EZEQUIAS COSTA RODRIGUES JÚNIOR

Estudo de propriedades de resinas compostas *bulk fill*

São Paulo

2015

EZEQUIAS COSTA RODRIGUES JÚNIOR

Estudo de propriedades de resinas compostas *bulk fill*

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho.

São Paulo

2015

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-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Rodrigues Júnior, Ezequias Costa.

Estudo de propriedades de resinas compostas *bulk fill* / Ezequias Costa Rodrigues Júnior ; orientador Leonardo Eloy Rodrigues Filho. -- São Paulo, 2015.

108 p. : fig., tab., graf.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida

1. Resinas compostas. 2. Grau de conversão. 3. Dureza. 4. Resistência à flexão. 5. Tenacidade à fratura. I. Rodrigues Filho, Leonardo Eloy. II. Título.

Rodrigues Júnior EC. Estudo de propriedades de resinas compostas *bulk fill*.
Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: / /2016

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Dedico este trabalho às pessoas que sempre estiveram dispostas a fazer o que fosse preciso pelo meu futuro: minha família, em especial a minha avó (*in memoriam*), Maria de Lourdes da Silva.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ter me guiado até aqui e por saber que Ele sempre estará comigo.

A minha família: meus pais **Eliene** e **Ezequias**. Obrigado por terem investido em mim e por sempre terem priorizado a minha educação. Se não fosse o esforço de vocês, eu não estaria aqui. Sou eternamente grato! Minhas irmãs **Priscila** e **Thays**. Agradeço a Deus por ter tido a oportunidade de ter vindo à terra como irmão de vocês! Vocês me inspiram! Meu cunhado **André**, obrigado pela força de sempre e por ter sido um irmão pra mim. A um dos maiores amores que já pude experimentar na vida: minha avó querida **Maria de Lourdes** (*in memorian*), que sempre me consola em meus sonhos.

Ao meu orientador, **Prof. Leonardo Eloy Rodrigues Filho**, sempre sábio, obrigado pela oportunidade e pela orientação.

Ao **Prof. Carlos Eduardo Francci**, pela ajuda e disposição durante a pesquisa.

Aos amigos cearenses, que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui: **Celiane**, você é parte disso! Obrigado por sempre estar presente, por me escutar, por me fazer ouvir, por ser mãe, mestre e amiga. **Paty** e **Luiza** quanta coisa a gente passou juntos! Ainda não me acostumei a não ter vocês na minha rotina! Muita saudade dos nossos anos em Sobral! **Dani e Flaviane**, saudade de vocês e do 302 B! **Gi**, saudade das nossas conversas, de embalar material no expurgo enquanto falamos besteira, de te perturbar durante os atendimentos clínicos! **Edênia**, obrigado pela amizade, pelos lanches e pelos domingos de Groaíras! **Josué**, mesmo com as nossas vidas corridas, obrigado por sempre se fazer presente e torcer por mim. **Dayane**, obrigado pelos anos de amizade e pela torcida de sempre! Juntos iremos mais longe! Amo vocês!

Aos amigos do 93 C, **Bernar** e **Pedro**, obrigado pela parceria, pelos churrascos, pelas injeções de ânimo, pela conversa jogada fora e pelos treinos! Tamo junto! **Juju** (Brunna Haddad), obrigado pelas risadas, pelos doces e pelo carinho!

A São Paulo e aos amigos que aqui fiz: **Ju Castro**, ami, obrigado pelos almoços, jantares, cafés, pela companhia e pela família tão receptiva e carinhosa! **Fer Bruno**, obrigado pelas conversas e pelos cultos aos domingos. Você foi um presente inusitado! **Mari**, obrigado pela ajuda com a estatística! **Fe Brando**, obrigado pelos cafés, açaís, temakis e pela companhia. **Ba** (dove), obrigado pelas terças-feiras, pela simpatia e por ser essa pessoa tão linda! **Livia** e **Yvette**, meninas, obrigado pelos almoços e pelas conversas produtivas! **Bruno**, man, obrigado pela parceria! **Sandra**, obrigado por ser essa mãezona!

Aos professores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: **Antonio Muench, Roberto Braga, Fernando Neves, Igor Studart, Josete Barbosa, Paulo Capel, Paulo César, Rafael Ballester e Walter Miranda**.

Aos amigos do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: **Alexander Nishida, Alice Natsuko, Ana Carolina Freitas, Ana Carolina Romero, Carina Tanaka, Cláudia Carrara, Erick Lima, Fabrícia Araújo, Flávia Ibuki, Juliana Aguiar, Karen Fukushima, Kelli Monteiro, Flávio Umeda, Letícia Boaro, Marcela Rodrigues, Marina Roscoe, Ranulfo Miranda, Stéphanie Favero e Thaty Xavier**, pela companhia nas disciplinas, na rotina e por sempre estarem dispostos a ajudar.

Aos colaboradores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: **Rosinha** e **Eli** pela disposição e agilidade em resolver os nossos problemas. A **Dona Fran**, pelo cafezinho e simpatia de todos os dias. Ao **Antônio**, por ter sido uma das peças fundamentais para que os experimentos pudessem ser realizados.

Aos fabricantes **Coltene Whaledent, Heraeus Kulzer, KaVo Kerr e 3M ESPE** pela doação dos materiais utilizados na pesquisa.

A **Capes** pela concessão da bolsa de mestrado.

Experiência é o nome que damos aos nossos erros.

Oscar Wilde

RESUMO

Rodrigues Júnior EC. Estudo de propriedades de resinas compostas *bulk fill* [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015.

Diante da evolução da composição das resinas compostas e do lançamento de compósitos do tipo *bulk fill*, faz-se necessário o estudo do desempenho dessa nova classe de materiais. Para isso, o presente estudo teve como objetivo avaliar propriedades como grau de conversão (GC), dureza Knoop (KHN), resistência à flexão (RF) e tenacidade à fratura (K_{IC}) de sete compósitos *bulk fill* (EverX Posterior, EXP; Filtek Bulk Fill Flow, FBFF; *Fill-Up!*, FU; SonicFill, SF; Surefil SDR, SDR; Tetric EvoCeram Bulk Fill, TECBF; Venus Bulk Fill, VBF) e um compósito nanohíbrido convencional (Charisma Diamond, CD). De forma complementar, foi realizado tratamento térmico a 170 °C por 10 minutos para melhor compreensão do comportamento desses materiais quanto ao potencial de conversão e à indução de tensões na interface carga/matriz. A avaliação do GC (n=3) foi realizada através de espectroscopia FTIR, a leitura da dureza Knoop foi realizada nas superfícies do topo e da base (n=3), e os ensaios de RF de três pontos (n=10) e K_{IC} (n=10) em máquina de ensaios universais. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (complementados pelo teste de Tukey) ou teste Kruskal-Wallis, com nível de significância de 5%. A análise do GC (%) revelou diferença entre os materiais testados, sendo que todas as resinas *bulk fill* apresentaram valores maiores que a resina convencional: SF (75,7) > VBF (66,7) = EXP (66,4) = SDR (62,8), sendo esta também semelhante a FU (60,0); FU, TECBF (56,6), FBFF (56,6) e CD (54,5) apresentaram conversão semelhante. Os valores de KHN variaram de acordo com o material e com a superfície: apenas SF apresentou KHN semelhante (na superfície do topo) a CD, entretanto não foi possível realizar a leitura da superfície da base deste último material; SF, TECBF e FBFF apresentaram valores de KHN diferentes nas superfícies topo e base; EXP, FU, SDR e VBF mantiveram os valores de dureza do topo semelhantes à superfície da base. Para a RF (MPa), os resultados variaram de acordo com o material: EXP (122,54) = SF (101,09) = CD (99,15), sendo estes

dois últimos semelhantes a FU (83,86) e TECBF (82,71), os quais não diferiram da resina SDR (65,18); esta última também mostrou comportamento semelhante a FBFF (60,85) e VBF (59,90). Quanto ao K_{IC} (MPa.mm^{0,5}), EXP (3,35) apresentou o maior valor, semelhante a SF (2,42), que por sua vez também foi igual ao compósito convencional CD (2,01); CD apresentou K_{IC} semelhante a SDR (1,74); SDR = VBF (1,59) = TECBF (1,57); TECBF, FU (1,54) e FBFF (1,37) apresentaram valores semelhantes. Na dependência do material, o tratamento térmico aumentou os valores dos parâmetros estudados, apontando limitações da reação de polimerização dos compósitos estudados. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que: resinas *bulk fill* apresentam elevado GC, superior à resina convencional estudada; a nova classe de materiais restauradores é capaz de polimerizar em profundidade e alguns materiais apresentam KHN semelhantes no topo e na base de espécimes de 4 mm de profundidade; RF e K_{IC} variaram de acordo com o material, e o compósito EXP apresentou os maiores valores para ambos os testes.

Palavras-chave: Resinas compostas *bulk fill*. Tratamento térmico. Grau de conversão. Dureza. Resistência à flexão. Tenacidade à fratura.

