CAROLINE LUMI MIYAZAKI

Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente

São Paulo 2010

CAROLINE LUMI MIYAZAKI

Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências Odontológicas

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

São Paulo 2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

Miyazaki CL. Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências Odontológicas.

Aprovado em: / /2010

Prof(a). Dr(a)	Instituição:
Julgamento:	_Assinatura:
Prof(a). Dr(a)	Instituição:
Julgamento:	_Assinatura:
Prof(a). Dr(a)	Instituição:
Julgamento:	Assinatura:
Prof(a). Dr(a)	Instituição:
Julgamento:	Assinatura:
Prof(a). Dr(a)	Instituição:
Julgamento:	Assinatura:

Banca Examinadora

DEDICATÓRIA

À minha mãe, pelo apoio incondicional. Meu alicerce.

A meu pai, meu exemplo a ser seguido. Minhas melhores Iembranças.

A meu irmão, pelas conquistas sempre juntos. Meu grande apoio.

"Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão. Depois de um tempo você aprende que o Sol queima se ficar exposto por muito tempo. E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso. Aprende que falar pode aliviar dores emocionais. Descobre que leva-se anos para construir confiança e apenas segundos para destruí-la, e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias. E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida. E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher. Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendermos que os amigos mudam, percebe que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos. Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa – por isso, sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que pode ser. Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto. Aprende que não importa aonde já chegou, mas onde está indo, e se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve. Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados. Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as consequências. Aprende que paciência requer muita prática. Descobre que algumas vezes, a pessoa que você espera que o chute quando você cai, é uma das poucas que o ajudam a levantar-se. Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que e se teve e o que você aprendeu com elas, do que com quantos aniversários você celebrou. Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha. Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens, poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso. Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não te dá o direito de ser cruel. Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame, não significa que esse alguém não o ama com tudo o que pode, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar ou viver isso. Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, algumas vezes você tem que aprender a perdoar-se a si mesmo. Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado. Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára para que você o conserte. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alquém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. *E* que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!"(William Shakespeare)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado nessa jornada tão desafiadora, dando fé, paciência e perseverança.

A meu pai, Mário (in memorian), que em vida sempre buscou me ensinar a ser uma pessoa melhor e me deu educação para possibilitar meu engrandecimento. Minha inspiração. Meu exemplo de caráter, dignidade e esforço. Minha força eterna. Espero poder ser um dia um décimo do que você foi, pois assim saberei que fui uma grande pessoa.

À minha mãe, Satiko, minha fortaleza, pelo suporte, pela paciência, pela educação e pelo amor. A mulher da minha vida. Por dar tudo que preciso e estar sempre presente em todos os momentos da minha vida. Muito obrigada é pouco para representar a gratidão que sinto por você! Serão necessários milênios para retribuir tudo o que você faz e sempre fez por mim!

A meu irmão, por tentar me direcionar sempre. Por me acompanhar em cada passo dado. Pela mão sempre estendida. Pelo carinho e pelas broncas. E, é claro, pelas risadas garantidas! **Marcos**, desejo-lhe sempre o melhor e serei sempre grata por você fazer parte da minha vida!

À tia Má, um exemplo de dedicação. Uma ilha cercada de parentes por todos os lados! Muitíssimo obrigada pela moradia, pela companhia, pela parceria, pela ajuda infinita! Você sabe que é minha segunda mãe!

A meus avós (in memorian), de quem guardo boas lembranças e muitos ensinamentos. Saudades e muita gratidão...

Às famílias Miyazaki e Nakamae, pela força, pelo carinho e pela união. Tenho todos vocês no meu coração, na vaga vip! Todos vocês são muito especiais! Um agradecimento muito especial à tia Yá, tio Noboru, Naty, Thiago, tia Marilda, tio Nelson, Rapha, Cathi, Dani e tia Emília.

Ao Márcio Hideo Fugita, por todo carinho, dedicação e amor. Haja paciência e sinceridade! Que o alicerce de nossa relação só se fortaleça. Muito obrigada do fundo do meu coração a você e a sua família. Que possamos crescer juntos até ficarmos bem velhinhos!

Aos amigos de infância (Carlos, Marcelo, Fabi, Bianca, Takanori, Sada, Takayuki, Mayumi, Cássio e Monique) e às suas famílias, por sempre me darem força em todos os momentos de minha vida, dando risadas nos momentos felizes e emprestando o ombro nos momentos difíceis. Sou uma pessoa feliz por ter vocês comigo! São as pessoas que escolhi como meus irmãos e de quem tenho muito orgulho!

À turma 92, em especial às super amigas (Tânia, Vivi e Paty), por serem as melhores amigas que poderia encontrar na faculdade. Por se tornarem amigas para a vida toda. Por serem especiais e essenciais, mesmo à distância! Aos amigos NC's, pelos bons momentos convividos desde 2001. Onde novos contatos são sempre bem vindos! Só tenho a agradecer pelo carinho de todos. Agradecimento especial à Lari, por me acolher no "apê" rosa muitas vezes, além das diversas aventuras... Ao Miyake, pela extrema atenção com todos, sempre com um DVD de novela japa nas mãos... Todos têm um coração de ouro e fico feliz em saber que vocês fazem parte da minha história!

Aos amigos politécnicos, pela amizade, baladas, risadas, almoços, jantares, etc.

Ao amigo Edson Enomoto, por ser um amigo de cabelo laranja que sempre me dava vip pro "Dead's", por fazer companhia na academia até ela fechar, por tentar solucionar à distância as dúvidas de computador e por ser quem você é!

Ao meu Orientador, Prof. Leonardo Eloy Rodrigues Filho, por ter me orientado desde 2003, quando ainda fazia iniciação científica. Obrigada por acreditar em mim e me mostrar os caminhos da ciência, com paciência, dedicação e amizade. Admiro-lhe tanto por seu lado humano, quanto pelo profissional. Busco trilhar seus caminhos, para quem sabe um dia ser uma profissional de excelência.

Ao Prof. Carlos Eduardo Francci, pelos ensinamentos e por me dar credibilidade. Admiro-o pela competência, determinação e empenho. Agradeço por tudo que aprendi trabalhando com você e pelas portas sempre abertas. Obrigada por nos apresentar o mundo das empresas de produtos odontológicos, o que foi fundamental para mim! Agradeço muito por sua consideração, respeito e amizade.

Ao Prof. Igor Studart Medeiros, por ser, além de um grande amigo, um excelente coorientador. Pude dar muitas risadas e aprender muito com você, além de sua imensa contribuição para meu trabalho. Obrigada pelos cafés, quando as tardes pareciam intermináveis. Agradeço por tudo e espero que você cresça sempre na sua carreira, pois você merece!

Ao Prof. Antonio Muench, por ser um exemplo de profissional, dedicado, e "estatisticamente significante" para todos os alunos da pós! Agradeço pela disposição para tirar dúvidas, principalmente as de estatística, com muita sapiência e serenidade. Uma bíblia de conhecimento em Materiais Dentários por quem sinto muito respeito e admiração.

Ao Prof. Paulo Francisco Cesar, PC, que foi um grande coorientador durante minha iniciação científica. Foi com você que tomei o gosto pela pesquisa e aprendi a dar os primeiros passos. Obrigada!

Ao Prof. Roberto Braga, pela transmissão de conhecimento e por ter me ajudado com o estágio. Você fez parte do meu amadurecimento científico e pessoal, e serei eternamente grata por isso! Admiro-o pela seriedade, competência e dedicação.

À Profa. Rosa Helena Miranda Grande, por ter sido uma coordenadora que sempre buscou o melhor para suas "crianças", acolhendo-me com muito carinho. Obrigada pela confiança, pela torcida, pelas cobranças e exigências! **Ao Prof. Rafael Ballester,** atual coordenador da pós, pelos conselhos e ajudas, sempre regados de muitas idéias.

Ao Prof. Fernando Nogueira, obrigada pelos momentos de descontração e pelas dicas para solucionar burocracias. O PAE noturno foi muito mais divertido com a sua presença!

Aos Professores Walter Gomes Miranda Jr, Josete Meira, Paulo Capel, Victor Arana e Aline Simões, por tornarem o ambiente de trabalho agradável, com uma convivência divertida e harmoniosa, e, ao mesmo tempo, enriquecida de sabedoria.

Aos Profs. Jivaldo do Rosário Matos e Lucildes Pita Mercuri, pela recepção única no LATIG. Vocês são pessoas muito especiais, competentes e acolhedoras. Fico feliz em saber que pude encontrar pessoas como vocês durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Prof. Yoshio Kawano, por toda a ajuda nos longos dias naquela sala gélida do Instituto de Química, com toda a paciência e dedicação, além de muitas risadas. Obrigada pela ajuda, pelos ensinamentos e por me fazer refletir.

Ao Prof. Jack Ferracane, que, além de ser uma das maiores referências em Materiais Dentários, é uma pessoa formidável. Muitíssimo obrigada por me acolher em Portland. Aproveito para agradecer a todos da OHSU (Sheila, Prof. Sakaguchi, Prof. Tom Hilton, Prof. John Mitchell, Harry, Lucas, John, Sophie, Profa. Juliana, Prof. Mayler) que me receberam com muito carinho e respeito.

À Unicamp, por disponibilizar o uso de alguns equipamentos necessários para a realização de um dos testes desta tese. Gostaria de agradecer ao Rafael Rato, pela ajuda para a condução dos mesmos.

Aos eternos amigos do NVNA, Tathy Ap. Xavier, Maurício Neves Gomes, Márcia Borba, Letícia Boaro e Vinícius Rosa. A pós sem vocês não seria tão divertida e completa. Mau, obrigada por me apresentar o Ibira, e especialmente por me ajudar tanto no LATIG. Espero ter sua amizade para sempre! As viagens e programas engordativos não seriam os mesmos sem você como guia! Márcia, minha companheira de baladas, shows, Outback e viagens. A pós não seria a mesma sem você, sem seus conselhos e sua amizade, guria! Você sempre garantia o momento da diversão e me acolhia, nos de aflição! Obrigada por me ensinar palavras típicas, como "atucanado", pastel com "quisado", dentre outras. Tathy, obrigada pelas estadias, pelos jantares, e por toda a ajuda, apoio e fonte de conhecimento. Saiba que lhe admiro muito! Sua amizade é "infinita" (e não finita como são seus elementos! haha)! Nunca me esquecerei da tensão pré-prova da pós... Já estou com saudades das noites mal-dormidas, após os pastéis, lasanhas, pizzas, acompanhadas de muitas conversas com vocês duas! E também acho que não teria frequentado tantos restaurantes "japas" sem vocês! Vocês duas fizeram parte total desta tese, em todas as etapas! Lê, seremos sempre as amigas "pinguins". Admiro sua espontaneidade e me divirto muito com você! Vini, você é o amigo "in the level" (não podia perder a oportunidade, né!), que fez muita falta nestes últimos meses. Vocês são pessoas especiais e iluminadas!

À amiga Flávia (Flapiro), pela amizade, pela consideração e pelo convite especial, junto ao Prof. David Watts e ao Prof. Nick Silikas, para fazer pesquisa voluntária na Universidade de Manchester, Reino Unido. Foram três semanas de muito trabalho e boas risadas! Muito obrigada por tudo! Você sabe o quanto é especial pra mim e espero que nossa amizade perdure!

Aos amigos da pós. Cris Yuri, pela longa amizade, desde o estágio no NAPEM. Torco por você! Flávia Gonçalves, uma amiga muito inteligente e querida, que foi fundamental no meu estágio nos EUA. Obrigada por tudo! André de Vito, pela amizade, pela bondade e por transmitir serenidade. Você foi uma boa companhia no trânsito de SP! Maico Dutra, por nos momentos mais sérios conseguir fazer com que todos se divertissem. **Paulinha**, pelos conselhos e consideração. Gosto muito de você, amiga canadense! Andrea (Caramelo), pela força e amizade. Por dividir o "aquário" sempre com muita diversão! Eugênio, mais conhecido como Hola que Tal¿, pelas risadas, pela amizade e pelos chocolates. Marcelo Pinto, pela transmissão do conhecimento e pelos momentos de diversão. Ricardo Squra, pela tranquilidade e pelos cafezinhos. Silvinha (Maria), pela risada única e reconhecível a quilômetros! Karen, pelos "funny moments". Você nos deve o pastel de feira! Helena, pela alegria. Carina, pelos momentos PAE. Bárbara, companheira de almoço. Virei sua "amiga substituta"? (risos). Adriana Manso, pelas aulas no IME. Breno, pela representação discente. Jonas, por estar sempre sorrindo. Flávia Ibuki, pela meiguice. Lilyan, a multifuncional. Lú Katty, pelo estilo único! Luciana, pelas considerações sempre pertinentes. Camila, pela seriedade. Neide, agora Profa. Dra.! Fernando, por ser muito divertido. Emerson, a pessoa que eu conheço que conhece mais lugares no mundo. Bruna, organizadora de eventos. Luana, a pagodeira.

Aos alunos de iniciação científica, Alexander, Ranulfo e Vinícius, obrigada pelos momentos divertidos. Em especial à Mayara, ao Diogo e à Letícia, muitíssimo obrigada por aceitarem trabalhar comigo, através da iniciação científica. Vocês foram fundamentais no meu amadurecimento científico, pois pude aprender muito, ensinando o pouco que sabia.

Aos veteranos: Ivone, Nívea, Fê Sadek, Fernandinha, Carmem, Carlinha, Teca, Adriana Vasconcelos, Soso Carvalho, Sílvia Kenshima, Isis e Zero, obrigada por serem minhas referências durante a pós, sempre dispostos a me ajudar.

À Rosinha, Eli e Mirtes, por me aturarem com todos os problemas burocráticos de relatórios, documentos e recepção de pôsteres. Sobretudo, agradeço pela amizade cultivada, pelas preocupações e pelo carinho. O que seria do departamento sem vocês?

Ao Antônio e Sílvio, por estarem sempre disponíveis para a confecção de algum dispositivo de última hora, sempre com um sorriso e muitas piadas. A convivência só poderia ser mais agradável com vocês. Agradeço pela amizade e pelo convívio.

Ao Renato, técnico do IQ, por toda a ajuda para colocar a vazão correta do nitrogênio no DSC e na TG, mesmo sendo tão cedo...

À Lane e ao Doug, por serem os melhores "roommates" que eu poderia ter arrumado! Meus "pais" americanos, cujo carinho, sabedoria e amizade são memoráveis. Ao GFREE, por me receber de braços abertos, aprofundando meus conhecimentos clínicos, sempre com muito respeito, amizade e pizzas! À Méa, por tudo! Ao Hélio, pelo apoio. Ao Adriano, pelo dom. Ao João e ao Jair, pelas risadas garantidas. Ao Witzel, pela calma e conhecimento. Ao Sato, pelo trabalho. Ao Marcos, pelas belíssimas fotografias. À Marjorie, pela confiança e amizade. Ao Nishi, pelo teatro! À Saskya, pela ajuda.

Aos Profs. Carlos Cruz e Margareth Oda, por complementarem meu exame de qualificação, com considerações importantes e fundamentadas.

Aos Professores da Banca, obrigada pela presença, pois sei que vocês são pessoas muito ocupadas! Obrigada pela contribuição e por fazerem parte do "clímax" da tese!

Ao Google, pela importante ferramenta facilitadora de buscas instantâneas.

Às bases de dados, PubMed, Lilacs, BBO, Medline, Dedalus, SibiNet, por facilitarem o acesso às informações, artigos, teses, etc.

À Universidade de São Paulo, onde o aprendizado transcende as dificuldades de uma instituição pública. Obrigada por me acolher. Espero retribuir à sociedade tudo que aprendi nesta escola. Agradeço a todos desta instituição, principalmente às pessoas da FOUSP.

À CAPES, por fomentar meu doutorado.

À **Pró-Reitoria de Pesquisa e à Proape,** pelos auxílios fornecidos, que só permitiram meu engrandecimento.

À SDO, pelo trabalho árduo nos bastidores. Aproveito para agradecer o saudoso período em que trabalhei na biblioteca, onde ganhei grandes amigos. **Glauci e Vânia,** muito obrigada por revisarem a tese!

"Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo... Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade..." (Walt Disney)

RESUMO

Miyazaki CL. Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

Visando otimizar as propriedades químicas e mecânicas de compósitos de uso direto aplicados na forma indireta, associados a tratamentos térmicos experimentais (TT), torna-se necessária uma caracterização térmica que permita a determinação de uma temperatura de TT segura (abaixo da temperatura de início de perda de massa). Assim, a primeira etapa deste estudo consistiu em caracterizar termicamente dez compósitos comerciais (Z100, Filtek Z250, Z350 e Supreme XT- 3M ESPE, Esthet-X e TPH Spectrum – Dentsply, Charisma – Heraeus Kulzer, Tetric Ceram – Ivoclar Vivadent, Herculite XRV e Point 4 - Kerr), fotoativados pelo método contínuo (C) e pulse-delay (PD) (20 J.cm⁻²), por termogravimetria (TG) (n=1) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (n=3). Foram escolhidas duas temperaturas de TT: 100 e 170°C, aplicadas por 10 min, 24h após a fotoativação. A partir disto, avaliaram-se: 1) o grau de conversão (GC), por espectroscopia FT-Raman (n=3); 2) a resistência à flexão em três pontos (RF) (n=10); e 3) a dureza Knoop (KHN) para as faces topo e base (n=3) de quatro destes compósitos (Filtek Z250 e Supreme XT, Esthet-X e Point 4), após diferentes condições: imediatamente, 1h, 6h e 24h após a fotoativação e 24h após fotoativação seguida de TT a 100 ou 170°C. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey (nível de significância de 5%). Quanto ao GC (%), houve significância estatística para o fator material (p=0,000): Point 4 (68,42) > Z250 (63,05) = Esthet-X (61,69) > Supreme (54,27); condição (p=0,000): TT170 (73,20) = TT100 (73,58) > 24h (62,60) = 6h (60,18) > 1h (55,10) = imediato (53,66); e ativação (p=0,006): C (62,97) > PD (60,75). Também foram significantes as interações material × condição (p=0,007) e material × condição × ativação (p=0,013). Para a RF (MPa), foram encontradas significâncias estatísticas para os fatores material (p=0,000): Z250 (165,48) > Supreme (153,96) > Point 4 (131,30) = Esthet-X (128,06); e condição (p=0,000): TT170 (194,56) > TT100 (182,91) > 24h (150,88) > 6h (131,79) > 1h (111,77) >

imediato (96,30); assim como para as interações: ativação × condição (p=0,000), material × condição (p=0,000) e material × ativação × condição (p=0,000). Para a dureza, foram encontradas significâncias estatísticas para os fatores: materialativação (p=0,000): Supreme C (82,46) > Supreme *PD* (80,29) = Z250 C (77,46) > Z250 *PD* (74,30) > Esthet-X C (69,17) > Esthet-X *PD* (65,67) > Point 4 C (57,21) = Point 4 *PD* (56,71); condição (p=0,000): TT170 (81,35) > TT100 (73,72) > 24h (70,36) > 6h (67,92) > 1h (64,99) > imediato (64,12) e face (p=0,000): topo (71,40) > base (69,40); assim como para as interações: material-ativação × face (p=0,011), material-ativação × condição (p=0,000) e face × condição (p=0,000). A partir dos resultados obtidos, pôde-se concluir que os TT's experimentais propostos foram capazes de aumentar as propriedades estudadas, sendo, de maneira geral, os resultados obtidos com 170°C melhores do que os com 100°C, e ambos melhores do que as demais condições.

Palavras-Chave: Resinas Compostas. Análise Térmica. Grau de Conversão. Resistência à Flexão. Dureza Knoop.

ABSTRACT

Miyazaki CL. Thermal characterization, degree of conversion, flexural strength and Knoop hardness of heat treated commercial composites [thesis]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2010.

