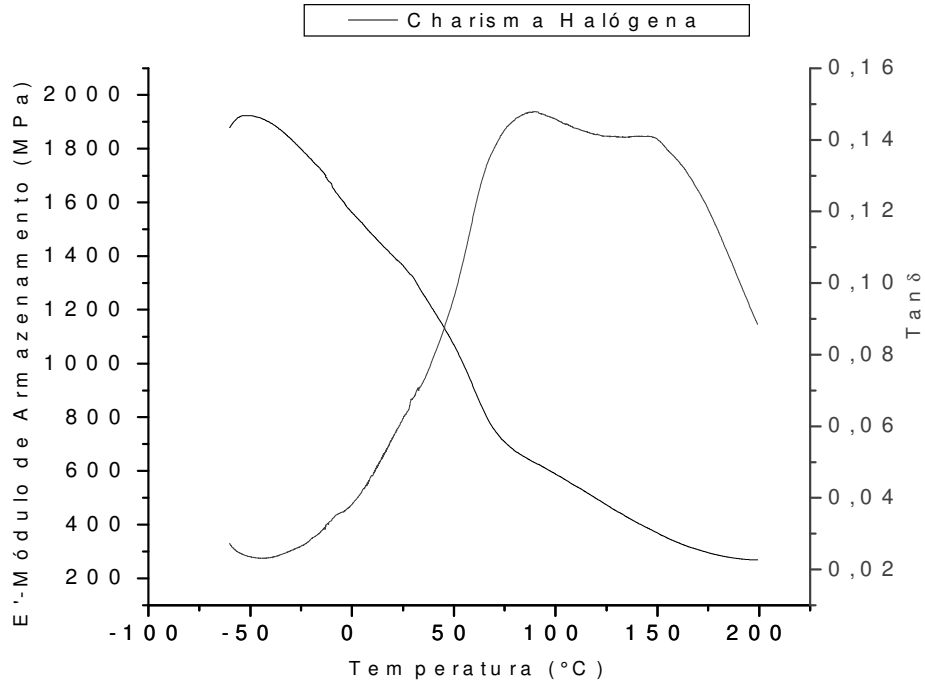


Figura 4.9 – Módulo de Armazenamento e Tanδ X Temperatura de Charisma/Hal

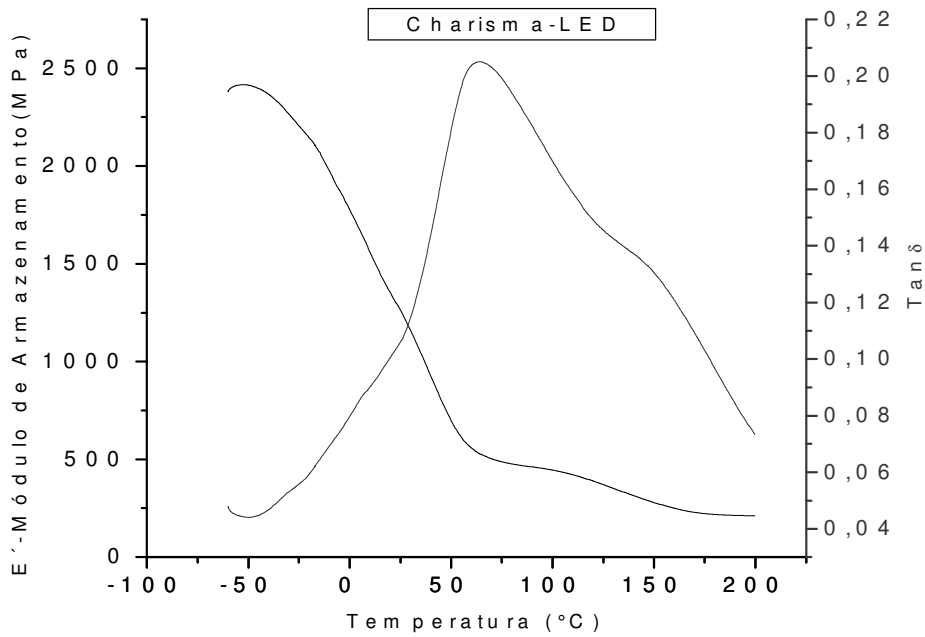


Figura 4.10 – Módulo de Armazenamento e Tanδ X Temperatura de Charisma/LED

Na Tabela 4.2 são fornecidos os valores de  $T_g$ (°C) e  $E'$  (MPa) obtidos a partir curvas representadas nas Figuras, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Tabela 4.2 –Valores de  $T_g$ (°C) e Módulo de armazenamento (MPa) obtidos por DMA

Resultados - DMA		
Resina / Foto	$T_g$ (°C)	$E'$ - 37°C (MPa)
Z100/HAL	76,23	1017
Z100/LED	71,23	410,5
CHA/HAL	88,99	1234
CHA/LED	63,91	997,5

As Figuras 4.11 e 4.12 representam os resultados encontrados na Tabela 4.2 em forma de histogramas.