ABSTRACT

Rodrigues Júnior EC. Study of properties of bulk-fill resin composites [dissertation]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015.

Facing the evolution of the resin composites and the release of the bulk-fill composite type, it is necessary to study the performance of this new class of materials. For this, the present study aimed to evaluate properties such as degree of conversion (DC), Knoop hardness (KHN), flexural strength (FS) and fracture toughness (K_{IC}) of seven bulk-fill composites (EverX Posterior, EXP; Filtek Bulk Fill Flowable, FBFF; Fill-Up!, FU; SonicFill, SF; Surefil SDR, SDR; Tetric EvoCeram Bulk Fill, TECBF; Venus Bulk Fill, VBF) and a conventional nanohybrid composite (Charisma Diamond, CD). Complementarily, heat treatment was performed at 170 °C for 10 minutes for better understanding the behavior of these materials. Evaluation of DC (n=3) was performed by FTIR spectroscopy, the evaluation of Knoop hardness was made on the top and bottom surfaces (n=3), and three point bending test (n=10) and K_{IC} (n=10) were evaluated on a universal testing machine. The results were submitted to analysis of variance (complemented by Tukey test) or Kruskal-Wallis test with 5% significance level. Analysis of DC (%) revealed differences between tested materials, and all bulk-fill resins had higher values than the conventional resin: SF (75.7) > VBF (66.7) = EXP (66.4) = SDR (62.8), which was also similar to FU (60.0); FU, TECBF (56.6), FBFF (56.6) and CD (54.4) showed similar conversion. KHN values showed variations according to the material and the surface: only SF showed a similar KHN (on the top surface) to CD, however it was not possible to read the bottom surface of this latter material; SF, TECBF and FBFF presented different KHN values on the top and bottom surfaces; EXP, FU, SDR and VBF maintained top and bottom similar hardness values. For FS (MPa), the results varied according to the material: EXP (122.54) = SF (101.09) = CD (99.15), the latter two being similar to FU (83.86) and TECBF (82.71), which did not differ from SDR resin (65.18); the latter showed similar behavior to FBFF (60.85) and VBF (59.90). As for K_{IC} (MPa.mm^{0.5}), EXP (3.35) had the highest value, similar to SF (2.42), which in turn was also equal to the conventional composite CD (2.01); CD presented K_{IC} similar to SDR (1.74); SDR =

VBF (1.59) = TECBF (1.57); TECBF, FU (1.54) and FBFF (1.37) were similar. Depending on the material, heat treatment increased the values of the parameters, pointing limitations of polymerization reaction of the studied composites. Based on these results, it can be concluded that: bulk fill resins have high DC, higher than the conventional resin studied; the new class of restorative materials is capable of polymerizing in depth and some materials exhibited similar KHN at the top and bottom surfaces of 4 mm depth specimens; FS and K_{IC} varied according to the material, and the EXP composite showed the highest values for both tests.

Keywords: Bulk fill resin composites. Heat treatment. Degree of conversion. Knoop hardness. Flexural strength. Fracture toughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução das resinas compostas restauradoras	25
Figura 2.2 - Estruturas químicas dos monômeros dimetacrilatos mais comumente utilizados na formulação de resinas compostas	26
Figura 2.3 - Representação esquemática das fases da reação de polimerização das resinas compostas.	30
Figura 4.1 - LED Valo Cordless (Ultradent) com 10 mm de diâmetro da ponta ativa	46
Figura 4.2 - Forno para anel de fundição modelo 3000 (EDG).....	47
Figura 4.3 - Materiais e equipamentos utilizados para a análise do grau de conversão	48
Figura 4.4 - Matriz utilizada na análise de dureza.....	50
Figura 4.5 - Esquema representativo da montagem do corpo de prova sobre os apoios em máquina de ensaios universais para o teste de resistência à flexão	51
Figura 4.6 - Esquema representativo do corte realizado em lâmina de barbear para confecção do entalhe nos espécimes utilizados no ensaio de tenacidade à fratura	53
Figura 4.7 - Teste de tenacidade à fratura realizado em máquina de ensaios universais. No canto direito superior, esquema representativo das dimensões do espécime utilizado para o teste de tenacidade à fratura	54

Figura 4.8 - Fluxograma de testes realizados no presente estudo	55
Figura 5.1 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	58
Figura 5.2 - Médias e desvio padrão de grau do conversão (%) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	59
Figura 5.3 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	59
Figura 5.4 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	60
Figura 5.5 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada.	62
Figura 5.6 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	63
Figura 5.7 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	63
Figura 5.8 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	64
Figura 5.9 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	65
Figura 5.10 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	66

Figura 5.11 - Médias e desvio padrão da resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	66
Figura 5.12 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	67
Figura 5.13 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	68
Figura 5.14 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	69
Figura 5.15 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico	69
Figura 6.1 - Molécula de TMPTMA (trimetilolpropano trimetacrilato).....	73
Figura 6.2 - Molécula do Ivocerin, fotoiniciador adicional presente na composição da resina Tetric EvoCeram Bulk Fill.....	74
Figura 6.3 - Estrutura molecular do monômero TCD-DI-HEA.....	74
Figura 6.4 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação exemplificando os tipos de falhas em testes de tração de compósitos reforçados por fibras	83
Figura 6.5 - Modelo ilustrativo da dinâmica de fratura em compósitos reforçados por fibras	84
Figura 6.6 - Fluxograma da dinâmica de fratura de compósitos reforçados por fibras	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 - Materiais utilizados neste estudo (conforme descrição dos fabricantes)	44
Quadro 4.2 - Análise estatística aplicada aos grupos, conforme resultados dos testes de normalidade e homocedasticidade	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	57
Tabela 5.2 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	58
Tabela 5.3 - Médias (desvio padrão) de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada.	61
Tabela 5.4 - Médias (desvio padrão) de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	62
Tabela 5.5 - Médias (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	64
Tabela 5.6 - Médias (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	65
Tabela 5.7 - Médias (desvio padrão) de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada	67
Tabela 5.8 - Médias (desvio padrão) de tenacidade à fratura (MPa.mm ^{0,5}) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico	68
Tabela 6.1 - Quantidades de monômeros detectados em compósitos <i>bulk fill</i> em % da área do cromatograma através de cromatografia líquida/espectroscopia de massa.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	análise de variância
BAPO	óxido bisacilfosfino
BHT	hidroxitolueno butilado
Bis-EMA	bisfenol A etoxilado dimetacrilato
Bis-GMA	bisfenol A glicidil dimetacrilato
CD	Charisma Diamond
CQ	canforoquinona
DMAEMA	N,N-dimetilaminoetil metacrilato
EBPADMA	bisfenol A etoxilado dimetacrilato
EXP	EverX Posterior
FBFF	Filtek Bulk Fill Flow
FTIR	espectroscopia por transformada de <i>Fourier</i>
FU	<i>Fill-Up!</i>
GC	grau de conversão
GMA	glicidil éster dimetacrilato
ISO	<i>International Standard Organization</i>
KHN	dureza Knoop
K _{IC}	tenacidade à fratura
LED	luz emissora de diodo
MAPO	óxido monoacilfosfino
MMA	metil metacrilato
n	número de espécimes por grupo
PMMA	polimetil metacrilato
PPD	fenilpropanediona
RF	resistência à flexão
RPIP	rede polimérica interpenetrante
SDR	Surefil SDR
SENB	<i>single edge notched beam</i>
SF	SonicFill
TCD-DI-HEA	bis-(acrilóiloximetil) triciclo[5.2.1.0.sup.2,6] decano

TECBF	Tetric EvoCeram Bulk Fill
TEGDMA	triétileno glicol dimetacrilato
T _g	temperatura de transição vítrea
TMPTMA	trimetilolpropano trimetacrilato
TPO	2,4,6-óxido trimetilbenzoil difenilfosfino
UDMA	uretano dimetacrilato
UV	ultra-violeta
VBF	Venus Bulk Fill

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
°C	graus Celsius
cm	centímetro
cm ⁻¹	centímetro a menos um
g	grama(s)
g/mol	grama(s) por mol
h	hora(s)
J/cm ²	Joule por centímetro quadrado
min	minuto(s)
mm	milímetro(s)
mm/min	milímetro(s) por minuto
mol	mol
MPa	MegaPascal
MPa.mm ^{0,5}	MegaPascal por milímetro quadrado
mW	miliWatt
mW/cm ²	miliWatt por centímetro quadrado
N	Newton
nm	nanometro(s)
Pa	Pascal
rpm	rotações por minuto
vol.	volume
µm	micrometro(s)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 RESINAS COMPOSTAS EM ODONTOLOGIA	24
2.1.1 Composição das resinas compostas	24
2.1.2 Reação de polimerização das resinas compostas	29
2.1.3 Contração de polimerização das resinas compostas	31
2.2 PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS	32
2.2.1 Grau de conversão	32
2.2.2 Dureza	33
2.2.3 Resistência à flexão	34
2.2.4 Tenacidade à fratura	35
2.3 RESINAS <i>BULK FILL</i>	36
2.4 TRATAMENTO TÉRMICO EM COMPÓSITOS	39
3 PROPOSIÇÃO	43
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 PROTOCOLOS DE TRATAMENTO	46
4.1.1 Sem tratamento térmico	46
4.1.2 Com tratamento térmico	46
4.2 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO	48
4.3 ANÁLISE DA DUREZA	50
4.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	51
4.5 TESTE DE TENACIDADE À FRATURA	53
4.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS	56
5 RESULTADOS	57
5.1 GRAU DE CONVERSÃO	57
5.1.1 Sem tratamento térmico	57
5.1.2 Com tratamento térmico	58
5.2 DUREZA	61
5.2.1 Sem tratamento térmico	61
5.2.2 Com tratamento térmico	62

