RENATA ANTUNES ESTEVES

**Influência da composição da matriz orgânica, conteúdo inorgânico e
tratamento térmico sobre diferentes propriedades
de compósitos experimentais**

São Paulo

2013

RENATA ANTUNES ESTEVES

**Influência da composição da matriz orgânica, conteúdo inorgânico e
tratamento térmico sobre diferentes propriedades
de compósitos experimentais**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia da Universidade de São Paulo,
para obter o título de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Odontologia - Materiais
Dentários

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy
Rodrigues-Filho

São Paulo
2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Esteves, Renata Antunes.

Influência da composição da matriz orgânica, conteúdo inorgânico e tratamento térmico sobre diferentes propriedades de compósitos experimentais / Renata Antunes Esteves; orientador Leonardo Eloy Rodrigues Filho. -- São Paulo, 2013.

84 p.: il. : tab., fig.; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida.

1. Resinas compostas. 2. Tratamento térmico. 3. Resistência a tração. 4. Materiais dentários. I. Rodrigues Filho, Leonardo Eloy. II. Título.

Esteves RA. Influência da composição da matriz orgânica, conteúdo inorgânico e tratamento térmico sobre diferentes propriedades de compósitos experimentais. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: / /2013

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Dedico este trabalho,

À **DEUS**, em primeiro lugar, pois **ELE** é o início de um tudo nas nossas vidas.

À **minha família**, que é o meu porto seguro. Meus pais **Lúcio Antunes da Silva** (*in memoriam*) e **Maria Esteves da Silva**, que são exemplo de caráter, coragem e determinação; pessoas maravilhosas que Deus colocou na minha vida. Aos meus irmãos **Alessandra, Lúcio César e Micheline**, e seus respectivos **cônjuges e filhos**, que têm se mostrado grandes amigos e indispensáveis na minha trajetória.

À minha filha **Rebeca**, que é a razão do meu viver, representa a forma mais pura da palavra AMOR... AMOR de MÃE.

Ao **José Maria**, meu amado esposo, por seu amor, compreensão, carinho, motivação e companheirismo durante todos esses anos. O convívio ao seu lado é tudo o que há de melhor!

Muito obrigada a todos vocês!

Pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida!

Vocês foram imprescindíveis para a realização de um sonho, e me fizeram compreender que o amor entre as pessoas é o verdadeiro significado da vida.

Vocês representam grandes companheiros desta **viagem**, chamada **VIDA!!!**

AMO MUITO TODOS VOCÊS!!!

“Não sei,
Se a vida é curta ou longa demais para nós,
Mas sei que nada do que vivemos tem sentido,
Se não tocarmos o coração das pessoas.
Muitas vezes basta ser:
Colo que acolhe,
Braço que envolve,
Palavra que conforta,
Silêncio que respeita,
Alegria que contagia,
Lágrima que corre,
Olhar que sacia,
Amor que promove.
E isto não é coisa do outro mundo,
É o que dá sentido à vida.
É o que faz com que ela não seja nem curta,
Nem longa demais,
Mas que seja intensa,
Verdadeira,
Pura,
Enquanto durar!!!

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À **DEUS** por iluminar e guiar meus passos, e se fazer sempre presente em todos os momentos da minha vida.

À **minha família**, que foi imprescindível para que eu chegasse até “AQUI”.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues-Filho**, por ter possibilitado a realização de um sonho e acreditado no meu trabalho, e que mesmo nos momentos mais preocupantes, me transmitiu muita tranquilidade e serenidade. Muito obrigada por todos os ensinamentos!

À minha amiga **Profa. Dra. Cecy Martins Silva**, que se fez sempre presente no decorrer deste curso, procurando me auxiliar nas mais diversas situações, e grande responsável nestes últimos anos por minha formação científica.

AGRADECIMENTOS

Às Faculdades de Odontologia da Universidade de São Paulo – **FOUSP** e Universidade Federal do Pará – **UFPA**, pela oportunidade de realização de um sonho.

Aos professores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral e Dentística pelos ensinamentos didáticos e científicos transmitidos, em especial ao **Prof. Dr. Carlos Eduardo Francci** que foi o intermediário junto à FGM para a obtenção dos compósitos experimentais utilizados neste estudo.

À **empresa FGM**, pela doação dos compósitos experimentais.

A **Letícia Cristina Cidreira Boaro** pelos ensinamentos na área de bioestatística e presteza na realização das análises estatísticas deste trabalho, bem como pelos ensinamentos transmitidos no decorrer da execução de parte do experimento.

Ao técnico do Laboratório **Antônio Carlos Lascala**, por todo o auxílio no manuseio dos equipamentos utilizados.

Às secretárias do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral **Rosa Cristina** e **Eli** pelo suporte dado no decorrer do curso.

Aos meus amigos companheiros de DINTER **Aladim, Ana Daniela, Andréa, Armando, Cláudia, Danielle, Jesuína, Leonardo, Luciana, Max, Newton, Noélia, Roberta, Simone**, pela agradável convivência nestes últimos 3 anos, e, principalmente às amigas **Simone** e **Noélia**, que foram grandes companheiras nas longas noites de trabalho que tivemos no Departamento de Biomateriais e Biologia Oral, para ter condições de cumprir com todas as atividades propostas.

À bibliotecária **Glauci** da SDO/FOUSP pelas correções em tempo recorde da tese.

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

A todos os **meus amigos** que, mesmo à distância, constantemente me incentivavam a ir em busca dos meus ideais.

Meu muito obrigada!

RESUMO

Esteves RA. Influência da composição da matriz orgânica, conteúdo inorgânico e tratamento térmico sobre diferentes propriedades de compósitos experimentais [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

Objetivo: Analisar a influência da matriz orgânica, do conteúdo inorgânico e do tratamento térmico (TT) sobre diferentes propriedades de compósitos experimentais, tais como o grau de conversão (GC), tenacidade à fratura (K_{IC}), resistência à flexão (RF) e módulo de elasticidade (ME). **Métodos:** Para o experimento foram analisadas seis formulações de compósitos experimentais com proporções molares de Bis-GMA:TEGDMA de 5:5 e 7:3, a carga utilizada foi o vidro de bário, nas concentrações de 30, 50 e 70% em peso, e os fotoiniciadores a amina e canforoquinona. O GC foi analisado através da espectroscopia no infra-vermelho (FTIR) ($n=5$). A K_{IC} foi avaliada pelo método “single-edge notched beam” (SENB). As imagens das superfícies de fratura foram capturadas por um estereomicroscópio e a K_{IC} calculada ($n=10$). A análise da RF e ME foi realizada através do teste dos três pontos ($n=10$). Para todos os fatores de variação estudados, metade dos espécimes imediatamente após à confecção receberam TT em estufa convencional, a 170° C por 10 minutos e a outra metade não. Após 24 horas, as amostras foram destinadas de acordo com os ensaios realizados. Os dados foram analisados utilizando ANOVA/Tukey para o grau de conversão, tenacidade à fratura e resistência à flexão, e, Kruskal-Wallis para o módulo de elasticidade ($\alpha=5\%$). **Resultados:** Na análise do GC (%) foi observada significância estatística para os três fatores de variação analisados individualmente (monômero, carga e TT), como também, para a interação monômero x TT ($p<0,001$). Para a K_{IC} e RF, as alterações significantes foram observadas apenas nos três fatores de variação (monômero, carga e TT) analisados individualmente ($p<0,001$). Para o ME, os fatores individuais (monômero, carga e TT), a interação carga x TT apresentaram significância estatística ($p<0,001$), bem como a interação monômero x carga ($p=0,001$). **Conclusões:** A matriz orgânica e o conteúdo inorgânico dos compósitos experimentais influenciaram o GC, a K_{IC} , a RF e ME, e o TT promoveu melhorias nas propriedades estudadas.

Palavras-Chave: Resinas compostas. Tratamento térmico. Grau de conversão. Tenacidade à fratura. Resistência à flexão. Módulo de elasticidade.

ABSTRACT

Esteves RA. Influence of composition of the organic matrix, filler content and thermic treatment on different properties of experimental composites [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

Objective: To analyze the influence of organic matrix, the inorganic content and thermic treatment (TT) on different properties of experimental composites, such as the degree of conversion (DC), fracture toughness (K_{IC}), flexural strength (FS) and elastic modulus (EM). **Methods:** This experiment analyzed six formulations of experimental composites with 5:5 and 7:3 molar proportions of Bis-GMA: TEGDMA. The load used was barium glass at concentrations of 30, 50 and 70% by weight and the photoinitiators, camphorquinone and amine. GC was analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) (n=5). The K_{IC} was evaluated by a "single-edge notched beam" (SENB). The images of the fracture surfaces were captured by a stereomicroscope and K_{IC} calculated (n=10). The analysis FS and EM were performed by testing three points (n=10). For all the variation factors studied, half of the specimens immediately after the preparation received TT in conventional oven at 170° C for 10 minutes and the other half not. After 24 hours, the samples were designed according to the tests. Data were analyzed using ANOVA/Tukey the degree of conversion, fracture toughness and flexural strength, and Kruskal-Wallis test for the elastic modulus ($\alpha=5\%$). **Results:** Analysis of GC (%) statistical significance was observed for the three variation factors analyzed individually (monomer, filler and TT), as well as for the interaction monomer x TT ($p < 0.001$). For K_{IC} and FS, significant changes were observed only in the three variation factors (monomer, filler and TT) analyzed individually ($p < 0.001$). For EM, the individual factors (monomer, filler and TT) TT x filler interaction showed statistical significance ($p < 0.001$), as well as the monomer x filler interaction ($p = 0.001$). **Conclusions:** The organic matrix and inorganic content of experimental composites influenced the GC, K_{IC} , FS and EM, and the TT caused improvements in the properties studied.

Keywords: Resin composites. Thermic treatment. Degree of conversion. Fracture toughness. Flexural strength. Elastic modulus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 -A: Estufa utilizada para tratamento térmico; B: Corpos-de-prova posicionados no interior do equipamento	32
Figura 4.2 -Equipamento de espectroscopia no infra-vermelho	33
Figura 4.3 -A: Corpo-de-prova confeccionado a partir de matriz de silicone; B: Feixe do infra-vermelho passando pelo centro do corpo-de-prova.....	34
Figura 4.4 -Espectros obtidos do material resinoso	35
Figura 4.5 -A: Matriz de aço bipartida e guia de posicionamento de resina composta; B: Guia de posicionamento e segmento da lâmina de barbear posicionados; C: Lâmina posicionada após a remoção do guia de resina; D: Matriz preenchida com compósito experimental	37
Figura 4.6 -A: Corpo-de-prova posicionado na máquina de ensaios universais; B: Entalhe posicionado no lado oposto da ponta que gerou a carga	38
Figura 4.7 -Superfícies de fratura do CP obtidas pelo estereomicroscópio após a realização do ensaio de tenacidade à fratura: a_1 a a_6 : medições da profundidade do entalhe para o cálculo da média; w: largura do espécime; b: espessura do espécime.....	39
Figura 4.8 -Corpo-de-prova posicionado na máquina de ensaios universais para o ensaio de resistência à flexão.....	41
Figura 5.1 -Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) no grau de conversão ($p < 0,001$).....	46
Figura 5.2 -Médias do grau de conversão (%) correspondentes à interação Monômero x Tratamento térmico (TT)	47

Figura 5.3 -Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) na tenacidade à fratura	50
Figura 5.4 -Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) na resistência à flexão (MPa)	53
Figura 5.5 -Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) no módulo de elasticidade.....	57
Figura 5.6 -Médias do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Monômero x Carga	58
Figura 5.7 -Médias do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Carga x TT	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição dos compósitos resinosos experimentais	31
Tabela 5.1 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão nos intervalos imediato, após uma hora e 24 horas	43
Tabela 5.2 - Análise de variância dos fatores analisados para o grau de conversão no intervalo de 24 horas	44
Tabela 5.3 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)	45
Tabela 5.4 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)	45
Tabela 5.5 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Tratamento térmico ($p < 0,05$) ..	45
Tabela 5.6 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes à interação Monômero x TT	47
Tabela 5.7 - Análise de variância dos fatores analisados na tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$)	48
Tabela 5.8 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)	48
Tabela 5.9 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)	49
Tabela 5.10 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Tratamento térmico ($p < 0,05$)	

Tabela 5.11 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura (MPa.m ^{0,5})	51
Tabela 5.12 - Análise de variância dos fatores analisados na resistência à flexão ...	51
Tabela 5.13 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator Monômero (p<0,05)	52
Tabela 5.14 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator Carga (p<0,05).....	52
Tabela 5.15 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator tratamento térmico (p<0,05).....	53
Tabela 5.16 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa).....	54
Tabela 5.17 - Análise de variância de todos os fatores analisados no módulo de elasticidade (Kruskal-Wallis)	55
Tabela 5.18- Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Monômero (p<0,05)	56
Tabela 5.19 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Carga (p<0,05)	56
Tabela 5.20 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Tratamento térmico (p<0,05).....	56
Tabela 5.21 - Médias (desvio padrão) dos dados do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Monômero x Carga.....	58
Tabela 5.22 - Médias (desvio padrão) dos dados do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Carga x TT	59
Tabela 5.23 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa)	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
T _g	Transição vítrea
CLTE	Coeficiente de expansão térmico linear
GC	Grau de conversão
K _{IC}	Tenacidade à fratura
SENB	Single-edge notched beam
RF	Resistência à flexão
M	Monômero
C	Carga
TT	Tratamento térmico
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
μm	Micrômetro
mols	Molares
CP	Corpo-de-prova
cm ⁻¹	Centímetro a -1
IR	Infra-vermelho
J/cm ²	Joules por centímetro quadrado
mW/cm ²	Miliwatts por centímetro quadrado
mm	Milímetros
mm/minuto	Milímetros por minuto
N	Newton
LED	Diodo emissor de luz
ME	Módulo de elasticidade

LISTA DE SÍMBOLOS

% Porcentagem

°C Grau Celsius

< Menor

> Maior

= Igual

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 Compósitos.....	20
2.2 Tratamento Térmico / Parâmetros para realização	23
2.3 Tratamento Térmico / Parâmetros para avaliação dos seus efeitos.....	25
2.3.1 Grau de Conversão	25
2.3.2 Tenacidade à Fratura	26
2.3.3 Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade	28
3 PROPOSIÇÃO	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Manipulação dos compósitos	31
4.2 Tratamento térmico experimental.....	31
4.3 Grau de conversão	33
4.4 Tenacidade à fratura	36
4.5 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade	40
4.6 Análise estatística	42
5 RESULTADOS.....	43
5.1 Grau de conversão	43
5.2 Tenacidade à fratura	47
5.3 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade	51
5.3.1 Resistência à flexão	51
5.3.2 Módulo de elasticidade.....	55
6 DISCUSSÃO	61
6.1 Grau de conversão	61
6.2 Tenacidade à fratura	66
6.3 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade	70
7 CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Nas reabilitações orais, a reconstituição de elementos dentários que apresentam uma maior perda de estrutura dentária continua sendo um desafio, pois a ausência de grande parte da estrutura coronária pode contraindicar a realização de procedimentos diretos. Assim sendo, existe uma necessidade de utilização de materiais restauradores que reconstituam tais estruturas e que apresentem biocompatibilidade, bem como, características biomecânicas e estéticas satisfatórias, visando a sua utilização em áreas de grandes esforços mastigatórios [1].