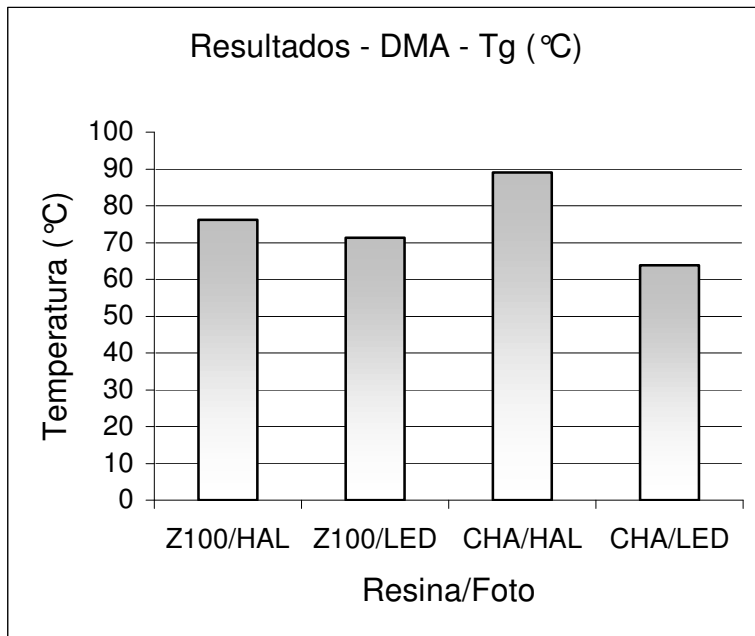


Figura 4.11 – Temperatura de transição vítrea  $T_g$  X Resina/Foto



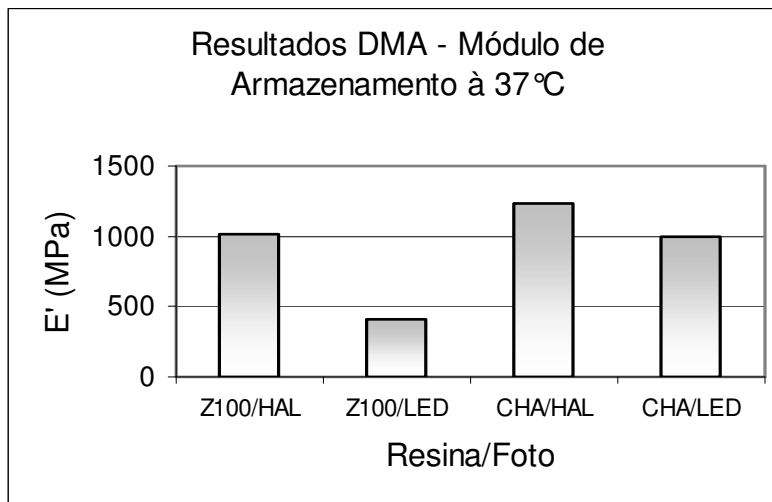


Figura 4.12 – Módulo de Armazenamento  $E'$  X Resina/Foto

Pode-se observar que a resina Charisma fotopolimerizada por luz halógena apresentou maior valor de  $T_g$  e maior módulo de armazenamento à 37°C, quando comparada com a Z100 fotopolimerizada pelo mesmo aparelho. A possível explicação para estes valores é a tendência que a Charisma apresenta a pós cura térmica e também o tipo de ensaio empregado. Provavelmente no início esta resina tem uma pré cura e após estar sujeita a movimento e aquecimento suas cadeias se rearranjam, polimerizam, aumentam a densidade de reticulação e com isto aumenta-se o valor da  $T_g$ . A solicitação mecânica irá causar a movimentação molecular, tais como rearranjos, acomodação, relaxação de segmentos, CARDOSO e CADAVID (2002).

Porém a diferença entre os módulos de armazenamento entre as duas resinas fotopolimerizadas por luz halógena não é tão grande. O módulo de armazenamento é freqüentemente usado para relatar a concentração de retículos existentes na estrutura da resina. De acordo com FERRACANE (1986), considerando que o módulo de armazenamento seja uma medida de impermeabilidade e estabilidade de rede, um elevado valor de  $E'$  é indicativo de uma alta densidade de reticulação, o que também conduz a resina composta ser mais estável termicamente e mecanicamente.

Como a Charisma teve melhor receptividade a pós cura, ambos os aparelhos, Luz halógena e LED, utilizados em sua fotopolimerização causaram

melhor resistência mecânica em relação a Z100 com LED. Considera-se que a Z100/LED atinge uma densidade de reticulação mais baixa, e por não ter tendência a sofrer cura térmica o módulo de armazenamento se torna mais baixo. O fato da Z100 não sofrer cura térmica, provavelmente deve estar relacionado à quantidade de monômero, BisGMA e TEGDMA, presente, tamanho e quantidade de carga e, tipo e concentração de iniciadores e coiniciadores.

Analisando a Charisma, o fato de maior importância seria sua pós cura, pois assim suas propriedades finais apresentaram melhores desempenhos. Esses resultados corroboram com os encontrados por PEUTZFELDT e ASMUSSEN (2000), em que para Charisma, a pós cura em 70°C teve um efeito positivo em algumas propriedades, como, resistência a tensão diametral, módulo de flexão; no entanto a pós cura em 110°C melhorou todas as propriedades mecânicas investigadas tanto quanto a resistência ao desgaste “in vitro”.

A influência da temperatura nas propriedades mecânicas está de acordo com os resultados obtidos por WENDT (1987), quando constatou que alguns materiais restauradores respondem melhor ao tratamento em elevada temperatura que outros.