5.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	64
5.3.1 Sem tratamento térmico	64
5.3.2 Com tratamento térmico.....	65
5.4 TENACIDADE À FRATURA.....	67
5.4.1 Sem tratamento térmico	67
5.4.2 Com tratamento térmico.....	68
6 DISCUSSÃO	70
6.1 GRAU DE CONVERSÃO	71
6.2 DUREZA	77
6.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	82
6.4 TENACIDADE À FRATURA.....	88
7 CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

As resinas compostas têm sido utilizadas em Odontologia há mais de 50 anos. Inicialmente, a aplicabilidade desse material acabou ficando restrita à utilização em dentes anteriores devido à baixa resistência ao desgaste. Com a evolução da Odontologia Restauradora, esforços foram despendidos na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas desses materiais. Dessa forma, a partir dos anos 80, novas formulações possibilitaram a utilização de compósitos como alternativa restauradora em reabilitações posteriores. Entretanto, ainda hoje alguns desfechos relacionados à contração de polimerização, propriedade inerente a esses materiais, como sensibilidade pós-operatória, deflexão de cúspides, fratura de margens de esmalte, formação de fendas na interface dente/restauração, manchamento marginal e cárie secundária são reportados. Ademais, fratura e descolamento da restauração, e fratura da estrutura dentária estão associadas a propriedades mecânicas deficientes.

Na tentativa de superar esses inconvenientes, vários produtos e técnicas foram desenvolvidos. Em meados da década de 1980, as resinas compostas passaram a serem utilizadas com finalidade restauradora indireta, técnica que permite melhor adaptação marginal e a utilização de maiores doses de luz, além da fotoativação de faces internas da restauração, o que minimiza a tensão de polimerização experimentada pela interface adesiva. Além disso, tratamentos secundários de cura, como a aplicação de calor, podem aumentar a resistência mecânica da restauração. Estudos têm mostrado que o tratamento térmico de peças confeccionadas com resina composta de uso direto pode aumentar o grau de conversão e propriedades como dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura. Da mesma forma, tratamentos por calor podem contornar limitações da reação de polimerização por luz, como por exemplo a diminuição da mobilidade de espécies reativas devido à viscosidade inicial da massa e à vitrificação do reticulado polimérico, além da indução de tensões e da formação de espaços vazios na interface carga/matriz, que podem funcionar como possíveis trajetórias para a propagação de trincas e defeitos.

Dentre modificações relacionadas à composição das resinas compostas, a mais recente evolução foi o lançamento dos chamados compósitos *bulk fill*, que

possuem como principal vantagem a possibilidade de inserção de incrementos de até 5 mm de espessura. A tecnologia empregada na formulação desses materiais depende do fabricante, mas alguns mecanismos para assegurar cura suficiente e propriedades mecânicas adequadas são: emprego de novos monômeros à base de metacrilato, utilização de moduladores químicos da reação de polimerização, novos sistemas fotoiniciadores, aumento da translucidez e o reforço da fase inorgânica por fibras de vidro.

Entretanto, apesar do enfoque atual no estudo de compósitos *bulk fill*, a literatura ainda é controversa quanto ao seu desempenho. Devido à restrição de patentes dos novos componentes presentes nesses materiais, não há meios diretos de avaliá-los de forma individual e pouco ainda se sabe acerca da influência destes sobre o potencial de conversão e de indução de tensões na interface carga/matriz.

Diante disso e da grande publicidade empregada na tentativa de se popularizar o uso desses materiais, faz-se necessário o estudo do comportamento destes frente a compósitos ditos convencionais na condição fotoativada, simulando a condição de cura clínica, e quando submetidos a tratamento térmico, no intuito de se estudar o real potencial de conversão, além de validar a utilização destes como material restaurador indireto com propriedades mecânicas aumentadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESINAS COMPOSTAS EM ODONTOLOGIA

2.1.1 Composição das resinas compostas

Um dos primeiros relatos do uso de compósitos em Odontologia data do ano de 1963, quando Bowen propôs a formulação de um material estético e definitivo para ser aplicado diretamente em dentes anteriores, que proporcionasse menor solubilidade em relação aos cimentos de silicato e maior estabilidade dimensional que resinas à base de metil metacrilato, opções restauradoras estéticas da época. Sua proposta estava baseada no princípio do reforço da matriz orgânica por fibras, partículas inorgânicas ou a associação destas. Foram utilizadas partículas de vidro de aproximadamente 150 µm, tratadas superficialmente com vinilsilano. Além do reforço, outra hipótese era a diminuição da contração de polimerização, propriedade inerente aos materiais poliméricos. Os dois materiais experimentais (matrizes resinosas à base de Bis-GMA e metil metacrilato, ambas reforçadas por partículas inorgânicas) apresentaram menor contração de polimerização, coeficiente de expansão térmico-linear mais compatível à estrutura dentária e maiores valores de resistência à compressão, módulo de elasticidade e dureza em comparação às resinas acrílicas ativadas quimicamente comercialmente disponíveis na época. Além disso, menores valores de sorção e solubilidade e maior resistência à tração foram observados em relação aos cimentos de silicato¹.

Desde então, esses materiais passaram por várias mudanças, desde a ativação por luz UV, a adição de monômeros dimetacrilatos de diferentes pesos moleculares à matriz de Bis-GMA e a modificação no tamanho, formato e volume das partículas de carga, passando pela formulação de composições para uso indireto e materiais de diferentes viscosidades até compósitos de baixa tensão de polimerização². Mais recentemente, foram lançados materiais que, por gerarem baixa tensão de polimerização e maior profundidade de cura, permitem a

fotoativação de incrementos mais volumosos de até 4 a 5 mm de espessura, diminuindo o tempo clínico do procedimento restaurador³⁻⁷ (Figura 2.1).

Figura 2.1 - Evolução das resinas compostas restauradoras (adaptado de Ferracane JL, 2011²)

Resinas compostas são formadas por uma matriz polimérica tipicamente à base de monômeros dimetacrilato, partículas inorgânicas de vidro radiopaco, um agente de união à base de silano que possibilita a união entre a matriz e a fase inorgânica, pigmentos à base de óxidos metálicos, além de iniciadores e inibidores, que agem como moduladores da reação de polimerização^{2,8}.

O monômero dimetacrilato mais comumente utilizado na composição das resinas compostas é o Bisfenol A glicidil dimetacrilato (Bis-GMA)⁹, resultado da reação do bisfenol A com o glicidil éster dimetacrilato (GMA)¹⁰ (Figura 2.2). Devido ao elevado peso molecular (510,6 g/mol)¹⁰ e à alta viscosidade (1200 Pa)^{11,12}, que restringem a mobilidade das espécies reativas durante a polimerização, o grau de conversão do seu homopolímero após 24 horas é de apenas 34,5%¹² e a contração de polimerização de aproximadamente 6,4%¹¹. Para alcançar maiores valores de conversão, faz-se necessária a adição de monômeros de menores pesos moleculares como o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA), o que melhora a reatividade dos componentes¹²⁻¹⁵ e, dependendo da proporção empregada, pode aumentar a conversão monomérica para até 60,9% e 57,1%, respectivamente¹⁰.

Figura 2.2 - Estruturas químicas dos monômeros dimetacrilatos mais comumente utilizados na formulação de resinas compostas (adaptado de Sideridou et al¹⁰)

O TEGDMA é o principal monômero diluente empregado nas resinas compostas devido ao seu baixo peso molecular (286,3 g/mol)¹⁰ e viscosidade de 0,011 Pa^{11,12}, o que proporciona maior facilidade deste em reagir em estágios mais avançados do processo, como na fase pós-gel, onde a mobilidade das espécies reativas é restringida pela formação de uma rede polimérica tridimensional. Misturas contendo TEGDMA fornecem melhor manipulação e menor viscosidade, contudo a principal desvantagem dessa espécie monomérica reside na contração de polimerização de cerca de 11,9%¹¹. Devido ao tamanho reduzido de sua molécula em relação a monômeros como Bis-GMA e Bis-EMA, a concentração de ligações duplas é maior, portanto, em níveis semelhantes de grau de conversão, esta molécula pode levar à formação de uma rede mais densa e reticulada¹⁶. O grau de conversão final deste monômero pode chegar a 82,5% após 24 horas¹².