Os compósitos resinosos são materiais que vêm sendo amplamente utilizados de forma direta e indireta [2]. Aqueles com indicação para uso direto têm aplicações clínicas restritas, estando, por exemplo, contraindicados para a realização de procedimentos restauradores mais extensos nos dentes posteriores, em virtude também de uma maior possibilidade de falhas nas margens das restaurações e sensibilidade pós-operatória [3].

Os compósitos de uso indireto apesar de apresentarem uma composição semelhante àqueles compósitos de uso direto [4, 5], apresentam como vantagens um menor prejuízo da contração de polimerização, aumento no grau de conversão, e, conseqüentemente, melhoria no requisito estético e nas suas propriedades físicas e mecânicas; entretanto, necessitam de equipamentos específicos para a polimerização adicional [5-7].

Apesar de que tanto os compósitos para uso direto quanto aqueles para uso indireto terem composições de maneira geral bastante semelhantes, a influência de variações na composição, principalmente em compósitos experimentais, vêm sendo exaustivamente estudadas [8-15]. Assim sabe-se que o tamanho, forma, distribuição, composição e concentração do conteúdo de carga, bem como da relação entre os principais componentes orgânicos que compõem a matriz podem determinar diversos valores de propriedades importantes, como na dureza, tenacidade à fratura, resistência à tração diametral, resistência à flexão, módulo de elasticidade, dentre outros [11, 13, 16-21].

É de suma importância que os materiais resinosos apresentem um comportamento mecânico apropriado, visando uma durabilidade no tratamento. Tal comportamento está diretamente relacionado ao grau de conversão da matriz polimérica, à composição monomérica e à proporção de carga inorgânica, bem como com o tamanho e a natureza das partículas de carga [11, 22, 23].

Assim sendo, diante da necessidade destes materiais resinosos apresentarem um excelente desempenho clínico, alguns estudos vêm evidenciando a possibilidade da realização de tratamentos térmicos adicionais nestes materiais em equipamentos como estufas, autoclaves e fornos específicos com o intuito de melhoria das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas [5, 6, 24, 25]. No entanto, é ressaltada a necessidade de se utilizar um protocolo para obtenção de polimerização adicional, que não cause, por outro lado, alterações indesejáveis no material restaurador [5, 26, 27].

Nesse sentido, um protocolo de tratamento por calor foi estabelecido para compósitos comerciais. Verificou-se que o ganho máximo em propriedades mecânicas se deu à temperatura superior àquela onde se verificou o máximo de grau de conversão. Tais resultados fazem supor que, além do grau de conversão, é possível haver algum ganho de resistência talvez por libertação de tensões [24]. Também já foi verificado que tanto a proporção monomérica como a fração inorgânica afetam de maneira significativa as tensões geradas pela polimerização além do grau de conversão [28].

Dentro deste contexto, é pertinente o estudo *in vitro* da influência da matriz orgânica, do conteúdo inorgânico e do tratamento térmico sobre diferentes propriedades de compósitos experimentais, onde será possível um maior controle das fontes de variação, e, possivelmente, maior clareza na interpretação dos resultados a serem obtidos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Compósitos

As resinas odontológicas são materiais que nos últimos anos ganharam uma alta credibilidade para o uso devido aos avanços nas suas propriedades, o que consequentemente promoveu uma maior expectativa de longevidade clínica. São constituídas basicamente de matriz orgânica, carga inorgânica, agente de união, iniciadores e aceleradores, os quais estão intimamente relacionados.

Os compósitos para uso direto e indireto apresentam uma composição semelhante. Dentre os monômeros utilizados, o Bis-GMA (bisfenol A glicidilmetacrilato) atualmente é a principal base destes materiais, apesar de muito reativo, apresenta uma alta viscosidade em função de ligações aromáticas, que reduzem a conversão. Desta forma, se faz necessário a mistura com monômeros dimetacrilatos de baixa massa molecular para atingir a viscosidade ideal até para a incorporação de partículas de carga [29]. O monômero mais frequentemente usado como diluente do Bis-GMA é o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato). Outros compósitos contêm em combinação com o Bis-GMA e o TEGDMA, o UDMA (uretano dimetacrilato) e o Bis-EMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado) [23, 30, 31].

O TEGDMA possibilita uma maior conversão monomérica, devido facilitar uma maior movimentação e mobilidade dos monômeros durante a cinética de reação. O UDMA é mais reativo que o Bis-GMA, e assim como o TEGDMA, quando misturados ao Bis-GMA reduzem a viscosidade. Desta forma, a diminuição da concentração de Bis-GMA, e, consequentemente, o aumento do TEGDMA no compósito leva a um aumento do grau de conversão, e, contrariamente, a diminuição do conteúdo de TEGDMA leva a uma diminuição da conversão devido ao aumento da viscosidade da mistura da resina [31, 32]. A taxa de polimerização aumenta com o aumento da concentração de TEGDMA na combinação da mistura dos monômeros, sendo que a reação de polimerização lenta pode ser obtida com

certas composições de compósitos, sem prejudicar a reação final de polimerização [33].

Ao ser observado o efeito de UDMA (uretano dimetacrilato), Bis-GMA e TEGDMA nas propriedades mecânicas dos compósitos experimentais, foi verificado que a combinação de 50% Bis-GMA e 50% de TEGDMA apresentou valores elevados de resistência à flexão e módulo de elasticidade quando comparado a combinação 70% Bis-GMA e 30% de TEGDMA. Entretanto, a substituição do Bis-GMA ou TEGDMA por UDMA resultou em um maior aumento na resistência à tração diametral e resistência à flexão. A substituição de Bis-GMA por TEGDMA promoveu o aumento da resistência à tração, mas reduziu a resistência à flexão. Contrariamente, o aumento do conteúdo de UDMA diminuiu o módulo de elasticidade. Os autores concluíram que a variação da quantidade de UDMA, Bis-GMA e TEGDMA tem um significativo efeito nas propriedades mecânicas dos compósitos [23].

As partículas de carga (vidro, quartzo e sílica) se apresentam com diferentes tamanhos (híbridas, microhíbridas, nanoparticuladas, etc.) e visam principalmente melhorar as propriedades mecânicas. O agente de união utilizado é um vinil silano e promove a união por meio de ligações covalentes entre as partículas inorgânicas e a matriz orgânica. O sistema de fotoiniciadores mais utilizado atualmente é o canforoquinona/amina, responsável pela reação de polimerização [33, 34]. O tipo de fotoiniciador utilizado desempenha um papel importante na eficiência da polimerização e, conseqüentemente, uma relação é observada com o grau de conversão dos espécimes [34].

Segundo Adabo et al. [8], outros fatores a serem considerados são a influência do tamanho e formato das partículas nas propriedades mecânicas dos compósitos, como também, na contração de polimerização destes materiais. Partículas com forma arredondada e superfície lisa melhoram a resistência à fratura do material, entretanto, grandes variações foram identificadas entre materiais da mesma categoria, sendo que, a forma e tamanho das partículas de carga observadas foram algumas vezes diferentes das informações fornecidas pelos fabricantes [35]. Além disso, Turssi et al. [36] ao comparar a relação entre as diferentes formas e tamanhos de partículas de carga com o grau de conversão e a

resistência ao desgaste de compósitos experimentais verificaram que tanto o tamanho, quanto a geometria tiveram um efeito significativo sobre a resistência ao desgaste e o grau de conversão dos compósitos. Em tamanhos e combinações, a presença de pequenas partículas de carga, esféricas ou irregulares, podem ajudar a melhorar a resistência ao desgaste dos compósitos, sem comprometer a porcentagem da reação das duplas ligações de carbono.

Ao avaliar a influência das características das partículas de carga (tamanho e densidade) em uma mistura experimental de monômeros (50% de Bis-GMA e 50% de TEGDMA) verificou-se que as partículas com maior densidade e maior tamanho absorveram mais luz que a de menor densidade e tamanho [30]. Adabo et al. [8] ressaltam ser de extrema importância o conhecimento do conteúdo inorgânico dos compósitos, em função de existir uma relação entre este e o desempenho clínico do material, o que vem a coincidir com os achados de Rodrigues et al. [37].

Ao comparar o comportamento de três monômeros (TEGDMA, Bis-GMA e Bis-EMA) presentes em materiais resinosos após serem submetidos a tratamento térmico por 7 minutos com temperaturas variadas (50, 75, 100 e 125° C) verificou-se que acima de 75° C houve uma significativa diminuição na quantidade de monômero residual presente nas amostras estudadas, e que quanto mais elevada for a temperatura, maior será a conversão monomérica, cuja principal consequência é o material apresentar características de melhor biocompatibilidade [38, 39]. No entanto, a temperatura utilizada para o tratamento térmico se mostrou mais influente que a duração deste tipo de tratamento [39].

Calheiros et al. [40] ao avaliar compósito com 36,7% de Bis-GMA e 63,3% de TEGDMA e diferentes partículas de carga (sílica e vidro de bário) concluíram que o aumento da dose de energia (J/cm^2) da unidade fotopolimerizadora levou ao significativo aumento no grau de conversão. Ainda em 2008, Gonçalves et al. [41] avaliaram o efeito do conteúdo monomérico (Bis-GMA, TEGDMA, e Bis-EMA) na contração de polimerização e grau de conversão. Os resultados mostraram que os compósitos contendo TEGDMA apresentaram maior contração de polimerização que aqueles formulados com Bis-EMA. O grau de conversão diminuiu nos compósitos contendo Bis-GMA, e aumentou para os compósitos contendo TEGDMA quando comparado àqueles que contêm Bis-EMA. Como Também, foi verificado que a

inclusão de nanopartículas em compósitos pode aumentar a densidade da massa, e promover o preenchimento dos poros de forma eficiente sem promover efeito deletério sobre a viscosidade, o que indica claramente o papel central da composição da matriz resinosa no reforço das propriedades físicas dos compósitos com alto conteúdo de carga [42].

Diversas avaliações clínicas e laboratoriais têm apontado para uma relação entre o grau de conversão e as propriedades de resistência do material restaurador. Entretanto, o efeito da conversão sobre essas propriedades pode ser dissimulado por outros fatores, como o tamanho, a forma e a distribuição das partículas de carga [36].

Ferracane [2] ressalta que não existe um material resinoso considerado ideal, mas os diversos compósitos disponíveis comercialmente para uso são de alta qualidade e quando utilizados adequadamente mostram resultados satisfatórios, inclusive demonstrando excelente desempenho clínico e adequada longevidade.

2.2 Tratamento Térmico / Parâmetros para realização

Diante da necessidade de determinação de técnicas que viabilizem uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos restauradores, estudos vêm preconizando a realização de um tratamento térmico (TT), o qual é considerado um tratamento adicional a ser realizado, por polimerização secundária, através do calor seco ou úmido, em fornos específicos, estufas, microondas ou autoclaves [5-7, 25, 26, 43-46].

Diferentes períodos e ambientes de tratamento e uma grande variabilidade na temperatura empregada vêm sendo sugeridos nos últimos anos. Contudo, é preciso considerar que é necessário cuidado, pois o conteúdo orgânico pode sofrer danos, degradação que pode ser constatada pela perda de massa [5, 26, 27]. Assim, a utilização de análises térmicas é fundamental.

Através da análise por termogravimetria (TG) é possível determinar a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma temperatura controlada. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) está relacionada com a variação de energia. A propriedade física avaliada é a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência [24, 27, 35, 45-47]. Desta forma, é possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g), característica de cada material, em que há um aumento no coeficiente de expansão térmico linear (CLTE) e uma redução na viscosidade e módulo de elasticidade. Esta temperatura também pode ser usada como uma referência para definir a temperatura de tratamento térmico [45, 46, 48].

A passagem pela T_g pode propiciar um aumento da mobilidade dos radicais, o que consequentemente também promoverá um aumento do grau de conversão (GC) e das propriedades mecânicas dos materiais resinosos [24, 27, 39, 49]. Miyazaki et al. [47] afirmam que a T_g dos compósitos além de resultar em um aumento na energia cinética dos monômeros e radicais livres, possibilita um maior grau de polimerização, também promove um relaxamento das tensões de polimerização.

É possível observar por meio da literatura, que os períodos de tratamento oscila de 0,5 a 60 minutos, e a temperatura de 25 a 180° C. Esta variabilidade é justificada pelas diferentes composições dos compósitos comerciais e experimentais, tipo de carga, quantidade e tamanho desta, e diferentes processos de polimerização [24, 31, 38, 39, 47-49]. Tanto a temperatura utilizada no TT quanto a sua duração influenciam de forma significativa o aumento do grau de conversão. Entretanto, ao comparar a temperatura com a duração do TT foi verificado que a temperatura foi muito mais influente na conversão monomérica, pois o aumento da temperatura, promoveria o aumento do tamanho do volume da reação, promovendo uma maior possibilidade de reação dos radicais [39].