Pode-se notar de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, que para todas as resinas o tempo de fotopolimerização indicado pelo fabricante é curto, observando o início da curva do E', percebe-se que, assim que o material é submetido a análise, seu módulo de armazenamento diminui, indicando que o material tende a escoar logo no início do ensaio. Principalmente para a Charisma, a qual foi observada pós cura. O profissional que trabalha com o fotopolimerizador do tipo LED, aparelho com menor intensidade, pode usar maior tempo de polimerização para obter uma melhor restauração, MONTENEGRO *et al* (2003).

### 4.3 - Interpretações dos efeitos

As interpretações dos efeitos causados pelas variáveis nos resultados foram obtidos através do programa Statistica 6.0, com 95% de confiança, para as variáveis de resposta  $T_g$ (°C) – DSC,  $\Delta H$  (J/g),  $T_g$ (°C) – DMA e  $E'$  à 37°C.

O modelo matemático dos efeitos para cada variável de resposta gerou as curvas de contorno em função da resina e do aparelho fotopolimerizador.

A Tabela 4.3 fornece o Planejamento Fatorial, utilizado para posterior interpretação dos efeitos e geração de curvas de contorno. Mostrando os respectivos níveis para as variáveis, resina e fotopolimerizador, e os resultados encontrados para todas as análises de acordo com o planejamento proposto.

Tabela 4.3 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial  $2^2$  – Valores obtidos para  $T_g$  (°C)-DSC, Entalpia (J/g),  $T_g$  (°C)-DMA e  $E'$  37°C (MPa) e respectivos Níveis da Resina e do Fotopolimerizador

Resina	Foto	$T_g$ °C-DSC	Entalpia (J/g)	$T_g$ (°C)-DMA	$E'$ 37°C (MPa)
-1	-1	24	7,22	63,91	997,5
1	-1	41,7	0,85	71,23	410,5
-1	1	36,6	4,64	88,99	1234
1	1	49,3	0,37	76,23	1017

Na tabela 4.4 encontra-se o cálculo do efeito gerado pelas variáveis na temperatura de transição vítrea encontrada na análise de calorimetria diferencial exploratória.

Tabela 4.4 - Cálculo do efeito na Temperatura de Transição Vítrea,  $T_g$ (°C) - DSC

Estimativa de efeito; Var.: $T_g$ (°C) - DSC		
Planejamento Fatorial $2^2$		
	Efeito	Coefficiente
Média Global	37,9	37,9
(1)RESINA	15,2	7,6
(2)FOTO	10,1	5,05
1 x 2	-2,5	-1,25

Observando os efeitos encontrados, tanto a resina quanto o tipo de fotopolimerizador podem causar mudanças na temperatura de transição vítrea encontrada pelo DSC, pois todos os efeitos são diferentes de zero. Considerando o tipo de resina nota-se que o efeito na  $T_g$  é maior quando comparado ao efeito causado pelo tipo de fotopolimerizador.

O maior efeito causado, observado para estes resultados, é quando se troca a Charisma pela Z100 fotopolimerizada por LED ( $T_g$  passa de 24 para 41,7°C, Tabela 4.3).

Substituindo o fotopolimerizador LED pela luz halógena haverá uma tendência em aumentar a  $T_g$ , porém neste estudo a resina que tem um efeito maior na temperatura de transição vítrea é a Charisma.

A maior  $T_g$  é obtida com a resina Z100 fotopolimerizada por luz halógena.

A Figura 4.13, refere-se as curvas de contorno geradas para os resultados de temperatura de transição vítrea encontrados pelo DSC. Nota-se que a tendência de ter valor mais alto de  $T_g$  é com a resina Z100 e fotopolimerizador Luz Halógena.

O modelo matemático para a temperatura de transição vítrea encontrada por DSC em função das variáveis resina e fotopolimerizador, é dado pela Equação 4.1 e é aplicável dentro do intervalo dos níveis das variáveis estudadas. Os coeficientes que aparecem na equação do modelo matemático são a metade dos efeitos calculados, o que é devido à mudança de -1 e +1 ao longo dos eixos BRUNS, R. E., (2003).

$$T_g (\text{DSC}) = 37,9 + 7,6 * \text{Resina} + 5,05 * \text{Foto} - 1,25 * \text{Resina} * \text{Foto}$$