Aiming to optimize chemical and mechanical properties of direct composites applied in an indirect way, with an association to experimental heat treatments (TT), it is necessary a thermal characterization, in a way to determine a safe temperature for the TT (below the significant mass loss temperature). Thus, the first step of this study was to perform the thermal characterization of ten commercial composites (Z100, Filtek Z250, Z350 and Supreme XT – 3M-ESPE, Esthet-X and TPH Spectrum – Dentsply, Charisma – Heraeus Kulzer, Tetric Ceram – Ivoclar Vivadent, Herculite XRV and Point 4 - Kerr) photoactivated by continuous (C) and pulse-delay (PD) methods (20 J.cm⁻²), by thermogravimetry (TG) (n=1) and differential scanning calorimetry (DSC) (n=3). After that, two temperatures were chosen for the TT: 100 and 170°C, which were applied for 10 min, 24h after photoactivation. Thus, some properties were evaluated for four composites (Filtek Z250 and Supreme XT, Esthet-X and Point 4): 1) degree of conversion (GC) by *FT-Raman* spectroscopy (n=3); 2) three-point bending test (RF) (n=10); and 3) Knoop hardness (KHN) for top and bottom surfaces (n=3). The conditions were: immediately, 1h, 6h and 24h after photoactivation and 24h after photoactivation followed by TT at 100 or 170°C. Data were analyzed by ANOVA and Tukey's test (level of significance of 5%). In relation to GC (%), there were statistical significance for the factors material (p=0.000): Point 4 (68.42) > Z250 (63.05) = Esthet-X (61.69) > Supreme (54.27); condition (p=0.000): TT170 (73.20) = TT100 (73.58) > 24h (62.60) = 6h (60.18) > 1h (55.10) = immediately (53.66); and activation (p=0.006): C (62.97) > PD (60.75); and for the interactions: material \times condition (p=0.007) and material \times condition \times activation (p=0.013). For RF (MPa), statistical significance were found for the factors material (p=0.000): Z250 (165.48) > Supreme (153.96) > Point 4 (131.30) = Esthet-X (128.06); and condition (p=0.000): TT170 (194.56) > TT100 (182.91) > 24h (150.88) > 6h (131.79) > 1h (111.77) > immediately (96.30); and also for the interactions: activation × condition (p=0.000), material × condition (p=0.000) and material × activation × condition (p=0.000). For KHN, statistical significance were found for the factors material-activation (p=0.000): Supreme C (82.46) > Supreme *PD* (80.29) = Z250 C (77.46) > Z250 PD (74.30) > Esthet-X C (69.17) > Esthet-X PD (65.67) > Point 4 C (57.21) = Point 4 PD (56.71); condition (p=0.000): TT170 (81.35) > TT100 (73.72) > 24h (70.36) > 6h (67.92) > 1h (64.99) > immediately (64.12), and face (p=0.000): top (71.40) > bottom (69.40); as for the interactions: material-activation × face (p=0.011), material-activation × condition (p=0.000) and face × condition (p=0.000). By the results, it could be concluded that both proposed experimental TT's were capable of increasing the studied properties, with, in a general way, 170°C generating better mechanical properties than 100°C, and both better than the other conditions.

Keywords: Composite Resins. Thermal Analysis. Degree of Conversion. Flexural Strength. Knoop Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Esquema representativo deste estudo......42

Figura 4.2 - Caracterização do fotoativador Optilux 501: A) espectrômetro para obtenção do espectro de luz; B) sensor e potenciômetro para obtenção da irradiância; C) radiômetro para obtenção da irradiância44
Figura 4.3 - Curva de distribuição espectral da radiação emitida pelo fotoativador Optilux 50144
Figura 4.4 – Termo-balança TGA-5046
Figura 4.5 – Aparelho de <i>DSC</i> : A) vista geral do aparelho; B) vista aproximada do forno: 1) referência (cadinho vazio com tampas) e 2) cadinho contendo a amostra
Figura 4.6 – Forno OVMAT 7 para a aplicação dos TT's experimentais48
Figura 4.7 – GC: A) vista geral do equipamento <i>FT-Raman</i> ; B) vista aproximada do posicionamento da amostra no equipamento (ponta da seta amarela)50
Figura 4.8 – Figuras representativas da análise do GC: A) Visão geral do gráfico, com demarcação da área de análise; Visão aproximada da área de interesse do compósito não-curado (B) e curado (C)50
Figura 4.9 – Equipamentos utilizados para os ensaios mecânicos: RF: A) Molde de aço bipartido para confecção de corpos-de-prova de RF; B) Dispositivo para ensaio de RF: visão geral ; C) Dispositivo de RF: visão aproximada, mostrando a distância de 8 mm entre apoios e o diâmetro de 2 mm das barras de aplicação de carga; KHN: D) Microdurômetro HMV-7

Figura 5.1 - Curva representativa da *TG/DTG* (Z100)......54

- Figura 5.3 Médias de GC (%) que apresentaram significância estatística: material (p=0,000) e condição (p=0,000). Letras diferentes indicam diferença estatística (p<0,05)......61

Figura 5.4 - Médias de GC (%) dos diferentes materiais, fotoativados pelos métodos C e *PD*, nas diferentes condições62

Figura 5.5 - GC: interação material × condição (p=0,007).....63

Figura 5.6 - GC: interação material × condição × ativação (p=0,013)63

Figura 5.9 - RF (MPa): A) interação ativação × condição (p=0,000); B). material × condição (p=0,000); e C) material × ativação × condição (p=0,000)....66

Figura 5.10 - RF (MPa): interação material × condição × ativação (p=0,000), separado de acordo com os diferentes materiais......67

Figura 5.12 - KHN: interação material-ativação × face (p=0,011)69

Figura 5.13 – k	KHN: interação face	× condição (p=0,000))69
-----------------	---------------------	----------------------	-----

Figura 5.14 - KHN: interação material-ativação × condição (p=0,000)......69

- Figura 5.15 KHN: interação material-ativação × condição (p=0,000), separado de acordo com os diferentes materiais......70
- Anexo A Gráfico de DSC utilizando diferentes quantidades de tampas e uma amostra conhecida, o polietil tereftalato (PET)......102
- Anexo B Gráfico de regressão linear entre GC (%) e RF (MPa) dos materiais estudados (α = 0,1% para todos os materiais, exceto a Point 4, que foi de 1%). RF = f(GC)102

- Anexo E Gráfico de regressão linear entre KHN topo e RF (MPa) dos materiais estudados (α = 0,1% para todos os materiais, exceto Esthet-X, que foi de 1%). RF = $f(KHN_{topo})$104
- Anexo G Gráfico de regressão linear entre KHN topo e KHN base de todos os materiais ($\alpha = 0,1\%$). KHN_{base} = $f(KHN_{topo})$105

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 4.1 - Materiais utilizados neste estudo, fabricantes e composição (conforme descrição dos fabricantes)43
Tabela 5.1 - Perda de massa dos dez materiais (%) em função da faixa de aquecimento
Tabela 5.2 - Quantidade de carga (% em peso) dos materiais, conforme informação dos fabricantes e valores obtidos neste estudo
Tabela 5.3 - Média das temperaturas de <i>onset</i> e <i>endset</i> para a exotermia58
Tabela 5.4 - Média e desvio padrão dos valores de pico de exotermia58
Tabela 5.5 - Análise de variância de dois fatores (material e ativação) para a exotermia (J.g ⁻¹)59
Tabela 5.6 - Exotermia (media e desvio padrão) (J.g ⁻¹) dos materiais estudados fotoativados pelos métodos C e <i>PD</i>
Tabela 5.7 - Análise de variância de dois fatores (material e ativação) para a temperatura de transição vítrea - T_g 60
Tabela 5.8 – Médias de T _g 's dos materiais estudados60
Tabela 5.9 - Análise de variância de três fatores (material, condição e ativação) para o grau de conversão61
Tabela 5.10 - Análise de variância de três fatores (material, condição e ativação)para a resistência à flexão
Tabela 5.11 – Análise de variância de três fatores (material-ativação, condição e face) para a dureza Knoop68

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing Materials
b	dimensão da base do corpo-de-prova (largura)
bis-EMA	bisfenol-etoxi metacrilato
bis-GMA	bisfenol-glicidil A metacrilato
С	fotoativação pelo método contínuo/convencional
CETL	coeficiente de expansão térmica linear
CQ	canforoquinona
°C	graus Celsius
°C.min ⁻¹	graus Celsius por minuto
cm	centímetro
cm⁻¹	centímetro elevado a menos 1
cm ²	centímetro quadrado
CQ	canforoquinona
d	distância entre apoios
DDSC	derivada primeira da calorimetria exploratória diferencial
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTA	análise térmica diferencial
DTG	derivada primeira da termogravimetria
EGDMA	etileno glicol dimetacrilato
F	carga aplicada
FTIR	espectroscopia por transformada de Fourier
g	grama
GC	grau de conversão
GL	grau de liberdade
h	hora
h ²	altura do corpo-de-prova ao quadrado
HEMA	2-hidroxi etil metacrilato
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
ISO	International Standards Organization
J.cm ⁻²	Joule por centímetro quadrado
J.g ⁻¹	Joule por grama

KHN	dureza Knoop
LED	luz emissora de diodo
mg	miligrama
min	minuto
ml.min ⁻¹	mililitro por minuto
mm	milímetro
mm.min ⁻¹	milímetro por minuto
MMA	metil metacrilato
MPa	MegaPascal
mW	miliWatt
mW.cm ⁻²	miliWatt por centímetro quadrado
mW.mg⁻¹	miliWatt por miligrama
n	número de espécimes (tamanho da amostra)
Ν	Newton
NaOH	hidróxido de sódio
Nd-Yag	laser de niodímio-Yag
nm	nanometros
р	probabilidade de hipótese nula H0
PCDMA	policarbonato dimetacrilato
PD	fotoativação pelo método <i>pulse-delay</i>
PET	polietil tereftalato
PMMA	polimetil metacrilato
r ²	raio ao quadrado
RF	resistência à flexão
RQM	relação dos quadrados médios
S	segundo
TEGDMA	trietilenoglicol dimetacrilato
t _{fus}	temperatura de fusão
T_g	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria
ТМА	análise termo-mecânica
T _{pico}	temperatura de pico
ТТ	tratamento térmico
TT100	tratamento térmico a 100°C

TT170	tratamento térmico a 170°C
UDMA	uretano dimetacrilato
UV	luz ultravioleta
vol	volume
0,1 N	0,1 Normal
%	porcentagem
α	nível de significância estatística
μm	micrometros
ΔH	entalpia
>	maior que
<	menor que

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 RESINAS COMPOSTAS	24
2.2 FONTES DE LUZ / FOTOATIVAÇÃO	27
2.3 ANÁLISE TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO TÉR	MICO29
2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS: GRAU DE	CONVERSÃO,
RESISTÊNCIA À FLEXÃO E DUREZA	
3 PROPOSIÇÃO	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 COMPÓSITOS	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA FONTE DE LUZ	44
4.3 ANÁLISE TÉRMICA	46
4.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)	46
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	47
4.3.3 Tratamento térmico	48
4.4 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO	49
4.5 TESTE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	50
4.6 AVALIAÇÃO DA DUREZA KNOOP	52
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	52
5 RESULTADOS	53
5.1 ANÁLISE TÉRMICA	53
5.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)	53
5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
5.1.2.1 Exotermia	57
5.1.2.2 Temperatura de transição vítrea (<i>T_g</i>)	59
5.2 GRAU DE CONVERSÃO	61
5.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO	64
5.4 DUREZA KNOOP	67
6 DISCUSSÃO	71
6.1 ANÁLISE TÉRMICA	72
6.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)	72
6.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	73
6.1.2.1 Exotermia	73
6.1.2.2 Temperatura de transição vítrea (<i>T_g</i>)	75

6.1.3 Tratamento térmico	76
6.2 GRAU DE CONVERSÃO	77
6.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO	81
6.4 DUREZA KNOOP	86
7 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS	91
ANEXO I	102

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de uso direto apresentam excelentes propriedades mecânicas e ópticas, mas o uso em restaurações extensas nos dentes posteriores deve ser visto com limitações, devido a problemas inerentes à contração de polimerização. Tais problemas podem culminar em microinfiltração, sensibilidade pós-operatória e cáries secundárias^{1,2}.

Mais recentemente foram introduzidos os compósitos de uso indireto. Uma vez que seu processamento é realizado em laboratório, a polimerização pode ser obtida por meio de luz e calor, associando ou não atmosfera controlada, e, desta forma, estes tratamentos adicionais propiciam um aumento no grau de conversão (GC), com consequente elevação das propriedades mecânicas, maior estabilidade de cor, redução do desgaste, etc^{2,3}. O problema referente à contração pode ser também minimizado, uma vez que a polimerização ocorre fora da boca. Assim, além de alcançar melhores propriedades, com o trabalho em modelos, há ainda a possibilidade de confeccionar restaurações mais complexas, caracterizadas e com maior facilidade para restabelecer os pontos de contato².

Uma das principais restrições dos compósitos de uso indireto comerciais é decorrente da necessidade de equipamentos específicos. Como estes compósitos, de uso indireto, apresentam composição química semelhante aos de uso direto, alguns pesquisadores propuseram o uso de resinas compostas de uso direto associadas a tratamentos térmicos (TT) em estufas, autoclaves, fornos de porcelana ou micro-ondas, para a confecção de restaurações indiretas⁴⁻¹², observando um aumento de propriedades físicas e químicas. Entretanto, não há consenso na literatura a respeito do tempo e ou temperatura ideais para o TT após a fotoativação do compósito de uso direto, tampouco da forma de fotoativação e do tempo decorrido entre a fotoativação e o TT.

Assim, a fim de se obter parâmetros que balizem os TT's experimentais, é necessária, até para evitar a degradação por perda de massa, a caracterização térmica dos compósitos, através da termogravimetria (*TG*), termogravimetria derivada (*DTG*) e calorimetria exploratória diferencial (*DSC*)¹³. Tais métodos permitem a determinação da estabilidade térmica, do percentual inorgânico do material, e a obtenção de fenômenos endo e exotérmicos^{7,9,10,14-17}.

Uma vez obtida a caracterização térmica, para saber se tratamentos térmicos experimentais propostos são efetivos, pode-se determinar o grau de conversão^{18,19} (*FT-Raman*), pois este pode influenciar nas propriedades gerais dos compósitos. Outros parâmetros que podem ser avaliados são a resistência à flexão (RF) e a dureza Knoop (KHN). Como diferentes métodos de fotoativação também podem influenciar nas características do polímero, os métodos de baixa irradiância inicial seguidos da elevada irradiância final (*pulse-delay - PD*) podem ser comparados à técnica convencional/contínua (C)²⁰⁻²⁴, para saber se existe alguma alteração nas propriedades físicas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A fim de facilitar a leitura deste estudo, o item revisão de literatura foi dividido em tópicos.

2.1 RESINAS COMPOSTAS

Devido à incessante busca por um material restaurador que apresente características estéticas associadas a boas propriedades mecânicas, fácil manipulação, baixo custo e longevidade clínica²⁵, com possibilidade de maior preservação da estrutura dental^{2,9}, os compósitos restauradores são alvo de estudo há muitos anos.

Outra alternativa estética existente é a cerâmica odontológica. Contudo, esta apresenta um custo bastante elevado, exige maior tempo de trabalho e maior desgaste da estrutura dental, é mais difícil de ajustar a oclusão e polir, pode abrasionar o dente antagonista, é contraindicada para pacientes com bruxismo e apertamento, além de ser altamente friável^{26,27}.

Os materiais resinosos introduzidos no mercado são alvos constantes de evolução. Numa tentativa de melhorar a estética e as propriedades mecânicas do material resinoso presente na década de 50, o polimetil metacrilato (PMMA), partículas de sílica foram introduzidas na matriz polimérica. O problema é que, além da alta contração de polimerização e da falta de adesão à estrutura dentária, a não adesão das partículas à matriz acarretava em baixa resistência ao desgaste, com alto índice de descolamento das partículas²⁸. Assim, um agente de união, o organosilano, surgiu para unir as partículas de carga à matriz polimérica por meio de ligações covalentes^{25,28}. Esta união química levou ao aumento das propriedades mecânicas e à maior resistência ao desgaste, mas não conseguiu resolver o problema de contração de polimerização e de baixa adesão à estrutura dentária²⁵.

Uma das formas de minimizar o problema da alta contração de polimerização dos PMMA foi a introdução dos monômeros de elevado peso molecular, como o bis-GMA (bisfenol A glicidilmetacrilato), conhecido na época (1962) como resina de

Bowen. Esta resina caracteriza-se pelo elevado módulo de elasticidade, baixa contração e baixa toxicidade, mas também pela alta viscosidade¹⁹. A alta viscosidade dificultava a incorporação de grandes quantidades de partículas de carga, sendo necessária a utilização de um monômero diluente (menor peso molecular), o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato)^{19,25,28,29}. Este, ao reagir com o bis-GMA, forma ligações cruzadas capazes de melhorar as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos. Um problema inerente ao TEGDMA é a hidrofilia (alta capacidade de sorver água) e a alta contração de polimerização, efeitos indesejáveis do material, e que impedem o uso em elevadas proporções na composição¹⁹. Na busca por outros dimetacrilatos "diluentes" foram introduzidos, mais recentemente, outros comonômeros: UDMA (uretano dimetacrilato), MMA (metil metacrilato), bis-EMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado), EGDMA (etileno glicol dimetacrilato) e PCDMA (policarbonato dimetacrilato)^{19,29}. Os comonômeros reduzem a viscosidade, e, com isso, permitem uma maior incorporação de partículas de carga, importante na melhora das propriedades mecânicas. Também aumentam a flexibilidade²⁸ (liberdade de rotação das moléculas de TEGDMA, por exemplo)⁹, e podem elevar o grau de conversão¹⁵. Além disso, podem reduzir a tensão de contração de polimerização^{25,28} e ainda permitir um aumento do número de ligações cruzadas, aumentando a resistência ao amolecimento ou degradação por calor e solventes (água e álcool)²⁵. Entretanto, quando utilizados em elevada quantidade, acabam elevando a contração de polimerização e reduzindo a resistência à abrasão^{1,25,30}.

Um dos problemas dos compósitos comerciais introduzidos na década de 60 para a restauração de dentes anteriores era a ativação química. Esta forma de ativação, além de não permitir o controle do tempo de trabalho, possibilitava a incorporação de ar na mistura, tornando o polímero menos resistente e com polimerização inibida pelo aprisionamento de oxigênio. A introdução das resinas ativadas por luz reduziu o problema da porosidade, permitiu o controle maior do tempo de trabalho, com escultura antes da polimerização²⁵.

As partículas utilizadas como carga na época, o quartzo, dificultavam o polimento e apresentavam um desgaste acelerado, por causa do tamanho, forma e diferença de dureza entre carga e matriz. Mais tarde, foram introduzidos materiais com partículas de carga menores e menos duras, a sílica pirolítica (0,04 a 0,1 µm). Suas características garantem um elevado polimento, mas com elevada translucidez. Além disso, por apresentarem área de superfície relativamente muito

maior e serem difíceis de adensar, diminuíram muito a relação carga/matriz e, como consequência, as propriedades mecânicas eram menores^{25,28} (maior desgaste e menor resistência mecânica, por exemplo). Uma das formas de resolver os problemas presentes nestas resinas foi aumentando a polimerização no processo de fabricação, com as partículas pré-polimerizadas, o que garantia boas propriedades mecânicas. Em contrapartida, promovia um aumento da opacidade, reduzindo a estética. O surgimento de compósitos com cargas de diferentes tamanhos, híbridos e micro-híbridos, permitiu a extensão do uso destes materiais aos dentes posteriores. Mais recentemente, foram lançados materiais nanoparticulados e as misturas (nano e micropartículas). O menor tamanho das partículas, aliado à distribuição em torno da média, permite uma maior inserção de quantidade de carga na matriz, melhorando as propriedades mecânicas e físicas³¹.

A fim de se obter materiais e técnicas que apresentem melhor resposta aos esforços mastigatórios, e ainda minimizem os problemas inerentes à contração de polimerização, foram desenvolvidos os compósitos de uso indireto. A técnica de confecção extraoral permite a confecção de grandes restaurações, com restabelecimento de pontos de contato e caracterização, além de restringir o problema de contração de polimerização à linha de cimentação – cimento resinoso em fina espessura^{2,32}. Além disso, após a fotoativação, que pode ser aplicada por todas as faces da restauração, podem-se usar tratamentos adicionais, que podem associar a ativação por luz, e/ou calor e/ou pressão (atmosfera controlada). Tais tratamentos promovem um aumento do GC³³ e a obtenção de materiais com boas propriedades estéticas, mecânicas^{5,34} e biológicas^{4,6,35,36}. Os primeiros compósitos especialmente indicados para uso indireto acabaram falhando, devido às baixas propriedades mecânicas (baixa resistência à flexão, baixo módulo de elasticidade e elevado desgaste), derivadas do baixo conteúdo inorgânico (carga microparticulada)²⁷ (Isosit N, Ivoclar; Dentacolor, Kulzer; Visio-GEM, ESPE).

Posteriormente, os compósitos para uso indireto tiveram suas propriedades físicas melhoradas². Algumas marcas presentes atualmente no mercado são Tescera (Bisco), BelleGlass HP (Belle de St Claire), Sinfony (3M ESPE), SR Adoro (Ivoclar Vivadent), Signum+ (Heraeus Kulzer), Cristobal+ (Dentsply), etc. Estas incluem equipamentos específicos para seu tratamento, que geralmente associam pelo menos duas formas de aprimorar a ativação (luz e/ou calor e/ou atmosfera controlada). Contudo, a necessidade de equipamentos especiais aumenta os custos.

O mesmo ocorre para outro sistema recente, o 3M Paradigm MZ100 *block* (3M ESPE). Este consiste em blocos de resina composta pré-fabricados (já polimerizados) preparados para serem utilizados no sistema CEREC. A necessidade de um equipamento do tipo CAD (*computer assisted design*) / CAM (*computer added machine*) faz com que o produto final apresente custo elevado, apesar das boas propriedades mecânicas e razoável adaptação marginal³⁷.

Sabendo que compósitos de uso direto apresentam composição semelhante à dos de uso indireto³², muitos autores propuseram a aplicação de tratamentos adicionais aos compósitos de uso direto, com o uso individual ou associado de luz, calor e atmosfera controlada^{8-11,17,38-40}. É dito que tais tratamentos levam à cura secundária^{7,41} e, consequentemente, a melhores propriedades físicas^{9,17,41,42}. Uma melhor descrição deste assunto encontra-se no item 2.3.