Considerando os efeitos de tratamento com temperaturas de 50, 75, 100 e 125° C realizado por um período de 7 minutos, averiguou-se que apenas os tratamentos realizados com 75° C ou mais, reduziram consideravelmente a quantidade de monômero residual presente na amostra [38]. No estudo de Shah et al. [50], o tratamento térmico pós-cura a 120° C por 90 minutos propiciou uma

melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados, relacionadas a resistência à flexão e tenacidade à fratura.

Santana et al. [27] verificaram que a temperatura ideal é de 170° C, pois é mais alta que a T_g e mais baixa daquela onde é possível verificar o início de degradação. Neste estudo, em temperaturas acima de 180° C houve o início de perda de massa. Esses resultados foram confirmados por Miyazaki et al. [24] onde os ensaios de termogravimetria mostraram perda de massa após 180° C, sendo realmente importante a partir de 200° C, e, para a DSC, o valor da T_g foi da ordem de 160° C, o que também foi confirmado em um outro estudo realizado em 2010 por Miyazaki et al. [47].

2.3 Tratamento Térmico / Parâmetros para avaliação dos seus efeitos

2.3.1 Grau de Conversão

A avaliação do grau de conversão monomérica pode ser realizada por métodos diretos (Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier-FTIR, micro-Raman e FT-Raman) ou indiretos (dureza e resistência à flexão) [10, 28, 34, 36, 40, 41, 49]. Os métodos diretos são mais caros e complexos, e os indiretos considerados simples, rápidos e de extrema importância por estarem vinculados à prática de avaliação das propriedades mecânicas [36, 48].

Loza-Herrero et al. [51] detectaram que o tratamento térmico a 100° C por 5 minutos aumentou o grau de conversão do monômero quando realizado de forma imediata à confecção dos espécimes, ou até 6 horas após a fotopolimerização inicial. Se este tratamento for realizado após este intervalo de tempo haverá consequentemente uma redução na conversão de monômeros. Desta forma, é fundamental salientar que a elevada conversão monomérica pode significativamente reduzir a quantidade de componentes lixiviáveis de uma restauração e melhorar sua biocompatibilidade [39, 51].

Ao verificar a correlação do grau de conversão com o tratamento térmico pós-cura, considerando vários intervalos de tempo (0.5, 1, 3, 5 e 7 minutos) e temperatura (50, 75, 100 ou 125° C), observou-se que o fator temperatura utilizada no tratamento foi mais determinante na maior conversão monomérica quando comparado ao fator tempo de tratamento [39].

Estudando a influência de diversas condições experimentais, o maior grau de conversão foi observado nas amostras que receberam tratamento térmico entre 100 e 170° C, quando comparadas aquelas que não receberam, no entanto, ao comparar as duas condições de tratamento térmico foi verificado que os resultados obtidos com 170° C foram ligeiramente superiores do que aqueles com 100° C [46]. De forma semelhante, Silva (2010) ao realizar tratamento térmico (170° C por um intervalo de 5 minutos), verificou que esta conduta beneficiou os compósitos estudados, por ter proporcionado um aumento no GC [44].

Devido as propriedades dos compósitos e a reação de polimerização estarem na dependência da composição da matriz orgânica e do conteúdo inorgânico, torna-se importante avaliar a possível correlação entre o grau de conversão e as propriedades dos compósitos.

2.3.2 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é uma propriedade mecânica do material em resistir à propagação de defeitos intrínsecos sob uma tensão aplicada, que está relacionado a um mecanismo de fratura do material [52]. Essas tensões quando incididas alcançam no interior do material um nível crítico permitindo o cálculo da resistência do material restaurador propagar uma trinca [17, 53].

Devido à grande variabilidade no tamanho, forma, conteúdo de composição das partículas inorgânicas, tais diferenças possivelmente poderão influenciar a presença de defeitos iniciadores da fratura presentes nestes materiais, pois a fratura pode ter origem em poros, aglomerados, inclusões, partículas grandes, trincas ou asperezas de superfície [54]. O entendimento desta propriedade é de grande

relevância para o desempenho clínico dos compósitos no que se refere à durabilidade de um material, sendo que quanto maior o valor de K_{IC} , melhor será o comportamento mecânico do material [55]. Os valores em que se observa uma leve diminuição da tenacidade, é certamente devido a um aumento na concentração de falhas (vazios, porosidades e aglomerados de carga) que são incorporadas ao material como uma consequência de um aumento da viscosidade deste [12].

Rodrigues Jr. et al. [37] relataram que K_{IC} é uma importante técnica a ser empregada para determinar o comportamento de fratura dos compósitos. Ao estudar a tenacidade de dois compósitos (um microhíbrido e um nanoparticulado) os autores observaram não existir diferença entre os materiais, certamente em função do alto conteúdo inorgânico presente nestes. Em 2009, Shah et al. [56] confirmaram através de um estudo a relação direta entre K_{IC} dos compósitos e o conteúdo inorgânico.

O método SENB (single-edge notched beam) é amplamente utilizado para a determinação da tenacidade à fratura, e consiste na confecção de um defeito, no material a ser testado, feito por meio de uma fenda. Na análise de K_{IC} pode ser utilizado o teste de resistência à flexão através da técnica dos três ou dos quatro pontos [37, 44, 57].

Ornaghi [54] estudando a influência de diferentes tamanhos de partículas de carga em K_{IC} , verificou que compósitos com partículas maiores apresentaram maior K_{IC} , e que os defeitos presentes no material foram as principais origens de fratura, o que vem a ser confirmado por Rodrigues Jr. et al. [37]. Ornaghi [54] ainda observou que as partículas de menor tamanho tendem a ocupar os interstícios deixados livres pelas partículas maiores, o que tende a aumentar a densidade do empacotamento, dificultando a propagação da trinca, proporcionando uma menor degradação da resistência do material e, conseqüentemente, uma maior longevidade.

Diante da necessidade de grande durabilidade dos materiais restauradores, estudos vêm evidenciando a possibilidade de realização de tratamento térmico visando uma melhoria de K_{IC} . Shah et al. [50] observaram que o tratamento pós-cura levou a um aumento da tensão necessária para propagação da trinca, o que promoveu uma melhoria nas propriedades mecânicas do compósito.

Os resultados obtidos em estudo realizado por Silva [44] evidenciaram que o tratamento térmico (170° C por 5 minutos) e o tempo (28 dias) utilizado aumentaram os valores de tenacidade à fratura dos compósitos estudados.

2.3.3 Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade

A resistência à flexão (RF) caracteriza a capacidade máxima de um material resistir ao dobramento antes que ocorra a fratura, em função de uma carga aplicada. Quando os materiais são submetidos ao ensaio forma-se uma tensão de compressão na superfície superior do corpo-de-prova e na superfície inferior forma-se uma tensão de tração. O ensaio pode ser realizado através da técnica dos três pontos, em que a carga é aplicada no centro do corpo-de-prova apoiado nas extremidades [27, 52, 58]. Através deste ensaio é possível avaliar o corpo-de-prova com forças que geram tensões complexas, semelhantes às que acontecem em condições clínicas, ou seja, importante para avaliar materiais em que incidirão forças oclusais. O módulo de elasticidade (ME) também avaliado através deste ensaio, tem por objetivo analisar a rigidez do material [59].

Para a análise da RF também pode ser utilizado o teste dos quatro pontos [1], no entanto, a técnica dos três pontos tem mostrado resultados de RF superiores quando comparada a dos quatro pontos, devido ao fato de que no teste dos quatro pontos um maior volume (área) de material ser exposto à tensão quando comparado ao teste dos três pontos [60].

Os corpos-de-prova devem ser confeccionados em forma de barra, com dimensões de 25 x 2 x 2 mm (comprimento x largura x altura), de acordo com a norma ISO 4049 (2000), ou com dimensões inferiores (10 x 2 x 1 mm), visando utilizar uma menor quantidade de material, facilitar a fotoativação do material, e reduzir o tempo utilizado na realização do procedimento, já que os valores obtidos de RF são semelhantes àqueles obtidos através desta norma internacional [61].

Os valores de RF, normalmente dados em Mega Pascal (MPa), dependem da largura e espessura dos corpos-de-prova, e da distância entre os suportes do

equipamento localizados nas extremidades do espécime avaliado [62]. Assim como, uma variabilidade nos resultados pode estar em função da composição dos materiais analisados, dos métodos de fotoativação dos materiais resinosos, e do emprego de tratamentos térmicos adicionais dos espécimes [4, 6, 24, 27, 63]. O prolongado armazenamento de alguns compósitos resinosos em água pode levar a uma alteração na resistência à flexão [4].

O tratamento térmico realizado em compósitos experimentais a 120° C por períodos de curta e longa duração, 10 minutos e 3 horas, respectivamente, evidenciou aumento na RF dos materiais estudados, tendo mostrado o tratamento de curta duração eficácia semelhante para a melhoria das propriedades mecânicas ao de longa duração [6].

Loza-Herrero et al. [51] ao avaliarem a influência do tratamento térmico adicional a 100° C verificaram um aumento na RF, no entanto, ao comparar a aplicação do calor realizado de forma imediata ou após algumas horas da obtenção dos espécimes verificaram não haver diferença significativa no que se refere ao aumento da RF. Inclusive, observaram que os espécimes que não receberam o calor adicional aumentaram significativamente sua resistência após o intervalo de 6 horas. Em 2009, Miyazaki et al. [24] ao comparar a influência deste tipo de tratamento (170° C), em intervalos de tempo diversos (5, 10 e 15 minutos), observou-se que o tratamento por 5 minutos já foi capaz de promover um aumento de RF nos compósitos para uso direto, na mesma magnitude dos demais períodos.

Outro estudo realizado buscando comparar os tratamentos térmicos a 170 e 100° C, por 10 minutos, em compósitos resinosos diretos, evidenciou que os maiores valores de resistência flexional foram observados nos espécimes tratados na mais elevada temperatura. Também neste estudo foi observada uma relação positiva entre grau de conversão (GC) e RF, ou seja, quanto maior foi o GC maior foi a RF [46]. O aumento na RF dos compósitos tratados termicamente pode ser explicada por um aumento no grau de conversão e alívio de tensões, causado por um aumento acima da Tg dos compósitos, sugerindo que este é um mecanismo relevante para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos odontológicos [27].

Diante do exposto, se faz necessário averiguar o comportamento mecânico das resinas experimentais após a realização de tratamento térmico adicional.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo do presente estudo foi avaliar o grau de conversão, tenacidade à fratura, resistência à flexão e módulo de elasticidade de compósitos experimentais em função da:

- Matriz orgânica,
- Conteúdo inorgânico, e
- Tratamento térmico.

As hipóteses nulas foram que tanto o conteúdo orgânico quanto o conteúdo inorgânico não alteram as propriedades dos compósitos experimentais, assim como o tratamento térmico não influencia essas propriedades.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Manipulação dos compósitos

Para o experimento foram analisados seis compósitos experimentais com 2 matrizes resinosas à base de Bis-GMA (2,2bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propano, ESSTECH Technology Inc., Essington, PA) e TEGDMA (2-metil 2-ácido propenóico, ESSTECH) nas proporções de 5:5 e 7:3 (em mols), respectivamente. A carga utilizada foi o vidro de bário (tamanho médio = 2 μm) na concentração de 30, 50 e 70% em peso (Tabela 4.1).

Os compósitos utilizados foram manipulados pelo fabricante.

Tabela 4.1 - Composição dos compósitos resinosos experimentais

Bis-GMA (mol%)	TEGDMA (mol%)	Canforoquinona	Amina	Carga (% peso)
50	50	2 mol%	2 mol%	30
50	50			50
50	50			70
70	30			30
70	30			50
70	30			70

4.2 Tratamento térmico experimental

O tratamento térmico utilizado compreendeu a aplicação de calor a 170° C, imediatamente após a fotoativação dos compósitos, em estufa com temperatura precisamente controlada (Orion 520, Fanem, SP, Brasil). O tempo de tratamento foi de 10 minutos.

Inicialmente, a estufa foi programada para 170° C, e, ao atingir esta temperatura, a porta foi aberta e com o auxílio de uma pinça os corpos-de-prova (CP), que se encontravam em uma bandeja metálica, foram posicionados no interior do equipamento de forma centralizada (Figura 4.1). Posteriormente, a porta da estufa foi fechada e aguardado o tempo do tratamento térmico estabelecido previamente (10 minutos).

Figura 4.1 - A: Estufa utilizada para tratamento térmico; B: Corpos-de-prova posicionados no interior do equipamento

Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, colocadas sobre um refratário e mantidas em temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico, as amostras foram destinadas de acordo com os ensaios realizados.

Para todos os fatores de variação estudados, metade dos CP recebeu tratamento térmico e a outra metade não recebeu.

4.3 Grau de conversão

O grau de conversão (GC) dos compósitos experimentais ($n = 5$) foi medido por meio de espectroscopia no infra-vermelho (IR) com transformada de Fourier (FTIR, Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Alemanha) (Figura 4.2). O espectrômetro possui um divisor de feixe de KBr expandido, um detector de fonte InGaAs, abertura de 1 mm e o intervalo de comprimento de onda utilizado foi de 4000 cm^{-1} a 9840 cm^{-1} , com resolução de 6 cm^{-1} .

Foi utilizada uma sala com iluminação amarela para a manipulação dos compósitos e confecção dos corpos-de-prova, e as resinas experimentais foram mantidas sob refrigeração até uma hora antes do seu manuseio.

Os corpos-de-prova foram confeccionados a partir de matrizes de silicone de condensação (Optosil Xantopren, Heraeus Kulzer, Hanau, Alemanha), que foi proporcionada e manipulada conforme orientações do fabricante.