Equação 4.1

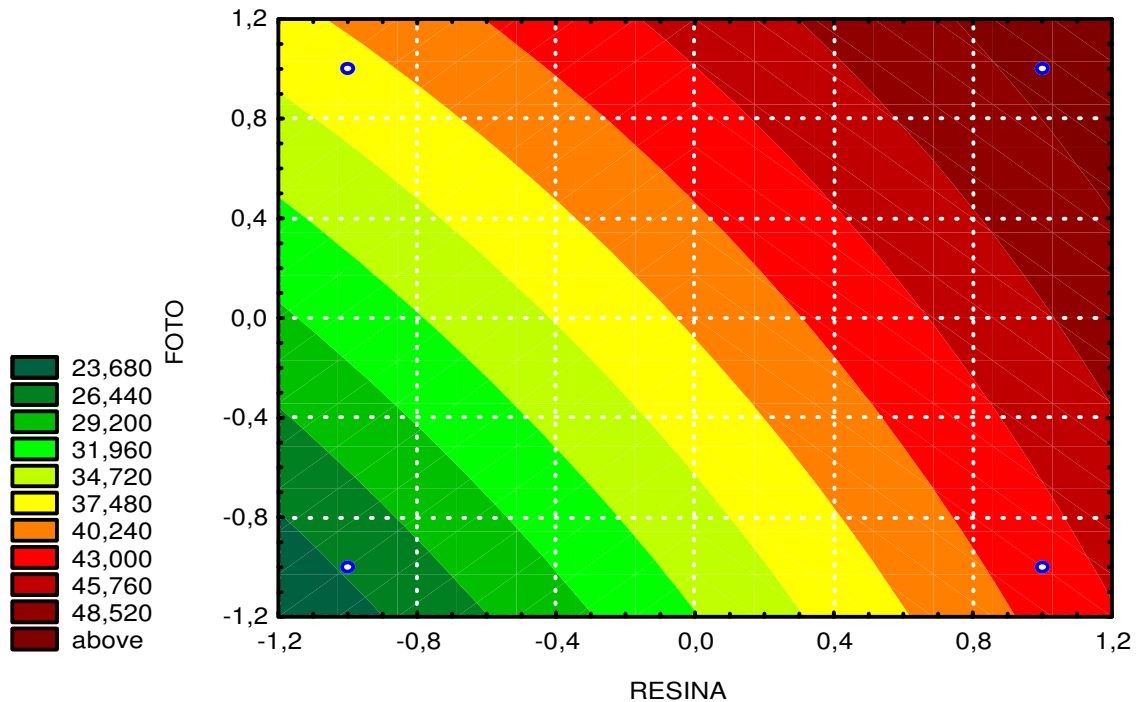


Figura 4.13 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta  
Temperatura de Transição vítrea Tg (°C)

Níveis Resina : -1 = Charisma; +1 = Z100

Níveis de Foto: -1 = LED; +1 = Luz Halógena

Na tabela 4.5 encontra-se o cálculo do efeito gerado pelas variáveis na variação de entalpia encontrada na análise de calorimetria diferencial exploratória.

Tabela 4.5 - Cálculo do efeito na Variação de entalpia,  $\Delta H$  (J/g) - DSC

Estimativa de efeito; Var.: $\Delta H$ (J/g) - DSC		
Planejamento Fatorial $2^2$		
	Efeito	Coefficiente
Média Global	3,27	3,27
(1)RESINA	-5,32	-2,66
(2)FOTO	-1,53	-0,765
1 x 2	1,05	0,525

O maior efeito causado é o tipo de resina. O valor negativo do efeito causado pela resina, indica que ao trocar a resina do nível inferior, Charisma, pela do nível superior Z100, a variação de entalpia é maior para o nível inferior de resina, sendo mais pronunciado quando a resina é fotopolimerizada por LED.

O maior valor da variação de entalpia, de acordo com os resultados obtidos é para a resina Charisma fotopolimerizada por LED.

As curvas de contorno esquematizadas na Figura 4.14 foram geradas para os resultados de variação de entalpia encontrados pelo DSC. De acordo com a Figura 4.14 a resina Charisma fotopolimerizada por LED apresenta uma tendência de ter valores mais elevado de variação de entalpia. O modelo matemático está representado pela Equação 4.2.

$$\Delta H = 3,27 - 2,66 * \text{Resina} - 0,765 * \text{Foto} + 0,525 * \text{Resina} * \text{Foto}$$

Equação 4.2

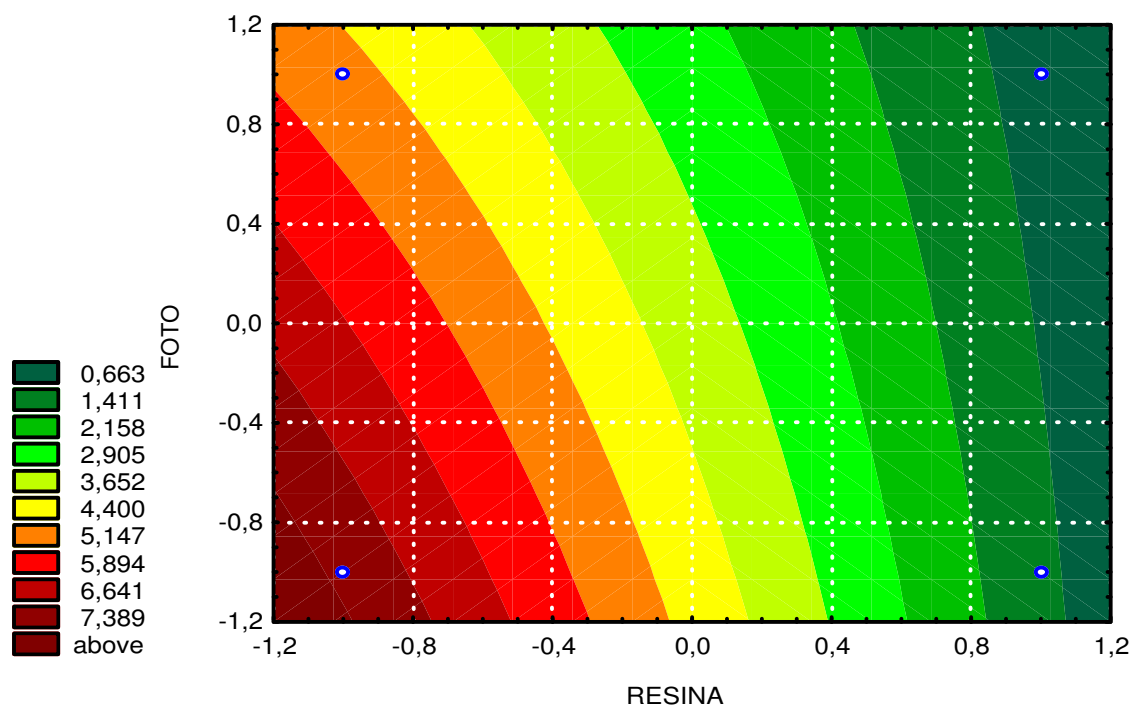


Figura 4.14 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta variação de entalpia  $\Delta H$  (J/g).