2.2 FONTES DE LUZ / FOTOATIVAÇÃO

A eficiência da fotoativação depende da irradiância, da dose do aparelho, do espectro de emissão e do comprimento de onda da luz, que deve abranger o espectro de absorção da canforoquinona – CQ (468 nm) e de outros iniciadores presentes²⁵.

A fim de obter um polímero de melhor qualidade e acompanhar a evolução dos compósitos, houve um desenvolvimento das fontes de luz utilizadas no processo de polimerização, buscando otimizar o procedimento clínico. Até os anos 80, usouse a luz ultravioleta (UV)²⁵. Mas, devido à baixa capacidade de penetração nas resinas compostas, além de não atravessar o esmalte, e ser potencialmente prejudicial à saúde, foi introduzida então uma nova fonte de luz, a luz halógena. Esta, além de apresentar maior poder de penetração em relação à luz UV, é visível e permite maior proteção ao cirurgião-dentista. Atualmente, também existem no mercado as fontes de luz halógena de alta intensidade e os *LED*'s (luz emissora de diodos)^{25,42-44}.

Os aparelhos de alta intensidade têm o apelo de poderem ser utilizados por menor tempo, com maior profundidade de cura e de proporcionarem um aumento de propriedades mecânicas e físicas³⁹. Em contrapartida, a dinâmica do processo de

polimerização pode levar ao aumento da tensão de contração³⁸, além de maior geração de calor. Mesmo entre marcas diferentes é possível encontrar diferenças quanto à efetividade de cura obtida (dureza) e o calor gerado⁴³.

O grande apelo dos LED's de primeira geração era a característica de luz fria, além de não perderem a eficiência, como acontece com os aparelhos de luz halógena com o tempo. Contudo, devido à baixa potência apresentada por estes aparelhos de primeira geração, havia a grande desvantagem da baixa polimerização, com consequente redução das propriedades mecânicas do material. Surgiram então os LED's de segunda geração, os guais abrangiam apenas o espectro da CQ. Assim, compósitos que continham outros fotoiniciadores, a fim de evitar a cor amarelada propiciada pela CQ, acabavam não polimerizando por completo. Atualmente, existem os LED's que abrangem espectros mais amplos, além do da CQ²⁵. Em relação à luz halógena, como ela abrange naturalmente um pico de absorção mais amplo e capaz de polimerizar materiais com diferentes fotoiniciadores além da CQ, muitos autores sugeriram seu uso⁴². Entretanto, outros pesquisadores ressaltam que, mesmo não observando diferenças de GC para profundidades de até 2 mm, em profundidades maiores (3 mm), a eficácia maior, mesmo com um GC baixo, era para *LED* e arco plasma, guando em doses elevadas $(16 \text{ J.cm}^{-2})^{42}$.

Uma intensidade muito elevada de luz pode deixar de ser favorável na confecção de restaurações diretas, a partir do momento em que ela gere uma tensão de contração que supere a resistência de união do material restaurador ao dente (sistema adesivo, no caso), podendo gerar a formação de *'gaps'* – microfendas que levem ao fracasso da restauração²⁴.

Visando garantir um polímero com menor tensão de contração de polimerização e mantendo um elevado GC, foram desenvolvidos não só os diferentes aparelhos, mas também outras técnicas de polimerização. Além do método contínuo (C), que mantém a irradiância constante durante todo o processo de fotoativação, há também os métodos conhecidos como *soft-start*, nos quais a fotoativação é dividida em duas etapas, sendo a primeira em baixa intensidade e a segunda, em alta intensidade. A transição entre a primeira e a segunda etapa pode ser direta, crescente/progressiva (*ramp*), pode existir um intervalo no escuro entre elas (*PD*)^{24,38,45-47}, ou ainda pode ser através do pulso tardio²⁵.

A contração de polimerização pode ocorrer nas fases pré e pós-gel. Fornecendo uma baixa irradiância no início da polimerização, pode ocorrer um escoamento do polímero durante a fase pré-gel, com relaxação de tensões⁴⁸, pela rotação de moléculas¹⁹ e movimentações de radicais^{22,44,49}. Já durante a fase pósgel, na qual é aplicada a alta irradiância, não há mais o escoamento, gerando então as tensões⁵⁰. Então a polimerização atinge o grau máximo de conversão possível após alívio de parte da tensão²⁵. Portanto, as técnicas *soft-start* são interessantes, por permitir o escoamento do material, através do controle da velocidade de reação de polimerização. Muitos autores observaram que estes métodos, em restaurações diretas, reduzem as fendas, aumentando a integridade marginal, e aumentam as propriedades mecânicas das resinas compostas^{20,45-47,51}, mantendo o GC e reduzindo as tensões de contração^{20,22,52}.

O uso de um intervalo no escuro entre os períodos de irradiação (baixa e alta intensidades, *PD*) também permite que ocorra um escoamento na fase pré-gel. Assim, a contração maior do material ocorre enquanto o mesmo apresenta um baixo módulo de elasticidade²². A baixa intensidade inicial leva a menor ativação da CQ, formando menos centros de crescimento, com cadeias longas e mais lineares, enquanto o convencional (C) de alta intensidade gera muitos radicais no início, acarretando na formação de cadeias menores⁴⁵.

Não é só a forma de ativação que irá interferir na qualidade final do polímero. Outros aspectos pertinentes são a composição do material (translucidez, quantidade e tipo de carga, iniciadores, concentração de monômero e fotoiniciadores, entre outros), espessura da restauração⁵³ e a intensidade, eficiência e dissociação da fonte de luz^{20,54,55}.

2.3 ANÁLISE TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Os compósitos odontológicos polimerizam por reação de adição. A reação de polimerização pode ser dividida em três fases: iniciação, propagação e terminação. Após a ativação do sistema amina terciária – canforoquinona pela fonte de luz, há, inicialmente, um favorecimento da taxa de propagação da reação, pelo elevado número de radicais livres disponíveis. A mobilidade dos radicais, decorrente da baixa

viscosidade pela baixa conversão, gera uma autoaceleração. Conforme as cadeias vão crescendo, ou seja, conforme há um aumento da conversão pelo consumo dos radicais livres disponíveis, a viscosidade aumenta. Isto favorece a taxa de terminação (encontro de dois radicais), com redução do número de radicais livres disponíveis ou aprisionamento dos mesmos, pois a alta viscosidade dificulta sua mobilidade no interior da rede polimérica (terminação difuso-controlada). Assim, há a autodesaceleração, pois a propagação passa a ser difuso-controlada, e a reação de polimerização é então dada por "completa"^{19,56}.

Esta reação por adição, apesar de não formar subprodutos, nunca se dá por completo (em temperatura ambiente), havendo sempre a presença de monômeros residuais e de ligações insaturadas remanescentes^{30,57}. A fim de se aprimorar o processo de cura do material, numa tentativa de aumentar a taxa de terminação, o calor, além da luz e/ou da atmosfera controlada, foi indicado para uso em compósitos para restaurações indiretas, por ser capaz de aumentar o GC e as propriedades mecânicas do polímero^{2,4,6,8,11,39,58} ou por promover a relaxação de tensões do mesmo^{7,48,59-61}.

Conforme descrito no item 2.1, a matriz resinosa dos compósitos de uso direto apresentam composição bastante semelhante à dos de uso indireto²⁰. Sendo assim, muitos autores propuseram o uso de compósitos para uso direto na forma indireta associados ao tratamento térmico (TT)^{5,8-12,17,33,35,39,41,54,62}. Então, os compósitos de uso direto poderiam ser indicados para restaurações indiretas mais complexas, cuja exigência de carga oclusal é grande⁶², utilizando, para o tratamento adicional, equipamentos presentes no próprio consultório do dentista (estufas e autoclaves), com elevação das propriedades mecânicas, também reduzindo custos^{9,11,12,17,40,63}. A grande dúvida está na determinação da temperatura e tempo ideais para o TT, considerando que existem muitos estudos, mas não existe o consenso entre os mesmos.

A maioria dos estudos sugere a aplicação do tratamento térmico, após a fotoativação, em fornos. A 60°C pode-se observar um aumento de ligações cruzadas, menor toxicidade (menos monômeros residuais) e perda de massa não significativa para alguns compósitos³⁵. A 95°C por 6 min, observou-se um aumento de GC de uma resina comercial e, quando comparado a outras combinações de temperatura e tempo recomendadas pelos fabricantes para diferentes materiais,

concluiu-se que o comportamento clínico pode variar conforme a composição dos materiais (matriz, e quantidade em volume e tamanho de partículas de carga)⁶⁴.

Alguns autores comentaram que 100°C é uma temperatura bastante documentada por muitos estudos⁵⁴. Com ela, foi possível obter um aumento de grau de conversão e resistência à flexão, tanto para aplicações de 7 min ⁴, quanto para as de 15 min ^{11,64}. Um dos estudos, no qual o calor a 100°C foi aplicado por 15 min, foi realizado em autoclave, mostrando que esta outra opção de TT, além de efetiva, apresenta um baixo custo¹¹. Um estudo, comparando TT's de pós-cura em unidades laboratoriais (luz em elevada irradiância), microondas (5 min a 500 W), forno e autoclave (100°C por 15 min), também mostrou que é possível a obtenção de aumento da dureza Knoop e da resistência à tração diametral com baixo custo, com estas propriedades superiores em relação a um compósito indireto processado conforme recomendação do fabricante¹².

Quanto ao momento para se realizar o TT, alguns autores ressaltam que o aumento de grau de conversão foi efetivo apenas para os corpos-de-prova que receberam o TT em até 6h a partir da fotoativação⁴. A mesma preocupação em relação ao tempo para a aplicação do TT após a fotoativação foi apresentada por outros pesquisadores, que utilizaram o intervalo de 5 min por considerar que um tempo maior poderia afetar a eficácia do TT ⁶⁵. Foi encontrado um aumento de GC também para um TT a 110°C, aplicado durante 10 a 60 min, mas o aumento de GC não implicou, necessariamente, num aumento de propriedades mecânicas, como resistência ao desgaste⁶. Esta propriedade também não foi aumentada com um TT a 120°C por 7,5 min ⁸.

Considerando a temperatura de 120°C, independentemente do tempo de aplicação (entre 7 e 10 min), de maneira geral a literatura relata, além de um aumento no grau de conversão^{34,64,65}, melhoria de propriedades físicas, como aumento da resistência à fratura, aumento da integridade marginal (*inlays* tratadas termicamente apresentaram ausência de manchamento marginal e sensibilidade pós-operatória, baixa rugosidade, mesmo cimentadas, após 1 ano)⁸, aumento da dureza Knoop³⁴ em até 69%, mesmo após imersão em diversas soluções (37°C: água deionizada, etanol 50%, heptano e 0,1 N NaOH; 60°C: 0,1 N NaOH)⁵ e aumento do módulo de elasticidade e da tenacidade da matriz resinosa (melhor união carga-matriz)³⁴. Esta mesma temperatura, 120°C, foi eficaz quando aplicada 3

ou 24h após a fotoativação³⁴. O mesmo ocorreu quando o TT foi aplicado por 3h após 1 semana da fotoativação, obtendo propriedades mecânicas similares às dos materiais testados imediatamente após o TT. Para estas temperaturas, alguns pesquisadores ressalvam que o benefício do TT pode ser apenas por um curto período de tempo, pois a imersão em soluções aquosas pode reduzir algumas propriedades mecânicas estudadas^{59,66}. Assim, o calor apenas aceleraria o processo de relaxação de tensões geradas pela contração do polímero⁵⁹, mas este benefício não deveria ser desconsiderado⁶⁶.

Considerando uma temperatura um pouco superior, 160°C, outros estudos relatam aumento do GC, redução do coeficiente de expansão térmica linear e aumento do número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas principais³³. Numa comparação entre processos de polimerização de dimetacrilatos à base de bisfenol A, durante o aquecimento de corpos-de-prova, foi encontrada uma taxa de polimerização máxima aumentada numa temperatura acima de 160°C. Então, a temperatura para TT não deve ser muito superior a esta, por promover despolimerização, já que foi encontrada uma taxa de polimerização de 0% próximo a 210°C. Neste mesmo estudo, foi encontrada uma T_g entre 70 e 120°C, havendo vitrificações locais acima de 130°C para acrilatos e 170°C para metacrilatos⁵⁴.

Num estudo que utilizou uma maior amplitude de temperaturas para TT (37, 75, 100, 125, 150, 175, 200 e 225°C) de resinas indiretas utilizadas em *inlays* previamente fotoativadas, com diferentes períodos de aplicação (0, 1/6, ½, 1, 6 e 24h), observou-se que os TT's de 125, 150 e 200°C foram capazes de elevar a resistência à flexão e a rigidez. Os TT's de pós-cura entre 100 e 175°C geraram os maiores valores de resistência à tração diametral. As resistências avaliadas aumentaram com a duração de aplicação de calor de 1, 6 ou 24h, em relação ao período de 0h, mas os períodos entre 6 e 24h foram descartados, por gerarem a descoloração das resinas estudadas⁵⁸.

Considerando para o TT uma temperatura acima da de transição vítrea (170°C) em resinas compostas comerciais, inicialmente indicadas para uso direto, por diferentes períodos (5, 10 e 15 min), incluídas ou não em revestimento, foi encontrado um aumento na resistência à flexão e na dureza Knoop, independentemente do tempo e da inclusão⁹. Outro estudo envolvendo duas resinas

comerciais para uso direto concluiu que o TT deve ser realizado acima de 160°C, temperatura em que ocorreu o evento endotérmico indicativo de T_g^{10} .

Com estudos envolvendo uma grande amplitude de temperaturas, torna-se difícil determinar uma temperatura ideal para um TT efetivo, com elevação de propriedades físicas e químicas. Uma das formas de determinar esta temperatura seria através da caracterização térmica dos compósitos, para garantir uma temperatura inferior à da degradação (perda da estabilidade térmica pela volatilização de componentes com o aquecimento, havendo perda de massa) e que permita polimerização adicional (cura secundária) e ou relaxações térmicas das cadeias poliméricas (alívio de tensões de contração) acima da possível temperatura de transição vítrea^{7,9,17,49,63,67}.

Segundo Canevarolo Jr (2004), a caracterização térmica pode ser obtida por meio de análise térmica, ou seja, por "um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada"¹³.

Para polímeros, as técnicas mais indicadas para a caracterização são: termogravimetria – *TG* (medição da perda ou do ganho de massa de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura e tempo), calorimetria exploratória diferencial – *DSC* (medição da diferença de entalpia entre a amostra e um material de referência, numa programação controlada de temperatura e tempo), análise térmica diferencial – *DTA* (para se determinar a variação de temperatura de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura e tempo) e análise termo-mecânica – *TMA* (avalia propriedades mecânicas de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura e tempo) e análise termo-mecânica – *TMA* (avalia propriedades mecânicas de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura). Para que uma análise térmica seja considerada termoanalítica, alguns critérios devem ser obedecidos: 1) uma propriedade física deve ser medida; 2) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; e 3) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura^{13,16}.

Outros autores também sugerem a termogravimetria (*TG*) como meio de definir a perda de massa^{7,9,10} durante o aquecimento de uma determinada amostra. Para compósitos odontológicos, após o aquecimento até 900°C, torna-se possível a determinação até mesmo do percentual inorgânico (em massa), por meio da queima completa da matriz orgânica^{14,55,68,69}. O início da degradação dos compósitos

dentários varia de 180 a 320°C, sendo que a decomposição máxima (maior variação de massa) pode ocorrer na faixa entre 400 a 450°C ^{7,9}. Assim, a *TG* serve para avaliar a proporção das fases, a temperatura de início e de fim da degradação, em percentual de massa, isto é, caracteriza-se como uma técnica quantitativa.

A *DTG* expressa a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (derivada da *TG*), sendo mais facilmente visualizável em relação à termogravimetria. Permite a pronta determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima e da própria variação de massa, além da visualização de reações sobrepostas¹⁶.

A técnica de *DTA* permite medir, com precisão, a temperatura ou faixa de temperatura em que ocorrem os eventos térmicos para um material submetido a um processo de resfriamento ou aquecimento¹⁶. Através dela, pode-se observar a reação de polimerização de compósitos odontológicos, que, por si só, é exotérmica, havendo predomínio de cadeias longas em baixas temperaturas (23°C) e de cadeias com maior número de ligações cruzadas em temperaturas maiores (60 e 70°C)³⁵. Pode ser indicada para determinação do aumento de temperatura de materiais, como compósitos, silicatos e ionômero de vidro⁷⁰. Num estudo envolvendo compósitos quimicamente ativados contendo bis-GMA, a *DTA* detectou a exotermia da reação de polimerização, cuja quantidade de liberação de calor, em comparação ao material de referência (pó de óxido de alumínio), foi proporcional ao volume⁷¹. Esta quantidade de calor liberado durante a polimerização dos compósitos apresenta correlação com a conversão das ligações duplas em ligações simples²¹.

A outra técnica utilizada na caracterização de polímeros, com a mesma finalidade da *DTA* e também qualitativa¹⁶, é a *DSC*^{35,71}. A *DSC* é a técnica mais popular e versátil⁷², de simples aplicação⁷³ e que pode quantificar o calor liberado durante a cura^{42,72,74}, transições (cristalização, transições vítreas, fusão, etc) e cinética de reação⁷². Não há muitos estudos envolvendo esta técnica na Odontologia⁷², mas ela, assim como a *TG*, é amplamente empregada nas áreas farmacêuticas, químicas (orgânica e inorgânica), metalúrgicas, dentre outras.

Existem dois tipos de célula de *DSC*, a com compensação de potência e a com fluxo de calor. O primeiro funciona da seguinte forma: existem aquecedores individuais, sendo um para o cadinho contendo a amostra e o outro, para o cadinho contendo a referência. Ambos são mantidos isotermicamente. No momento em que

a temperatura da amostra torna-se diferente da presente na referência, um sistema compensador de potência alimenta o aquecedor que apresentar menor temperatura, numa tentativa de manter a isotermia. Assim, quando ocorre um evento exotérmico, a amostra se aquece pela liberação de calor. O aquecedor da referência é alimentado pelo sistema de compensação de potência, até que as temperaturas se igualem, e a curva aparece descendente (Δ H<0). Em contrapartida, para um evento endotérmico, o oposto ocorre e a curva aparece ascendente (Δ H>0). Esta técnica é quantitativa para o calor, pois determina com precisão e exatidão o Δ H. No segundo tipo, *DSC* com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas sobre um disco termoelétrico, com o aquecimento realizado por uma única fonte de calor. O funcionamento das duas células é semelhante, mas a segunda foi desenvolvida a partir da *DTA*. Graficamente, os eventos aparecem de forma diferente. Por exemplo, para a técnica com compensação de potência, a endotermia aparece como um pico ascendente, enquanto que para a com fluxo de calor, como um pico descendente^{9,16}. Neste estudo será utilizada a técnica com fluxo de calor.

Para calibrar a célula de *DSC*, assim como a de *DTA*, é necessária a obtenção de uma curva sem cadinhos ou com cadinhos vazios, conhecida como curva em branco, cuja variação deve ser inferior a 0,5 mW ¹⁶. Substâncias consideradas padrão, como índio (t_{fus} =156,6°C e Δ H=28,5 J.g⁻¹) e zinco (t_{fus} =419,6°C), devem ser utilizadas por serem consideradas referências para calibração em análise térmica (ICTAC).

Pela variação da entalpia, a técnica de *DSC* torna-se importante na determinação da variação de calor da amostra em relação à referência, possibilitando a medição do calor de reação / exotermia durante a reação de polimerização, além das características do material polimerizado. Isto faz desta técnica um método comum para estudar e caracterizar polímeros⁷⁵. A exotermia aferida depende do tipo e do volume de material (resina, silicato e ionômero)⁷¹, com a taxa de exotermia proporcional ao aumento de temperatura no interior do material^{7,75}.

A entalpia pode depender da composição da matriz orgânica do compósito. Numa comparação entre compósitos contendo diferentes concentrações de bis-GMA e TEGDMA, foi encontrada uma alteração no pico de exotermia, obtido pela *DSC*, quando o percentual de bis-GMA era maior. Foram observados dois picos, ao invés
de um, mostrando que a reação ocorreu em dois momentos: 1) crescimento do polímero e 2) formação das ligações cruzadas. Até 130°C, houve uma diferença entre a entalpia dos monômeros puros, com menor GC para o bis-GMA. Acima de 250°C, houve um aumento de entalpia para ambos os monômeros, independentemente da concentração de bis-GMA. Com estas composições, foi possível detectar que a meia vida dos radicais, mesmo após a iniciação, era longa, podendo durar semanas⁷⁶.

Num estudo envolvendo compósitos comerciais de uso direto, os mesmos foram submetidos ao ensaio de *DSC* entre 25 e 550°C. Foi observado um pico endotérmico em aproximadamente 160°C. A partir destes valores obtidos e da temperatura de início de degradação obtida por termogravimetria (180°C), foi realizado um TT a 170°C, obtendo, de maneira geral, um aumento de propriedades mecânicas, como resistência à flexão e dureza, para os materiais estudados, com relação a um compósito de uso indireto^{9,17}.