Figura 4.2 - Equipamento de espectroscopia no infra-vermelho

Para cada CP foi utilizada uma matriz, que foi prensada entre duas lâminas de vidro até atingir a espessura de 1 mm, que foi aferida por um paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Tokyo, Japão). Após a polimerização do silicone, foi confeccionado no centro da matriz um orifício com 8 mm de diâmetro, no qual o compósito foi

inserido e prensado entre as lâminas de vidro, que permaneceram fixas por meio de fita adesiva (Figura 4.3).

Figura 4.3 - A: Corpo-de-prova confeccionado a partir de matriz de silicone; B: Feixe do infra-vermelho passando pelo centro do corpo-de-prova

A seguir, o conjunto matriz-compósito-lâminas de vidro foi posicionado no FTIR de forma que o feixe localizador de laser e o feixe da fonte de IR passasse pelo centro do corpo-de-prova (Figura 4.3).

Foram obtidos espectros do material não polimerizado, polimerizado e tratado termicamente (Figura 4.4). Cada espectro foi composto por duas varreduras. A fotoativação foi realizada por 20 segundos, com dose de energia de 16 J/cm^2 , com aparelho fotopolimerizador LED (diodo emissor de luz) (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, USA). A potência do fotopolimerizador foi aferida por um radiômetro previamente à confecção de todos os CP (SDI LED Radiometer, Bayswater, Victoria, Austrália), e a intensidade de luz emitida foi de 800 mW/cm^2 .

Com o *software* Opus v.6 (Bruker Optics, GmbH, Alemanha), a área sob o pico de absorção da ligação vinílica localizado a 6165 cm^{-1} foi calculada.

Figura 4.4 - Espectros obtidos do material resinoso

O corpo-de-prova foi separado do conjunto lâmina-matriz de silicone e levado à estufa para a realização do tratamento térmico a 170°C por 10 minutos, de acordo com o padrão de tratamento térmico determinado para este trabalho.

O cálculo do grau de conversão ao longo do tempo foi realizado dividindo-se a área calculada para um determinado espectro do compósito polimerizado pela área calculada do primeiro espectro (ou seja, do material não polimerizado), nos grupos com e sem tratamento térmico, de acordo com a fórmula:

$$DC = 100 \times \left(1 - \frac{\text{polimerizado}}{\text{não - polimerizado}} \right)$$

4.4 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) dos compósitos experimentais foi analisada pelo método “single-edge notched beam” (SENB), que consiste em avaliar o CP a partir de um defeito (entalhe) existente na amostra.

Uma matriz bipartida de aço inoxidável de tamanho reduzido foi utilizada para confeccionar os corpos-de-prova de 10 mm de comprimento, 2 mm de largura e 1 mm de espessura ($n = 10$). Esta matriz foi utilizada em substituição àquela de tamanho convencional, preconizada pela ASTM 399 (25x5x2.8mm).

A matriz preconizada para o ensaio da tenacidade à fratura a partir deste estudo, devido possuir uma cavidade interna com menor tamanho, apresenta como vantagens, necessidade de uma menor quantidade de material e possibilidade de realizar uma única fotoativação do material, e, possibilidade de padronização da irradiância transmitida [28].

Previamente à confecção dos CP, um guia de posicionamento foi confeccionado em resina composta Filtek Z350 XT™ (3M/ESPE) com dimensões 10 x 1,1 x 1mm criteriosamente mensuradas com um paquímetro digital. A confecção deste guia teve por objetivo facilitar o posicionamento do segmento da lâmina de barbear no centro da matriz metálica, buscando uma padronização deste posicionamento, e, conseqüentemente, facilitar a confecção do entalhe (fenda) de 0,9 mm de profundidade em cada amostra. O segmento da lâmina de barbear foi fixado à matriz metálica com cera pegajosa (Figura 4.5).

Posteriormente à fixação da lâmina de barbear, o guia de posicionamento de resina composta foi removido, o orifício da matriz foi preenchido com compósito experimental, sendo que este conjunto matriz-compósito foi prensado por tiras de poliéster e lâminas de vidro em ambos os lados da matriz.

Após o preenchimento da matriz com o compósito experimental (Figura 4.5), a fotoativação do material foi realizada na superfície superior do CP com aparelho fotopolimerizador LED (diodo emissor de luz) (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, USA).

A ponta ativa do fotopolimerizador possuía um diâmetro de 8 mm, desta forma, para permitir que a luz fotoativadora do aparelho atingisse todo o CP (já que este apresentava 10 mm de comprimento), esta ponta foi mantida 1 mm afastada da resina experimental no momento da fotoativação, o que permitiu uma padronização da distância da ponta ativa do aparelho ao material e garantiu que a luz emitida alcançasse todo o material. A fotoativação foi realizada por 23 segundos (intensidade de luz emitida de 700mW/cm²), com dose de energia de 16 J/cm². A potência do fotopolimerizador foi aferida por um radiômetro previamente à confecção de todos os CP.

Figura 4.5 - A: Matriz de aço bipartida e guia de posicionamento de resina composta; B: Guia de posicionamento e segmento da lâmina de barbear posicionados; C: Lâmina posicionada após a remoção do guia de resina; D: Matriz preenchida com compósito experimental

Posteriormente, metade dos CP foi levada à estufa para tratamento térmico a 170° C durante 10 minutos, conforme descrito anteriormente. A seguir, todos os CP permaneceram armazenados a seco em estufa a 37° C por 24 horas.

Após a armazenagem, foi utilizada uma máquina para ensaios mecânicos (modelo 5565, Instron Corp., Canton, EUA) onde os espécimes foram submetidos a um carregamento com auxílio de um dispositivo para o ensaio de flexão em três pontos, com 8 mm de distância entre os apoios. Os CP foram posicionados de forma que o entalhe confeccionado ficasse oposto à ponta que gerou a aplicação da carga. A velocidade de carregamento foi de 0,13 mm/minuto (Figura 4.6).

Figura 4.6 - A: Corpo-de-prova posicionado na máquina de ensaios universais; B: Entalhe posicionado no lado oposto da ponta que gerou a carga

Após a obtenção dos dados referentes às cargas de ruptura, as superfícies de fratura dos CP foram analisadas por meio de uma câmera CCD (modelo SZ61, Olympus, Tóquio, Japão), com aumento de até 90x, que estava acoplada a um estereomicroscópio.

Com a utilização do *software* Image J (National Institute of Health, Bethesda, EUA) foi mensurada a profundidade do entalhe (a); a largura (w) e a espessura (b) de cada CP, a partir das imagens obtidas.

Para calcular o valor de “a”, foi realizada a média aritmética de seis medidas da profundidade do entalhe, sendo três em cada superfície de fratura (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Superfícies de fratura do CP obtidas pelo estereomicroscópio após a realização do ensaio de tenacidade à fratura: a_1 a a_6 : medições da profundidade do entalhe para o cálculo da média; w : largura do espécime; b : espessura do espécime

Apenas os CP com razão a/w entre 0,45 e 0,50 foram utilizados.

K_{IC} (em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$), foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$K_{IC} = \left[(P \times S) / (b \times w^{1,5}) \right] \times f(a/w)$$

- Onde: P é a carga máxima de fratura (em Newton); S é a distância entre os apoios; os valores de b e w foram convertidos e utilizados em metro; $f(a/w)$ foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$f(a/w) = 3\sqrt{a/w} \left(\frac{1,99 - (a/w) \times [1 - (a/w)] \times [2,15 - 3,93(a/w) + 2,7(a/w)^2]}{2 \times [1 + 2(a/w)] \times [1 - (a/w)]^{3/2}} \right)$$

4.5 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade

Os corpos-de-prova foram confeccionados em forma de barra ($n = 10$), a partir de uma matriz de aço, que possui uma cavidade interna com dimensões de 10x2x1mm.

A técnica para confecção dos CP foi realizada de forma semelhante àquela empregada no ensaio da tenacidade à fratura no que se refere ao preenchimento da cavidade interna da matriz e a prensagem por tiras de poliéster e lâminas de vidro em ambos os lados da matriz, o que permitiu o escoamento do excesso do material e uma padronização da espessura. A fotoativação do compósito também foi realizada de forma semelhante ao ensaio da tenacidade à fratura (23 segundos com dose de 16 J/cm²).

Após a confecção, os CP foram direcionados ao tratamento térmico (conforme citado anteriormente). Em seguida, estes CP e os do grupo controle (que não receberam tratamento térmico) foram imediatamente levados à estufa e mantidos a seco em estufa a 37° C por 24 horas.

O ensaio de resistência à flexão foi realizado em uma máquina para ensaios mecânicos (Instron, modelo 5565, Canton, MA, EUA), através do teste de flexão em três pontos após as 24 horas. Foi utilizada célula de carga de 1000 Newtons e a velocidade de carregamento de 0,5 mm/minuto.

Os espécimes foram posicionados de forma centralizada no equipamento, com o auxílio de uma guia de alumínio e a distância entre os apoios foi de 8 mm. As barras de apoio e de aplicação de carga do equipamento apresentaram um formato cilíndrico com 2 mm de diâmetro (Figura 4.8).

Figura 4.8 - Corpo-de-prova posicionado na máquina de ensaios universais para o ensaio de resistência à flexão

Previamente a realização do ensaio, cada espécime foi mensurado com o auxílio de um paquímetro digital com 1 μ m de precisão (Mitutoyo Corp., Tokyo, Japão), para que os valores de largura e altura do corpo-de-prova, pudessem ser inseridos, de maneira precisa na fórmula.

$$RF = \frac{3 l f}{2 b h^2}$$

- Onde: RF é a resistência à flexão (MPa); f é a carga de ruptura (N); l a distância entre os apoios (8 mm); b a largura do corpo-de-prova (mm) e h a altura do espécime (mm).

Concomitantemente, foi possível no momento do ensaio obter uma porção linear da curva *carga x deslocamento*, a qual foi utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade. Os valores de largura e altura obtidos previamente através do paquímetro digital também foram inseridos na fórmula:

$$ME = \frac{C \times L^3}{4 \times l \times h^3 \times d} \times 10^3$$

- Onde: ME é o módulo de elasticidade (GPa); C é a carga registrada no momento da fratura (N), L é a distância entre os apoios (mm); l é a largura do espécime (mm); h é a altura do espécime (mm) e d é a deflexão relacionada a C.

4.6 Análise estatística

Os dados foram inicialmente analisados para verificar se apresentavam uma distribuição normal, e, em seguida, analisada a homocedasticidade da amostra.

Para as análises do grau de conversão, tenacidade à fratura e resistência à flexão, a amostra se apresentou com distribuição normal e homocedástica, o que permitiu a aplicação de uma Análise de Variância (ANOVA) de três fatores (monômero, carga e tratamento térmico). Em seguida, o teste de contraste de Tukey com nível global de significância de 5% ($p < 0,05$) foi aplicado, o que permitiu a comparação entre os fatores e as interações significativas.

No entanto, os dados do módulo de elasticidade não apresentaram distribuição normal e não foram homocedásticos, o que permitiu a aplicação do teste de Kruskal-Wallis, e, posteriormente, o teste de Tukey para realizar a comparação entre os fatores e as interações significativas ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS

5.1 Grau de conversão

A tabela 5.1 apresenta as médias e desvio-padrão do grau de conversão de todos os grupos estudados, imediatamente após a manipulação dos compósitos experimentais, e, após o tratamento térmico realizado, considerando os intervalos de uma hora e 24 horas após a manipulação dos compósitos. A análise estatística foi realizada apenas considerando o intervalo de 24 horas, visando uma padronização com os demais testes realizados. A análise imediata e após uma hora realizada para cada grupo teve por finalidade o controle do grau de conversão. É possível observar que os maiores valores se encontram no intervalo de 24 horas.

Tabela 5.1 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão nos intervalos imediato, após uma hora e 24 horas

Monômero	Carga	Imediato	TT	1 hora	24 horas
Bis=TEG	30%	74,81 (1,08)	Sim	91,41 (0,14)	91,38 (0,11)
		72,39 (1,23)	Não	73,89 (0,50)	81,47 (1,40)
	50%	71,48 (1,55)	Sim	90,57 (0,40)	90,58 (0,35)
		70,19 (1,26)	Não	72,34 (0,55)	80,50 (0,10)
	70%	66,68 (1,27)	Sim	89,29 (0,53)	89,23 (0,68)
		65,52 (0,88)	Não	69,97 (0,53)	79,21 (0,79)
7Bis/3TEG	30%	65,02 (0,89)	Sim	87,51 (0,26)	87,49 (0,32)
		62,97 (1,56)	Não	65,27 (1,39)	73,50 (0,43)
	50%	62,77 (1,33)	Sim	87,23 (0,52)	87,29 (0,62)
		61,66 (1,36)	Não	64,52 (1,02)	73,67 (0,89)
	70%	58,60 (3,14)	Sim	86,17 (0,28)	86,10 (0,31)
		58,18 (1,78)	Não	62,15 (1,60)	71,92 (0,47)

A tabela 5.2 apresenta os resultados da Análise de Variância de três fatores (monômero, carga e tratamento térmico). É possível verificar que ao analisar individualmente os fatores de variação estudados (monômero, carga e tratamento térmico), observou-se uma significância estatística no grau de conversão de todos eles ($p < 0,001$).

Tabela 5.2 - Análise de variância dos fatores analisados para o grau de conversão no intervalo de 24 horas

Fonte de variação	G.L.	SS	MS	F	Valor p
Monômero (M)	1	437,32	437,32	1057,12	<0,001
Carga (C)	2	37,11	18,56	44,85	<0,001
Tratamento Térmico (TT)	1	2147,25	2147,25	5190,45	<0,001
Interação (M x C)	2	2,17	1,08	2,62	0,083
Interação (M x TT)	1	57,85	57,85	139,83	<0,001
Interação (C x TT)	2	0,15	0,08	0,18	0,833
Interação (M x C x TT)	2	0,29	0,15	0,35	0,705
Resíduo	48	19,86	0,41		
Total	59	2702,00			

A tabela 5.3, tabela 5.4, tabela 5.5 e a figura 5.1, apresentam os dados de grau de conversão 24 horas após a polimerização separados por fatores (monômero, carga e tratamento térmico).