Níveis Resina: -1 = Charisma; +1 = Z100

Níveis de Foto: -1 = LED; +1 = Luz Halógena

O cálculo dos efeitos gerados pelas variáveis na temperatura de transição vítrea fornecida pela análise termo dinâmico mecânica estão esquematizados na Tabela 4.6

Tabela 4.6 - Cálculo dos efeitos na Temperatura de Transição Vítrea,  $T_g$ (°C) - DMA

Estimativa de efeito; Var.: $T_g$ (°C) - DMA		
Planejamento Fatorial $2^2$		
	Efeito	Coeficiente
Média Global	75,09	75,09
(1)RESINA	-2,72	-1,36
(2)FOTO	15,04	7,52
1 x 2	- 10,04	-5,02

Os valores dos efeitos mostram que são significativos para a resina e fotopolimerizador. Sendo que o efeito mais pronunciado na temperatura de transição vítrea, encontrada pelo DMA, foi causado pelo tipo de fotopolimerizador.

Considerando o tipo de fotopolimerizador, o uso de luz halógena tende a aumentar a  $T_g$  para as duas resinas, Charisma e Z100, no entanto, este efeito causado na temperatura de transição vítrea, de acordo com os resultados, foi mais significativo para a Charisma.

A Figura 4.15 mostra as curvas de contorno produzidas pelos valores da temperatura de transição vítrea e foram obtidas pelo modelo matemático representado pela Equação 4.3. O maior valor de  $T_g$ , no DMA, em acordo com os resultados do estudo, foi para a resina Charisma fotopolimerizada por luz halógena.

$T_g(\text{DMA}) = 75,09 - 1,36 * \text{Resina} + 7,52 * \text{Foto} - 5,02 * \text{Resina} * \text{Foto}$	Equação 4.3
--	-------------

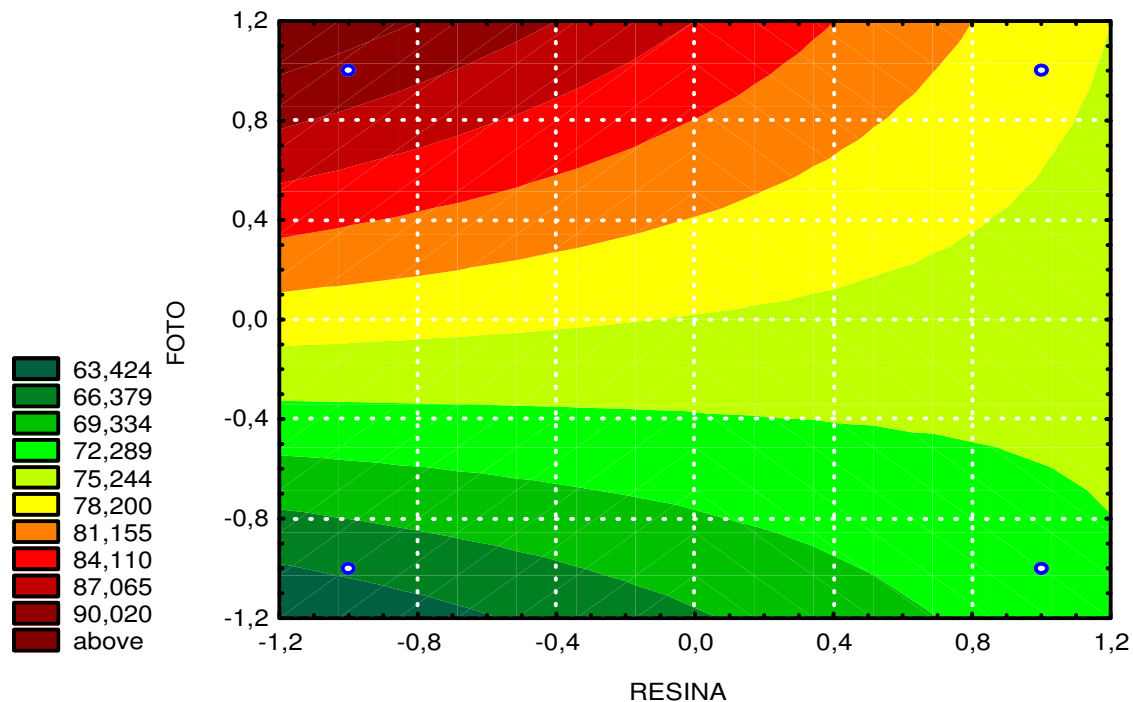


Figura 4.15 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta Temperatura de Transição Vítreia,  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 Níveis Resina: -1 = Charisma; +1 = Z100  
 Níveis de Foto: -1 = LED; +1 = Luz Halógena

Os cálculos dos efeitos para o módulo de armazenamento estão representados na Tabela 4.7.