Um fator a ser considerado na *DSC* é a massa de material a ser analisado. Estudos mostram valores de 15 a 30 mg⁷ ou menos⁴⁴, encontrando, com esta quantidade, uma cura secundária, a qual pode ter relação com a temperatura empregada ou ser resultante da temperatura de transição vítrea (T_g). Esta T_g pode ser representada pelo pico endotérmico encontrado na *DSC*^{9,10,13,15,17,63}.

A T_g é uma designação adaptada da temperatura característica de materiais vítreos. Ela é característica de cada material, variando de acordo com a composição (blenda monomérica, carga – tipo e quantidade), da densidade de ligações cruzadas e grau de reticulação^{13,76}, da metodologia empregada para sua determinação (*DSC*, *TMA*), das condições atmosféricas aplicadas nas técnicas de mensuração (ar, nitrogênio, vácuo), da taxa de aquecimento e da quantidade de amostra, dentre outros^{7,29,49,54,57,76,77}. Na T_g , há um aumento do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) e uma redução da viscosidade e do módulo de elasticidade⁴⁹.

Apesar do fato de cada monômero gerar uma resina com sua T_g , quando se trata de um copolímero, este não vai apresentar duas T_g 's, apenas uma. A T_g do copolímero depende das T_g 's dos comonômeros, da fração do segundo comonômero na mistura, da constante relacionada ao coeficiente de expansão térmica nos estado vítreo e no borrachóide⁷⁶. Num estudo envolvendo um copolímero bis-GMA/TEGDMA com concentrações acima de 50% de bis-GMA, a T_g

permaneceu constante em 186°C⁷⁶. Envolvendo a mesma metodologia, e também resinas experimentais contendo diferentes proporções de bis-GMA e TEGDMA, todavia, outros pesquisadores não encontraram valores definidos de T_g pré e póspolimerização, pois a curva obtida apresentou uma transição muito suave, decorrente das propriedades do dimetacrilato fotocurado. Foi possível determinar o calor de reação, em picos de exotermia entre 50 e 150°C, o qual poderia estar associado à autoaceleração, conversão incompleta de grupos funcionais, conversão desigual de grupos funcionais e excesso de volume livre. Num aquecimento isotérmico por 20 min a 180°C, observou-se, ainda, a cura mais completa dos materiais¹⁵.

Utilizando análise termo-mecânica (*TMA*) (100°C, por 1, 3 ou 6h) para avaliar monômeros puros e suas misturas, foram encontrados valores de T_g entre 35 a 47°C para resinas puras e entre 40 a 45°C para compósitos²⁹. Diferentemente dos valores citados, dois outros estudos encontraram o valor de cerca de 160°C para compósitos comerciais, através da *DSC*^{9,10,17,63}. Por isso, afirmam que o TT deve ser realizado acima de 160°C ¹⁰. Em outro trabalho, foram encontrados valores entre 70 e 120°C, havendo transições com vitrificações locais acima de 130°C para acrilatos e de 170°C para metacrilatos⁵⁴.

Em resumo, pode-se depreender que seria interessante passar por duas temperaturas no TT. A primeira seria acima do pico de exotermia, indicativo da ativação de monômeros residuais^{4,44}. A segunda seria acima da $T_g^{9,17,63,78}$, com um aquecimento provavelmente capaz de promover relaxações de tensões geradas durante a fotoativação, o que também pode promover um aumento das propriedades mecânicas. Para avaliar a efetividade do TT em compósitos, parâmetros químicos e mecânicos podem ser utilizados, tais como o GC, a RF e a dureza^{6,9-}11,17,34,35,39,55,58,62,63,79-81</sup>

2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS: GRAU DE CONVERSÃO, RESISTÊNCIA À FLEXÃO E DUREZA

O grau de conversão (GC) representa a relação entre ligações alifáticas e aromáticas do material curado em relação ao não-curado^{42,82,83}. Seu valor (entre 50 a 75% ^{25,84,85}) pode variar, nos compósitos fotoativados, de acordo com a transmitância da luz pelo material durante a fotoativação, a qual vai depender da composição do material, da concentração do fotoiniciador, da eficácia e do tipo de fonte de luz do fotoativador, da intensidade e do tempo de irradiação, da absorção e dispersão da luz pelas partículas de carga e opacificadores, das estruturas interpostas, tendendo aumentar com maiores doses de energia^{20,25,42,64,86}. Ele pode ser medido de forma direta (espectroscopia) ou indireta (*DTA*, *DSC* e dureza)^{9,21,39,42,46,55,73,87}. Os métodos diretos são mais caros, complexos e demorados, por isso muitos estudos dão preferência para avaliar a conversão através da dureza²⁴. Esta pode apresentar forte correlação com o GC⁸⁷.

Dentre os métodos diretos, há a espectroscopia por infravermelho (*FTIR*), *micro-Raman* e *FT-Raman*. A *FTIR* é uma metodologia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético, enquanto a *Raman* depende do espalhamento da luz na matéria. Todas promovem vibrações das ligações moleculares através da excitação por irradiação em espectros específicos. Os espectros mais utilizados em espectroscopia são os de 1640 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹, correspondentes às ligações alifáticas insaturadas e aromáticas, respectivamente. Mas alguns autores consideram também a C=O (1720 cm⁻¹). A resolução indicada para polímeros é de 4 a 8 cm⁻¹ ¹³.

O método mais utilizado é o *FTIR*, um método complexo e caro²⁴. Como método alternativo mais fácil e adaptável, foi sugerido o *micro-Raman* ao invés do *FTIR*, principalmente nos estágios iniciais da polimerização, por ser mais sensível²³. Entretanto, a *Raman*, pela fluorescência detectada nos compósitos, muitas vezes tem sua leitura prejudicada devido à interferência no sinal de interesse. Assim, foi desenvolvida uma hibridização das técnicas *FTIR* e *Raman*: a *FT-Raman*. Esta técnica reúne vantagens como: a) a possibilidade de estudar amostras com qualquer espessura ou geometria, já que a irradiação incidente é focada na amostra e a espalhada, coletada por fibras ópticas; b) a detecção de partículas inorgânicas,

como a sílica, com fraco sinal pelo pobre espalhamento *Raman*; c) a sensibilidade para vibrações insaturadas C=C simétricas presentes nos compósitos odontológicos; e d) o fato de ser um método não-destrutivo. Ademais, este método não cura a amostra durante a leitura e, apesar de utilizar resoluções diferentes, foram encontrados resultados semelhantes para leituras em *FT-Raman* (8 cm⁻¹) e *Raman* (2 cm⁻¹) ⁸³.

É importante ressaltar que o grau de conversão calculado é uma medida média que não considera toda a área do espécime, por ser mais "pontual". Outro fato a se considerar é que materiais com GC semelhantes podem ser diferentes estruturalmente, isto é, podem apresentar diferentes densidades de ligações cruzadas e disposições de cadeias poliméricas (mais lineares ou mais reticuladas), características estas que influem nas propriedades mecânicas do polímero⁷⁹.

Assim, as propriedades mecânicas são altamente dependentes do GC, estando fortemente correlacionadas com a quantidade de ligações cruzadas no interior do polímero⁸⁷. Apesar de diferentes, GC e dureza permitem avaliar a qualidade do polímero. A dureza é um método indireto muito utilizado. Este ensaio avalia a dureza através de endentações em microdurômetro, podendo ser realizado na face irradiada ou não. Os tipos de dureza geralmente utilizados para avaliar compósitos são: Vickers e Knoop^{5,9,20,39,46,55,87-89}. O ensaio de dureza apresenta algumas vantagens, por ser um método não-destrutivo, rápido e sensível²³, que pode detectar diferenças entre regiões do espécime^{22,24,38,55}.

A dureza depende do material, como composição da matriz orgânica, tipo e quantidade de carga, método de fotoativação^{11,20,46,51,55,90}, e pode aumentar com o tratamento térmico^{9,39}.

Outro parâmetro indireto muito utilizado para avaliar a eficácia da cura é a resistência à flexão em três pontos (RF). Na superfície de aplicação da carga o espécime é submetido às forças de compressão, enquanto que no lado oposto, sobre os dois pontos de apoio (região central do espécime, na superfície), às forças de tração⁹¹. Este ensaio permite carregar o corpo-de-prova com forças que geram tensões complexas, semelhantes às que acontecem numa situação clínica⁴¹. Isto o torna bastante aplicável, mesmo sendo um método destrutivo.

A norma ISO 4049 (2000) preconiza a confecção de espécimes em forma de barra, com 25 × 2 × 2 mm (comprimento × largura × altura), fotoativados por terços ao longo comprimento, e depois nos três terços da face oposta à irradiada

inicialmente. Após a fotoativação, os espécimes devem ser armazenados em água a 37°C até que sejam submetidos ao ensaio de flexão. O problema desta metodologia é a grande quantidade de material gasto, a forma de fotoativação (três porções em duas faces) e a dificuldade de comparação dos resultados⁹². Assim, podem ser utilizados corpos-de-prova com dimensões reduzidas, que facilitam a fotoativação⁹³, pois é possível obter valores de RF similares em relação à norma, economizando tempo e material^{92,93}.

Os valores de RF podem variar de acordo com a composição do material e do método de fotoativação^{3,45,47}, podendo aumentar após o tratamento térmico adicional^{9,34,41}.

Portanto, seria interessante avaliar estas três propriedades, a fim de verificar a efetividade dos tratamentos térmicos experimentais propostos neste estudo.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi de realizar a caracterização térmica de dez compósitos comerciais indicados inicialmente para uso direto, por meio de termogravimetria (*TG*) e calorimetria exploratória diferencial (*DSC*). A seguir, avaliar o efeito de tratamentos térmicos experimentais, bem como do tempo, nas propriedades químicas (GC por *FT-Raman*) e mecânicas (RF em três pontos e dureza Knoop) de compósitos ativados de duas formas.

4.1 COMPÓSITOS

Os compósitos utilizados neste estudo encontram-se listados no Quadro 4.1.



Figura 4.1 – Esquema representativo deste estudo

Quadro 4.1 - Materiais utilizados neste estudo, fabricantes e composição (conforme descrição dos fabricantes)

Material	Fabricante	Composição
Charisma	Heraeus Kulzer (Hanau, Alemanha)	Carga: partículas de vidro de bário alumínio fluoretado (0,002 a 0,2 μ m) e sílica altamente dispersa (0,02 a 0,7 μ m), sendo o tamanho médio de 0,7 μ m (61% vol, 78% peso). Matriz: bis-GMA e TEGDMA. Cor A3.
Esthet-X	Dentsply (Milford, DE, EUA)	Carga: partículas de vidro de fluorborosilicato de bário e alumínio silanizados (tamanho médio baixo de 1 µm), sílica coloidal (0,4 µm) e sílica nanométrica (dióxido de silício: 10 a 20 nm) (60% vol, 77% peso). Matriz: bis-GMA, bis- HEMA e TEGDMA. Cor A3.
Filtek Supreme XT	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)	Carga: partículas de zircônia e sílica (5 a 20 nm) (59,5% vol, 78,5% peso), com tamanho médio entre 0,6 e 1,4 µm. Matriz: bis-GMA, UDMA, TEGDMA e bis-EMA. Cor A3.
Filtek Z250	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)	Carga: partículas de zircônia e sílica (60% vol, sem silano, 82% peso), com tamanho médio entre 0,19 e 3,3 µm. Matriz: bis-GMA, UDMA e bis-EMA. Cor A3.
Filtek Z350	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)	Carga: partículas de zircônia e sílica (5 a 20 nm) (59,5% vol, 78,5% peso), com tamanho médio entre 0,6 e 1,4 µm. Matriz: bis-GMA, UDMA, TEGDMA e bis-EMA. Cor A3.
Herculite XRV	SDS Kerr (Orange, CA, EUA)	Carga: partículas de carga de tamanho médio de 0,6 µm (59% vol, 79% peso). Matriz: bis-GMA e TEGDMA. Cor A3.
Point 4	Kerr (Orange, CA, EUA)	Carga: partículas de vidro de bário alumínio silicato e óxido de zinco, no tamanho médio de 0,4 µm (57% vol, 76% peso). Matriz: bis-GMA e TEGDMA. Cor A2.
Tetric Ceram	Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein)	Carga: partículas de vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de alumínio e bário (tamanho médio 0,7 µm), sílica altamente dispersa e óxidos (60% vol, 78% peso). Matriz: bis-GMA, UDMA e TEGDMA. Cor A3.
TPH Spectrum	Dentsply (Milford, DE, EUA)	Carga: partículas de borosilicato de alumínio e bário silanizado (tamanho médio <1,5 µm), sílica pirolítica silanizada (0,04 µm) (57% vol, 77% peso). Matriz: bis-GMA uretano modificado. Cor A3.
Z100	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)	Carga: partículas de zircônia e sílica (71% vol, 85% peso), com tamanho médio de 4,5 µm. Matriz: bis-GMA e TEGDMA. Cor A3.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA FONTE DE LUZ

O aparelho de luz halógena utilizada foi o Optilux 501 (Kerr, Danbury, CT, EUA), com a ponteira turbo (8 mm de diâmetro) e a curva (11 mm de diâmetro). A caracterização da fonte de luz foi realizada com a utilização de um espectrômetro e um potenciômetro, pois foram utilizados dois tipos de ponteiras e dois métodos de fotoativação. As distribuições dos espectros de luz emitidos foram obtidas pelo espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, EUA) (Figura 4.2). O perfil espectral da emissão luminosa (Figura 4.3) mostra um pico no comprimento de onda aproximadamente em 492 nm, com ligeiro deslocamento à direita do pico de absorção da canforoquinona (468 nm).



Figura 4.2 - Caracterização do fotoativador Optilux 501: A) espectrômetro para obtenção do espectro de luz; B) sensor e potenciômetro para obtenção da irradiância; C) radiômetro para obtenção da irradiância



Figura 4.3 - Curva de distribuição espectral da radiação emitida pelo fotoativador Optilux 501

A irradiância foi aferida em radiômetro (Model 100, Optilux, Kerr, Danbury, CT, EUA) e caracterizada com espectrorradiômetro (Ocean Optics 1000, Dunedin, FL, EUA) e potenciômetro (Ophir 10A-V2-SH, Ophir Optronics, Har-Hotzvim, Jerusalém, Israel) acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics, Har-Hotzvim, Jerusalém, Israel) (Figura 4.2).

O diâmetro da ponteira do fotoativador foi mensurado com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão), determinando-se a área de emissão de luz (πr^2) . O potenciômetro foi utilizado para determinar a potência (mW) da fonte de luz. Então, ao dividir a potência pela área de emissão de luz, tornou-se possível o cálculo da densidade de potência (mW.cm⁻²). Os dados obtidos foram transferidos para o programa Origin 6.1 (OriginLab Corp., Northampton, MA, EUA), para se obter, por meio de cálculos integrais de área, os valores de irradiância.

As irradiâncias foram 996 e 452,7 mW.cm⁻², para as ponteiras turbo e curva, respectivamente. Para manter a mesma dose para as diferentes ponteiras, os tempos tiveram que ser ajustados, sendo de 20 s para a primeira e 44 s para a segunda. Então, para o método C, a fotoativação foi aplicada continuamente, obtendo a dose final de 19,9 J.cm⁻². Para a fotoativação pelo método *PD*, foram confeccionados espaçadores em poliacetal preto, a serem encaixados nas ponteiras, permitindo a baixa irradiância inicial. Para a ponteira turbo, as dimensões do espaçador foram de: 22 mm (comprimento) × 10 mm (diâmetro externo) × 8 mm (diâmetro interno); para a curva: 48,45 mm (comprimento) × 12 mm (diâmetro externo) × 11 mm (diâmetro interno). O importante é que os dois espaçadores levaram ao fornecimento de 90 mW.cm⁻². Esta baixa irradiância foi aplicada durante 5 s (dose de 0,45 J.cm⁻²). Os espécimes foram mantidos no escuro por 3 min, para então receber a fotoativação final da mesma forma em que foi efetuada pelo método C. A dose final foi de 20,3 J.cm⁻². Tanto o método C quanto o *PD* tiveram a dose final na mesma ordem de grandeza, isto é 20 J.cm⁻².

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

4.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)

Foram confeccionadas amostras em forma de disco (n=1) com cada um dos dez compósitos listados no Quadro 4.1, nas dimensões de 0,49 mm (altura) \times 4 mm (diâmetro), utilizando um molde de poliacetal. Após a inserção do compósito de uma só vez com uma espátula de inserção, foi colocada uma tira de poliéster, sobre a qual se fez uma leve pressão com uma lâmina de vidro para extravasar o excesso de material. As amostras foram fotoativadas pelo método C ou *PD*, utilizando o fotoativador Optilux 501, associado à ponteira turbo, conforme descrito no item 4.2.

As amostras (aproximadamente 15 mg cada) foram inseridas separadamente em cadinhos de platina^{13,16} e submetidas à termogravimetria e derivada (*TG/DTG*). Foi utilizado o software TA-60WS (Shimadzu, Kyoto, Japão) e a termo-balança modelo TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japão) (Figura 4.4), com os seguintes parâmetros: faixa de temperatura entre 25 e 900°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 ml.min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Antes dos ensaios, verificou-se a adequação do instrumento para as medidas, empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio monoidratado, conforme norma ASTM (1582 – 93). Os dados foram analisados no programa TA-60WS, após ajuste com a curva em branco (linha base), cuja finalidade é corrigir a curva termoanalítica da amostra.



Figura 4.4 – Termo-balança TGA-50

4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A mesma metodologia para a confecção dos espécimes para o ensaio de *TG/DTG* foi aplicada para a *DSC*. A diferença se deu na dimensão, a qual foi de 1 mm (espessura) \times 4 mm (diâmetro), e no número de espécimes (n=3). Para este ensaio, as amostras obtidas foram previamente pesadas em balança analítica (Shimadzu, Kyoto, Japão), obtendo massa entre aproximadamente 25 e 30 mg. A seguir, as amostras foram inseridas separadamente em cadinhos de alumínio (C201-52943, Japão; distribuído pela Sinc do Brasil).



Figura 4.5 – Aparelho de *DSC*: A) vista geral do aparelho; B) vista aproximada do forno: 1) referência (cadinho vazio com tampas) e 2) cadinho contendo a amostra

As curvas *DSC* foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 200°C, utilizando-se célula calorimétrica modelo DSC-50 (Shimadzu, Japão) (Figura 4.5) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 ml.min⁻¹), nas razões de aquecimento de 10° C.min⁻¹ (primeiro ciclo) e 20° C.min⁻¹ (segundo ciclo). Na referência, foi utilizado o cadinho de alumínio com tampa. A célula *DSC* foi previamente calibrada, com índio (t_{fus} =156,6°C e Δ H=28,5 J.g⁻¹) e zinco (t_{fus} =419,6°C) metálicos (ICTAC). Para a *DSC* também são necessárias curvas em branco (linha base), com cadinho vazio, nas mesmas condições experimentais em que foram executados os ensaios, para o ajuste da curva obtida. A análise foi realizada no programa TA-60WS. Foi utilizado o polietil tereftalato (PET) (Figura A – Anexo I), a fim de se determinar o número de tampas a serem utilizadas na referência (5).

4.3.3 Tratamento térmico

Como os dados da análise térmica são importantes na determinação das temperaturas a serem utilizadas nos tratamentos térmicos (TT) experimentais propostos, os resultados obtidos a partir dela serão agora parcialmente descritos. Detalhes poderão ser observados no item Resultados.

Por *TG*, foi observado um início de degradação significativa a partir de uma temperatura aproximada de 180°C, chegando, em média, a 0,64% de perda de massa a 200°C (taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹). Por *DSC*, a média de *T_g* encontrada para os compósitos foi de 159,5°C e a média do pico de exotermia, indicativa de polimerização adicional, foi de 71,5°C (Tabela 5.4), com término da exotermia (*endset*) por volta de 100°C. Sendo assim, estabeleceram-se, para o tratamento térmico experimental, temperaturas ligeiramente acima das médias correspondentes à exotermia e à *T_g*: 100°C e 170°C, respectivamente. O período estabelecido para os tratamentos foi de 10 min, 24h após a fotoativação, apenas como padronização.

O tratamento térmico foi realizado no forno digital OVMAT 7 (Manfredi S.p.A.; Torino, Itália) (Figura 4.6). A temperatura do tratamento foi aferida por um par termoelétrico (Salvterm 1200K, Salcas Ind. Com. Ltda., Brasil).



Figura 4.6 – Forno OVMAT 7 para a aplicação dos TT's experimentais

4.4 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO

Para a análise do GC, foram estudados quatro dos compósitos citados anteriormente: Filtek Z250, Filtek Supreme XT, Esthet-X e Point 4. Os espécimes (n=3) foram confeccionados no modo não-fotoativado e fotoativado pelos métodos C ou *PD*, conforme descrito previamente. Os corpos-de-prova fotoativados foram submetidos à leitura, tanto na face irradiada, quanto na oposta à irradiação, nos seguintes períodos: 1) imediatamente, 2) 1h; 3) 6h; 4) e 24h após a fotoativação; e após dois tratamentos térmicos diferentes, 5) 100°C por 10 min e 6) 170°C por 10 min. Foram utilizados corpos-de-prova de 2 mm (espessura) × 4 mm (diâmetro).