Desse modo, é possível verificar que quanto ao fator monômero, os maiores valores do grau de conversão foram observados na composição monomérica Bis=TEG. O conteúdo inorgânico (quantidade de carga) também influenciou o grau de conversão, sendo que o maior grau de conversão foi observado no grupo com 30% e 50% de carga, e o menor grau de conversão no grupo com 70% de carga. O tratamento térmico exerceu uma influência positiva no grau de conversão, pois os maiores valores podem ser observados no grupo que recebeu o referido tratamento (Tabela 5.3 a Tabela 5.5 e Figura 5.1).

Tabela 5.3 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)

Monômero	Grau de Conversão (%)
Bis=TEG	85 (5,2)
7Bis/3TEG	80 (7,1)

Tabela 5.4 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)

Carga	Grau de Conversão (%)
30%	83 (7,0) ^A
50%	83 (7,0) ^A
70%	82 (7,0) ^B

Médias seguidas de letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$)

Tabela 5.5 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes ao fator Tratamento térmico ($p < 0,05$)

TT	Grau de Conversão (%)
Não	77 (2,0)
Sim	89 (2,0)

Figura 5.1 - Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) no grau de conversão ($p < 0,001$)

É possível verificar que ao analisar a interação dupla realizada, apenas a interação monômero e tratamento térmico (M x TT) apresentou significância estatística ($p < 0,001$), sendo que não foi observada significância estatística para a interação tripla (M x C x TT) (Tabela 5.2).

A tabela 5.6 e figura 5.2 apresentam os dados referentes a interação dupla estatisticamente significativa entre monômero e tratamento térmico (M x TT). Ao comparar os grupos que receberam tratamento térmico daqueles que não receberam, os maiores valores são referentes àqueles que foram tratados termicamente, o que vem evidenciar o efeito positivo do tratamento térmico no grau de conversão dos compósitos experimentais. Assim como, no que se refere à composição monomérica, os maiores valores foram observados na proporção Bis=TEG.

Tabela 5.6 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) 24 horas após a polimerização correspondentes à interação Monômero x TT

Monômero	Grau de Conversão (%)	
	TT Não	TT Sim
Bis=TEG	80 (1,3) ^{Ba}	90 (1,0) ^{Aa}
7Bis/3TEG	73 (1,0) ^{Bb}	87 (0,8) ^{Ab}

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não apresentam diferença estatística significativa (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Figura 5.2 - Médias do grau de conversão (%) correspondentes à interação Monômero e Tratamento térmico (TT)

5.2 Tenacidade à fratura

Na análise de variância (ANOVA) realizada para a tenacidade à fratura é possível observar na tabela 5.7 a significância estatística foi observada apenas ao analisar individualmente os três fatores de variação estudados monômero, carga e tratamento térmico ($p < 0,001$).

Tabela 5.7 - Análise de variância dos fatores analisados na tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$)

Fonte de variação	G.L.	SS	MS	F	Valor p
Monômero (M)	1	2,05	2,05	123,94	<0,001
Carga (C)	2	1,11	0,55	33,79	<0,001
Tratamento Térmico (TT)	1	0,58	0,58	35,44	<0,001
Interação (M x C)	2	0,02	0,01	0,64	0,531
Interação (M x TT)	1	0,00	0,00	0,21	0,646
Interação (C x TT)	2	0,00	0,00	0,01	0,986
Interação (M x C x TT)	2	0,00	0,00	0,01	0,986
Resíduo	108	1,78	0,01		
Total	119	5,56			

A tabela 5.8, tabela 5.9, tabela 5.10 e a figura 5.3, apresentam os dados da tenacidade à fratura separados por fatores (monômero, carga e tratamento térmico).

Tabela 5.8 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)

Monômero	Tenacidade à Fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$)
Bis=TEG	1,46 (0,17)
7Bis/3TEG	1,20 (0,17)

No fator monômero, os maiores valores de tenacidade foram identificados no conteúdo monomérico Bis=TEG (Tabela 5.8). Quanto ao conteúdo inorgânico, os maiores valores de tenacidade foram identificados na maior concentração de carga (70%) quando comparados aos demais grupos (Tabela 5.9). E, no que se refere ao fator de variação tratamento térmico, pode-se considerar este ter sido determinante na melhoria desta propriedade (tenacidade à fratura), pois, a maior tenacidade foi identificada no grupo que recebeu este tipo de tratamento (Tabela 5.10).

Tabela 5.9 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)

Carga	Tenacidade à Fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$)
30%	1,20 (0,20) ^C
50%	1,34 (0,19) ^B
70%	1,44 (0,20) ^A

Médias seguidas de letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$)

Tabela 5.10 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$) correspondentes ao fator Tratamento térmico ($p < 0,05$)

TT	Tenacidade à Fratura ($\text{MPa.m}^{0,5}$)
Não	1,26 (0,21)
Sim	1,40 (0,20)

Na tabela 5.7 é possível ainda observar que não houve significância estatística nem para as interações duplas (M x C; M x TT; C x TT) realizadas entre os fatores, nem para a interação tripla (M x C x TT).

Figura 5.3 - Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) na tenacidade à fratura (MPa.m^{0,5})

Na tabela 5.11 a seguir, os valores correspondentes às médias da tenacidade à fratura, assim como o desvio padrão de todos os grupos experimentais podem ser analisados. É possível observar uma influência positiva do tratamento térmico, pois os grupos tratados termicamente apresentaram maiores valores daqueles que não receberam este tipo de tratamento, o que significa em uma relação direta e favorável do tratamento térmico com a melhoria desta propriedade mecânica.

Tabela 5.11 - Médias (desvio padrão) da tenacidade à fratura (MPa.m^{0,5})

Monômero	Carga	Tratamento Térmico	
		Não	Sim
Bis=TEG	30%	1,27 (0,14)	1,41 (0,13)
	50%	1,39 (0,12)	1,52 (0,13)
	70%	1,53 (0,11)	1,65 (0,13)
7Bis/3TEG	30%	1,00 (0,10)	1,15 (0,14)
	50%	1,15 (0,17)	1,30 (0,13)
	70%	1,22 (0,13)	1,37 (0,09)

5.3 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade

5.3.1 Resistência à flexão

De forma similar aos resultados da tenacidade à fratura, a significância estatística foi observada apenas nos fatores de variação (monômero, carga e tratamento térmico) analisados de forma individualizada ($p < 0,001$), cujos resultados podem ser verificados na tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Análise de variância dos fatores analisados na resistência à flexão

Fonte de variação	G.L.	SS	MS	F	Valor p
Monômero (M)	1	4035,10	4035,10	52,62	<0,001
Carga (C)	2	10467,3	5233,6	68,25	<0,001
Tratamento Térmico (TT)	1	8523,5	8523,5	111,16	<0,001
Interação (M x C)	2	43,3	21,6	0,28	0,755
Interação (M x TT)	1	24,6	24,6	0,32	0,572
Interação (C x TT)	2	288,4	144,2	1,88	0,158
Interação (M x C x TT)	2	190,2	95,1	1,24	0,293
Resíduo	108	8281,5	76,7		
Total	119	31853,8			

A seguir, é possível observar na tabela 5.13, tabela 5.14, tabela 5.15 e na figura 5.4, os resultados da resistência à flexão da análise estatística realizada para todos os fatores avaliados individualmente (monômero, carga e tratamento térmico).

Tabela 5.13 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)

Monômero	Resistência à Flexão (MPa)
Bis=TEG	152 (15)
7Bis/3TEG	140 (15)

Tabela 5.14 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)

Carga	Resistência à Flexão (MPa)
30%	134 (16) ^C
50%	147 (13) ^B
70%	157 (11) ^A

Médias seguidas de letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$)

De forma similar à tenacidade à fratura, os maiores valores observados foram aqueles com proporção Bis=TEG, na composição monomérica (Tabela 5.13). No conteúdo inorgânico, os maiores valores de resistência à flexão podem ser identificados na maior concentração de carga (70%) quando comparados aos demais grupos (Tabela 5.14). Na tabela 5.15, ao verificar os resultados do fator de variação tratamento térmico, pode-se considerar este ter sido determinante na melhoria desta propriedade (resistência à flexão), pois, os maiores valores foram observados no grupo que recebeu este tipo de tratamento.

Tabela 5.15 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa) correspondentes ao fator tratamento térmico ($p < 0,05$)

TT	Resistência à Flexão (MPa)
Não	138 (15)
Sim	155 (14)

Figura 5.4 - Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) na resistência à flexão (MPa)

A tabela 5.16 apresenta as médias e os respectivos desvio padrão de todos os grupos experimentais dos valores obtidos na avaliação da resistência à flexão. Nestes resultados também é possível verificar uma influência positiva do tratamento térmico, pois, os grupos tratados termicamente apresentaram maiores valores daqueles que não receberam este tipo de tratamento, o que de forma similar aconteceu com os resultados da tenacidade à fratura.

Tabela 5.16 - Médias (desvio padrão) da resistência à flexão (MPa)

Monômero	Carga	Tratamento Térmico	
		Não	Sim
Bis=TEG	30%	131,3 (10,6)	150,2 (10,1)
	50%	140,2 (5,5)	163,5 (7,0)
	70%	157,5 (6,3)	168,6 (9,6)
7Bis/3TEG	30%	118,1 (11,8)	137,6 (10,9)
	50%	134,6 (6,1)	149,0 (10,0)
	70%	144,3 (5,7)	158,2 (8,3)

Na tabela 5.12 ainda é possível observar que nenhuma significância estatística foi observada nas interações duplas (M x C; M x TT; C x TT) entre os fatores estudados, nem na interação tripla (M x C x TT) analisada.

5.3.2 Módulo de elasticidade

Concomitantemente a obtenção dos valores da resistência à flexão, foi possível a obtenção dos valores referente ao módulo de elasticidade para todos os grupos experimentais. A tabela 5.17 apresenta os valores obtidos a partir da estatística realizada para os três fatores de variação (monômero, carga e tratamento térmico) referente ao módulo de elasticidade através do Kruskal-Wallis. É possível verificar que ao analisar individualmente todos esses fatores de variação, os resultados foram significantes para todos eles ($p < 0,001$).

Tabela 5.17 - Análise de todos os fatores analisados no módulo de elasticidade (Kruskal-Wallis)

Fonte de variação	G.L.	SS	MS	F	Valor p
Monômero (M)	1	14,470	14,470	80,969	<0,001
Carga (C)	2	367,218	183,609	1027,417	<0,001
Tratamento Térmico (TT)	1	20,444	20,444	114,395	<0,001
Interação (M x C)	2	2,516	1,258	7,039	0,001
Interação (M x TT)	1	0,0003	0,0003	0,0016	0,967
Interação (C x TT)	2	4,070	2,035	11,387	<0,001
Interação (M x C x TT)	2	0,997	0,499	2,790	0,066
Resíduo	108	19,301	0,179		
Total	119	429,015	3,605		

A seguir, através da tabela 5.18, tabela 5.19, tabela 5.20 e da figura 5.5, é possível observar os resultados do módulo de elasticidade na análise estatística realizada para todos os fatores avaliados individualmente (monômero, carga e tratamento térmico).

Tabela 5.18 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Monômero ($p < 0,05$)

Monômero	Módulo de Elasticidade (GPa)
Bis=TEG	6,1 (2,0)
7Bis/3TEG	5,4 (1,8)

De forma similar a todos os outros resultados obtidos, os maiores valores no que se refere ao módulo de elasticidade, corresponderam àqueles com proporção Bis=TEG, quanto à composição monomérica (Tabela 5.18). Na concentração inorgânica, os maiores valores de módulo podem ser identificados na maior concentração de carga (70%) quando comparados aos demais grupos (Tabela 5.19). Na tabela 5.20, ao verificar os resultados do fator de variação tratamento térmico, os maiores valores foram observados no grupo que recebeu este tipo de tratamento.

Tabela 5.19 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Carga ($p < 0,05$)

Carga	Módulo de Elasticidade (GPa)
30%	4,0 (0,3) ^C
50%	5,1 (0,9) ^B
70%	8,1 (0,8) ^A

Médias seguidas de letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$)

Tabela 5.20 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes ao fator Tratamento térmico ($p < 0,05$)

TT	Módulo de Elasticidade (GPa)
Não	5,3 (1,8)
Sim	6,1 (1,9)

Figura 5.5 - Fatores avaliados individualmente que apresentaram significância estatística (monômero, carga e tratamento térmico) no módulo de elasticidade

Também na tabela 5.17 é possível verificar que a interação monômero e carga (M x C), bem como a interação carga e tratamento térmico (C x TT) apresentaram significância estatística ($p=0,001$ e $p<0,001$, respectivamente).

Na interação dupla realizada entre monômero e carga (M x C), os maiores valores do módulo de elasticidade foram observados na proporção Bis=TEG, e na maior concentração de carga (70%) quando comparada as demais concentrações (Tabela 5.21 e Figura 5.6).

Tabela 5.21 - Médias (desvio padrão) dos dados do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Monômero x Carga

Carga	Módulo de elasticidade (GPa)	
	Bis=TEG	7Bis/3TEG
30%	4,1 (0,3) ^{Ca}	3,8 (0,3) ^{Cb}
50%	5,5 (0,6) ^{Ba}	4,6 (0,9) ^{Bb}
70%	8,5 (0,8) ^{Aa}	7,7 (0,6) ^{Ab}

Médias seguidas de letra maiúscula diferente na coluna representam as diferenças estatísticas para as diferentes concentrações de carga. Médias seguidas de letra minúscula diferente na linha representam as diferenças estatísticas para o monômero (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Figura 5.6 - Médias do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Monômero x Carga

Outra interação dupla que evidenciou resultados estatísticos significantes foi a interação realizada entre carga e tratamento térmico (C x TT). De forma similar a interação M x C citada anteriormente, os maiores valores do módulo de elasticidade também foram observados na maior concentração de carga quando comparada as demais concentrações. Em comparação realizada entre os grupos que receberam tratamento térmico daqueles que não receberam, os maiores valores são referentes

àqueles que foram tratados termicamente, como nos demais testes realizados anteriormente (Tabela 5.22 e Figura 5.7).