Outros monômeros empregados são o bisfenol A etoxilado dimetacrilato (Bis-EMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA). Apesar de ser análogo do Bis-GMA e possuir alto peso molecular (540 g/mol), a ausência de dois grupos hidroxila na molécula do Bis-EMA é responsável pela baixa viscosidade de 0,9 Pa^{10,12} e alta conversão de 75,5% após 24 horas¹². O monômero UDMA possui peso molecular de 470 g/mol e viscosidade maior (23,0 Pa)¹² que o Bis-EMA devido à presença de

ligações hidrogênicas -NH- e à quantidade de grupos carbonila (C=O) presentes em sua molécula¹⁰. Sua conversão após 24 horas pode chegar a 72,4%¹².

Gajewski et al.¹² caracterizaram isoladamente os monômeros mais comumente empregados em Odontologia. A ausência de fortes interações secundárias intermoleculares, como pontes de hidrogênio, além da baixa viscosidade e da alta flexibilidade conferem ao TEGDMA os mais altos valores de conversão monomérica. O baixo peso molecular dessa molécula facilitou a lixiviação e seu caráter altamente hidrofílico implicou na maior sorção de água dentre os monômeros estudados. A alta viscosidade e a restrição da mobilidade necessária para a formação de uma rede polimérica levou aos menores valores de conversão no Bis-GMA, o que se traduziu em baixos valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade. O Bis-EMA mostrou a menor sorção e solubilidade em água devido a sua alta hidrofobicidade e alta conversão, respectivamente.

A associação de diferentes monômeros pode levar a diferentes valores de grau de conversão e propriedades mecânicas. Gonçalves et al.¹⁷ estudaram a influência da quantidade de TEGDMA diluente em dois monômeros base (Bis-GMA e UDMA) em diferentes proporções (Bis-GMA:TEGDMA e UDMA:TEGDMA) sobre propriedades como grau de conversão, contração volumétrica, estresse de polimerização, módulo de elasticidade e viscosidade. Para ambas as bases, maiores quantidades de TEGDMA diminuíram a viscosidade e influenciaram positivamente o grau de conversão e o módulo de elasticidade, contudo aumentaram a contração volumétrica e o estresse de polimerização. Apesar de ambos os monômeros base serem considerados de alta viscosidade, é possível alcançar valores menores de tensão de polimerização e alta conversão com baixas quantidades de TEGDMA em formulações à base de UDMA, devido à sua alta flexibilidade¹⁷. A relação 1/1 Bis-GMA/TEGDMA aumenta o valor máximo de conversão para 60,9% em comparação à relação 7/3 da mesma composição (54,9%)¹⁰. Outro estudo evidenciou a diminuição da viscosidade da massa através do aumento da proporção TEGDMA como monômero diluente em relação a monômeros base como o Bis-GMA e o Bis-EMA devido à quebra de ligações intermoleculares do sistema¹⁶.

A presença de partículas de carga é um fator determinante no comportamento mecânico das restaurações à base de compósitos, melhorando a resistência à abrasão^{18,19}, aumentando a resistência mecânica^{19,20} e reduzindo a

contração^{18,21-23} e o estresse de polimerização²². A presença desses componentes também aumenta a viscosidade¹⁸, a dureza²⁰ e reduz o creep²⁴.

Maiores quantidades de carga implicam em menor quantidade de matriz orgânica, passível de contração durante a polimerização. Portanto, o conteúdo de carga está inversamente relacionado à porcentagem de contração do material e à tensão experimentada pela interface adesiva durante a sua polimerização²². Um estudo avaliando compósitos nanoparticulados experimentais mostrou que quanto maior o tamanho da partícula, maior a rugosidade e a dureza superficial, entretanto o material apresentará uma superfície com menos brilho²⁵. O aumento do conteúdo de carga aumenta o módulo de elasticidade, pois a deformação elástica da matriz orgânica é reduzida pela adesão às partículas de carga e pelo encurtamento das cadeias poliméricas²². Exemplos de partículas de carga são o vidro de bário, que proporciona radiopacidade, a sílica amorfa, que facilita a manipulação e o itérbio, devido as suas propriedades estéticas²⁰.

Devido às naturezas distintas da matriz orgânica e das partículas de carga, faz-se necessária a utilização de um agente de união² que proporcione uma melhor distribuição de tensões entre os componentes do material. A utilização do silano, já relatada por Bowen¹, permite a formação de ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica²⁶ através da copolimerização entre os grupos metacrilóilos do agente silano, aderido à superfície das partículas de carga, aos monômeros metacrilatos através de uma reação de polimerização iniciada por radicais livres²⁷. Isso propicia melhores propriedades mecânicas e a distribuição uniforme de tensões ao longo da restauração¹.

O iniciador mais comumente utilizado nas resinas compostas fotoativáveis é a canforoquinona, de peso molecular 166 g/mol¹², que absorve luz no comprimento de onda de 400 a 550 nm, com pico máximo de absorção no comprimento de 470 nm²⁸ e está presente na concentração de 0,2% em peso⁹. Outras moléculas iniciadoras menos usuais são o óxido monoacilfosfino (MAPO), óxido bisacilfosfino (BAPO) e a fenilpropanediona (PPD) com faixa/pico máximo de absorção de 300-430/381 nm, 300-440/370 nm e 300-480/393, respectivamente²⁸. Moléculas co-iniciadoras, como o N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA)^{9,12,29} podem estar presentes na concentração de 0,15% em peso⁹.

Outro importante modulador da reação é o hidroxitolueno butilado (BHT)²⁹, que está presente na concentração de 0,01% em peso⁹. A função desse

componente é a de doar hidrogênio para retardar a reação de polimerização, diminuindo a taxa de polimerização e reduzindo a conversão do monômero em polímero em um certo intervalo de tempo. O efeito do inibidor é evitar que a reação ocorra dentro de um intervalo de tempo conhecido, chamado de tempo de indução³⁰, aumentando a vida útil do material.

2.1.2 Reação de polimerização das resinas compostas

O processo de polimerização de resinas fotoativáveis à base de dimetacrilatos é uma reação desencadeada pela irradiação de luz azul, que sensibiliza uma molécula fotoiniciadora, geralmente a canforoquinona, e gera radicais livres, que clivam as ligações insaturadas ($C=C$) dos grupos metacrilato, gerando uma reação em cadeia²⁸, que pode levar à formação de longas cadeias poliméricas ou ao estabelecimento de ligações cruzadas entre cadeias³¹.

Didaticamente, essa reação pode ser classificada em três fases: iniciação, propagação e terminação (Figura 2.3). Durante a fase de **iniciação**, um radical livre é gerado a partir de uma amina terciária através da ativação de uma molécula fotossensível ou um fotoiniciador por um fóton de comprimento de onda específico. O radical recém formado reage rapidamente com um monômero vizinho ao clivar sua ligação insaturada $C=C$ ²⁸, criando um centro reativo. Cada molécula de monômero adicionada a um centro reativo desencadeia a formação de um novo centro reativo³². Dessa forma, inicia-se uma reação em cadeia, a **propagação**, na qual o polímero cresce pela clivagem em série de ligações $C=C$ pelo radical livre e a adição de um grande número de unidades de monômeros um após o outro. O polímero pode, então, crescer linearmente através da adição sucessiva de centenas ou milhares de moléculas de monômeros³² (ilustrado pelas reações 1, 2, 3, n), deixando ligações duplas não reagidas/pendentes, ou tridimensionalmente, ligando-se a outra cadeia polimérica, criando ligações cruzadas^{28,33}. A adição de unidades suplementares continua até que o crescimento da cadeia polimérica cesse devido à desativação de um centro reativo por uma ou mais possíveis reações de **terminação**^{28,32}, caracterizada pelo estabelecimento de uma ligação primária de carbono entre duas moléculas previamente sensibilizadas. É importante ressaltar

que apesar da classificação em fases, dependendo do estágio da reação, o processo é dinâmico e, portanto, as três fases podem acontecer simultaneamente.

Figura 2.3 - Representação esquemática das fases da reação de polimerização das resinas compostas. **CQ**: canforoquinona; **A**: amina terciária; **•** indica um radical livre. (1), (2), (3) e (n) representam os passos teóricos da adição linear de monômeros; **n** e **m**: grandes quantidades de unidades de monômeros. Um radical aprisionado é ilustrado na seção terminação e a mobilidade segmentar é representada por uma seta cinza sinuosa. Setas cinzas duplas indicam radicais prontos para reagir entre si (terminação) (adaptado de Leprince et al.²⁸)

À medida que a reação de polimerização acontece, dois eventos podem ser observados. O primeiro deles é a **autoaceleração**, que corresponde a um aumento da taxa de polimerização simultaneamente à diminuição da quantidade de unidades monoméricas disponíveis³³. Nesse momento, a taxa de polimerização supera a taxa de terminação e uma densa e viscosa rede é formada devido ao crescimento de

cadeias poliméricas. Ao progredir da reação, a mobilidade dos radicais se torna cada vez menor e ambas as taxas de propagação e terminação se igualam³⁴. Contudo, devido à mobilidade limitada causada pela vitrificação da massa, propagação e terminação se tornam difuso-controladas, caracterizando a **autodesaceleração**. Esse fenômeno diminui drasticamente a taxa de polimerização³³. Fatores como viscosidade, conteúdo de carga²³, protocolo de fotoativação^{29,35} e componentes monoméricos^{10,16} podem afetar as fases de propagação e terminação. O TEGDMA, por exemplo, apresenta uma capacidade de se difundir mais facilmente e um arranjo estrutural que além de favorecer a propagação durante a geleificação, também facilita a terminação durante a vitrificação. Em contrapartida, o Bis-GMA apresenta baixa mobilidade molecular devido a sua alta viscosidade causada pela presença de anéis aromáticos na sua cadeia principal (Figura 2.2)¹⁶.