Os testes foram conduzidos em ambiente climatizado refrigerado escuro, no equipamento RFS100/S (Brüker Optics Ltd., Coventry, Reino Unido) (Figura 4.7), o qual faz uso do laser de Nd-Yag, necessitando do uso de nitrogênio líquido para a realização do teste. Os parâmetros utilizados foram: resolução de 4 cm⁻¹, 64 varreduras (*scans*) na faixa entre 2000 e 100 cm⁻¹ e potência de 100 mW. Para calibragem do equipamento, foi realizado um teste com padrão nylon.

Com auxílio do programa OPUS, foi feita a correção da linha base e a normalização da curva, aumentando sua intensidade e facilitando sua visualização. As alturas dos picos das bandas de 1610 e 1640 cm⁻¹ (Figura 4.8) foram mensuradas e inseridas na equação para determinação do GC (Equação 1):

$$GC = 100 \times 1 - \left[\frac{\begin{pmatrix} alifático \\ aromático \end{pmatrix}_{curado}}{\begin{pmatrix} alifático \\ aromático \end{pmatrix}_{não-curado}} \right]$$

(Equação 1)



Figura 4.7 – GC: A) vista geral do equipamento *FT-Raman*; B) vista aproximada do posicionamento da amostra no equipamento (ponta da seta amarela)



Figura 4.8 – Figuras representativas da análise do GC: A) Visão geral do gráfico, com demarcação da área de análise; Visão aproximada da área de interesse do compósito não-curado (B) e curado (C)

4.5 TESTE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os mesmos compósitos utilizados para avaliar o GC foram utilizados para os ensaios mecânicos. Foi utilizado um molde de aço bipartido para a obtenção de espécimes de 10 cm (comprimento) × 2 cm (largura) × 2 cm (espessura) (Figura 4.9A). Os cuidados para a confecção das amostras, as condições de fotoativação e

os tratamentos térmicos foram os mesmos descritos anteriormente. Os testes foram realizados imediatamente, 1h, 6h e 24h após a fotoativação, e após 24h da fotoativação seguida de TT a 100°C ou a 170°C.

Os testes de RF foram conduzidos em uma máquina para ensaios universal (Kratos Dinamômetros Ltda., São Paulo, Brasil), com uma célula de carga de 1000 N (Figura 4.9B). Os espécimes foram mensurados com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão) e, a seguir, posicionados com o auxílio de um guia de alumínio para garantir a centralização. A distância entre os apoios foi de 8 mm, com barras de apoio e de aplicação de carga cilíndricas, com 2 mm de diâmetro (Figura 4.9C). A taxa de carregamento foi de 0,5 mm.min⁻¹ com ação incidente na face irradiada da amostra.

$$RF = 3Fd/2bh^2$$
 (Equação 2)

O valor de RF (MPa) foi obtido a partir da Equação 2, onde *F* corresponde à carga medida (N) no momento da fratura, *d*, à distância entre apoios (mm), *b* e *h*, respectivamente, à largura (mm) e à espessura (mm) do espécime.



Figura 4.9 – Equipamentos utilizados para os ensaios mecânicos: RF: A) Molde de aço bipartido para confecção de corpos-de-prova de RF; B) Dispositivo para ensaio de RF: visão geral ; C) Dispositivo de RF: visão aproximada, mostrando a distância de 8 mm entre apoios e o diâmetro de 2 mm das barras de aplicação de carga; KHN: D) Microdurômetro HMV-7

4.6 AVALIAÇÃO DA DUREZA KNOOP

Os espécimes utilizados no ensaio de KHN tiveram a dimensão de 5 mm \times 2 mm \times 2 mm. As condições experimentais foram: imediatamente, 1h, 6h e 24h após a fotoativação e 24h após fotoativação seguida dos TT, para os dois métodos de fotoativação (C e *PD*). Este ensaio foi conduzido no microdurômetro (Shimadzu HMV-2, Tóquio, Japão) (Figura 4.9D), utilizando a carga de 50 g por 15 s, tanto na face radiada, quanto na oposta, para posterior comparação. Foram realizadas seis medições por espécime, sendo três na face irradiada e as restantes na face oposta (n=3), com distância de no mínimo 200 µm entre cada medida. Previamente ao ensaio, as amostras foram manualmente polidas, utilizando a sequência de lixas de carbeto de silício nas granulações de 600, 1200, 1500 e 1600. Foi feita uma lavagem em água corrente, seguida de um banho em ultrassom por 5 min, entre cada lixa.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com nível de significância de 5%. Para a análise, foi utilizado o programa estatístico GMC 2002 (Ribeirão Preto, SP, Brasil).

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE TÉRMICA

5.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)

Durante o ensaio de termogravimetria foram obtidas, através do auxílio do software TA-60WS, as curvas TG/DTG (termogravimetria e derivada primeira da termogravimetria), as quais encontram-se representadas na Figura 5.1 (obtidas do compósito Z100), sendo a TG em linha cheia e a DTG, derivada primeira da TG, em linha tracejada. Através destas curvas, é possível observar o comportamento do material durante o aquecimento através da variação da massa, determinando-se a faixa em que o mesmo é termicamente estável (ausência de variação de massa) até o momento em que toda a fase orgânica é consumida, sendo assim possível determinar-se o conteúdo relativo de fases orgânica e inorgânica (Tabela 5.1). Podese observar que há uma estabilidade térmica até aproximadamente 180°C, quando se inicia uma perda de massa, apresentada como uma leve inflexão da curva DTG, mais facilmente visível na curva TG. Por volta de 200°C, a perda de massa foi de 0,64% em média (0,78% na Figura 5.1) e, acima dela, foi possível observar uma perda de massa maior, apresentada pela elevada queda na curva TG. É possível observar uma grande inflexão na curva TG (423°C), representativa da região com maior variação de massa (perda de massa), isto é, 1,839 mg, correspondente a 12,97% do total de massa inicial.

A Tabela 5.1 indica a perda de massa (%) entre 25 e 600°C (23,21%, em média). O aquecimento foi efetuado até 900°C, a fim de se garantir a queima completa da fração orgânica. Mas a 600°C foi possível observar nos gráficos um platô contínuo até os 900°C, indicativo de que toda a porção orgânica foi consumida ("queimada"). Esta tabela mostra o cálculo da porcentagem das frações orgânicas, correspondentes à perda de massa no aquecimento até 600°C. A diferença para 100 representa a porcentagem inorgânica, ou seja, a quantidade de carga.



Figura 5.1 - Curva representativa da TG/DTG (Z100)

Tobolo 5.1 Dordo	do monoo doo d	la z matariaia ((0/) om função	do foivo do	aguaaimanta
Tabela D. I - Felua	ue massa uos u	iez materiais (70) en runcau	ua laixa ue	auuecimenio
		(

Compésitos	Perda de massa (%)					
Compositos	25 a 170°C	25 a 180°C	25 a 200°C	25 a 600°C		
Charisma	0,42	0,48	0,56	27,26		
Esthet-X	0,28	0,34	0,44	23,73		
Filtek Supreme XT	0,55	0,65	0,80	22,35		
Filtek Z250	0,34	0,39	0,49	19,32		
Filtek Z350	0,53	0,60	0,76	22,91		
Herculite XRV	0,11	0,26	1,05	23,53		
Point 4	0,66	0,76	0,91	27,87		
Tetric Ceram	0,08	0,11	0,16	21,89		
TPH Spectrum	0,34	0,39	0,47	23,90		
Z100	0,47	0,57	0,78	19,32		
Média e Desvio Padrão	0,38 ± 0,19	0,45 ± 0,20	0,64 ± 0,27	23,21 ± 2,82		

Compásitos	Quantidade de carga (%)			
Compositos	fabricantes	experimento		
Charisma	78,0	72,7		
Esthet-X	77,0	76,3		
Filtek Supreme XT	78,5	77,7		
Filtek Z250	82,0	80,7		
Filtek Z350	78,5	77,1		
Herculite	79,0	76,5		
Tetric Ceram	78,0	78,1		
TPH Spectrum	77,0	76,1		
Point 4	76,0	72,1		
Z100	85,0	80,7		
Médias	78,9	76,8		

Tabela 5.2 - Quantidade de carga (% em peso) dos materiais, conforme informação dos fabricantes e valores obtidos neste estudo

Teste *t* de *Student*: Valor calculado de t: 1,71 (GL = 18; Probabilidade de igualdade de 10,20%, sendo não significantes amostras iguais, com α > 0,05.

Apesar de, no experimento, a quantidade de carga aferida ter sido numericamente menor do que aquela anunciada pelos fabricantes, para cada produto e na média dos dez, a análise estatística apontou para a não significância, ou seja, considera-se que, em média, sejam valores semelhantes, certamente porque o número de amostras foi pequeno (n=1).

5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)



Figura 5.2 - Curvas representativas de DSC: A) Compósito Filtek Supreme XT fotoativado pelo método C: 1^a corrida (linha contínua) e 2^a corrida (linha tracejada); B) Compósito Filtek Z350 fotoativado pelo método PD - vista aproximada do fenômeno exotérmico: 1^a corrida (linha contínua) e 2^a corrida (linha tracejada); C) Compósito Filtek Supreme XT fotoativado pelo método C – vista aproximada do fenômeno endotérmico: 2^a corrida (linha contínua) e derivada da 2^a corrida (linha tracejada)

5.1.2.1 Exotermia

As Figuras 5.2A (Filtek Supreme XT) e 5.2B (Filtek Z350) mostram as curvas representativas da *DSC*. No primeiro ciclo, curva em linha completa na Figura 5.2A, foi possível observar um fenômeno exotérmico, representado pela inflexão da curva *DSC*. A Figura 5.2B mostra uma amplificação (*zoom*) da região em que ocorreu a exotermia.

A média dos valores (°C) e o desvio padrão para as temperaturas de *onset* e *endset*, início e fim da exotermia, respectivamente, foram: 55,0 ± 2,9 e 94,6 ± 5,8 para o método de fotoativação C, e de 51,7 ± 2,6 e 102,2 ± 4,2 para o *PD* (Tabela 5.3). A área do gráfico delimitada por estas temperaturas permitem que o software TA60WS calcule a quantidade de calor liberado (J.g⁻¹) (Tabela 5.6) para os compósitos fotoativados pelos métodos C e *PD*. É possível notar que o calor liberado pelos compósitos fotoativados pelo *PD* foi maior em relação ao C (Tabela 5.6), assim como o intervalo em que ocorreu a exotermia. Ainda em relação ao fenômeno exotérmico, é possível observar (Tabela 5.5) que o fator material também determinou diferenças estatísticas: os compósitos Charisma (4,7 J.g⁻¹), Esthet-X (4,1 J.g⁻¹) e TPH Spectrum (4,1 J.g⁻¹) apresentaram valores altos, enquanto Z100 (1,4 J.g⁻¹) e Point 4 (1,4 J.g⁻¹), valores estatisticamente mais baixos.

Compásitos	(PD		
Compositos	onset	endset	onset	endset	
Charisma	56,9	93,2	53,3	104,7	
Esthet-X	52,3	98,4	48,1	99,7	
Filtek Supreme XT	51,2	97,4	49,5	106,7	
Filtek Z250	53,1	87,1	49,8	98,2	
Filtek Z350	51,1	91,5	49,2	107,7	
Herculite	55,9	87,0	53,2	96,3	
Point 4	58,7	95,9	55,4	104,8	
Tetric Ceram	55,8	91,3	51,0	96,5	
TPH Spectrum	56,3	99,1	52,1	102,2	
Z100	59,0	105,5	55,6	104,8	
Média e Desvio Padrão	55,0 ± 2,9	94,6 ± 5,8	51,7 ± 2,6	102,2 ± 4,2	

Tabela 5.3 - Média das temperaturas de onset e endset para a exotermia

Tabela 5.4 - Média e desvio padrão dos valores de pico de exotermia

Compósitos	Pico (°C)
Charisma	80,0 ± 2,4
Esthet-X	73,2 ± 2,8
Filtek Supreme XT	71,6 ± 1,7
Filtek Z250	69,6 ± 4,3
Filtek Z350	70,4 ± 4,0
Herculite	71,1 ± 4,8
Point 4	58,6 ± 3,2
Tetric Ceram	73,7 ± 2,2
TPH Spectrum	75,6 ± 2,5
Z100	75,7 ± 3,7

Tanto para o fenômeno exotérmico (Tabela 5.5), quanto para as temperaturas de pico dos fenômenos exotérmicos, foram feitas análise de variância de 2 fatores (material e método de fotoativação). O pico de temperatura do fenômeno exotérmico foi determinado pela média de 6 leituras (n=3) (10 materiais e 2 métodos de fotoativação), pois, diferentemente dos fenômenos de exotermia, seus picos, independentemente dos métodos de fotoativação, não apresentaram diferenças estatísticas significantes (método de fotoativação: p=0,07 e interação entre os fatores: p=0,09). As médias de pico foram entre 58,6 e 80,0°C (Tabela 5.4).

Tabela 5.5 - Análise de variância de dois fatores (material e ativação) para a exotermia (J.g⁻¹)

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios	RQM	р
Material (M)	9	7,55	29,04	0,00000
Ativação (A)	1	7,45	28,64	0,00004
Interação M × A	9	0,20	0,77	0,64180
Resíduo	40	0,26		
Variação Total	59			

Tabela 5.6 - Exotermia (media e desvio padrão) (J.g⁻¹) dos materiais estudados fotoativados pelos métodos C e *PD*

Compásitos	Média (J.g ⁻¹) e Desvio Padrão				
Compositos	С	PD	Material*		
Charisma	4,6 ± 0,9	4,7 ± 0,5	4,7 a		
Esthet-X	3,8 ± 0,3	4,4 ± 1,0	4,1 a		
Filtek Supreme XT	2,7 ± 0,4	3,8 ± 0,8	3,3 a,b		
Filtek Z250	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,4	2,5 b,c		
Filtek Z350	2,7 ± 0,2	$3,4 \pm 0,5$	3,1 a,b		
Herculite	1,8 ± 0,2	2,8 ± 0,5	2,3 b,c		
Point 4	1,1 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,4 c		
Tetric Ceram	2,3 ± 0,2	3,1 ± 0,4	2,7 b		
TPH Spectrum	3,5 ± 0,5	4,7 ± 0,6	4,1 a		
Z100	1,3 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,4 c		
Ativação	2,6	3,3			

* médias para cada material e contrastes (letras diferentes significam valores diferentes)

5.1.2.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A Figura 5.2C mostra a amplificação (*zoom*) da curva *DSC* do compósito Filtek Supreme XT, representativa do segundo ciclo (20°C.min⁻¹). A curva completa pode ser vista na Figura 5.2A.

Após a análise no software TA60WS, observaram-se picos endotérmicos no segundo ciclo de aquecimento (157,5°C – Figura 5.2C). Na curva derivada, foi possível obter uma temperatura mais precisa para esta mensuração (159,9°C). Esta

temperatura encontrada foi definida como temperatura do ponto médio da faixa de transição vítrea (T_g). As médias de cada material encontram-se na Tabela 5.8.

Foi feita uma análise de variância de 2 fatores (material e método de fotoativação) (Tabela 5.7). Foram estatisticamente significantes os fatores material (p=0,044) e método de fotoativação (p=0,002), contudo a interação entre estes fatores não o foi (p=0,344).

Tabela 5.7 - Análise de variância de dois fatores (material e ativação) para a temperatura de transição vítrea - *T_g* (°C)

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios	RQM	р
Material (M)	9	5,31	2,18	0,04379
Ativação (A)	1	26,23	10,78	0,00247
Interação M × A	9	2,83	1,16	0,34440
Resíduo	40	2,43		
Variação Total	59			

Tabela 5.8 - Médias de T_g 's dos materiais estudados

Comnásitos		Média (°C)				
Compositos	С	PD	Material			
Charisma	159,3	157,9	158,6			
Esthet-X	155,9	158,9	157,4			
Filtek Supreme XT	156,6	157,5	157,1			
Filtek Z250	159,0	159,7	159,3			
Filtek Z350	158,9	160,0	159,4			
Herculite	158,6	160,4	159,5			
Point 4	156,7	159,3	158,0			
Tetric Ceram	156,6	157,8	157,2			
TPH Spectrum	157,5	160,6	159,1			
Z100	158,4	158,5	158,5			
Ativação	157,8	159,1				

Considerando os materiais, os métodos de fotoativação e a face de leitura (irradiada – topo ou oposta à irradiada - base), foi realizada uma análise de variância de três fatores (Tabela 5.9). Observou-se significância estatística para os fatores material (p=0,000): Point 4 (68,42) > Filtek Z250 (63,05) = Esthet-X (61,69) > Filtek Supreme XT (54,27), período (p=0,000): TT170 (73,20) = TT100 (73,58) > 24h (62,60) = 6h (60,18) > 1h (55,10) = imediato (53,66) (Figura 5.3) e ativação (p=0,006): C (62,97) > PD (60,75) (médias em %).

Tabela 5.9 - Análise de variância de três fatores (material, condição e ativação) para o grau de conversão

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios	RQM	р
Ativação (A)	1	180,67	8,13	0,006
Condição (C)	5	1439,67	64,76	0,000
Material (M)	3	1221,04	54,92	0,000
Interação A × C	5	48,73	2,19	0,061
Interação M × A	3	4,78	0,21	0,114
Interação M × C	15	51,62	2,32	0,007
Interação A × C × M	15	48,01	2,16	0,013
Resíduo	96	22,23		
Variação Total	143			



Figura 5.3 - Médias de GC (%) que apresentaram significância estatística: material (p=0,000) e condição (p=0,000). Letras diferentes indicam diferença estatística (p<0,05)



Na Figura 5.4 é possível observar o comportamento dos diferentes materiais, nas diferentes formas de fotoativação e nas diferentes condições.

Figura 5.4 - Médias de GC (%) dos diferentes materiais, fotoativados pelos métodos C e PD, nas diferentes condições

Nas Figuras 5.5 e 5.6, é possível observar as interações que foram estatisticamente significantes: material \times período (p=0,007) e material \times condição \times ativação (p=0,013).



Figura 5.5 - GC: interação material × condição (p=0,007)



Figura 5.6 - GC: interação material × condição × ativação (p=0,013)

A fim de facilitar a visualização da Figura anterior (Figura 5.6), os materiais foram colocados em gráficos separados (Figura 5.7):



Figura 5.7 - GC: interação material × condição × ativação (p=0,013), separado de acordo com os diferentes materiais

5.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Considerando os materiais, os métodos de fotoativação e as condições, foi realizada uma análise de variância de três fatores (Tabela 5.10). Observou-se significância estatística para os fatores material (p=0,000): Filtek Z250 (165,48) > Filtek Supreme XT (153,96) > Point 4 (131,30) = Esthet-X (128,06), e condição (p=0,000): TT170 (194,56) > TT100 (182,91) > 24h (150,88) > 6h (131,79) > 1h (111,77) > imediato (96,30) (Figura 5.8). O fator método de fotoativação não foi estatisticamente significante (p=0,25).

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios	RQM	р
Material (M)	3	38955,58	210,08	0,000
Condição (C)	5	121243,80	653,86	0,000
Ativação (A)	1	243,80	1,31	0,251
Interação M × C	15	1366,75	7,37	0,000
Interação C × A	5	1848,52	9,97	0,000
Interação M × A	3	32,16	0,17	0,086
Interação M × C × A	15	621,36	3,35	0,000
Resíduo	432	185,43		
Variação Total	479			

Tabela 5.10 - Análise de variância de três fatores (material, condição e ativação) para a resistência à flexão



Figura 5.8 - Médias de RF (MPa) que apresentaram significância estatística: material (p=0,000) e condição (p=0,000). Letras diferentes indicam diferença estatística (p<0,05)

Na Figura 5.9 a seguir, podem ser observadas as interações que foram estatisticamente significantes: ativação \times condição (p=0,000) (Figura 5.9A), material \times condição (p=0,000) (Figura 5.9B) e material \times ativação \times condição (p=0,000) (Figura 5.9C).



Figura 5.9 - RF (MPa): A) interação ativação × condição (p=0,000); B). material × condição (p=0,000); e C) material × ativação × condição (p=0,000)



Figura 5.10 - RF (MPa): interação material × condição × ativação (p=0,000), separado de acordo com os diferentes materiais

Foram realizados gráficos de regressão entre RF e GC para cada material avaliado (Figura B – Anexo I). Os dados dos materiais fotoativados por C e *PD* foram agrupados no mesmo gráfico, pois o intuito foi apenas de observar se existe correlação positiva entre estas propriedades. Foram encontradas correlações positivas para todos, com significância estatística ao nível de 1 ou 0,1%.