Tabela 5.22 - Médias (desvio padrão) dos dados do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Carga x TT

Carga	Módulo de elasticidade (GPa)	
	TT Não	TT Sim
30%	3,8 (0,2) ^{Cb}	4,1 (0,3) ^{Ca}
50%	4,5 (0,7) ^{Bb}	5,7 (0,5) ^{Ba}
70%	7,7 (0,7) ^{Ab}	8,6 (0,8) ^{Aa}

Médias seguidas de letra maiúscula diferente na coluna representam as diferenças estatísticas para as diferentes concentrações de carga. Médias seguidas de letra minúscula diferente na linha representam as diferenças estatísticas para o tratamento térmico (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Figura 5.7 - Médias do módulo de elasticidade (GPa) correspondentes à interação Carga x TT

Ainda é possível analisar na tabela 5.17 que não houve significância estatística na interação tripla (M x C x TT) analisada no que se refere ao módulo de elasticidade.

A tabela 5.23 apresenta os valores correspondentes às médias do módulo de elasticidade de todos os grupos experimentais analisados e seus respectivos desvio padrão. Os maiores valores do módulo podem ser observados no grupo que recebeu tratamento térmico, o que leva a acreditar num efeito positivo deste tipo de tratamento, o que coincide com os resultados obtidos nas outras avaliações realizadas neste estudo.

Tabela 5.23 - Médias (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa)

Monômero	Carga	Tratamento Térmico	
		Não	Sim
Bis=TEG	30%	3,9 (0,2)	4,3 (0,2)
	50%	5,0 (0,4)	6,0 (0,3)
	70%	8,0 (0,7)	9,1 (0,5)
7Bis/3TEG	30%	3,6 (0,2)	4,0 (0,3)
	50%	3,9 (0,5)	5,3 (0,4)
	70%	7,3 (0,5)	8,0 (0,6)

6 DISCUSSÃO

6.1 Grau de conversão

A análise do grau de conversão (GC) é bastante utilizada devido ao fato de que a diminuição da ocorrência das duplas ligações de carbono, durante o processo de polimerização dos compósitos odontológicos [64], com o consequente aumento da conversão destas em simples ligações ser considerada uma medida de grande importância, tanto para a melhoria das propriedades mecânicas e físicas dos compósitos, como também, pela melhoria da biocompatibilidade deste material restaurador [38, 43].

É de amplo conhecimento que uma série de fatores está relacionada ao grau de conversão, como por exemplo, a densidade de energia utilizada na fotoativação, em que uma menor intensidade de luz leva a uma diminuição do GC, e, dentro de limites, uma maior intensidade, ao aumento do GC [65]. Assim, a densidade de energia pode aumentar o grau de conversão dos monômeros, e, consequentemente, a taxa de polimerização [40], que também conduz à contração de polimerização e tensões induzidas pelo processo [20, 28, 41, 66-68]. Também o sistema fotoiniciador (tipo e concentração) dos compósitos odontológicos pode exercer uma forte influência sobre a conversão monomérica [67, 69, 70], bem como o tipo e quantidade de carga. Dessa forma, a associação entre GC e diversas propriedades de compósitos, bem como fatores que influenciam no GC têm sido estudados.

Outra forte relação que pode ser observada é entre a composição da matriz resinosa e o grau de conversão. Por exemplo, uma alta concentração do rígido monômero Bis-GMA na mistura do compósito causa um aumento na viscosidade da resina. A associação deste monômero a outro monômero (TEGDMA ou UDMA), possibilita a diminuição na concentração de Bis-GMA, uma redução da viscosidade da resina, levando a um maior grau de conversão [31]. Embora o aumento da concentração de TEGDMA promova o aumento do grau de conversão dos compósitos, isto está associado com um aumento na contração volumétrica e na

tensão de polimerização, que são prejudiciais para a integridade da interface da restauração do compósito [19].

Uma grande preocupação na utilização de compósitos odontológicos é a possibilidade de uma incompleta polimerização o que pode implicar no comprometimento de algumas propriedades. Por conseguinte, é importante identificar a melhor combinação de monômeros que permitam promover um alto nível de polimerização e adequadas propriedades mecânicas [64]. Os nossos resultados evidenciam semelhança com estudos prévios no que se refere à composição monomérica, a qual foi determinante nos valores do grau de conversão, sendo que, de forma similar, o maior grau de conversão (85%) foi observado na maior presença de TEGDMA (composição 50%Bis-GMA/50%TEGDMA), quando comparado ao grupo que apresentava menor quantidade de TEGDMA (Tabela 5.3). Acredita-se que a maior concentração de TEGDMA foi favorável devido este ser um diluente, promover a diminuição da viscosidade do Bis-GMA, e, conseqüentemente, facilitar o processo de polimerização. Com a diminuição do TEGDMA, o GC diminuiu, certamente devido ao efeito contrário.

Resultados semelhantes aos obtidos neste estudo foram observados previamente [16] com maior GC em melhores propriedades mecânicas para mistura constituída por Bis-GMA/TEGDMA/UDMA. Assim, a composição da matriz orgânica desempenha um importante papel na determinação da tensão de polimerização como resultado direto da sua influência no GC, contração e módulo de elasticidade [41].

Uma variação do GC pode ser observada com modificações na mistura de monômeros. O Bis-GMA e UDMA associados ao TEGDMA, promove o aumento do GC (54 a 87%). Desta forma, a fim de favorecer esta propriedade (GC) e permitir a incorporação de altos níveis de carga, as formulações dos compósitos incluem um ou mais monômeros com menor viscosidade, tal como o TEGDMA, UDMA ou Bis-EMA [32]. Em outro estudo realizado, a presença de TEGDMA promoveu um elevado GC, porém, com diminuição do módulo de elasticidade, e de forma adversa, a maior presença de Bis-GMA promoveu o aumento do módulo de elasticidade [64], bem como, a redução significativa no GC [71]. A quantidade de monômero residual na matriz polimérica está inversamente correlacionada com a quantidade de

TEGDMA e positivamente correlacionada com a concentração do monômero. Aumentando a concentração do monômero diluente, aumenta o GC, diminuindo a fração de monômeros residuais, e aumentando a reticulação da rede [32].

Já é sabido que o GC dos compósitos aumenta, dentro de limites, em função do tempo [10]. Estes dados vêm a coincidir com nossos resultados, pois ao analisar a tabela 5.1, é possível observar que de uma para 24 horas, somente os corpos-de-prova que não receberam tratamento térmico tiveram aumento do GC. Isto demonstra que o TT proposto estabiliza o GC num patamar máximo. Na análise imediata o GC variou de 58% a 72% e após as 24 horas variou entre 71% e 81%. Este é um resultado esperado já que é de amplo conhecimento que a reação de polimerização continua a acontecer horas após a manipulação dos compósitos.

Outro fator de variação a ser considerado é a quantidade de carga (diferentes concentrações) utilizada no presente estudo, cujos resultados se mostraram significantes. Na tabela 5.4 é possível verificar que o maior conteúdo de carga (70%), promoveu uma redução no GC, o que pode ser justificado provavelmente pelo aumento da viscosidade, o que consequentemente, levou a uma inibição da reação de polimerização.

É conhecido que o aumento do conteúdo de carga não é suficiente para eliminar a contração dos compósitos, porém, a maior concentração de conteúdo inorgânico está relacionada a uma maior resistência à flexão [10], como também, possui uma relação com o módulo de elasticidade (aumento) e contração de polimerização (diminuição) [19, 23, 28, 51]. O aumento do conteúdo de carga reduz a concentração de ligações duplas de carbono, permitindo, desta forma, a redução da tensão de polimerização [72]. Ambos concentração de carga e conteúdo monomérico afetam a tensão de polimerização, mas a mais forte influência da matriz resinosa sugere que pode ser possível reduzir a tensão pela modificação da composição da resina sem sacrificar o conteúdo inorgânico. O principal desafio é desenvolver formulações com baixa contração sem sacrificar o grau de conversão [28].

Ainda na tabela 5.1 e tabela 5.5 é possível verificar que, os valores do GC se apresentaram ainda mais elevados com o tratamento térmico realizado em todos os grupos analisados.

Como já foi anteriormente observado, é possível verificar uma variabilidade dos resultados obtidos a partir do TT realizado, que são em função da variação da composição das resinas, como também, pela variabilidade do método utilizado no TT (tempo de duração do TT, temperatura e equipamentos utilizados) [43]. Tanto a temperatura utilizada no TT quanto a sua duração influenciam de forma significativa o aumento do GC. Entretanto, ao comparar a temperatura do TT com a duração deste, foi verificado que a temperatura foi muito mais influente na conversão monomérica, pois o aumento da temperatura, promoveria o aumento do tamanho do volume da reação, promovendo uma maior possibilidade de reação dos radicais livres [39, 48].

O protocolo do TT definido para este estudo foi a aplicação de calor a 170° C por 10 minutos, devido esta temperatura se encontrar acima da T_g e abaixo daquela que pode causar degradação do material, como também, o protocolo utilizado neste estudo ter mostrado em estudos prévios que promoveu o aumento do GC, e melhoria de algumas propriedades, como a dureza, resistência à flexão, sorpção, solubilidade e tenacidade à fratura [27, 44-47].

Resultados similares vêm sendo evidenciados na literatura, como por exemplo, o TT realizado a 120° C por diferentes períodos (10 minutos e 3 horas) proporcionou um aumento significativo no GC, e, este consequentemente proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas estudadas [6]. Esta relação positiva de aumento do GC e melhoria das propriedades também neste estudo foi verificada, pois, os maiores valores do GC coincidem com os valores mais altos de tenacidade à fratura, resistência à flexão e módulo de elasticidade (Tabela 5.10, Tabela 5.15 e Tabela 5.20).

O compósito ao ser aquecido a uma temperatura acima da sua temperatura de transição vítrea (aproximadamente 160° C), proporciona a possibilidade de rotação/movimentação de radicais não reagidos, permitindo algum aumento no GC [6, 39, 46], como também, por um aumento no relaxamento de tensões, induzidas durante a polimerização [48], conduzindo a um aumento das propriedades mecânicas [44-46]. A melhoria da biocompatibilidade dos compósitos, como um resultado da diminuição significativa dos monômeros residuais, potencialmente lixiviáveis também pode ser observada [38].

A utilização de calor objetivando um aumento no GC, pode ser usado, de preferência imediatamente após a fotoativação, o que vem a influenciar em uma redução na quantidade de monômeros residuais, e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas [44-46, 51]. No entanto, o aumento da resistência não pode ser atribuída somente ao aumento na conversão monomérica, mas também, à homogeneização lenta de tensões internas através de aumento da movimentação de segmentos moleculares, que são conseqüências da tensão de polimerização. Esta tensão que se concentra bastante em torno das partículas de carga, se torna mais homogeneamente distribuída ou dissipada pelo TT [73].

Ainda quanto ao GC pela análise da tabela 5.2 e figura 5.2 é possível observar que a interação Monômero x TT foi significativa. O TT realizado promoveu um aumento do GC para todas as composições monoméricas, porém, na composição Bis=TEG pode ser observado os maiores valores. É também possível verificar que ao comparar os valores do GC nos espécimes que não receberam TT, este tratamento promoveu o aumento do GC, porém, este aumento foi mais pronunciado na composição de monômeros 7Bis/3TEG do que para a composição Bis=TEG.

Diante da abordagem realizada, é importante ressaltar que neste estudo, a combinação Bis=TEG conduziu a um maior GC após a fotoativação, e também após a realização do tratamento térmico. Estudo prévio ressalta que uma combinação ideal dos componentes dos compósitos proporciona uma rigidez satisfatória ao material, e, conseqüentemente, possibilita propriedades mecânicas e físicas adequadas [64].

6.2 Tenacidade à fratura

Diversos são os métodos utilizados para a avaliação da tenacidade à fratura (K_{IC}), mas o método “single-edge notched beam” (SENB) foi o escolhido neste estudo devido ser considerado mais simples e de fácil execução e já ter sido também amplamente utilizado em outros estudos [16, 18, 37, 57, 74, 75]. Este método leva em consideração a presença de defeitos presentes no material restaurador, e a capacidade de resistir à propagação destas falhas a partir de tensões induzidas no material [76]. Tais defeitos podem estar presentes no material a partir da manipulação destes, como também, ser induzidos clinicamente durante os procedimentos de acabamento e polimento [77, 78].

As normas existentes para a avaliação dos materiais nem sempre se adequam aos materiais utilizados na odontologia. Para avaliação da tenacidade à fratura a partir do método SENB, por exemplo, os espécimes devem ser confeccionados com dimensões 25x5x2.8mm, de acordo com a norma preconizada pela ASTM E 399 [79], no entanto, esta norma não parece ser muito adequada para o estudo dos compósitos fotoativados, pois, devido o comprimento do espécime ser de 25mm haverá necessidade da realização de múltiplas fotoativações de forma a gerar uma sobreposição de luz no espécime, o que pode resultar num material não uniformemente polimerizado [28].

A redução do tamanho do espécime, especialmente no estudo de compósitos fotoativados já se mostrou eficaz para outros testes, como por exemplo, o teste da tração/microtração [80] e o de resistência à flexão [9, 10, 13, 19, 61, 72]. Assim sendo, a redução das dimensões dos espécimes de maneira proporcional ao proposto pela ASTM E 399 resultaria em um corpo-de-prova cujas vantagens seriam economia de material e tempo de trabalho, pois, o menor comprimento do espécime permite a realização de fotoativação do compósito apenas de um lado e de uma única vez, resultando em material mais uniforme e possibilidade de padronização da irradiância transmitida [61].