Estudos têm comprovado que, em compósitos fotoativados, a reação de polimerização não se restringe apenas ao momento da aplicação de luz, mas pode perdurar mais lentamente por dias^{12,36}. Mesmo assim, ao final do processo, ligações duplas permanecem como unidades de monômeros não reagidos ou grupos metacrilatos nas extremidades de cadeias poliméricas^{33,37}.

2.1.3 Contração de polimerização das resinas compostas

A reação de polimerização das resinas compostas é acompanhada por uma contração volumétrica que pode variar de 1,8% a 3,3%^{21,38} de acordo com a cinética da reação, composição orgânica, fração inorgânica e grau de conversão do material²⁹. Antes da ativação, os monômeros encontram-se em uma distância de equilíbrio entre si, atraídos pela ação de forças de Van der Waals. Durante a reação, os monômeros tendem a difundir-se pela massa e estabelecer ligações covalentes⁷, causando a contração da massa igualmente em todas as direções devido ao comportamento isotrópico desses materiais³⁹. Dessa forma, o material passa de um comportamento viscoelástico puro antes da reação para um comportamento predominantemente elástico ao final da cura¹⁶.

A porcentagem de contração de polimerização é influenciada positivamente pela quantidade e conteúdo orgânico da mistura^{17,23}, temperatura da reação^{34,40} e dose de energia^{35,41}, e negativamente pela porcentagem de conteúdo inorgânico^{22,23}.

Clinicamente, a diminuição do volume da restauração, confinada e aderida às paredes cavitárias, leva ao desenvolvimento de tensões de polimerização na interface adesiva, que podem levar a eventos como: sensibilidade pós-operatória^{39,42}, formação de fendas na interface dente/restauração^{6,43,44}, cárie secundária^{39,45,46}, manchamento marginal⁴⁷, deflexão de cúspides⁴⁸⁻⁵², microtrincas e fratura de margens de esmalte^{53,54}, descolamento^{42,55} e até fratura do dente e da restauração^{45,55}. A magnitude da tensão de polimerização pode ser influenciada por fatores como: cinética da reação⁵⁶, concentração de inibidores²⁹, grau de conversão^{17,23,29,35}, viscosidade¹⁷, Tg¹⁶, contração de polimerização^{17,23,57}, dose de energia^{35,41}, espessura do incremento^{47,56}, Fator C⁴⁸, temperatura da reação⁵⁸, conteúdo orgânico²³, concentração de diluentes¹⁶, conteúdo inorgânico^{22,23}, módulo de elasticidade⁵⁶, geometria da cavidade⁴⁷ e complascência do remanescente dentário⁵⁶.

2.2 PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS

2.2.1 Grau de conversão (GC)

A extensão da conversão polimérica nas resinas compostas pode ser medida quantitativamente pela comparação da quantidade de duplas ligações C=C remanescentes em relação à quantidade inicial. Essa relação é expressa em % e denominada grau de conversão (GC)²⁸.

A extensão da polimerização pode ser influenciada pelo tipo de compósito^{59,60}, composição monomérica^{14,23,61,62}, fração inorgânica^{22,23,61}, viscosidade da massa⁶¹, espessura do incremento⁶³, temperatura da reação^{58,64-67}, protocolo de fotoativação^{14,29,35,41,61,68} e por tratamentos secundários de cura^{13,69-74}.

O aumento da viscosidade diminui o grau de conversão, pois dificulta a difusão das espécies reativas na massa durante a reação de polimerização. Mesmo

em misturas de baixa viscosidade, o aumento desta, devido à formação de cadeias poliméricas durante a polimerização prejudica a difusão do iniciador e sua colisão com moléculas de monômero⁶¹.

O grau de conversão das resinas compostas pode variar de 34,7% a 77,1%, podendo haver um aumento de até 36% nas primeiras 24 horas³⁶. Ainda assim, nenhum material é capaz de converter-se completamente em polímero. Como resultado, monômeros não reagidos permanecem na estrutura polimérica, podendo levar à alteração de cor da restauração³¹ quando liberados para o meio³³, além da diminuição da resistência^{33,61} e até a reações de hipersensibilidade nos tecidos adjacentes à restauração^{34,75}. O TEGDMA é o monômero mais comumente lixiviado de restaurações à base de dimetacrilatos⁷⁶.

Estudos têm comprovado a relação positiva direta do grau de conversão sobre propriedades como biocompatibilidade da restauração^{77,78}, contração de polimerização¹⁷, dureza^{59,63,67,79} e resistência ao desgaste⁶⁸. Entretanto, alguns estudos apontam uma baixa correlação entre grau de conversão e resistência à flexão^{19,60}.

2.2.2 Dureza (KHN)

Por definição, dureza é a capacidade de um material de resistir à deformação plástica por penetração, calculada como a força do teste pela área aparente de indentação sobre a força do teste^{60,80}. Apesar de controverso⁸¹, vários trabalhos têm mostrado correlação entre grau de conversão e dureza^{59,63,67,79}. Tal relação pode ser explicada devido ao fato de que a resistência do material não é determinada somente pela fração inorgânica^{4,57,82}, mas também pela criação de uma rede polimérica densa e reticulada⁸¹. Dessa forma, dureza pode ser considerada um bom indicador indireto de conversão em resinas compostas⁶³.

Sendo a dureza relacionada ao grau de conversão^{59,63,67,79}, e este dependente da densidade de energia aplicada^{35,41}, a distância da fonte de luz pode exercer influência sobre a dureza. Simulando situações de cavidades de diferentes profundidades, Ilie e Stark⁸³ mostraram que a densidade de energia que alcançou a superfície do topo da restauração diminuiu de 23,51 para 12,93 J/cm² quando a

distância entre a ponta da unidade fotoativadora e o topo da restauração aumentou de 0 para 7 mm. Ademais, na dependência do material, a densidade de luz que alcançou a base da restauração chegou 0 J/cm² em ambas distâncias (0 e 7 mm)⁸³. Outros fatores, como espessura do incremento^{5,7,63,84-86}, temperatura da reação⁶⁷ e tratamentos térmicos secundários à fotopolimerização^{31,72,87,88} podem influenciar na dureza. Da mesma forma que observado no grau de conversão³⁶, os valores de dureza aumentam durante as primeiras 24 horas⁸².

A utilização de dureza como parâmetro para a medição da profundidade de cura é amplamente difundida, contudo o método recomendado pela ISO 4049:2009, chamado *scrapping*, baseia-se na fotoativação de uma porção única de 6 mm de profundidade, seguido da remoção do excesso de material não polimerizado da base do espécime e posterior medição da profundidade do material polimerizado⁸⁹. Apesar de alguns trabalhos terem utilizado esse método^{8,39,86,90}, os valores obtidos podem superestimar a profundidade de cura³. Portanto, vários autores têm utilizado espécimes de profundidade equivalente a recomendada pelo fabricante^{4,5,7,57,60,82,91} e sugerido que, idealmente, exista uma relação entre a dureza da base e do topo de no mínimo 80%^{4,7,57,59,60,84}.

2.2.3 Resistência à flexão (RF)

Amplamente empregada em testes laboratoriais de compósitos odontológicos^{19,20,60,80,92-95} a resistência à flexão é um bom parâmetro para avaliar a resistência de um material à fratura⁹⁶. O teste geralmente utiliza espécimes de secção retangular posicionados sobre dois apoios, onde uma força constante é aplicada verticalmente, gerando tensões de compressão na superfície diretamente em contato com a força e tensões de tração na superfície oposta a essa até a ruptura do corpo de prova⁹⁷. Em suma, esse parâmetro representa a tensão experimentada por um material no momento da sua ruptura e é expresso em MPa.

Estudos têm relacionado a resistência à flexão ao conteúdo de carga^{12,20,34,39,84,95}, dureza e módulo de elasticidade⁹⁸, podendo ser influenciada por variáveis como conteúdo da matriz resinosa^{39,99}, grau de conversão¹⁰⁰, distância do material à fonte de luz⁹⁵, quantidade de monômeros não reagidos⁷¹, temperatura da

reação⁴² e tratamentos secundários de cura^{71,74,88,93,94}. Entretanto, um dos fatores mais importantes para o aumento na resistência do material parece estar relacionado à adesão entre a matriz orgânica e a fase inorgânica e à transferência da tensão gerada da matriz polimérica para as partículas de carga³⁹.