O tipo de resina e fotopolimerizador tendem a alterar os valores do  $E'$ . O efeito causado pela mudança de fotopolimerizador, no caso, substituindo o LED pelo luz halógena, ocorre um aumento nos valores de  $E'$  para as duas resinas. O efeito causado no módulo de armazenamento tende a ser maior para a resina Z100.

De acordo com os resultados, quando a resina Charisma é usada com os dois tipos de fotopolimerizadores os valores do módulo de armazenamento são maiores em comparação a Z100.



O efeito mais pronunciado no E' é quando as duas resinas são fotopolimerizadas por LED.

Tabela 4.7 - Cálculo dos efeitos na Módulo de Armazenamento, E' (MPa) - DMA

Estimativa de efeito; Var.:E' à 37°C - DMA		
Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup>		
	Efeito	Coefficiente
Média Global	914,75	914,75
(1)RESINA	-402	-201
(2)FOTO	421,5	210,75
1 x 2	185	92,5

Os efeitos podem ser melhores observados na Figura 4.16 que esquematiza as curvas de contorno para o Módulo de Armazenamento, E' a 37°C. O modelo matemático para estes efeitos é a Equação 4.4.

$$E' = 914,75 - 201,0 * \text{Resina} + 210,75 * \text{Foto} + 92,5 * \text{Resina} * \text{Foto}$$

Equação 4.4

Observando a Figura 4.16 a região que representa o maior valor de E' se encontra para a Charisma fotopolimerizada por Luz Halógena e o valor mais baixo para Z100 LED.

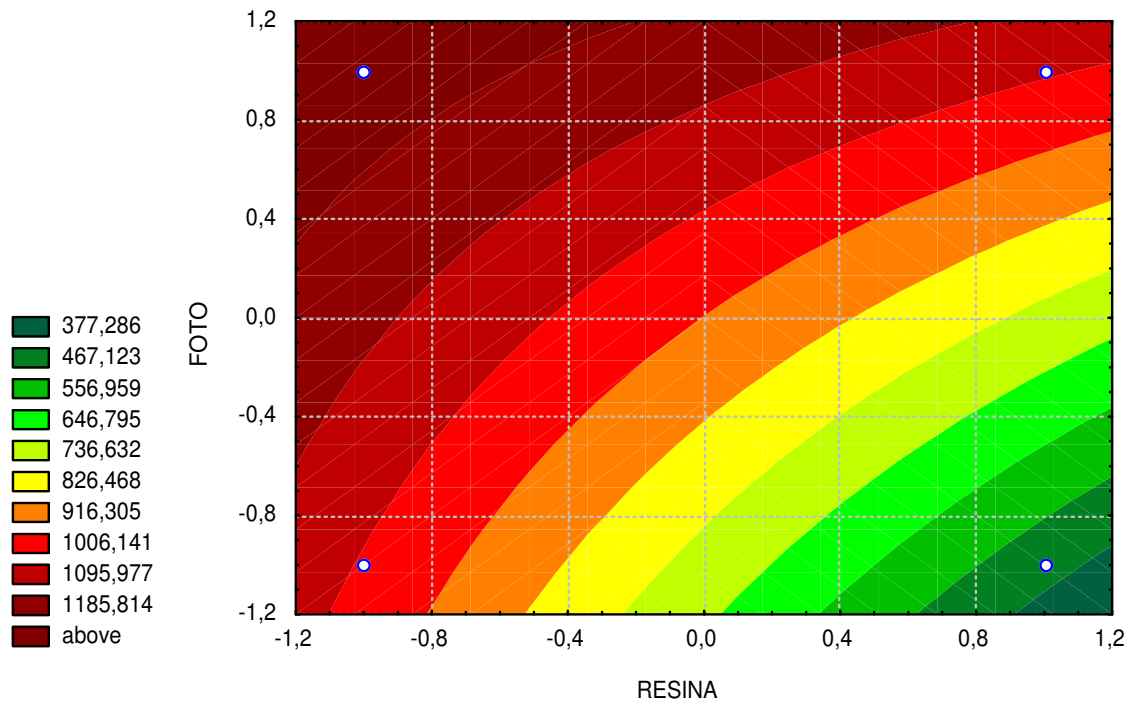


Figura 4.16 - Curvas de Nível ou Diagrama de Contorno – variável de resposta

Módulo de Armazenamento  $E'$  a 37°C (MPa)

Níveis Resina: -1 = Charisma; +1 = Z100

Níveis de Foto: -1 = LED; +1 = Luz Halógena

## CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 – Conclusão

De acordo com os resultados analisados e discutidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A quantidade em massa de monômeros, BisGMA e TEGDMA na resina composta irão influenciar no desempenho final da restauração. Cada resina apresentou distintos comportamentos mecânicos e térmicos. A resina Z100 que apresenta maior quantidade de TEGDMA obteve bom desempenho quando fotopolimerizada por luz halógena.

- A resina Charisma tem uma tendência a sofrer pós cura e assim melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas.

- A carga e a qualidade da interface matriz/carga em ambas resinas compostas, Z100 e Charisma, podem alterar as propriedades mecânicas e térmicas.

- O fotopolimerizador é muito importante para o bom desempenho de uma restauração. No presente estudo, o aparelho que apresenta maior intensidade, luz halógena, poderá gerar restaurações mais confiáveis. Porém, sugere-se que para aparelhos com intensidades mais baixas, aumente o tempo de fotopolimerização.