Desta forma, foi feito um trabalho prévio, com espécimes de dimensões proporcionalmente reduzidas (10x2x1mm) em comparação ao proposto pela ASTM

E 399, onde se verificou resultados semelhantes (dados não publicados). Daí optou-se pela utilização dos espécimes menores para a realização deste trabalho.

Ao se analisar os valores de tenacidade à fratura encontrados na literatura é possível observar uma variabilidade, a qual está diretamente relacionada com o método utilizado para avaliação, com o tipo de compósito (comercial ou experimental), com o tipo de matriz polimérica, assim como, com o conteúdo inorgânico (porcentagem, forma e tamanho das partículas de carga) e com as condições de trabalho [17]. Por exemplo, o mecanismo de iniciação da trinca depende das características microestruturais do material, que pode causar concentrações de tensão, riscos na superfície e microtrincas, no entanto, após a trinca ter sido inicializada, a sua propagação no período subsequente estará relacionada com a intensidade de tensão recebida [57].

No estudo da tenacidade à fratura de compósitos de categorias diferentes (microhíbrido e nanoparticulado) foi verificado semelhança no comportamento, o que pode ser justificado pela alta concentração de partículas de carga presente nestes materiais [37], e corroborado pelos resultados obtidos neste estudo, em que foi possível observar que os valores de tenacidade à fratura aumentaram com o aumento do conteúdo inorgânico. Conforme consta na tabela 5.9 existe uma relação direta da K_{IC} com a concentração deste conteúdo inorgânico, em que a maior K_{IC} foi observada naquele grupo que apresentava a maior quantidade de partículas de carga (70%), quando comparada aos demais grupos, e que o valor de tenacidade diminuiu a medida que foi reduzida a concentração das partículas de carga nos grupos estudados. Essa relação direta entre K_{IC} dos compósitos estudados e o conteúdo inorgânico também tem sido observada previamente [12, 18, 81].

Desta forma, a influência da distribuição do tamanho das partículas de carga é também relatada, pois em compósitos com maior K_{IC} , as partículas de menor tamanho tiveram uma tendência a ocupar os interstícios deixados livres pelas partículas maiores, o que levou a um aumento da densidade do empacotamento, dificultando a propagação da trinca, proporcionando uma menor degradação da resistência do material [54], já que defeitos presentes no material são consideradas as principais origens de fratura [37].

A propagação da trinca pode ser observada através da matriz polimérica em torno das partículas de carga, e todas as superfícies de fratura apresentam características de fratura frágil. Compósitos com partículas maiores apresentam maior K_{IC} , e a distribuição granulométrica mais ampla, independente do tamanho da partícula, está relacionada com a maior resistência à propagação da trinca, e, conseqüentemente, com uma maior longevidade do material [21].

Esta propagação da trinca pode ser observada através de micrografia e acontece predominantemente entre as partículas de carga de vários compósitos estudados [50]. Desta forma, o aumento da porcentagem das partículas de carga promove o aumento da compactação da amostra, e, por conseguinte, a possibilidade de redução da concentração de tensões agindo sobre estas partículas, e, conseqüentemente, a diminuição da propagação de fissuras [18].

Geralmente os defeitos que levam a iniciação da fratura são identificados como distribuição não homogênea de fase orgânica e inorgânica, inclusões, trincas e vazios, e podem estar relacionados com a manipulação e o processamento dos compósitos e estão relacionados com o local do início da fratura [60]. Devido os compósitos serem materiais frágeis, cujas propriedades são diretamente dependentes da presença de defeitos, é de extrema relevância o estudo da análise de fratura. A resistência dos materiais é uma propriedade altamente variável, que depende não só da presença, mas também da distribuição de falhas [82].

Os valores de tenacidade à fratura observados nos compósitos odontológicos comerciais são variáveis e podem sofrer influência da composição monomérica, sendo que as maiores médias foram identificadas naqueles compósitos contendo Bis-GMA quando comparados aos compósitos contendo uretano [75]. No entanto, ao estudar diversos grupos de compósitos experimentais, a maior tenacidade foi observada no grupo contendo 30%Bis-GMA/70%TEGDMA [16], o que vem ao encontro dos resultados deste estudo, pois ao comparar diferentes concentrações de Bis-GMA e TEG-DMA, verificou-se que a maior tenacidade à fratura ocorreu no grupo com a maior concentração de TEGDMA (Tabela 5.8).

Outro fator de análise deste estudo foi a influência do tratamento térmico (TT). É possível verificar por meio de estudos prévios que o TT realizado favorece o aumento dos valores de tenacidade dos compósitos [50], e que o TT realizado em

um menor intervalo de tempo (10 minutos) foi suficiente para melhorar as propriedades de tenacidade quando comparado ao maior intervalo de tempo (3 horas) [6]. Através da fractografia é possível observar uma significativa alteração na propagação da trinca de compósitos estudados como influência do TT, tendo evidenciado um relaxamento das tensões internas, especificamente da interface carga/matriz, que consequentemente poderia melhorar a adesão entre estes componentes (carga/matriz), e possibilitar consequentemente uma melhoria nas propriedades do material [6].

Além disso, a temperatura de 170° C utilizada para o TT neste estudo é justificada por ser uma temperatura mais elevada que a T_g , mas considerada ainda segura devido não causar degradação no material. Esta temperatura além de promover um aumento na energia cinética dos monômeros e radicais livres, possibilita um maior grau de polimerização dos compósitos, assim como relaxamento das tensões de polimerização [24, 27, 47].

No presente estudo foi evidenciado a influência significativa do TT na tenacidade à fratura nos compósitos experimentais (Tabela 5.10), pois os maiores valores de tenacidade foram observados nos espécimes que receberam este tipo de tratamento, quando comparado àqueles que não receberam. O que vem a coincidir com os resultados obtidos em estudo realizado previamente, em que foi avaliada a tenacidade à fratura de compósitos comerciais que foram submetidos ao TT, considerando o mesmo protocolo de realização (170° C por 10 minutos) [44].

O fato de nenhuma interação ter sido significativa merece consideração, em função do efeito do TT ter sido invariante, ou seja, este tratamento sempre melhorou a tenacidade à fratura de maneira proporcional, independente da condição inicial.

Grandes variações dos valores de tenacidade à fratura são observadas entre os materiais odontológicos testados dentro de uma mesma categoria, desta forma, é sugerido que a seleção do material restaurador a ser utilizado, especialmente em áreas de suporte oclusal não deverá ser feita com relação a específica categoria do material, mas levando em consideração as propriedades do material a ser utilizado [12]. Tal como acontece com todos os materiais restauradores dentários, a seleção de uma técnica adequada e de materiais a serem utilizados no paciente, geralmente garante um procedimento clínico bem sucedido [53].

6.3 Resistência à flexão e Módulo de elasticidade

A resistência à flexão (RF) realizada através da técnica dos três pontos vem sendo amplamente utilizada para analisar a capacidade do material restaurador resistir às forças aplicadas antes que ocorra a fratura [8, 11, 18]. De acordo com a norma ISO 4049, os espécimes deverão ser confeccionados com dimensões 25x2x2mm, no entanto, dimensões inferiores (10x2x1mm) vêm sendo utilizadas para a confecção dos espécimes, pois, de forma similar ao que ocorre na avaliação da tenacidade à fratura, espécimes reduzidos necessitam de uma menor quantidade de material, menor tempo de trabalho, facilidade de fotoativação, bem como irradiância transmitida de forma padronizada a partir da realização de uma única fotoativação do compósito [28, 83]. Já que estudos realizados previamente evidenciam que os valores de RF obtidos com as dimensões reduzidas se assemelham àqueles obtidos através da norma internacional [9, 10, 13, 19, 61, 72], é plenamente justificável a utilização de espécimes com estas dimensões.

Além da obtenção dos dados da RF obtidos, outro parâmetro mecânico que pode ser obtido neste ensaio é o módulo de elasticidade (ME) que mede a rigidez do material [59]. O teste de flexão tem como vantagens baixo coeficiente de variação e distribuição de trinca menos complexa [83], além de possibilitar o desenvolvimento de tensões complexas, de maneira semelhante às que ocorrem em condições clínicas [24]. No que se refere ao módulo de elasticidade, diferenças consideráveis podem ser observadas em compósitos comerciais de mesma categoria, indicando que existem diferenças na composição destes materiais dos diferentes fabricantes (tipo de monômero, forma e tamanho da carga inorgânica), as quais influenciam o comportamento mecânico destes compósitos [84].

Uma correlação linear entre resistência à flexão e módulo de elasticidade já foi observada, sendo que quanto maior foi o volume de carga nos compósitos maior se mostrou a RF e ME. Assim sendo, material com baixo módulo de elasticidade quando utilizado em áreas de esforços oclusais estará susceptível a uma maior deformabilidade devido a incidência de tensões mastigatórias, e terá como consequência final a falha catastrófica [11]. Materiais resinosos com maior conteúdo de carga apresentam uma tendência para melhoria da sua resistência [1, 18], o que

vem a ser confirmado pelos resultados deste estudo, através da tabela 5.14 e tabela 5.19.

Entretanto, grandes diferenças podem ser encontradas numa mesma categoria de compósito [59], o que pode ser justificado pela variabilidade da morfologia das partículas, da espessura da camada de silano, que desempenha um papel relevante na adesão da matriz resinosa ao conteúdo inorgânico, a incorporação de partículas pré-polimerizadas ao conteúdo inorgânico, assim como, com a presença de água e a evaporação de alguns componentes inorgânicos [35]. Outra justificativa para os diferentes resultados obtidos nos estudos, é a relação com o grau de conversão observado nos compósitos e no grau de ligações cruzadas [63]. Mas, é sabido que existe uma relação direta entre grau de conversão e propriedades mecânicas e físicas dos compósitos odontológicos [41, 71].

A adição de partículas inorgânicas tem sido o principal fator estudado para o desenvolvimento e caracterização de novos compósitos. Os fabricantes, em geral, fornecem esta informação quando descrevem as propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Compósitos com um mínimo de conteúdo de carga (60% em volume) apresentariam alto módulo elástico, o que tornaria o compósito passível para uso em dentes posteriores [8]. O conteúdo inorgânico interfere na resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos, sendo que uma relação positiva pode ser observada. A presença de nanopartículas de sílica nos compósitos, por exemplo, causam o reforço do material e um aumento significativo nas propriedades mecânicas avaliadas em comparação aos compósitos convencionais [14, 18, 85]. As características destas partículas de carga podem modificar o desempenho mecânico dos materiais; pois a presença de filamentos de vidro, pode justificar o mais alto módulo elástico com o maior aumento na friabilidade do material sob flexão. No que se refere ao módulo de elasticidade, compósitos com alto conteúdo de carga apresentaram maior módulo de elasticidade e suportam mais facilmente às cargas oclusais, minimizando a possibilidade de fratura [8]. É ressaltado que não somente o conteúdo de carga, mas também, a morfologia das partículas pode exercer uma influência na resistência à flexão dos compósitos odontológicos [86]. Por exemplo, partículas de superfície irregular podem promover o acúmulo de tensão no interior do material, e, conseqüentemente, o comprometimento deste [14].

Os resultados da resistência à flexão e módulo de elasticidade obtidos neste estudo evidenciaram uma grande influência do conteúdo inorgânico (Tabela 5.14 e Tabela 5.19), sendo que os maiores valores de RF e ME foram observados nos grupos com maior concentração de partículas de carga (70%). Também a composição monomérica teve influência (Tabela 5.13 e Tabela 5.18), e a maior RF e ME foi encontrada na composição 50%Bis-GMA/50%TEGDMA quando comparada a composição 70%Bis-GMA/30%TEGDMA, o que vem evidenciar que uma maior quantidade relativa de TEGDMA promoveu valores mais elevados. Dados similares foram obtidos em estudos prévios em que a combinação de 50%Bis-GMA/50%TEGDMA apresentaram a maior RF e o mais alto ME [15, 23, 41]. Entretanto, a possibilidade de obtenção de uma composição diversificada dos monômeros promove uma variabilidade nos valores do GC e também das propriedades de RF [15, 23].

Em estudo prévio, a resistência à flexão diminuiu quando aumentou a quantidade de TEGDMA na composição do material [16]. A característica de flexibilidade do TEGDMA permite a criação de uma densa e flexível cadeia/rede polimérica que aumenta a deformação elástica do compósito. A presença de TEGDMA também mostra uma significativa influência nos valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade [59], indicando que, como já referido, as propriedades mecânicas resultam de uma complexa combinação de fatores composicionais e microestruturais e presença de falhas pré-existentes, que variam no processo de fabricação e não podem ser considerados de forma isolada [8, 23, 59]. Em geral, a localização de defeitos estão relacionados à interação interfacial entre partículas inorgânicas e matriz resinosa [14].

A composição da matriz parece ser um fator determinante para o desenvolvimento de tensão de polimerização e contração de polimerização observada nos compósitos [42], e, o aumento do conteúdo de carga por si só não é suficiente para reduzir a contração de polimerização total dos compósitos [10, 13]. Como também, visando a redução da tensão de polimerização, uma contração reduzida associada a um módulo de elasticidade relativamente baixo deve ser considerado. No entanto, é ressaltado que as mudanças no comportamento viscoelástico que ocorre durante a polimerização torna o desenvolvimento de tensões internas um evento bastante complexo [13].

O tratamento térmico (TT) realizado neste estudo também foi outro fator determinante para as propriedades estudadas. Os resultados obtidos por este tipo de tratamento vêm sendo relatado por estudos prévios [27, 44, 46, 51]. O tratamento térmico realizado, por exemplo, a partir da aplicação de calor a 120° C em resinas compostas de uso direto por períodos de 10 minutos ou de 3 horas, mostrou promover o aumento do módulo de elasticidade, sendo que, os resultados obtidos foram semelhantes para os dois tempos de TT [6]. Em outro estudo realizado, o TT aumentou a RF dos espécimes apenas nos primeiros 30 minutos após a fotoativação inicial, pois, a aplicação do TT de forma tardia (de 6 a 120 horas) não teve influência sobre a RF, sendo que, o aumento da RF não pode ser totalmente atribuído a um aumento na conversão monomérica, desta forma, um fator que pode afetar esse aumento da resistência é a homogeneização lenta de tensões internas, que é consequência da contração de polimerização [51].