2.2.4 Tenacidade à fratura (K_{IC})

A tenacidade à fratura é uma propriedade mecânica que descreve a resistência à propagação catastrófica de falhas, quando sob a aplicação de uma força^{39,101} e pode ser correlacionada com o lascamento de margens e superfícies da restauração¹⁰².

Da mesma forma que na resistência à flexão, um importante fator é a união adequada das fases orgânica e inorgânica, o que, durante um esforço mastigatório, garante a transferência adequada de tensões da matriz resinosa para as partículas de carga³⁹.

Apesar de um estudo não ter comprovado correlação entre tamanho das partículas de carga e tenacidade à fratura¹⁰³, outro estudo avaliou um material híbrido experimental com em média 80% de carga em peso, dos quais diferentes porcentagens de micropartículas (0%, 10%, 20%, 25%, 30%, 40% e 50% em peso) foram testadas. O material com 10% de micropartículas apresentou maior tenacidade em relação às outras porcentagens¹⁰⁴. Watanabe et al.¹⁰¹ mostraram que materiais híbridos e nanoparticulados apresentam maior tenacidade em relação a compósitos microparticulados. Ilie et al.¹⁰⁵ avaliaram a tenacidade à fratura de 69 materiais restauradores comerciais e observaram uma pobre correlação entre esta e o conteúdo de carga (em volume e peso), entretanto os valores de K_{IC} aumentaram à medida que o volume de carga aumentou até o valor crítico de 57%, a partir daí mantendo um platô até os 65% e diminuindo levemente em maiores quantidades. Da mesma forma, Kim et al.²⁰ apontam 55% como um valor ideal em volume. Portanto, parece claro que a tenacidade à fratura é dependente da quantidade e do tamanho das partículas de carga.

Outros fatores como protocolo de fotoativação¹⁰⁶ e tratamentos secundários por calor^{73, 74} podem influenciar na tenacidade à fratura das resinas compostas.

2.3 RESINAS *BULK FILL*

A técnica restauradora com resinas convencionais apresenta a limitação da fotoativação de incrementos de no máximo 2 mm de espessura⁴, o que aumenta o tempo de procedimento clínico. Visando tornar a técnica mais rápida, foram desenvolvidas as resinas *bulk fill*. Segundo os fabricantes, esses materiais podem ser fotoativados em incrementos de até 4 a 5 mm com cura e propriedades mecânicas garantidas, além de baixa contração volumétrica e menor tensão de polimerização na interface adesiva¹⁰⁷⁻¹¹³, produzindo menor deflexão de cúspides⁵⁰. Alguns mecanismos para tanto são: a utilização de novos monômeros^{5,7,39,44,57,80,110}; o aumento da translucidez do material, permitindo maior penetração de luz⁷; a ativação dual, que permite a cura química em maiores profundidades¹⁰⁹; a utilização de moduladores reológicos, que minimizam a tensão de polimerização^{110,111,114,115}; a inserção de um material de alta viscosidade auxiliada pela emissão de ondas sônicas, o que aumenta a fluidez e melhora a adaptação marginal^{8,111}; a modificação da fase inorgânica com a utilização de fibras de reforço, o que confere maior resistência à restauração^{39,107}, ou a associação destes. O conteúdo de carga pode variar entre 60,7% e 85,3% em peso e o grau de conversão de 43,6% a 76,5%¹⁹. A contração volumétrica de polimerização desses materiais varia entre 1,76% e 3,36%^{44,86}.

Assim como nas resinas convencionais, esses materiais também podem ser classificados quanto à sua viscosidade. Em geral, materiais *bulk fill* do tipo *flow* apresentam menores dureza superficial e módulo de elasticidade. Por esse motivo, sua indicação restringe-se à aplicação como base, havendo necessidade de recobrimento oclusal por um material de maior resistência ao desgaste⁸⁰. Dentre os materiais de alta viscosidade, existem aqueles que devem ser recobertos por outro material e aqueles que possuem resistência suficiente para suportar cargas oclusais⁷.

A literatura apresenta dados bastante controversos quanto ao desempenho mecânico desses materiais. Entretanto, na dependência da composição, alguns trabalhos apontam que a resistência à flexão e a tenacidade à fratura são semelhantes⁸ ou até mesmo maiores^{39,80} em relação a resinas compostas convencionais. Ademais, esses materiais podem apresentar altos valores de dureza

em maiores profundidades, o que não é observado em compósitos convencionais^{5,7,44,60,95}.

Uma adequada polimerização por toda a profundidade do espécime é importante para a estabilidade das restaurações a longo prazo. Apesar da utilização de incrementos maiores, a profundidade de cura da maioria das resinas *bulk fill* é maior do que a declarada pelos fabricantes, podendo chegar a 6,31 mm⁸.

Alguns exemplos de materiais da classe *bulk fill* são: EverX Posterior (GC Europe - Leuven, Bélgica), Filtek Bulk Fill Flow (3M ESPE - St Paul, Estados Unidos), *Fill-Up!* (Coltene Whaledent - Altstätten, Suíça), Surefil SDR (Dentsply - Konstanz, Alemanha), SonicFill (Kerr - Orange, Estados Unidos), Tetric EvoCeram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent - Schaan, Liechtenstein) e Venus Bulk Fill (Heraeus Kulzer, Alemanha).

A introdução desses materiais no mercado, em 2009¹¹⁶, foi marcada pelo lançamento da resina Surefil SDR (Dentsply)⁸⁵, que apresenta baixa viscosidade e se enquadra na categoria de materiais *bulk fill* do tipo *flow*, possui indicação para ser utilizada como base e permite a fotoativação de incrementos de até 4 mm de espessura⁶. Mais comumente chamado apenas de SDR, a sigla pode ter dois significados: *Smart Dentin Replacement* e *Shrinkage Decreased Resin*¹¹⁶. Apesar do conteúdo de carga relativamente alto, de aproximadamente 68% em peso^{57,86}, a baixa viscosidade se dá devido à presença de TEGDMA como principal monômero diluente¹¹⁶, o que se traduz numa contração volumétrica que pode variar entre 1,50% e 3,57%^{44,57,86,117}. Entretanto, a tensão produzida durante a polimerização é de aproximadamente 1,33 MPa⁵⁷, levando à discreta formação de fendas na interface adesiva^{44,118}. Seu grau de conversão varia entre 58,3% e 67,6%^{19,36,60} e a profundidade de cura pode chegar a 5,01 mm⁸⁶, o que implica em baixa liberação de monômeros não reagidos e melhor biocompatibilidade¹¹⁵. Apesar de baixa, a dureza desse material pode ser maior do que a encontrada em algumas resinas *bulk fill* de alta viscosidade¹⁹, e não parece ser influenciada pelo aumento da espessura do incremento⁵. Além disso, valores semelhantes de dureza nas superfícies do topo e da base foram reportados^{57,82,85}.

A resina composta Venus Bulk Fill (Heraeus Kulzer) é um compósito nanohíbrido⁸⁰ indicado para base de restaurações que permite a fotoativação de porções de até 4 mm de espessura⁷. Sua matriz resinosa é formada principalmente por UDMA e EBPADMA^{7,24,57}. Apesar do conteúdo de carga relativamente alto

(61,5% em peso¹⁹), a ausência de monômeros de alto peso molecular, como o Bis-GMA, é responsável pela alta fluidez e contração relativamente alta, que varia de 3,36%⁴⁴ a 4,40%⁸⁶. A alta translucidez⁷ deste material, disponível apenas na cor universal, proporciona maior penetração de luz em maiores profundidades, o que é confirmado pela profundidade de cura de 4,19 a 5,57 mm^{3,4,44,86} e alta conversão em torno de 71,2%¹⁹.

Do fabricante 3M ESPE, a resina Filtek Bulk Fill Flow, com matriz composta por monômeros Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e resinas à base de procrilatos¹¹⁸, possui 64,5% em peso de partículas de carga^{36,52}, conversão de 49,5%³⁶ e profundidade de cura de 4,14 mm⁴. Devido a sua baixa dureza⁵, este material é indicado como base de restaurações e pode ser fotoativado em incrementos de até 4 mm de espessura^{108,118}.

Mais recentemente lançada e ainda indisponível no mercado nacional, a resina *Fill-Up!* (Coltene Whaledent) é um compósito *bulk fill* de ativação dual. Segundo o fabricante, a cura do material deve ser iniciada pela aplicação de luz, mas passados 3 minutos da mistura das pastas base e catalisadora pela seringa de automistura, a ativação química toma lugar e garante a polimerização de áreas mais profundas, onde a luz não penetra¹⁰⁹. Ainda não há trabalhos na literatura avaliando o desempenho desse material.