- As análises de DSC e DMA são técnicas que permitiram avaliar as propriedades térmicas e mecânicas das resinas compostas, Z100 e Charisma, embora, as resinas terem apresentado valores distintos de  $T_g$  entre as técnicas, isto é explicado pela diferença dos ensaios realizados. A partir destas técnicas pode-se também prever a tendência de uma resina composta sofrer pós cura.

- O Planejamento Fatorial foi importante pois com ele pode-se confirmar os resultados, analisando os efeitos causados por diferente composição de resinas compostas e tipo de aparelho fotopolimerizador.

## 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos por este trabalho, é notória a necessidade de novas pesquisas tais como:

1 – Verificação da influência do tempo de armazenamento em solventes, por exemplo saliva artificial, em resinas comerciais, analisando as propriedades mecânicas e térmicas.

2 – Estudar os efeitos nas propriedades das resinas compostas, variando-se os modos de fotopolimerização: padrão, “soft-start”, “pulse delay” e “pulse cure”.

3 – Sintetizar uma resina composta e comparar com os resultados encontrados. A partir da síntese de uma resina composta, pode-se determinar os efeitos causados pela variação na composição da resina em suas propriedades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3M On Line: Catálogo de Produtos 3M ESPE. Disponível em: [www.3m.com.br](http://www.3m.com.br).

Acesso em: 04 de novembro 2004.

AGUILA, Z. J. **Desenvolvimento de sistemas fotocuráveis a partir da utilização de modelos de predição por contribuição de grupo**. Campinas, 2003. Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.

ANSETH, K. S., BOWMAN, C. N., Kinectic gelation model predictions of crosslinked polymer network microstructure. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p 2207-2217, 1994.

ARIKAWA, H., KUWAHATA, H., SEKI, H., KANIE, T. FUJII, K., INOUE, K. Deterioration of mechanical properties of composite resins. *Dental Materials*, v. 14, p. 78-83, 1995.

ASMUSSEN, E. PEUTZFELDT, A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. **European Journal of Oral Science**, v. 108, p. 282-285, 2001.

ATAI, M., NEKOOMANESH, M., HASHEMI, S. A., AMANI, S. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer. **Dental Materials**, v. 20, p. 663-668, 2003.

BARGUI, N., THOMAS, M. A., HATTON, C. Evaluating intensity output of curing lights in private dental office. **JADA**, v. 125, p. 992 – 996, 1994.

BARTOLI, J. R. **Transições de fase, estrutura e morfologia de polímeros: Disciplina de Processamento de polímeros**, 2003. Notas de aula.

BOOTS, H. R. F., PANDEY, R. B. Qualitative percolation study of free radical cross-linking polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 11, p. 415-420, 1984.

BOWEN, R. L. **Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate**. U. S. Patent n°. 3, 066, 1112, Nov. 1962.

BRAEM, M., VAN DOREN, V. E., LAMBRECHTS, R. VANHERIE, G. Determination of Young's modulus of dental composites: a phenomenological model. **Journal of Material Science**, v. 22, p. 2037-2042, 1987.

BRUNS, R. E., NETO, B. B., SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos**. 2ed. Editora Unicamp, Campinas, 2003

CALAIS, J. G., SODERHOLM, J. M. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. **Journal of Dental Research**. V. 67, p. 836-840, 1988.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2002.

CARDOSO, R., CADAVID, P. C. **Análise Dinâmica Mecânica DMA-DMTA: Curso de Caracterização de Polímeros**, 2002. Notas de aula.

**CAVINA, D. A.** Avaliação das forças geradas durante a contração de polimerização de resinas compostas híbridas. **Bauru, 2003. 118p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.**

CHARISMA. Hanau, Alemanha: Heraeus Kulzer GmbH & CO. KG, 2004. Bula da resina.

CHEN, H. Y., MANHART, J., HICKEL, R., KUNZELMANN, K. H. Polymerization contraction stress in light cured packable composite resins. **Dental Materials**, v. 17, p. 253-259, 2000.

COMBE, E. C., BURKE, F. J. T., DOUGLAS, W. H. **Dental Biomaterials**. Kluwer Academic Publishers: USA, 1999.

CONDON, J. R., FERRACANE, J. L. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* , v. 23, 3807-3815, 2002.

CORRÊA, I. C. **Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz**. São paulo, 2004. Dissertação (Doutorado) - Universidade de São Paulo.

DAVIDSON, C. L., FEILZER, A. J. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. **Journal of Dentistry**, v. 25, n. 6, p. 435-440, 1997.

DAVIDSON, C. L., GEE, A. L. Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. *Journal of Dental Research*. V. 63, p.146-148, 1984.

DURMOND, J.L., MIESCKE, K. J. Weibull models for statistical analysis of dental composites data: Aged in physiologic media and cyclic-fatigued. **Dental Materials**, v. 7, p. 25-29, 1991

FERRACANE, J. L. MITCHEM, J. C. CONDON, J. R. TODD, R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. **Journal of Dental Research**, v. 76, p. 1508-1516, 1997.

FERRACANE, J. L., BERGE, H. X. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. **Journal of Dental Research**, v. 74, p. 1418-1423, 1995.

FERRACANE, J. L., BERGE, H. X., CONDON, J.R. In vitro aging of dental composites in water – effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. **Journal of Biomedical Material Research**, New York, v. 42, n. 3, p. 465-472, 1998.

FERRACANE, J. L., GREENER, E. H. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 20, p. 121-131, 1986.