5.4 DUREZA KNOOP

Para este ensaio mecânico, foram considerados como fatores: a ativação associada ao material (material-ativação, como: Z250 C, Z250 PD, Supreme C, Supreme PD, Esthet-X C, Esthet-X PD, Point 4 C e Point 4 PD), as condições e as faces (topo e base, sendo o topo a face mais próxima da fonte de luz). Assim, foi realizada uma análise de variância de três fatores (Tabela 5.11). Observou-se significância estatística para os fatores: material-ativação (p=0,000): Supreme C (82,46) > Supreme PD (80,29) = Z250 C (77,46) > Z250 PD (74,30) > Esthet-X C (69,17) > Esthet-X PD (65,67) > Point 4 C (57,21) = Point 4 PD (56,71), condição

(p=0,000): TT170 (81,35) > TT100 (73,72) > 24h (70,36) > 6h (67,92) > 1h (64,99) > imediato (64,12) (Figura 5.11) e face (p=0,000): topo (71,4) > base (69,4).

Tabela 5.11 – Análise de variância de três fatores (material-ativação, condição e face) para a dureza Knoop

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios	RQM	р
Condição (C)	11	962,2	818,63	0,000
Material (M)	3	8163,7	6945,75	0,000
Interação C × M	33	55,3	47,02	0,000
Resíduo I	96	1,2		
Face (F)	1	270,7	198,36	0,000
Interação F × C	11	15,4	11,26	0,000
Interação F × M	3	8,7	6,37	0,001
Interação F × M × C	33	7,4	5,46	0,000
Resíduo II	96	1,4		
Variação Total	287			



Figura 5.11 - Médias de KHN para os fatores material-ativação (p=0,000) e condição (p=0,000)



Figura 5.12 - KHN: interação material-ativação × face (p=0,011)



Figura 5.13 – KHN: interação face \times condição (p=0,000)



Figura 5.14 - KHN: interação material-ativação × condição (p=0,000)



Figura 5.15 - KHN: interação material-ativação \times condição (p=0,000), separado de acordo com os diferentes materiais

Foram feitos gráficos de regressão entre KHN topo e KHN base (Figura G – Anexo I), e destas propriedades em relação ao GC e à RF (dados dos métodos de fotoativação C e *PD* agrupados no mesmo gráfico) (Figuras C a F – Anexo I) para cada material, a fim de verificar a correlação entre estas propriedades. Foi observada correlação positiva para todos os gráficos, com a maioria ao nível de 1% e até mesmo de 0,1%.

6 DISCUSSÃO

Os compósitos de uso indireto e suas técnicas de processamento surgiram visando suprir as deficiências encontradas nos compósitos de uso direto, como os problemas decorrentes da contração de polimerização e alta exigência mecânica². Para tanto, a confecção de restaurações indiretas em resina composta geralmente apresenta um processamento envolvendo luz, calor e/ou pressão (atmosfera controlada), em equipamentos específicos para cada marca comercial². Apesar do custo relativamente alto^{11,12}, constituem uma alternativa estética para restaurações posteriores de maior extensão, com restabelecimento de funções mecânicas e biológicas, com o problema da contração de polimerização praticamente restrito à linha de cimentação^{2,32}, aumento da integridade marginal, compatibilidade com dente antagonista natural, melhores características anatômicas e proximais (preparo extraoral)².

Assim, alguns autores buscaram métodos alternativos para o uso de compósitos de forma indireta, ou seja, aplicando calor e/ou pressão (atmosfera controlada) após a fotoativação dos compósitos indicados inicialmente para o uso direto^{8-11,17,38-40}, já que a composição da matriz resinosa de ambos é semelhante³². Apesar da maioria dos estudos indicar o uso de calor, não existe um consenso na literatura com relação à temperatura ideal para o tratamento térmico (TT). A fim de se determinar uma temperatura ideal, alguns questionamentos surgiram, como o de determinar a temperatura segura para a realização do TT, sem que haja perda de massa significante; além de saber qual temperatura seria passível de promover uma melhora das propriedades mecânicas, se é que isto acontece.

Assim, o primeiro passo deste estudo foi realizar a caracterização térmica de dez compósitos comerciais representativos dos diversos, com técnicas que utilizam aquecimentos controlados. Foram utilizadas as técnicas *TG/DTG*, que avaliam o ganho ou a perda de massa, e a *DSC*, que por sua vez avalia a alteração de fluxo de calor, ambos numa programação controlada de temperatura e tempo. Durante a avaliação, foi observada uma liberação de calor que pode ser entendida como a reação entre monômeros, indicativa de pós-cura, assim como uma endotermia que pode representar a *T_g*. Após a determinação das temperaturas a serem utilizadas
nos TT's experimentais, por caracterização térmica, a outra etapa foi de avaliação das propriedades físicas e químicas.

Segue a discussão, na sequência dos procedimentos experimentais.

6.1 ANÁLISE TÉRMICA

6.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)

A *TG* foi realizada numa taxa de 10°C.min⁻¹ até 900°C ^{68,69}, a fim de garantir a queima de toda a porção orgânica, possibilitando a determinação das proporções de fases (orgânica e inorgânica). A atmosfera utilizada no interior do equipamento não pode ser estática. Assim, foi utilizada uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, para garantir a circulação do ar no interior do equipamento, evitando o efeito da oxidação⁹⁴, a obtenção de pesos fantasmas, ruídos e alteração de massa, além da condensação de produtos da decomposição térmica nas partes frias, e reações entre voláteis liberados e a amostra residual em estudo^{13,16}.

Baseado nas curvas *TG/DTG* obtidas, foi possível calcular a perda de massa para o intervalo de 25 até 180°C, que foi de 0,45 \pm 0,20 % (Tabela 5.1), para uma média de todos os compósitos estudados. Esta perda de massa foi considerada praticamente inexpressiva, podendo representar a volatilização de alguns componentes em decorrência do aquecimento: evaporação de componentes de baixo peso molecular, como umidade, solventes⁹⁴, plastificantes e até "alguns monômeros"⁹⁴.

Acima de 180°C, pode-se observar um aumento da perda de massa, com uma região de inflexão da curva *DTG* (Figura 5.1) (T_{pico} =423°C), representativa da região com maior perda de massa¹³. A partir de 600°C é possível observar um novo platô, contínuo até 900°C. Isto indica que a 600°C pode-se determinar as porcentagens de conteúdo orgânico e inorgânico^{7,55,69,94}, já que a porção orgânica foi totalmente queimada até esta temperatura^{14,55,68,69,94}. Por isso 600°C foi utilizado como maior valor do eixo x (Figura 5.1), onde a massa final representa o conteúdo

de resíduo pirolítico⁹⁵. Pela Tabela 5.1 é possível observar o cálculo da perda de massa de 25 a 600°C. Na última coluna, a diferença para 100 corresponde ao resíduo, ou seja, à porcentagem de conteúdo inorgânico (carga) (Tabela 5.2). Os valores obtidos foram próximos aos informados pelos fabricantes e também verificados em outros estudos¹⁴.

6.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

6.1.2.1 Exotermia

A *DSC* foi realizada em dois ciclos de aquecimento (Figura 5.2), a fim de remover a história térmica do material¹³. O primeiro ciclo de aquecimento apresentou uma inflexão representativa do evento exotérmico, indicativo de uma pós-cura, o que, evidentemente, não ocorreu durante o segundo ciclo, por ser um fenômeno irreversível¹³.

Para todos os materiais, o pico de exotermia foi semelhante, e em torno de 71,5°C, independente do método de fotoativação (Tabela 5.4). Considerando a área compreendida entre o início (*onset*) e o fim (*endset*) da exotemia (Tabela 5.3), foi possível determinar também o calor liberado pela reação ($J.g^{-1}$) ⁷ (Tabela 5.6). A quantidade de calor liberado é indicativa da magnitude de transformação de ligações insaturadas em saturadas, podendo ser correspondente ao aumento de GC, conforme almejado nos TT's que visam pós-cura^{4,6,11,34,36,58} e confirmado nos resultados obtidos neste estudo com o *FT-Raman*. É por isso que é interessante determinar as características da exotemia, pois, ao aplicar calor numa temperatura superior, poderia ser possível elevar o GC e consequentemente algumas propriedades mecânicas^{9,17,19,45,63}, o que também foi confirmado neste trabalho pelos testes de resistência à flexão e dureza Knoop.

Neste estudo, apesar da magnitude da dose de energia utilizada nos diferentes métodos de fotoativação (C e *PD*) ser da mesma ordem, de 20 J.cm⁻², o calor liberado (J.g⁻¹) pelas amostras fotoativadas pelo método *PD*, durante a

exotermia observada no primeiro ciclo de aquecimento, foi superior ao das fotoativadas pelo método C, e se deu num intervalo também maior entre *onset* e *endset*. Entretanto, apesar da literatura não mostrar diferenças para o GC com o uso de diferentes métodos de ativação²⁰, neste estudo, com as doses de energia utilizadas, os valores correspondentes aos espécimes C apresentaram-se maiores em relação aos obtidos por *PD*, coerente, e inversamente proporcional, com o observado na exotermia. Os métodos *soft-start*, como o *PD*, tendem a prolongar a fase pré-gel através do uso da baixa irradiância inicial^{22,48}. Assim, provavelmente, o menor GC obtido inicialmente pelo método *PD* pode advir da cinética de polimerização diferente em relação ao C.

Quanto ao fator material, a análise de variância detectou diferença (p=0,000) (Tabela 5.5), sendo os maiores valores de exotermia encontrados com os compósitos Charisma (4,7 J.g⁻¹), Esthet-X (4,1 J.g⁻¹) e TPH Spectrum (4,1 J.g⁻¹) (Tabela 5.6). Esta diferença pode se dever às características destes materiais, como composição, quantidade, tamanho, forma e distribuição da carga, tipo de monômero, quantidade de inibidor e iniciador, blenda monomérica, dentre outros fatores^{20,42,55,64,76}. Por exemplo, monômeros como o bis-GMA são muito reativos, devido à longa separação entre os grupamentos reativos vinílicos presentes nas extremidades das moléculas. Contudo, a alta viscosidade promovida pelos anéis aromáticos reduz a conversão. Por outro lado, o TEGDMA, também com ligações insaturadas em suas extremidades, é flexível e menos viscoso, podendo apresentar uma maior conversão. O UDMA também é mais reativo que o bis-GMA, e assim como o TEGDMA pode ser inserido na composição para reduzir a viscosidade^{18,76}.

A quantidade de carga interfere nos eventos exotérmicos, pois, quanto menor for, maior a quantidade de calor liberado¹³. Isto pode explicar o verificado com os compósitos Charisma, Esthet-X e TPH Spectrum. Todavia, apesar da matriz da Point 4 ser similar à da Charisma, quanto à composição, o evento exotérmico dela foi menor. Assim, outras fontes de variação devem ser consideradas, como a dispersão da luz, quantidade e qualidade dos iniciadores, e outros já citados previamente^{42,96}.

6.1.2.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A T_g pode ser representada pelo evento endotérmico na *DSC*. Sua visualização se torna mais precisa na curva derivada da *DSC* (*DDSC*)¹³. Esta temperatura pode levar à relaxação das tensões geradas durante o processo de polimerização, devido ao aumento da mobilidade de radicais^{7,60}, além de poder promover um aumento de GC^{17,94}. Por este motivo, neste estudo, considerou-se relevante a determinação da T_g , considerando que um tratamento térmico conduzido a uma temperatura mais elevada poderia levar a um aumento das propriedades mecânicas^{9,10,17,63,80,97}.

A literatura mostra diferentes valores de T_g para polímeros odontológicos, variando entre 35 a 186°C ^{29,49,54,57,60,76}. As diferenças encontradas entre os estudos podem se dever a alguns fatores, como, diferentes composições (diferentes monômeros e comonômeros, blendas, iniciadores, compósitos utilizados – comerciais ou experimentais, quantidade, tamanho e tipo de carga, etc), dose de energia fornecida, método e estado de cura, técnica utilizada para medição (*DSC*^{60,76} e *TMA*²⁹), entre outros.

Os valores encontrados neste estudo foram relativamente mais altos que os obtidos por Rojas e cols, que também utilizaram compósitos comerciais⁹⁸. Isto poderia ser explicado pelas diferentes doses de luz aplicadas, já que Rojas e col, além de utilizarem uma fonte de luz diferente (*LED*), forneceram menor dose de radiação.

No presente trabalho, a análise de variância detectou significância tanto para o fator material (p=0,044), quanto para o fator método de fotoativação (p=0,002) (Tabela 5.7), que, portanto, conduziram a diferentes valores de T_g . Entretanto, apesar de diferentes, as médias de temperaturas estão muito próximas para o fator ativação (Tabela 5.8). No entanto, para o fator material, talvez devido à proximidade do valor de p à 0,05, o teste de Tukey não conseguiu distinção entre os valores encontrados, que variaram de 157,1°C a 159,5°C. Não devemos esquecer também que corrobora para isso o fato do n, para o fator material, ser de seis, enquanto para o fator ativação, de trinta. Além disso, os valores numericamente similares talvez se devam ao fato de que os compósitos comerciais atuais sejam menos susceptíveis

aos métodos e aparelhos de fotoativação, com a melhora do equilíbrio entre os iniciadores e comonômeros. Corrobora com esta idéia o fato da interação material × método de fotoativação não ser estatisticamente significante (p=0,344).

6.1.3 Tratamento térmico

Considerando os resultados obtidos por *TG/DTG* e *DSC/DDSC*, é possível definir com mais segurança a temperatura para o tratamento térmico experimental. Pode-se dizer que uma temperatura abaixo de 180°C deve ser escolhida, pois abaixo dela a perda de massa não é significante, portanto, não causaria danos ao material^{9,10,17}. Além disso, uma faixa de temperatura maior que o *endset* do pico de exotermia é interessante, por permitir pós-cura. Assim, duas temperaturas foram escolhidas para o TT: 100°C e 170°C. A primeira apresenta uma proximidade com o *endset* do pico de exotermia, sendo escolhida por poder promover um aumento no GC^{4,6,7,11,34,36,58,76} e consequentemente nas propriedades mecânicas. Já 170°C representa uma temperatura mais elevada, acima da T_g , mas ainda segura, por apresentar uma perda de massa considerada não-significante, conforme resultados obtidos por *TG*.

Após a fotoativação, há uma redução dos radicais livres na matriz, com alguns deles aprisionados no interior da rede polimérica. Os radicais que estavam aprisionados na matriz teriam a oportunidade de reagir num aquecimento acima da T_g , elevando-se então o GC^{7,49,67,94,99}. Além disso, acima dela as ligações moleculares secundárias são enfraquecidas, permitindo uma relaxação molecular dos grupos laterais por união ou rotação, isto é, libertação de parte das tensões decorrentes da contração de polimerização^{59,61,66,97}, e que ficaram acumuladas no interior do material, como, por exemplo, na interface carga/matriz⁵⁹. A relaxação de tensões é tempo-dependente, e, como ela depende da mobilidade de átomos e moléculas, pode variar exponencialmente em função da temperatura¹⁰⁰. Tudo isto poderia implicar num aumento das propriedades mecânicas.

Apesar de um estudo prévio verificar não haver diferença entre os tempos de 5, 10 e 15 min para uma temperatura de 170°C⁹, o período escolhido neste estudo

foi de 10 min, pois a grande maioria dos pesquisadores relatam terem utilizado períodos superiores a 7 min, ou até mesmo 10 min ou mais^{5,6,34,36,57-59,61,65-67,101}. O tempo de 10 min é prático e não longo o suficiente para promover descoloração⁶. O intervalo entre a fotoativação e o TT foi de 24h, a fim de se padronizar o estudo. Sabe-se que muitos autores preconizam um intervalo o mais curto possível, como de 5 min ⁶⁵ ou até 6h após a fotoativação⁴, pois afirmam que, até este período, a chance de haver aumento do GC seria maior. Contudo, há estudos que mostram que é possível obter aumento de propriedades com TT's realizados por 3 ou 24h após a fotoativação³⁴ ou por 3h após 1 semana da fotoativação⁶⁶.

Para convalidação da melhora do GC, assim como das propriedades mecânicas, foi realizado a espectroscopia *FT-Raman*, e avaliadas a resistência à flexão e a dureza Knoop.

6.2 GRAU DE CONVERSÃO

Existem métodos diretos e indiretos para avaliar a conversão de ligações insaturadas em saturadas²³. Neste estudo, foi utilizado o método direto, por espectroscopia *FT-Raman*, e um método indireto, a dureza Knoop. O *FT-Raman* foi escolhido, pois a literatura cita vantagens em relação às espectroscopias *Raman* e *FTIR*, e também relata resultados similares entre elas²³.

Quanto maior a quantidade do monômero diluente TEGDMA, menor é a viscosidade e a taxa de polimerização do material, obtendo então uma maior extensão de polimerização. Isto permite uma maior pós-cura após a fotoativação¹⁰². Um material com elevado GC é desejável⁴², pois o maior grau de conversão está relacionado à maior estabilidade química⁵⁵, e, caso haja muitos monômeros livres remanescentes, o material torna-se mais susceptível à degradação, alteração de cor, solubilidade e menor biocompatibilidade^{6,36,55,56}.

A resina composta Filtek Supreme XT apresentou um GC menor neste estudo, talvez relacionado à maior concentração relativa de monômeros de elevado peso molecular (bis-GMA e UDMA)⁴², o que pode modificar a dinâmica do processo de polimerização, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas durante a reação. Apesar do menor GC, as propriedades mecânicas deste material foram

elevadas. Pode ser que a tensão de contração gerada durante a polimerização tenha sido menor na interface carga/matriz, em decorrência da presença das nanopartículas de carga de formato arredondado³¹, ou a cinética da polimerização tenha sido diferente, resultando em propriedades mecânicas elevadas, mesmo com um GC menor.

O grau de conversão pode depender não só dos monômeros presentes⁵⁶, mas também do tamanho e da geometria das partículas de carga¹⁰³, da cor do material, da capacidade de penetração da luz^{42,96}, da intensidade⁵⁶ e do tempo de exposição à luz (irradiância), da concentração de catalisadores¹⁰⁴, técnica de fotoativação (contínua, soft-start, cura pulsada, pulse-delay, etc)^{24,90,96}, aplicação de calor (pós-cura)⁶ ou da temperatura durante a fotoativação⁵⁶. Para Sakaguchi e Berge (1998)⁹⁶, o GC depende mais da forma como a luz é aplicada, do que em relação à dose final. Além disso, baixas intensidades reduzem a contração pós-gel, mantendo o GC. Este é mais sensível na base do que no topo, e talvez por isso que os resultados de dureza foram maiores no topo (71,38) em relação à base (69,44). O GC foi estatisticamente maior no topo. Então, o TT pode ter elevado o GC em ambas as faces, e talvez até mais na base. Pode ser que o TT eleve o GC em todo o espécime, mas em maior proporção nas porções mais externas⁶⁵. Uma forma de reduzir as fontes de variação na avaliação do GC e tentar elucidar as diferenças encontradas seria através de um estudo envolvendo resinas compostas experimentais, nas quais a composição é conhecida e a determinação dos fenômenos pode ser facilitada.

Com relação ao fator material, ambos os tratamentos térmicos elevaram os valores de GC, principalmente para a Esthet-X. Apesar de conter os mesmos monômeros na matriz, a resina Point 4 apresentou, em média, um GC estatisticamente maior em relação à Esthet-X. Isto pode se dever à diferente quantidade de matriz (porcentagem em volume) ou de proporções de monômeros. É interessante observar que a Point 4 apresentou a maior média de GC já no período imediato (Figuras 5.4 e 5.5), e que o aumento do GC dela foi proporcionalmente menor no decorrer do período ou com os TT's, como ocorre com os materiais contendo altas concentrações de TEGDMA⁷⁴. A resina Filtek Z250, que tem composição monomérica diferente, apresentou valor de GC (média) estatisticamente semelhante à da Esthet-X. Observando a Figura 5.4 é possível perceber que ambas apresentam um aumento do GC de acordo com o período e TT's, mas que o

aumento é um pouco maior, proporcionalmente, para a Esthet-X. Pode ser que a Filtek Z250 tenha uma conversão mais eficaz apenas com a luz, assim como a Point 4, enquanto a Esthet-X dependeu mais do calor, apresentando média de GC semelhante à da Filtek Z250. Segundo Park & Lee (1996)⁶⁵, o grau de indução de conversão pelo calor pode diferir de acordo com a composição dos materiais, e ainda ressaltam que o GC não necessariamente representa o grau de polimerização, mas apenas o quanto houve de conversão de ligações saturadas em insaturadas. Ainda observando a Figura 5.4, destaca-se o fato de que, para todos os materiais, o desvio padrão foi maior para o período imediato, tendendo a reduzir-se nas demais condições (de maior idade). Isto é, inicialmente as reações são mais aceleradas e irregulares, e, com o tempo, chegam a um determinado limite, após a redução da mobilidade de radicais no interior da massa polimérica (reação difuso-controlada). Além disso, as diferentes composições também acarretam em diferentes cinéticas de polimerização.