A resina Tetric EvoCeram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent) é uma resina *bulk fill* nanohíbrida⁸⁰ de alta viscosidade formada por monômeros Bis-GMA, Bis-EMA e UDMA⁵² e que, segundo o fabricante, possui 77-81% de carga em peso^{44,52,80,82,85,118}, além de um fotoiniciador específico, responsável pela cura em maiores profundidades¹¹². Entretanto, é interessante observar que 17% do volume total do material é formado por partículas pré-polimerizadas^{57,80} e contabilizado como fração inorgânica pelo fabricante. Portanto, a quantidade real de volume da fração inorgânica gira em torno de 60%. O material pode ser aplicado em incrementos de até 4 mm^{3,5,6,118}, não necessitando de recobrimento oclusal com resinas convencionais⁶. Sua contração volumétrica é de 2,03%⁴ e a profundidade de cura varia de 3,82⁴⁴ a 4,47 mm⁴.

O compósito *bulk fill* nanohíbrido⁸⁶ de alta viscosidade SonicFill (Kerr) apresenta matriz orgânica à base de Bis-GMA, TEGDMA e EBPADMA^{7,82} e fração de carga de aproximadamente 83,5% em peso^{7,82,86}. A resina é comercializada somente em cápsulas e aplicada na cavidade com o auxílio de uma peça reta que,

quando acionada, emite vibrações sônicas, o que diminui a viscosidade do material. Após a interrupção do acionamento, o material torna à viscosidade inicial, possibilitando a escultura e adaptação às margens oclusais do preparo¹¹¹. De fato, a ativação sônica gera melhor adaptação¹¹⁸ e menores valores de porosidade⁸ e infiltração marginal¹¹⁸. O material pode ser fotoativado em porções de até 5 mm de espessura^{4,7,118} sem necessidade de recobrimento oclusal⁷ e sua contração volumétrica, relativamente baixa, varia de 1,76%⁸⁶ a 1,83%⁴⁴. Há controvérsias na literatura quanto a sua profundidade de cura. Apenas um trabalho mostrou profundidade acima da prevista pelo fabricante (5,03 mm⁴), enquanto outros encontraram profundidades de 3,43⁴⁴ e 3,46 mm⁸⁶, abaixo até mesmo da recomendação da ISO 4049:2009⁸⁹.

Uma estratégia diferente da modificação da matriz inorgânica foi utilizada na resina EverX Posterior (GC Europe), que adicionou fibras de vidro de 1,3 a 2 mm de comprimento, resultando em propriedades mecânicas melhoradas, como tenacidade à fratura de 4,6 MPa m^{1/2}³⁹. A matriz orgânica é formada por monômeros Bis-GMA, TEGDMA e PMMA e apresenta contração linear de aproximadamente 0,15% frente a contração de 0,30% a 0,35% de outros materiais³⁹. O material, que é indicado para base de restaurações e pode ser fotoativado em incrementos de até 5 mm¹¹¹, apresenta profundidade de cura de 5,29 mm, conversão superficial de 54,79% e resistência à flexão maior que resinas convencionais¹¹⁹. Devido ao recente lançamento, a literatura ainda dispõe de poucos dados em relação ao desempenho desse material.

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO EM COMPÓSITOS

Além da luz, é sabido que o calor é outro ativador da reação de polimerização, podendo ser aplicado antes^{34,40,58,120-124} ou depois da fotoativação^{13,31,37,69,70-74,78,87,88,93,94,125-127}.

O aquecimento prévio de resinas compostas com finalidade restauradora diminui a viscosidade do material^{34,120}, proporcionando melhor adaptação¹²³. A elevadas temperaturas, maior grau de conversão^{40,58,121} e maior profundidade de cura^{40,121,124} são alcançados sem a necessidade de altas doses de luz. Entretanto, a

utilização desta técnica se torna clinicamente inviável e de pouca relevância, tendo em vista a contração volumétrica aumentada³⁴, a difícil manipulação do material aquecido⁴⁰ e a necessidade imediata de fotoativação após a inserção¹²³. Ademais, a temperatura na estrutura dentária aumenta cerca de 1,3 °C quando o compósito é aquecido a 68 °C⁴⁰, sendo importante ainda destacar que essa variação de temperatura deve ser somada ao calor gerado durante a exotermia decorrente da fotoativação¹²².

O tratamento térmico secundário à fotopolimerização tem sido utilizado com o intuito de melhorar o desempenho das resinas compostas, pois associa as vantagens da técnica indireta, como melhor anatomia e contato proximal^{69,71}, à maior conversão proporcionada pelo calor^{13,69,71-74,126}. Nesse caso, a aplicação de calor aumenta a mobilidade de espécies reativas^{69,121,125} e de segmentos poliméricos¹²⁵, gerando energia suficiente para que essas moléculas superem obstáculos como o emaranhamento das cadeias e reajam entre si¹²⁰, diminuindo a quantidade de ligações duplas pendentes.

Bausch et al.³¹ mostraram que o aumento da temperatura melhorou a dureza e a tração diametral de resinas autopolimerizáveis devido à formação de um maior número de ligações cruzadas. Um aumento de 10% na resistência à tração diametral após tratamento térmico também foi observado em outro estudo¹²⁵.

Ferracane e Condon⁶⁹ estudaram a influência de diferentes protocolos de aplicação de calor posteriormente à cura de resinas comerciais e experimentais. O tratamento de 15 minutos foi tão efetivo quanto o tratamento de 3 horas, ambos a 120 °C, no aumento do grau de conversão, positivamente correlacionado ao aumento de propriedades como dureza e tenacidade à fratura. O armazenamento dos espécimes por 7 dias entre a confecção dos corpos de prova e o tratamento térmico mostrou-se mais eficiente para alguns materiais. Os autores atribuem a melhora das propriedades à relaxação de tensões formadas durante a polimerização, especificamente na interface carga/matriz, que pode levar à melhor adesão entre essas duas fases⁶⁹. Por outro lado, um estudo de Loza-Herrero et al.¹²⁶ mostraram que maiores tempos de armazenamento (entre 5 minutos e 120 horas) antes do tratamento térmico levaram à diminuição do grau de conversão em relação a espécimes tratados imediatamente após a fotoativação.

Da mesma forma, o aquecimento de espécimes polimerizados como mecanismo de aumento da resistência ao desgaste foi comprovado por trabalho de

De Gee et al.¹²⁷, que o justificaram devido à liberação de tensões geradas ao redor das partículas de carga durante a polimerização.

Dado que a aplicação de calor é capaz de aumentar a conversão polimérica, Ferracane¹³ avaliou a liberação de monômeros não reagidos em diferentes meios de solução. O tratamento térmico a 120 °C por 10 minutos aumentou em 17% o grau de conversão, sendo mais eficaz do que a aplicação dobrada do tempo de luz (de 30 para 60 segundos), resultando em uma menor liberação de monômeros residuais. Outro estudo mostrou que, além de se ligarem à rede polimérica, espécies não reagidas podem ser volatilizadas da restauração à medida que a temperatura e a duração do tratamento aumentam, o que pode tornar a superfície da restauração mais densa e resistente, já que esses componentes podem agir como plastificantes na massa³⁷.

Outro fator que pode influenciar a conversão de resinas termicamente tratadas é a concentração de fotoiniciadores. Dobrar ou quadruplicar a concentração usual (0,3% em peso) da canforoquinona aumenta significativamente a conversão, segundo estudo de Rueggeberg et al.⁷⁰.

Santana⁸⁸ realizou a caracterização térmica de três resinas comerciais para uso direto e uma resina para uso indireto (controle) através de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Em geral, a perda de voláteis devido ao aquecimento se deu a partir dos 180 °C e a temperatura de transição vítrea variou entre 156,67 e 162,36 °C. A temperatura eleita para o tratamento foi de 170 °C, acima da Tg, mas abaixo da temperatura de início de perda de massa. Os tempos avaliados de tratamento foram de 5, 10 e 15 minutos nas condições de embutimento ou não em revestimento. O tratamento térmico foi capaz de aumentar a dureza de resinas compostas de uso direto, alcançando valores semelhantes à resina controle, além de aumentar a resistência à flexão a valores maiores que o observado na resina indireta na condição somente fotoativada.

Em 2010, Miyazaki⁷² estudou o efeito de dois protocolos de fotoativação (contínuo e *pulse-delay*) nos tempos imediato, 1, 6 e 24 horas após a fotoativação, além de duas temperaturas de tratamento térmico (100 e 170 °C) sobre propriedades como grau de conversão, resistência à flexão e dureza de 4 compósitos comerciais. A autora determinou ainda a Tg de 10 materiais comerciais, que variou entre 157,1 e 159,5 °C. O tratamento térmico a 170 °C foi mais efetivo no aumento dos valores de resistência à flexão e dureza em relação aos diferentes

tempos de leitura dos espécimes apenas fotoativados, independentemente do protocolo de fotoativação empregado. Além de influenciado pelo tratamento, o grau de conversão também variou de acordo com o protocolo de fotoativação empregado. Além disso, observou-se que durante o tratamento térmico há um pico de exotermia por volta dos 70 °C, o que indica uma reação de cura adicional.