FUJIBAYASHI, K. ISHIMARU, K. KOHNO, A. Newly developed light activation units using blue light-emitting diodes, **Jpn J. Conserv. Dent.**, v. 39, p. 180-188, 1996.

FUJISHIMA, A. Evaluation of environmental durability in water of light-cured composite resins by direct tensile test. , **J. Jpn. Soc. Dent. Mater. Dev. V. 7, p. 44-61, 1988.**

HALLIDAY, D., RESNICK, R., KRANE, K. S. **Physics**. 4 Ed. New York, John Willey & Sons, v.4, 334p, 1992.

HARRISON, A. DRAUGHN, R. A. Abrasive wear, tensile strength, and hardness of dental composite resins – Is there a relationship? **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 36, p. 395-398, 1976.

LEE, J. K., CHOI, J. Y., LIM, B. S., LEE, Y. K., SAKAGUCHI, R. L. Change of Properties during Storage of a UDMA/TEGDMA Dental Resin. **Journal of**



**Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials** 68B, p. 216-221, 2004.

LEE, S. Y., CHIU, C. H. BOGHOSIAN, A., GREENER, E. H. Radiometric and spectroradiometric comparison of power outputs of five visible light-curing units. **Journal of Dentistry**, v. 21, p. 373-377, 1993.

LOVELL, L. G., LU, H., ELLIOTT. J. E., STANSBURY, J. W., BOWMAN, C. N. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dental Materials**, v. 17, p. 504-511, 2001.

MARK, J. E Experimental determinations of crosslink densities. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 55, p. 762-768, 1982.

MARTIN, F. E. A survey of the efficiency of visible light curing units. **Journal of Dentistry**, v. 26, p. 239-243, 1998.

MONTENEGRO, G., PINTO, T. GUIMARÃES, C., ASSUNÇÃO, M. C. A., BLAZZIO, M. D. Descobrimo seu fotopolimerizador. **Revista da APCD**, v. 57, n. 1, p. 66-71. jan/fev. 2003.

MOSZNER, N. , SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 535-576, 2001.

MUSANJE, L., FERRACANE, J. L. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. **Biomaterials**, v. 25, p. 4065-4071, 2004.

NIELSEN, L. **Mechanical properties of polymers and composites**. Marcel Dekker, New York, v. 1, 1969.

NOMURA, Y., TESHIMA, W., TANAKA, N., YOSHIDA, Y., NAHARA, Y., OKAZAKI, M., Thermal Analysis of dental Resins Cured with Blue Light Emitting Diodes (LEDs). **Journal of Biomedical Materials Research -Applied Biomaterials** 63, p. 208-213, 2002.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3<sup>rd</sup>ed. Wiley-Interscience, New York, 1991.

OYSAED, H., RUYTER, I., E. Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under dry and wet conditions. **Journal of Biomedical Materials Research** , v. 20, p. 261-271, 1986.

PAPPAS, S., P. **Radiation curing-Science and Technology**. Plenum press, New York, 1992.

PARK, Y. A., CHAE, D. I. I. RAWIS, I. I. R., Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. **Dental Materials**, v. 15, p 120-127, 1999.

PELLAV, P., GEE, A. J. DAVIDSON, C. L., BRICKAM, R. L., GLASSPOOLE, E. A. The influence of admixing microfiller to small-particle composite on wear, tensile strength, hardness, and surface roughness. **Journal of Dental Research**, v. 68, p. 489-490 1989.

PEUTZFELDT, A. ASMUSSEN, E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. **Journal of Dentistry**, v.17, p. 447-452, 2000.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer system. **European Journal of Oral Science**, v.105, n. 2, p. 98-116, 1997.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2000.

ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 2 Ed. J. Wiley, New York , 1993.

RUEGGEBERG, F. A. Contemporary issues in photocuring. **Compendium**, New Town, v. 20, n. 25, p. 4- 15, 1999. Suplemento.

RUEGGEBERG, F. A. Spectral irradiance of contemporary photo-curing units. **Journal of Dental Research**, v 79, p. 333, 2000. (resumo IADR n. 1515).

RUYTER, I. E. Types of resin-based inlay materials and their properties. **International Dental Journal**. V. 42, p. 139-144, 1992.

SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D. C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, v. 16, p. 292-296, 2000.

SOH, M. S., YAP, A. U. J. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **Journal of Dentistry**, v. 32, p. 321-326, 2004.

TJAN, A. H. L. CHAN, C. A., The polishability of posterior composites. **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 61, 310-319, 1989.

VENHOVEN, B. A. M., GEE, A. J., WERNER, A., DAVIDSON, C. L. Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composite. **Biomaterials**, v. 17, n. 7, p.735-740, 1996.

VENHOVEN, B. A., GEE, A. J. DAVIDSON, C. L. Polymerization contraction and conversion of light-curing BisGMA-based methacrylate resins. **Biomaterials**, v. 14, p. 871-875, 1993.

WEBCIENCIA On Line: Estrutura e composição do dente. Disponível em:  
[www.webciencia.com](http://www.webciencia.com). Acesso em: 05 de janeiro 2005.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal Analysis**. 3 ed. New York: Chichester: J. Wiley, v. 19. 1985, 814p

WENDT, S. L. The effect of heat used as secondary cure upon the physical properties of three composite resins. II. Wear, hardness, and color stability. **Quintessence International**, v. 18, p. 351-356, 1987.

Z100. St Paul, EUA: 3M ESPE Dental Products, 2004. Bula da resina.