De forma similar, o TT quando realizado a 170° C por 10 minutos, promove o aumento na RF e dureza dos compósitos, o que pode ser explicado por um aumento no grau de conversão e alívio de tensões, causado por um aumento acima da Tg dos compósitos, sugerindo que este é um mecanismo relevante para a melhoria das propriedades mecânicas destes materiais [24, 27, 46]. Esta metodologia (170° C por 10 minutos) foi utilizada no presente estudo devido esta temperatura de 170° C estar acima da Tg e sob a temperatura de degradação inicial [47]. Os resultados evidenciaram, por exemplo, o aumento da RF e ME nos espécimes que receberam este tipo de tratamento (Tabela 5.15 e Tabela 5.20).

Ao analisar a tabela 5.21 e a figura 5.6 é possível observar que a interação Monômero x Carga (módulo de elasticidade) foi significativa, no entanto, a alteração de composição monomérica foi menos influente com 30% de carga, sendo mais evidente com o aumento da carga para 50% e 70%, sempre considerando a composição Bis=TEG. O fator carga teve atuação em níveis diferentes da composição, em que o aumento da carga, aumentou o módulo de elasticidade em proporções variadas. Por exemplo, ao avaliar a concentração Bis=TEG é possível observar que quando aumenta a carga, aumenta o ME, no entanto, este aumento é muito maior quando passa de 50% para 70%, do que de 30% para 50%. De forma similar, ao analisar as diferentes concentrações de carga (30, 50 e 70%), e comparar os valores obtidos em Bis=TEG daqueles obtidos em 7Bis/3TEG, o efeito do

aumento de carga é muito mais pronunciado quando se passa de 30% para 50%, do que de 50% para 70%.

A interação Carga x TT (módulo de elasticidade) também foi significativa (Tabela 5.22 e Figura 5.7). Ao observar os valores do ME nos espécimes que não receberam TT, o aumento da carga por si só promoveu o aumento do módulo, porém, este aumento foi mais evidente quando passa de 50% para 70%, do que de 30% para 50%. Já nos espécimes que receberam TT, o aumento do ME aconteceu, só que o efeito do aumento não foi tão pronunciado, pois o TT por si só já tinha aumentado o ME.

Diante do exposto, a resistência mecânica dos compósitos está relacionada a vários fatores que não proporcionam individualmente um material com todas as características desejáveis. Modificações na composição das fases orgânica e inorgânica destes materiais devem sempre ser feitas de forma associada, visando alcançar as perspectivas clínicas necessárias [8]. No entanto, foi evidenciado a partir dos resultados obtidos que, além da composição da matriz resinosa e do conteúdo inorgânico, o tratamento térmico adicional realizado nos espécimes é considerado adequado devido permitir melhoria nas propriedades dos compósitos. Desta forma, devido ao TT promover melhorias nas propriedades dos compósitos odontológicos, a associação de compósitos diretos a um simples TT de pós-cura pode ser uma alternativa para os sistemas indiretos atuais, cuja vantagem seria a redução de custo, devido não necessitar de unidades fotopolimerizadoras laboratoriais específicas [27].

7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- A matriz orgânica e o conteúdo inorgânico dos compósitos experimentais influenciaram o grau de conversão, a tenacidade à fratura, bem como, a resistência à flexão e módulo de elasticidade, sendo, desta forma, a primeira hipótese deste estudo rejeitada.
- O tratamento térmico pós-cura realizado nos compósitos experimentais promoveu melhorias em todas as variáveis analisadas deste estudo, sendo, portanto, também rejeitada a segunda hipótese deste estudo.

REFERÊNCIAS¹

1. Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dent Mater*. 2003 Jul;19(5):435-40.
2. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater*. 2011 Jan;27(1):29-38.
3. Terry DA, Touati B. Clinical considerations for aesthetic laboratory-fabricated inlay/onlay restorations: a review. *Pract Proced Aesthet Dent*. 2001 Jan-Feb;13(1):51-8; quiz 60. Review.
4. Cesar PF, Miranda WG Jr, 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 Sep;86(3):289-96.
5. da Silva GR, Simamoto-Júnior PC, da Mota AS, Soares CJ. Mechanical properties of light-curing composites polymerized with different laboratory photocuring units. *Dent Mater J*. 2007 Mar;26(2):217-23.
6. Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography. *Dent Mater*. 1992 Sep;8(5):290-5.
7. Poskus LT, Latempa AM, Chagas MA, Silva EM, Leal MP, Guimarães JG. Influence of post-cure treatments on hardness and marginal adaptation of composite resin inlay restorations: an in vitro study. *J Appl Oral Sci*. 2009 Nov-Dec;17(6):617-22.
8. Adabo GL, dos Santos Cruz CA, Fonseca RG, Vaz LG. The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. *J Dent*. 2003 Jul;31(5):353-9.
9. Pick B, Meira JB, Driemeier L, Braga RR. A critical view on biaxial and short-beam uniaxial flexural strength tests applied to resin composites using Weibull, fractographic and finite element analyses. *Dent Mater*. 2010 Jan;26(1):83-90.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

10. Boaro LC, Gonçalves F, Guimarães TC, Ferracane JL, Pfeifer CS, Braga RR. Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of "low-shrinkage" commercial resin composites. *Dent Mater.* 2013 Apr;29(4):398-404.

11. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009 Dec;13(4):427-38. doi: 10.1007/s00784-009-0258-4. Epub 2009 Feb 26. Erratum in: *Clin Oral Investig.* 2009 Dec;13(4):485-7.

12. Ilie N, Hickel R, Valceanu AS, Huth KC. Fracture toughness of dental restorative materials. *Clin Oral Investig.* 2012 Apr;16(2):489-98.

13. Boaro LC, Gonçalves F, Guimarães TC, Ferracane JL, Versluis A, Braga RR. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites. *Dent Mater.* 2010 Dec;26(12):1144-50.

14. Curtis AR, Palin WM, Fleming GJ, Shortall AC, Marquis PM. The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: the impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength. *Dent Mater.* 2009 Feb;25(2):188-97.

15. Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dent Mater* 2009 Sep;25(9):1082-9.

16. Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dent Mater.* 2009 Sep;25(9):1136-41.

17. Watanabe H, Khera SC, Vargas MA, Qian F. Fracture toughness comparison of six resin composites. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):418-25.

18. Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AN. Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J Prosthodont.* 2010 Feb;19(2):112-7.

19. Gonçalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater.* 2010 Jul;26(7):697-703.

20. Furuse AY, Mondelli J, Watts DC. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. *Dent Mater.* 2011 May;27(5):497-506.
21. Ornaghi BP, Meier MM, Rosa V, Cesar PF, Lohbauer U, Braga RR. Subcritical crack growth and in vitro lifetime prediction of resin composites with different filler distributions. *Dent Mater.* 2012 Sep;28(9):985-95.
22. Tanimoto Y, Kitagawa T, Aida M, Nishiyama N. Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes. *Acta Biomater.* 2006 Nov;2(6):633-9.
23. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998 Jan;14(1):51-6.
24. 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 Jul-Sep;23(3):241-7.
25. Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dent Mater.* 2012 May;28(5):529-34.
26. Soares CJ, Pizi EC, Fonseca RB, Martins LR. Mechanical properties of light-cured composites polymerized with several additional post-curing methods. *Oper Dent.* 2005 May-Jun;30(3):389-94.
27. 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.
28. Gonçalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dent Mater.* 2011 Jun;27(6):520-6.
29. Bowen RL, Rodriguez MS. Tensile strength and modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials. *J Am Dent Assoc.* 1962 Mar;64:378-87.

30. Emami N, Sjö Dahl M, Söderholm KJ. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater.* 2005 Aug;21(8):721-30.

31. Jancar J, Wang W, DiBenedetto AT. On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins. *J Mater Sci Mater Med.* 2000 Nov;11(11):675-82.

32. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006 Dec;22(12):1143-9.

33. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand.* 2002 Jun;60(3):146-50.

34. Ogonyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater.* 2007 Jul;23(7):807-13.

35. Sabbagh J, Ryelandt L, Bachérius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil.* 2004 Nov;31(11):1090-101.

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

37. Rodrigues SA Jr, Scherrer SS, Ferracane JL, Della Bona A. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1281-8.

38. Bagis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater.* 2000 Jul;16(4):244-7.

39. Bağis YH, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. *Dent Mater.* 1997 Jul;13(4):228-32.

40. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dent Mater*. 2008 Sep;24(9):1164-8.
41. Gonçalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res*. 2008 Apr;87(4):367-71.
42. Pick B, Pelka M, Belli R, Braga RR, Lohbauer U. Tailoring of physical properties in highly filled experimental nanohybrid resin composites. *Dent Mater*. 2011 Jul;27(7):664-9.
43. 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 Aug;28(6):447-52.
44. Silva BMH. Efeito do tratamento térmico sobre a sorpção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão de compósitos restauradores diretos [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.
45. Santana IL. Estudo da influência do tratamento por calor em propriedades mecânicas de resinas compostas [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2005.
46. 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.
47. Miyazaki CL, Medeiros IS, Matos JD, Rodrigues LE. Thermal characterization of dental composites by TG/DTG and DSC. *J Therm Anal Calor*. 2010 Oct;102(1):361-7.
48. 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 May;22(5):405-12.
49. Viljanen EK, Skrifvars M, Vallittu PK. Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: degree of conversion and thermal properties. *Dent Mater*. 2007 Nov;23(11):1420-7.

50. 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 Jun;25(6):760-70.
51. 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 Feb;77(2):426-31.
52. Anusavice KJ, Phillips RW, Shen C, Rawls HR. Phillips' science of dental materials. 12th ed. St. Louis:Elsevier/Saunders; 2013.
53. Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res*. 2008 Aug;87(8):710-9.
54. Ornaghi BP. Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.
55. Soderholm KJ. Review of the fracture toughness approach. *Dent Mater*. 2010 Feb;26(2):e63-77.
56. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2009 Oct;2(5):502-11.
57. Loughran GM, Versluis A, Douglas WH. Evaluation of sub-critical fatigue crack propagation in a restorative composite. *Dent Mater*. 2005 Mar;21(3):252-61.
58. Craig RG, Powers JM. Materiais dentários restauradores. 11 ed. São Paulo: Santos; 2006.
59. Rodrigues SA Jr, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater*. 2008 Mar;24(3):426-31.
60. Muench A, Correa IC, Grande RH, João M. The effect of specimen dimensions on the flexural strength of a composite resin. *J Appl Oral Sci*. 2005 Sep;13(3):265-8.

61. Alander P, Lassila LV, Vallittu PK. The span length and cross-sectional design affect values of strength. *Dent Mater.* 2005 Apr;21(4):347-53.
62. Asmussen E, Peutzfeldt A. Flexural strength and modulus of a step-cured resin composite. *Acta Odontol Scand.* 2004 Apr;62(2):87-90.
63. Emami N, Söderholm K. Young's modulus and degree of conversion of different combination of light-cure dental resins. *Open Dent J.* 2009 Oct 1;3:202-7.
64. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res.* 2005 Sep;84(9):822-6.
65. Braga RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *J Appl Oral Sci.* 2004;12(spe):1-11.
66. Latorre-García M, Alvarez-Gayosso C, Barceló-Santana F, Vera-Graziano R. Study of shrinkage-strain and contraction rates of commercial and experimental compomers. *Dent Mater.* 2006 Nov;22(11):1063-70.
67. Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent Mater.* 2005 Jan;21(1):56-67.
68. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Pahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1169-77.
69. Schroeder WF, Vallo CI. Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin. *Dent Mater.* 2007 Oct;23(10):1313-21.
70. Obici AC, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Góes MF, Consani S. Evaluation of mechanical properties of Z250 composite resin light-cured by different methods. *J Appl Oral Sci.* 2005 Dec;13(4):393-8.
71. Gonçalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW, Braga RR. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci.* 2009 Aug;117(4):442-6.

72. Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater*. 2010 Jul;26(7):704-9.
73. de Gee AJ, Pallav P, Werner A, Davidson CL. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. *Dent Mater*. 1990 Oct;6(4):266-70.
74. Scherrer SS, Denry IL, Wiskott HW. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater*. 1998 Jul;14(4):246-55.
75. Knobloch LA, Kerby RE, Seghi R, Berlin JS, Clelland N. Fracture toughness of packable and conventional composite materials. *J Prosthet Dent*. 2002 Sep;88(3):307-13.
76. Anusavice KJ. Phillips - Materiais dentários. 11 ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.
77. Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Fracture behavior of dental composite resins. *Biomed Mater Eng*. 1991;1(1):45-57.
78. Bona AD, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater*. 2003 Nov;19(7):662-9.
79. ASTM Standard E399. Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness K_{IC} of metallic materials. West Conshohocken PA: ASTM International; 2009 [citado 16 jun. 2013]. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/E399.htm>
80. Cardoso PE, Braga RR, Carrilho MR. Evaluation of micro-tensile, shear and tensile tests determining the bond strength of three adhesive systems. *Dent Mater*. 1998 Nov;14(6):394-8.
81. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2009 Oct;2(5):502-11.
82. Baudin C, Osorio R, Toledano M, de Aza S. Work of fracture of a composite resin: fracture-toughening mechanisms. *J Biomed Mater Res A*. 2009 Jun;89(3):751-8.

83. Chung SM, Yap AU, Chandra SP, Lim CT. Flexural strength of dental composite restoratives: comparison of biaxial and three-point bending test. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004 Nov 15;71(2):278-83.
84. Rodrigues Junior SA, Zanchi CH, Carvalho RV, Demarco FF. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites. *Braz Oral Res*. 2007 Jan-Mar;21(1):16-21.
85. Sabbagh J, Vreven J, Leloup G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater*. 2002 Jan;18(1):64-71.
86. Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Hedin NE, Fong H. Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate. *Dent Mater*. 2008 Feb;24(2):235-43.