Com relação ao método de fotoativação, os valores de GC obtidos por C foram estatisticamente superiores em relação aos por PD, mesmo com uma dose de energia ligeiramente maior (0,45 J.cm⁻²) para este método (ambos com a mesma ordem de grandeza de 20 J.cm⁻²). Isto deve ser considerado, pois, utilizando métodos de fotoativação diferentes, mesmo com uma maior dose de energia, mesmo que pouco maior, o PD obteve valores menores de GC. A diferença encontrada foi pequena, e somente significante devido ao grande número amostral. A baixa irradiância inicial associada ao período no escuro para o método PD pode levar à formação de cadeias poliméricas mais lineares, devido à menor velocidade de reação de polimerização. O método C, em contrapartida, pode levar à formação de cadeias poliméricas com maior número de ligações cruzadas, pois a reação de polimerização ocorre mais rapidamente, sem permitir o escoamento durante a fase pré-gel^{19,22,44,48,49}. Esta diferença no processo de polimerização também foi observada com os resultados de exotermia. A exotermia obtida por C (2,6 J.cm⁻²) foi menor em relação à obtida por PD (3,3 J.cm⁻²) (p=0,000) (Tabelas 5.5 e 5.6), mostrando coerência entre os resultados de GC e exotermia, pois foram inversamente proporcionais.

Independentemente do método de fotoativação utilizado e mesmo com a continuidade da reação com o tempo (24h = 6h > 1h = 0h), a conversão nunca chega aos 100% (média de 62,6% para 24h e de 53,66% para imediato), pois o

aumento da rigidez do material com a polimerização reduz a mobilidade dos radicais em seu interior. Isto faz com que haja monômeros residuais ou radicais pendentes^{30,57}. Estes radicais que não reagiram durante a fotoativação, por sua vez, teriam a oportunidade de reagir com o tratamento térmico, pois o calor poderia levar a um aumento da mobilidade dos radicais no interior da matriz previamente polimerizada, permitindo sua reação com outros radicais (pendentes ou livres) e aumentando o GC⁷⁴. Conforme observado na análise térmica por DSC, existe uma exotermia durante o primeiro ciclo de aquecimento, com o endset por volta de 100°C e pico em torno de 71,5°C. Isto indica que nessa faixa de temperatura pode haver uma pós-cura, que pode ser confirmada pelo aumento de GC^{4,6,7,11,34,36,58,76}. A segunda oportunidade seria acima de 160°C (a 170°C), temperatura média da T_{q} , a qual poderia permitir alguma mobilidade das cadeias poliméricas^{22,44,49}, podendo promover um aumento no GC e, conseguentemente, nas propriedades mecânicas^{7,17,49,67}. Estes fatores podem ter contribuído para o aumento do GC, observado no decorrer do tempo (24h = 6h > 1h = imediato), e ainda mais com os TT's experimentais, mas não houve diferença estatística entre as médias de 100 e 170°C. O aumento do GC em função da idade também foi relatado por outros pesquisadores^{87,97}.

A Figura 5.6 representa a interação tripla material × condição × modo de fotoativação, que foi estatisticamente significante. Nela foi possível observar os diferentes comportamentos dos materiais nas diferentes condições com os dois métodos de fotoativação, isto é, a diferente inclinação nas curvas levou à obtenção da significância para a interação. Os materiais Filtek Z250 e Filtek Supreme XT fotoativados pelo método *PD* apresentaram um comportamento bastante semelhante, mas diferente do apresentado pelos demais materiais. É possível observar a diferença entre o material Filtek Z250 fotoativado pelo método C em relação ao *PD*, principalmente no período de 6h (Figura 5.7), provavelmente decorrente das diferentes cinéticas de reação de polimerização^{89,90}. A Esthet-X apresentou um GC de 48,58% para C e 50,75% para *PD*, aumentando para 75,87 e 74,81%, respectivamente, na condição TT170, sendo o aumento de forma regular. Já a Point 4, apesar de manter a mesma tendência de aumento de GC com os TT's, apresenta já no momento imediato um GC de 75,91 (*PD*) com o TT170. De maneira geral, os

materiais tiveram o GC aumentado com TT a 170°C de cerca de 20 a 50% em relação ao período imediato, aumento este diferente de acordo com o material.

Neste estudo, o GC após o TT a 170°C ficou em torno de 70 a 76%, estando de acordo com o estudo de Park & Lee (1996)⁶⁵, que afirmam que o GC não supera os 80% com um TT de 120°C por 7 min após 60 s de fotoativação para resinas contendo bis-GMA. Para estes autores ainda, um TT mais efetivo no aumento do GC seria aquele efetuado imediatamente após a fotoativação, para evitar que os radicais livres necessários para elevar o GC acabem reagindo com o oxigênio. Talvez se o TT a 170°C fosse realizado imediatamente após a fotoativação, ao invés de 24h após, o GC pudesse ser maior, mas deve-se ressaltar que as condições experimentais não foram as mesmas.

De qualquer forma, outros parâmetros, como os de resistência mecânica, podem ter correlação positiva com o GC⁵⁵, e devem ser levados em consideração para um melhor entendimento de fenômenos envolvidos com as condições do estudo.

6.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A resistência à flexão em três pontos (RF) é um método interessante para se usar como parâmetro mecânico de resistência, pois gera tensões complexas⁹¹, mais compatíveis com as condições clínicas de uso⁴¹ e até mesmo capaz de fornecer dados mais seguros para prever um bom desempenho clínico⁵¹. A ISO 4049 preconiza o uso de espécimes de 25 mm de comprimento, 2 mm de largura e 2 ou 4 mm de espessura. Entretanto, como já foi observado que é possível o uso de espécimes de dimensões reduzidas, com resultados semelhantes^{92,93}, optou-se pelo ensaio de RF com espécimes de menor comprimento (10 mm), pois o comprimento pode não afetar os valores de RF, além da vantagem de precisar de menos material para o teste, simplificar a fotoativação (a luz abrange todo o espécime de uma só vez), e exigir menor tempo para sua execução^{92,93}.

Foi encontrada significância estatística para o fator material (p=0,000) (Tabela 5.10). Conforme pode ser observado na Figura 5.8, a resina Filtek Z250 (165,48

MPa) foi superior em relação à Filtek Supreme XT (153,96 MPa), e ambas maiores que Esthet-X (128,06 MPa) e Point 4 (131,30 MPa), semelhantes entre si. É interessante observar que a resina com menor valor de RF (Point 4) apresentou o maior valor de GC (68,42%), indicando que nem sempre os maiores valores de GC estão associados às melhores propriedades mecânicas, quando se compara compósitos diferentes. Apesar da Filtek Z250 (63,05%) apresentar um GC semelhante ao da Esthet-X (61,69%), a primeira apresentou a maior RF (165,48 MPa), quase 30% maior em relação ao valor obtido com a segunda (128,06 MPa). Por sua vez, o material com o menor valor de GC (54,27%), a Filtek Supreme XT, apresentou o segundo maior valor de RF (153,96 MPa). Portanto, as resinas com os maiores valores de RF não correspondem às com os maiores valores de GC. Isto pode decorrer das diferentes composições e dos métodos de fotoativação empregados^{3,45,47}, gerando polímeros com qualidades diferentes de reticulação.

Apesar do GC maior, apenas a melhoria na matriz não necessariamente implica num aumento de RF. Este aumento pode depender também de outros fatores, como as características das partículas de carga (composição, tamanho, geometria) e sua quantidade⁴¹. As resinas com maiores valores de RF, Filtek Z250 e Filtek Supreme XT, contêm como carga partículas de zircônia e sílica. Ambas apresentam cargas de formato esférico, fato que reduz a concentração de tensões ao redor das partículas e pode ser o responsável pelo aumento de propriedades mecânicas³¹. Talvez, a principal diferença entre estes dois materiais seja a das dimensões das partículas, com o tamanho médio de 0,19 a 3,3 µm para a Filtek Z250 (microhíbrida) e de 0,6 a 1,4 µm para a Filtek Supreme XT (nanométrica), além da diferença de volume (cerca de 2,3% a mais para a Filtek Z250: 40% × 42,3% na Filtek Supreme XT). Além disso, o aumento do GC poderia conduzir a um aumento da friabilidade do material, por causa do aumento da rigidez. Então, uma pequena deformação poderia levar à fratura. Pode-se imaginar então, que para alguns materiais, como a Filtek Supreme XT, os maiores valores de resistência à flexão, com menores de grau de conversão, talvez seja devido a pequenas deflexões sofridas durante o ensaio mecânico. Entretanto, foi encontrada forte correlação positiva entre GC e RF para cada material avaliado (Figura B - Anexo I). Depreendese então que há um aumento da RF com o aumento do GC para todos os materiais, ou seja, considerando um mesmo material, o aumento de GC leva a um aumento de RF.

Quanto ao fator ativação, apesar de não serem encontradas diferenças para RF entre os métodos utilizados (p=0,25), houve diferenças para exotermia, T_g e grau de conversão (Tabelas 5.5, 5.7 e 5.9). Poderia haver uma diferença na qualidade do polímero obtido, como, por exemplo, na densidade de ligações cruzadas e na linearidade das cadeias. Sabe-se que, para métodos como o *PD*, as cadeias poliméricas tendem a ser mais lineares⁴⁵, pois o intervalo no escuro entre a baixa e a elevada intensidade torna o processo de polimerização mais lento, e isto poderia interferir nas propriedades mecânicas dos materiais. A literatura mostra que as propriedades mecânicas tendem a aumentar com as técnicas de baixa irradiância inicial, seguida de elevada dose final^{20,45-47,51}, pois pode haver uma redução da tensão de polimerização, com manutenção do grau de conversão^{20,22,52}. Baseado na literatura, poderia se esperar então, que os valores de RF obtidos para espécimes fotoativados por *PD* fossem maiores em relação aos por C, mas isto não ocorreu, pois isto deve manifestar-se mais claramente em restaurações diretas.

Quanto ao fator condição, a estatística conseguiu detectar diferenças (p=0,000) (Tabela 5.10). O maior valor foi para o TT170, seguido do TT100, 24h, 6h, 1h e imediato. Portanto, este estudo comprova os achados na literatura, em que as propriedades mecânicas, como a RF, aumentam com o tempo decorrido após a fotoativação^{87,97} e podem aumentar com o tratamento por calor^{4,6,8,32,35,36,41,59,66,105}. Um estudo encontrou o maior valor de resistência à tração diametral num TT entre 100 e 175°C, mas indicou que uma pós-cura seria mais favorável se fosse aplicada entre 125 e 150°C por 1h 58. No presente estudo, a temperatura utilizada foi um pouco superior à indicada no anterior, mas é importante observar que o tempo de aplicação foi menor (10 min), e também foi possível encontrar um aumento nos valores de propriedades mecânicas, sendo que existe um estudo que mostra não haver diferenças estatísticas entre tratamentos por 5, 10 ou 15 min¹⁷. Ademais, destaca-se o fato de que as propriedades aumentaram com o TT100, mas melhoram ainda mais com TT170, sendo que os relatos da literatura mostram a maioria dos TT entre 120 e 126°C ^{5,34,58,59,64-66} e associam a melhoria na resistência à flexão ao aumento do grau de conversão. Esta melhoria na RF varia de 11 a 26%, podendo esta diferença se dever a vários fatores⁵⁸. Dentre eles, pode ser citada a concentração de fotoiniciadores e monômeros. Os monômeros diluentes são menores e menos viscosos^{9,19,76}, podendo ter sua mobilidade aumentada no interior

da cadeia polimérica com o calor⁸⁰. Destaca-se, como principal motivo do aumento da RF, o TT de pós-cura^{9,34,41}, pois alguns autores mencionaram que este aumento da mobilidade de cadeias poliméricas gerado pelo calor poderia, mais do que aumentar o grau de conversão, ser capaz de talvez promover uma relaxação das tensões geradas durante a contração de polimerização^{59,106}. Desta forma, é importante salientar que, neste trabalho, pareceu bastante evidente que o aumento do grau de conversão não foi o único motivo verificado para o aumento de resistência à flexão, já que os espécimes que receberam o TT170 foram mais resistentes que o de 100°C (Figura 5.8), enquanto que os graus de conversão para estas mesmas condições foram semelhantes (Figura 5.3). Assim, o efeito da relaxação de tensões produzido pelo TT acima da temperatura de transição vítrea, de fato, ajudou na obtenção dos maiores valores de resistência.

Esta melhoria na RF pôde ser observada na curva-R obtida em um estudo¹⁰⁶, a qual pode representar uma tenacificação do material, com redução do pico de tenacidade e aumento da RF da matriz. Outro estudo observou que o aumento da RF pode estar associado ao aumento da resistência ao desgaste⁵⁸ de 20 a 60%, nas condições de TT a 125°C por 7,5 min ⁵⁹.

Alguns autores relatam que a melhoria na RF pode ser mantida por um curto período de tempo (cerca de 30 dias), guando os corpos-de-prova são mantidos em água. Isto significa que existe uma tendência de redução da RF no armazenamento em água, devido à sorção da mesma pela resina composta, que constitui um material friável e pode ter suas propriedades mecânicas reduzidas pelo armazenamento em água⁹¹. Este fenômeno pode levar ao amolecimento / plastificação da matriz e/ou degradação hidrolítica^{34,66,106}. Mas estes fenômenos ocorrem também em corpos-de-prova que não receberam o TT, e, por isso, não se deve desconsiderar o fato do ganho de propriedades com o calor, já que ele promove uma aceleração da relaxação de tensões, sendo, portanto, também benéfico para este ponto de vista⁵⁹. Além disso, o TT utilizado pelos referidos pesquisadores foi de 120°C por 10 min, 5 min após a fotoativação⁶⁶ e 125°C por 7,5 min ⁵⁹, temperaturas menores que os 170°C utilizados neste estudo, sendo o valor de resistência à flexão obtido nesta temperatura superior ao obtido com 100°C. Nas temperaturas utilizadas por eles, havia apenas se superado a temperatura do endset, ou seja, do pico de exotermia, indicando que houve somente um aumento de GC. Não foi utilizada uma temperatura superior à da T_q , como neste estudo. Para o TT170 foi obtido um valor de RF (194,56 MPa) correspondente à mais que o dobro do obtido no período imediato (96,30 MPa). Em relação ao imediato, houve um aumento de 89,95% para o TT100, 56,68% para 24h, 36,85% para 6h e 16,06% para 1h. Comparando o TT170 com 24h, o aumento foi de 28,95%. Novamente, vale enfatizar que a justificativa para tal aumento a 170°C não se deve apenas ao aumento do GC. Além do aumento do grau de conversão, ao utilizar a temperatura acima da faixa de endotermia representativa da T_g , o mais provável é que realmente tenha ocorrido uma relaxação das tensões geradas durante o processo de polimerização, e que essa relaxação seria a responsável pelo aumento da resistência à flexão. Assim, alguns autores relatam que o aumento de propriedades mecânicas com o calor não se deva principalmente ao aumento de GC, já que, apesar de as ligações cruzadas continuarem após a fotoativação, cessariam dentro de o período de um dia. O aumento do grau de conversão só justificaria o aumento da resistência ao desgaste se aplicado num curto período após a fotoativação. O fator principal para explicar a melhoria desta propriedade seria a relaxação gradual das tensões geradas durante a polimerização na matriz, concentradas ao redor das partículas de carga, através da aplicação de calor. Este promoveria uma distribuição mais homogênea destas tensões no interior da matriz polimérica. As tensões ao redor e entre as partículas devem, sob o carregamento, reduzir com o tempo, reduzindo também a formação de microtrincas e, consequentemente, o desgaste. O mesmo mecanismo poderia ser responsável pela melhoria da resistência ao desgaste para o tratamento com calor em forno, pois o calor também tornaria mais homogênea a distribuição das tensões localizadas ao redor das partículas, acelerando este processo e sendo mantido após o resfriamento. Este processo pode ser comparado ao de recozimento de vidros amorfos utilizados em construções⁵⁹.

Seria ainda interessante verificar como o material tratado termicamente se comporta frente a diversos meios de armazenagem, como quando imerso em água, onde tem suas propriedades reduzidas com o tempo (aumento da rugosidade superficial e hidrólise de alguns componentes)⁹¹. Seria interessante um estudo envolvendo a armazenagem dos espécimes em resina composta com o TT170, a fim de observar se o aumento da RF se mantém com o tempo, e se a provável relaxação obtida com um TT acima da T_g transcende a armazenagem em água.

A interação ativação × condição (p=0,000) foi estatisticamente significante (Figura 5.9, Tabela 5.10), pois o método C, 1h após a fotoativação, foi maior que o PD no mesmo período, e, a 6h da fotoativação, o PD foi maior que o C. Isto pode-se dever à alteração da velocidade de reação com os diferentes métodos de fotoativação, pois os valores de RF tornam-se bastante próximos em 24h e com os TT's. A interação material × condição (p=0,000) também foi estatisticamente significante, assim como a interação tripla (p=0,000) (Tabela 5.10), pois as resinas não se comportam da mesma forma com o aumento dos períodos e com os TT's. Como pode ser mais facilmente visualizado pelas (Figuras 5.9 e 5.10), é preciso olhar com alguma reserva para o fato destas interações serem significantes. Isto se deveu ao intercruzamento de algumas curvas em determinados pontos, ora para cima, ora para baixo, mas com valores numericamente próximos. São exemplos claros disto a RF referente às ativações C e PD, nas condições 1 e 6h (Figura 5.9A); a RF das resinas Esthet-X e Point 4, nas condições imediata e 6h (Figura 5.9B); e as resinas Filtek Z250 PD e Filtek Supreme PD, nas condições de 6 e 24h (Figuras 5.9C 5.10). Vale ressaltar que, independentemente diferentes е dos comportamentos nos períodos iniciais, é possível observar uma tendência de aumento da RF com o decorrer do tempo e uso dos TT's, diferença constatada para o fator isolado condição (Tabela 5.10 e Figura 5.8).

6.4 DUREZA KNOOP

Este método indireto, e não-destrutivo, foi utilizado para avaliar as propriedades, incluindo o grau de conversão²³ por ser capaz de detectar diferenças entre regiões do espécime^{22,24,38,55}. Segundo Pianelli et al (1999)²³, esta técnica chega a ser até mais sensível que os métodos vibracionais, por acompanhar melhor as mudanças lentas de GC em estruturas ricas em ligações cruzadas.

Assim, para a dureza, além dos fatores material, ativação e condição, agora entra também o fator face (irradiada ou topo e base ou não-irradiada). Deste modo, para facilitar a análise, optou-se por conjugar os fatores material e ativação, de modo a realizar uma análise com apenas três fatores: material-ativação, condição e face (Tabela 5.11). A partir dela, observou-se que o fator material-ativação foi estatisticamente significante (p=0,000), com a seguinte ordem decrescente de valores de KHN: Supreme C (82,46) > Supreme PD (80,29) = Z250 C (77,46) > Z250 PD (74,30) > Esthet-X C (69,17) > Esthet-X PD (65,67) > Point 4 C (57,21) = Point 4 PD (56,71). Pode-se observar, de maneira geral, que todas as resinas fotoativadas por C apresentaram valores maiores do que quando ativadas por PD, exceto para a Point 4, que apresentou valores estatisticamente similares para os dois métodos de fotoativação. Apesar de alguns autores afirmarem que o método de baixa irradiância inicial seguida da elevada final (soft-start) não altera o valor de KHN^{51,90}, neste estudo houve diferenças. O método PD não aumentou a KHN dos materiais estudados em relação ao C, provavelmente por permitir a formação de cadeias poliméricas mais lineares⁴⁵, que podem inclusive ser mais susceptíveis ao amolecimento após o armazenamento em soluções aquosas⁹⁰. Hofmann et al (2004)⁵¹ afirmam ainda que a eficiência do método soft-start depende do material, pois alguns materiais apresentam uma capacidade de cura maior com menor uso de energia, isto é, seu sistema de fotoativação é mais eficiente. Então, o método softstart seria mais eficaz para os sistemas mais lentos. Considerando isto, talvez apenas a Point 4 tenha sido favorecida pelo método PD, pois sabe-se que a intensidade de luz pode sim interferir nos valores de KHN⁴⁶, enquanto o croma não, e a Point 4 foi a única resina utilizada na cor A2.

Além do método de fotoativação, deve-se considerar a intensidade de luz empregada^{11,20,46,51,55,90}. Uma maior intensidade pode conduzir a um maior GC, e, consequentemente, a um maior valor de dureza. Quanto ao material, apesar de conjugado com o método de fotoativação, foi possível perceber que Filtek Supreme XT > Filtek Z250 > Esthet-X > Point 4. As diferenças podem ter sido causadas pelas diferentes características dos materiais (composição da matriz orgânica, o tamanho, a quantidade, a geometria e a densidade de partículas de carga)^{12,55}. O conteúdo inorgânico associado a uma matriz que permita maior GC pode conduzir a um maior valor de dureza¹². Neves et al (2002)⁵⁵ afirmam que a quantidade de carga tem correlação direta com os valores de dureza obtidos. Mas, apesar da resina Filtek Supreme XT conter 2,3% a menos de carga em volume em relação à Filtek Z250 (mesma composição de partícula de carga – zircônia e sílica – porém em tamanho médio maior – 0,19 a 3,3 µm) e à Esthet-X (vidro de fluorborosilicato de bário e alumínio silanizados), a sua dureza foi maior. O que pode ser explicado pelas

características de suas partículas de carga, que são as únicas nanométricas (Quadro 4.1) e talvez isto possa ter contribuído para um aumento do grau de conversão pela forma de condução da luz durante a fotoativação, ou para uma melhor distribuição das partículas de carga, de forma mais homogênea. A Point 4, por sua vez, apresentou o maior GC, mas o menor valor de dureza. Assim, pode-se considerar que a dureza não dependeu somente do grau de conversão da matriz, mas dependeu fortemente do conteúdo inorgânico, que, neste caso, é composto de vidro, e é menos duro que as partículas de carga de zircônia presentes na Filtek Z250 e Filtek Supreme XT (Quadro 4.1).

Outro fator a ser considerado é o calor de pós-cura (TT), que pode agir sobre a matriz resinosa, melhorando sua qualidade^{9,39}. Pôde-se observar que o tratamento por calor aumentou os valores de dureza, sendo estes ainda maiores com o aumento da temperatura (TT170 > TT100), apesar de que, vale ressaltar, ambos conduzirem a valores de GC semelhantes. Pianelli et al (1999)²³ observaram que o GC não aumenta em 24h, mas a dureza sim. Neste estudo, foi possível observar que a dureza aumenta com o decorrer do tempo, já que 24h (70,36) > 6h (67,92) > 1h (64,99) > imediato (64,12), indicando que, conforme o material vai atingindo maior grau de polimerização, sua dureza se eleva. Entretanto, apesar de observar-se um aumento também do GC no decorrer do tempo, este aumento não ocorreu na mesma proporção, ou forma, que o da dureza, sendo 24h (62,60%) = 6h (60,18%) > 1h (55,10%) = imediato (53,66%). Isto mostra que o aumento da conversão não necessariamente implica num aumento da dureza para a mesma condição. De qualquer forma, tanto a KHN, quanto o GC foram maiores em 24h, em relação ao período imediato. Mas o GC em TT100 foi semelhante ao em TT170. Isto indica que a polimerização dos materiais continua até 24h após a fotoativação, e pode atingir seu limite após a aplicação do calor. Como o GC se manteve e a RF e a KHN foram maiores com o TT170, pode-se dizer que o GC, por si só, não consegue predizer a qualidade do polímero, pois apenas informa o quanto houve de aumento de conversão, mas sem informar, por exemplo, a respeito da reticulação do polímero. De qualquer forma, foi encontrada uma correlação positiva entre GC e KHN, tanto para o topo, quanto para a base (Figuras C e D – Anexo I), indicando que uma propriedade aumenta com o aumento da outra. Mas, deve-se ressaltar que o aumento não foi na mesma forma.

O aumento da dureza com a utilização de tratamento térmico também foi observado, num outro trabalho, com temperatura de 140°C, sendo que a aplicação por um período de 24h conduziu a melhores resultados que para 30 min ¹⁰¹. No presente estudo, entretanto, conseguiu-se um aumento da KHN com apenas 10 min. Também Mante et al (1993) obtiveram um aumento dos valores de dureza entre 17 e 69% utilizando uma temperatura de 120°C por apenas 7 min ⁵. Da mesma forma, Tanoue et al (2000) obtiveram aumento da KHN utilizando 100°C por 15 min, entretanto conseguiram um aumento ainda maior apenas com luz em alta intensidade³⁹. Nesse sentido, Leung et al (1983) ainda afirmaram que o aumento da intensidade de luz é capaz de aumentar a dureza para a face base, oposta à irradiada⁹⁷. Houve diferença estatística entre topo e base, neste estudo, com topo maior que base, mas é interessante ressaltar que mesmo com uma KHN inferior, o calor pode ter aumentado a dureza desta face, por elevar o GC em todo o corpo-deprova, mas podendo ser em maior valor para as partes mais externas⁶⁵. Também se destaca a forte correlação entre topo e base, mesmo quando todos os materiais foram agrupados para a realização da regressão (Figura G – Anexo I), mostrando que ao aumentar a dureza no topo, haverá um aumento na base.

Pode ser que uma maior temperatura possibilite, além da melhora na matriz pelo aumento do GC em relação aos demais períodos, uma alteração, por exemplo, na região de união entre a carga e a matriz, como observado por Xu e cols (2000)¹⁰¹ ao inserir diversas concentrações de partículas de carga de cerâmica juntamente com a sílica em resinas experimentais. Após submetê-las a diferentes tratamentos térmicos (diferentes temperaturas pelo mesmo tempo, ou uma mesma temperatura em diferentes tempos), concluíram que o calor não aumentou a dureza da matriz, nem a da partícula de carga, agindo provavelmente sobre o silano. Assim, além do calor promover um aumento da conversão na matriz resinosa, ele pode elevar as propriedades pela relaxação de tensões geradas durante a polimerização na interface carga/matriz.

De qualquer modo, é evidente que, de maneira geral, os tratamentos térmicos conduziram a melhores propriedades.

7 CONCLUSÕES

A análise térmica, por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), permitiu a obtenção de parâmetros para a determinação dos tratamentos térmicos experimentais propostos.

Os tratamentos a 100°C e a 170°C, por 10 min, foram capazes de elevar os valores de grau de conversão, resistência à flexão e dureza Knoop para ambas as formas de ativação (C e *PD*).

- Quando o tratamento térmico foi conduzido a uma temperatura superior à da transição vítrea (170°C), houve um aumento dos valores de resistência à flexão e de dureza, sem, entretanto, aumentar significantemente o grau de conversão.
- Quanto aos períodos imediato, 1h, 6h e 24h, os parâmetros de resistência à flexão e dureza avaliados sempre aumentaram (imediato < 1h < 6h < 24h). Já o grau de conversão apresentou um comportamento um pouco diferente (imediato = 1h < 6h = 24h).

REFERÊNCIAS^a

- 1. Leinfelder KF. Posterior composite resins: the materials and their clinical performance. J Am Dent Assoc. 1995;126(5):663-676.
- 2. Terry DA, Touati B. Clinical considerations for aesthetic laboratory-fabricated inlay/onlay restorations: a review. Pract Proced Aesthet Dent. 2001;13(1):51-58.
- 3. Cesar PF, Miranda Jr WG, Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations J Prosthet Dent. 2001;86:289-296.
- 4. Loza-Herrero MA, Rueggeberg FA, Caughman WF, Schuster GS, Lefebvre CA, Gardner FM. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. J Dent Res. 1998;77(2):426-431.
- 5. Mante F, Saleh N, Mante M. Softening patterns of post-cure heat-treated dental composites. Dent Mater. 1993;9(5):325-331.
- 6. Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. J Dent. 2000;28:447-452.
- 7. Vaidynathan J, Vaidynathan TK, Wang Y, Viswanadhan T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. J Oral Rehabil. 1992;19:49-64.
- 8. Wendt SLJ, Leinfelder KF. The clinical evaluation of heat-treated composite resin inlay. J Am Dent Assoc. 1990;120(2):177-181.
- 9. Santana IL. Estudo da influência do tratamento por calor em propriedades mecânicas de resinas compostas [tese de Doutorado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2005. 82 p.

^a De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

- Gomes MN. Tratamento térmico pré e pós-cura de diferentes compósitos: análise térmica, resistência à flexão e grau de conversão [dissertação de Mestrado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2008. 83 p.
- 11. Silva GR, Simamoto-Júnior PC, da Mota AS, Soares CJ. Mechanical Properties of Light-Curing Composites Polymerized with Different Laboratory Photo-Curing Units. Dent Mater J. 2007;26(2):217-223.
- 12. Soares CJ, Pizi EC, Fonseca RB, Martins LR. Mechanical properties of lightcured composites polymerized with several additional post-curing methods. Oper Dent. 2005;30(3):389-94.
- 13. Canevarolo Jr SV. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber; 2004. 19-39, 209-259 p.
- Sabbagh J, Ryelandt L, Bachérius L, Biebuyck J-J, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. J Oral Rehabil. 2004;31:1090-1101.
- 15. Rigoli IC, Riga AT, Cavalheiro CS, Neumann MG, Cavalheiro ETG. Evaluation of the light polymerization efficiency of copolymers used in dental formulations by differential scanning calorimetry. J Appl Polym Sci. 2007;107:187-192.
- 16. Storpirtis S, Gonçalves JE, Chiann C, Gai MN. Ciências Farmacêuticas -Biofarmacotécnica: Guanabara Koogan; 2009.
- 17. Santana IL, Lodovici E, Matos JR, Medeiros IS, Miyazaki CL, Rodrigues-Filho LE. Effect of experimental heat treatment on mechanical properties of resin composites. Braz Dent J. 2009;20(3):205-10.
- 18. Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. Dent Mater. 2006;22:1143-1149.
- 19. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials. 2002;23:1819-1829.

- 20. Bayindir YZ, Yildiz M, Bayindir F. The Effect of "Soft-Start Polymerization" on Surface Hardness of Two Packable Composites. Dent Mater J. 2003;22(4):610-616.
- 21. Imazato S, Mc Cabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. Dent Mater. 2001;17:178-183.
- 22. Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. Dent Mater. 2002;18:436-444.
- 23. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, G. L. The micro-Raman spectroscopy, a usefull tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. J Biomed Mater Res Appl Biomater. 1999;48:675-681.
- 24. Yap AU, Soh MS, Siow KS. Effectiveness of composite cure with pulse activation and soft-start polymerization. Oper Dent. 2002;27(1):44-9.
- 25. Phillips RW. Phillips Materiais Dentários. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.
- 26. Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda WG, Jr., Miyazaki CL, Muta LM, Rodrigues Filho LE. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006;78(2):265-73.
- 27. Touati B, Aidan N. Second generation laboratory composite resins for indirect restorations. J Esthet Dent. 1997;9(3):108-18.
- 28. Puckett AD, Fitchie JG, Kirk PC, Gamblin J. Direct composite restorative materials. Dent Clin North Am. 2007;51(3):659-75, vii.
- 29. Sideridou I, Achilias DS, Kyrikou E. Thermal expansion characteristics of lightcured dental resins and resin composites. Biomaterials. 2004;25(15):3087-97.
- 30. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. Eur J Oral Sci. 1997;105(2):97-116.

- 32. Ruyter IE. Types of resin-based inlay materials and their properties. Int Dent J. 1992;42(3):139-44.
- 33. Tezvergil A, Lassila LVJ, Vallettu PK. The effect of fiber orientation on the thermal expansion coefficients of fiber-reinforced composites. Dent Mater. 2003;19:471-477.
- 34. Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography. Dent Mater. 1992;8(5):290-5.
- 35. Bausch JR, de Lange C, Davidson CL. The influence of temperature on some physical properties of dental composites. J Oral Rehabil. 1981;8(4):309-17.
- 36. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. Dent Mater. 1997;13(6):360-4.
- 37. Akbar JH, Petrie CS, Walker MP, Williams K, Eick JD. Marginal adaptation of Cerec 3 CAD/CAM composite crowns using two different finish line preparation designs. J Prosthodont. 2006;15(3):155-63.
- 38. Yap AUJ, Wong NY, Siow KS. Composite Cure and Shrinkage Associated with High Intensity Curing Light. Oper Dent. 2003;28(4):357-364.
- 39. Tanoue N, Matsumura H, Atsuta M. Comparative evaluation of secondary heat treatment and high intensity source for the improvement of properties of prosthetic composites. J Oral Rehabil. 2000;27:288-293.
- 40. Lucena-Martín C, González-López S, Mondelo MNR. The effect of various surface treatments and bonding agents on the repaired strength of heat-treated composites. J Prosthet Dent. 2001;86(5):481-488.
- 41. Reinhardt JW, Boyer DB, Stephens NH. Effects of secondary curing on indirect posterior composite resins. Oper Dent. 1994;19(6):217-20.

- 42. Yoon TH, Lee YK, Lim BS, Kim CW. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. J Oral Rehabil. 2002;29:1165-1173.
- 43. Kleverlaan CJ, de Gee AJ. Curing efficiency and heat generation of various resin composites cured with high-intensity halogen lights. Eur J Oral Sci. 2004;112:84-88.
- 44. Trujillo M, Newman SM, Stansburry JW. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. Dent Mater. 2004;20:766-777.
- 45. Asmussen E, Peutzfeldt A. Flexural strength and modulus of a step-cured resin composite. Acta Odontol Scand. 2004;62:87-90.
- 46. Martins F, Delbem ACB, Santos LRA, Soares HLO, Martins EOB. Microdureza de resinas em função da cor e luz halógena. Pesq Odontol Bras. 2002;16(3):246-250.
- 47. Small BW. A review of devices used for photocuring resin-based composites. Gen Dent. 2001;49(5):457-460.
- 48. Davidson CL, de Gee AJ. Relaxation of polymerization contraction stress by flow in dental composites. J Dent Res. 1984;63(2):146-8.
- 49. Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, Leloup G. A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. Dent Mater. 2006;22(5):405-12.
- 50. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion. J Dent Res. 1987;69(1):36-9.
- 51. Hofmann N, Markert T, Hugo B, Klaiber B. Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part II: Hardness and solubility. Am J Dent. 2004;17(1):38-42.

- 52. Hofmann N, Markert T, Hugo B, Klaiber B. Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part I. Temperature rise and polymerization shrinkage. Am J Dent. 2003;16(6):421-30.
- 53. Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Shinohara N. Bending strength and depth of cure of light-cured composite resins irradiated using filters that simulate enamel. J Oral Rehabil. 2004;31(1):74-80.
- 54. Broer DJ, Mol GN. Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates. Polymer. 1991;32(4):690-695.
- 55. Neves AD, Discacciati JAC, Oréfice RL, Jansen WC. Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. Pesq Odontol Bras. 2002;16(4):349-354.
- 56. Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. Dent Mater. 2001;17(6):504-11.
- 57. Wendt Jr SL. The effect of heat used as a secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength, and marginal dimensional stability. Quintessence Int. 1987;18(4):265-71.
- 58. Peutzfeldt A, Asmussen E. Effect of temperature and duration of post-cure on selected mechanical properties of resin composites containing carboxylic anhydrides. Scand J Dent Res. 1992;100(5):296-8.
- 59. de Gee A, Pallav P, Werner A, Davidson C. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. Dent Mater. 1990;6(4):266-70.
- 60. Viljanen EK, Skrifvars M, Vallitu PK. Dendritic copolymers and particulate filler composites dor fental applications: Degree of conversion and thermal properties. Dent Mater. 2007;23(11):1420-1427.
- 61. Dionysopoulos P, Watts DC. Dynamic mechanical properties of an inlay composite. J Dent. 1989;17(3):140-4.

- 62. Peutzfeldt A, Asmussen E. Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay-onlay technique. Scand J Dent Res. 1990;98(564-7).
- 63. Miyazaki CL, Medeiros IS, Santana IL, Matos Jdo R, Rodrigues Filho LE. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. Braz Oral Res. 2009;23(3):241-7.
- 64. Park S-H. Comparison of degree of conversion for light-cured and additionally heat-cured composites. J Prosthet Dent. 1996;76:613-618.
- 65. Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. Oper Dent. 1996;21(5):213-7.
- 66. Ferracane JL, Hopkin JK, Condon JR. Properties of heat-treated composites after aging in water. Dent Mater. 1995;11(6):354-8.
- 67. Eldiwany M, Powers JM, George LA. Mechanical properties of direct and postcured composites. Am J Dent. 1993;6(5):222-4.
- 68. Acharya A, Greener EH. Thermogravimetric analysis of composite restorative resins. J Dent Res. 1972;51(5):1363-8.
- 69. Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. J Prosthet Dent. 2002;87(6):642-9.
- 70. Lloyd CH. A differential thermal analysis (DTA) for the heats of reaction and temperature rises produced during the setting of tooth coloured restorative materials. J Oral Rehabil. 1984;11(2):111-121.
- 71. Lloyd CH, Brown EA. The heats of reaction and temperature rises associated with the setting of bonding resins. J Oral Rehabil. 1984;11:319-324.
- 72. Vaidynathan J, Vaidynathan TK. Computer-controlled differential scanning calorimetry of dental composites. Transactions of Biomedical Engineering 1991;38(4):319-325.

- 73. Antonucci JM, Toth EE. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J Dent Res. 1983;62(2):121-5.
- 74. Stansburry JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. J Esthet Dent. 2000;12:300-308.
- 75. Mc Cabe JF, Wilson HJ. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. J Oral Rehabil. 1980;7:103-110.
- 76. Jancar J, Wang W, Dibenedetto AT. On the heterogeneous structure of thermally cured Bis-GMA/TEG-DMA resins. J Mater Sci Mater Med. 2000;11:675-682.
- 77. Powers JM, Smith LT, Eldiwany M, Ladd GD. Effects of post-curing on mechanical properties of a composite. Am J Dent. 1993;6(5):232-4.
- 78. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light cured composite. J Dent Res. 1988;67(6):932-7.
- 79. Asmussen E, Peutzfeldt A. Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. Scand J Dent Res. 1990;98(6):564-7.
- 80. Bagis YH, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. Dent Mater. 1997;13(4):228-32.
- 81. da Silva GR, Simamoto-Junior PC, da Mota AS, Soares CJ. Mechanical properties of light-curing composites polymerized with different laboratory photo-curing units. Dent Mater J. 2007;26(2):217-23.
- 82. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins methods comparison. J Dent Res. 1984;63(8):1093-5.

- 83. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. Dent Mater. 1993;9(5):317-24.
- 84. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. Scand J Dent Res. 1982;90(6):484-9.
- 85. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J Biomed Mater Res. 1986;20(1):121-31.
- 86. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. Dent Mater. 2002;18(6):463-469.
- 87. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater. 1985;1:11-14.
- Yap AUJ, Wang X, Wu X, Chung SM. Comparative hardness and modulus of tooth-colored restoratives: A depth-sensing microindentation study. Biomaterials. 2004;25:2179-2185.
- 89. Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. J Dent. 2004;32(4):321-6.
- 90. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. Dent Mater. 2003;19(6):466-70.
- 91. Nambu T, Watanabe C, Tani Y. Influence of water on the transverse strength of posterior composite resins. Dent Mater J. 1991;10(2):138-48.
- 92. Corrêa IC. Influências das dimensões dos espécimes e tratamento térmico pós-ativação na resistência à flexão de uma resina composta [dissertação de Mestrado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2000.
- 93. Muench A, Correa IC, Grande RHM, João M. The effect of specimen dimensions on the flexural strength of a composite resin. J Appl Oral Sci. 2005;13(3):265-268.

- 94. Rosentritt M, Behr M, Leibrock A, Handel G. Veneering composites a thermoanalytical examination. J Mater Sci Mater Med. 1999;10(2):91-8.
- 95. Almeida CC, Mothé CG. Characterization of dental composites by thermal analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. J Therm Anal Cal. 2007;97:585-9.
- 96. Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. J Dent. 1998;26(8):695-700.
- 97. Leung RL, Fan PL, Johnston WM. Post-irradiation polymerization of visible light-activated composite resin. J Dent Res. 1983;62(3):363-5.
- 98. Rojas SS, Frigo GJM, Bernardi MIB, Rasteli ANS, Hernandes AC, Bagnato VS. Thermal and structural properties of commercial dental resins light-cured with blue emitting diodes (LEDs). J Therm Anal Cal. 2010;99:263-8.
- 99. Odian G. Principles of Polymerization: Wiley, John & Sons, Incorporated; 2004. 832 p.
- 100. Van Vlack LH. Elements of materials science: Reading, MA; Addison Wesley; 1964.
- 101. Xu HH, Smith DT, Schumacher GE, Eichmiller FC, Antonucci JM. Indentation modulus and hardness of whisker-reinforced heat-cured dental resin composites. Dent Mater. 2000;16(4):248-54.
- 102. Tanimoto Y, Hayakawa T, Nemoto K. Analysis of photopolymerization behavior of UDMA/TEGDMA resin mixture and its composite by differential scanning calorimetry. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2005;72(2):310-5.
- Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. Biomaterials. 2005;26(24):4932-7.

- 105. Lehmann F, Eickemeyer G, Rammelsberg P. Fracture resistance of metal-free composite crowns-effects of fiber reinforcement, thermal cycling, and cementation technique. J Prosthet Dent. 2004;92(3):258-64.
- 106. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and toughening mechanisms of resin-based dental composites: effects of hydration and post-cure heat treatment. Dent Mater. 2009;25(6):760-70.

ANEXO I



Anexo A - Gráfico de *DSC* utilizando diferentes quantidades de tampas e uma amostra conhecida, o polietil tereftalato (PET)

Anexo B - Gráfico de regressão linear entre GC (%) e RF (MPa) dos materiais estudados ($\alpha = 0,1\%$) para todos os materiais, exceto a Point 4, que foi de 1%. RF = f(GC)







Anexo D - Gráfico de regressão linear entre GC (%) e KHN base dos materiais estudados ($\alpha = 0,1\%$ para todos os materiais, exceto Esthet-X, que foi de 1%). KHN_{base} = f(GC)





Anexo E - Gráfico de regressão linear entre KHN topo e RF (MPa) dos materiais estudados (α = 0,1% para todos os materiais, exceto Esthet-X, que foi de 1%). RF = $f(KHN_{topo})$

Anexo F - Gráfico de regressão linear entre KHN base e RF (MPa) dos materiais estudados (α =0,1% para Filtek Z250 e Filtek Supreme XT, enquanto para Esthet-X e Point 4 foi de 1%). RF = f(KHN_{base})



Anexo G - Gráfico de regressão linear entre KHN topo e KHN base de todos os materiais ($\alpha = 0,1\%$). KHN_{base} = $f(KHN_{topo})$