Silva⁷³ avaliou o efeito do tratamento térmico em compósitos (um nanoparticulado, um microhíbrido e um microparticulado) por duas fontes de luz (LED e halógena), armazenados em dois períodos de tempo (48 horas e 28 dias) após procedimentos de fotoativação e/ou tratamento térmico. Para o grau de conversão, maiores valores em relação à condição fotoativada foram observados em todos os materiais em ambos períodos após o tratamento térmico, o que também levou a menor sorção nos compósitos nanoparticulado e nanohíbrido, entretanto a diminuição na solubilidade foi observada apenas no compósito microparticulado. Quanto à tenacidade à fratura, apenas os compósitos microhíbrido e microparticulado foram beneficiados pelo tratamento.

Mais recentemente, em 2013, Esteves⁷⁴ estudou, então, o efeito do tratamento térmico a 170 °C por 10 minutos no grau de conversão, tenacidade à fratura, resistência à flexão e módulo de elasticidade em compósitos experimentais de diferentes formulações à base de Bis-GMA e TEGDMA e volumes de carga. A composição orgânica e inorgânica dos materiais influenciou em todas as propriedades dos materiais e o tratamento térmico promoveu melhoria em todas as variáveis estudadas.

Tendo em vista que a aplicação de calor é capaz de aumentar propriedades como grau de conversão, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura de resinas convencionais, parece claro que a composição exerce influência sobre o desempenho desses materiais, limitando o desenvolvimento de propriedades aumentadas.

Dessa forma, diante da grande publicidade em torno de materiais *bulk fill*, que apresentam novas formulações monoméricas e, segundo os fabricantes, melhores propriedades, justifica-se o estudo do desempenho dessa nova classe de compósitos após tratamento térmico, no intuito de melhor compreender o seu comportamento.

3 PROPOSIÇÃO

A proposta do presente trabalho foi avaliar o desempenho de sete compósitos *bulk fill* frente a um compósito convencional (Charisma Diamond* - Heraeus Kulzer, Alemanha) quanto às seguintes variáveis: grau de conversão, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura.

Adicionalmente, foi realizado tratamento térmico secundário à fotoativação para melhor compreensão do comportamento desses materiais.

Tendo como base a classificação de compósitos quanto à viscosidade, as hipóteses nulas testadas foram as seguintes:

- Primeira hipótese nula: compósitos *bulk fill* de alta viscosidade apresentam grau de conversão, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura semelhantes entre si e equivalente ao material convencional;
- Segunda hipótese nula: Compósitos *bulk fill* de baixa viscosidade (*flow*) apresentam grau de conversão, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura semelhantes entre si;

Com base em trabalhos anteriores, onde foi observado que o tratamento térmico é capaz de aumentar as propriedades mecânicas de resinas compostas convencionais, a seguinte hipótese nula foi testada:

- Terceira hipótese nula: compósitos *bulk fill* apresentam grau de conversão, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura semelhantes nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguida de tratamento térmico.

*Charisma Diamond consiste na versão nacional da resina Venus Diamond, comercializada fora do Brasil.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os compósitos utilizados no presente trabalho estão descritos no quadro

4.1.

Material, sigla e fabricante	Descrição (espessura do incremento/ necessidade de recobrimento oclusal)	Composição
Charisma Diamond (CD), Heraeus Kulzer	Resina composta convencional nanohíbrida (2 mm / -)	TCD-DI-HEA, UDMA. Vidro de fluoreto de bário e de alumínio (5 nm-20 µm, média de 0,6 µm): 81% em peso, 64% em volume.
EverX Posterior (EXP), GC Europe	Resina composta <i>bulk fill</i> reforçada por fibras para substituição de dentina (4 a 5 mm / sim)	Bis-GMA, TEGDMA, PMMA, canforoquinona, DMAEMA, hidroquinona. Vidro de borossilicato (0,1-2,2 µm), <i>E-fibers</i> de vidro (1-2 mm de comprimento): 74,2% em peso, 53,6% em volume.
Filtek Bulk Fill Flow (FBFF), 3M ESPE	Resina composta <i>bulk fill</i> de baixa viscosidade para base (4 mm / sim)	Bis-GMA, Bis-EMA, EBPADMA, TEGDMA, resinas à base de procrilato, canforoquinona, EDMAB. Zircônia, sílica (0,01-3,5 µm), trifluoreto de itérbio (0,1-5,0 µm), cerâmica silanizada: 64,5% em peso, 42% em volume.
Fill-Up! (FU), Coltene Whaledent	Resina composta <i>bulk fill</i> de baixa viscosidade para base de cura dual (4 mm / sim)	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, TMPTMA, óxido de zinco, peróxido de benzoíla. Vidro dentário, sílica amorfa (0,1 - 5 µm, média de 2 µm): 65% em peso, 49% em volume.
SonicFill (SF), Kerr	Resina composta <i>bulk fill</i> nanohíbrida de baixa viscosidade (5 mm / não)	Bis-GMA, TEGDMA, EBPADMA. SiO ₂ , vidros e óxidos: 83,5% em peso, 67% em volume.

Surefil SDR (SDR), Dentsply	Resina <i>bulk fill</i> de baixa viscosidade para base (4 mm / sim)	UDMA modificado, EBPADMA, TEGDMA, canforoquinona, fotoacelerador, BHT, estabilizador ultravioleta. Vidro de Ba-Al-F-B-Si, vidro de St-Al-F-Si: 68% em peso, 44% em volume.
Tetric EvoCeram Bulk Fill (TECBF), Ivoclar Vivadent	Resina composta <i>bulk fill</i> nanohíbrida (4 mm / não)	Bis-GMA, UDMA, EBPADMA, canforoquinona, Ivocerin, TPO. Vidro de Ba-Al-Si (0,04-3,0 µm), partículas pré-polimerizadas (17% em peso), óxidos esféricos: 76-77% em peso, 53-54% em volume.
Venus Bulk Fill (VBF), Heraeus Kulzer	Resina composta <i>bulk fill</i> de baixa viscosidade para base (4 mm / sim)	UDMA, EBPADMA, TEGDMA. Vidro de Ba-Al-F-Si, SiO ₂ : 65% em peso, 38% em volume.
<p>Abreviações: BHT: hidroxitolueno butilado; Bis-EMA: bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato; Bis-GMA: bisfenol A glicidil dimetacrilato; DMAEMA: N,N-dimetilaminoetil metacrilato; EDMAB: etil 4-dimetil aminobenzoato; EBPADMA: bisfenol A dimetacrilato etoxilado; PMMA: polimetilmetacrilato; TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato; UDMA: uretano dimetacrilato; TCD-DI-HEA: bis-(acrilóiloximetil) triciclo[5.2.1.0.sup.2,6] decano; TMPTMA: trimetilolpropano trimetacrilato; TPO: 2,4-6 óxido trimetilbenzoil difenilfosfina.</p>		

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

4.1 PROTOCOLOS DE TRATAMENTO

4.1.1 Sem tratamento térmico

Os espécimes foram fotopolimerizados com o aparelho LED Valo Cordless (Ultradent - South Jordan, Estados Unidos), de ponta ativa de 10 mm de diâmetro (Figura 4.1). A fotoativação foi realizada durante 20 segundos sob irradiância de 1.000 mW/cm^2 , totalizando densidade de energia de 20 J/cm^2 .

Figura 4.1 - LED Valo Cordless (Ultradent) com 10 mm de diâmetro da ponta ativa

4.1.2 Com tratamento térmico

Um hora após a fotoativação, os espécimes foram levados a um forno (modelo 3000 - EDG Equipamentos - São Carlos, Brasil) (Figura 4.2) por 10 minutos à temperatura de 170°C .

Figura 4.2 - Forno para anel de fundição modelo 3000 (EDG)

Todas as variáveis deste estudo foram estudadas para ambas as condições de cura.

4.2 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO (GC)

O grau de conversão ($n=3$) foi obtido através de espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-IR Vertex 70, Brüker Optik GmbH - Reino Unido). Os parâmetros de leitura utilizados foram: 4 cm^{-1} , 32 varreduras (*scans*) na faixa entre 2000 e 100 cm^{-1} e potência de 100 mW .

Para isso, foi confeccionada uma lâmina de $1,0\text{ mm}$ de espessura de silicone de condensação (Optosil - Heraeus Kulzer) prensada entre duas placas de vidro com espaçadores e isoladas com vaselina líquida. Posteriormente, os silicones obtidos foram recortados em retângulos de dimensões $3,0 \times 2,0\text{ mm}$ e uma perfuração de $8,0\text{ mm}$ de diâmetro foi confeccionada no centro do silicone. Por fim, cada recorte foi posicionado no centro de lâminas de vidro.

Figura 4.3 - Materiais e equipamentos utilizados para a análise do grau de conversão. **(A)** conjunto lâmina/silicone/resina não fotoativada/lâmina; **(B)** fotopolimerização da resina composta; **(C)** espectrômetro Vertex 70 (Brüker Optik GmbH)

O material foi inserido no molde de silicone e pressionado por outra lâmina de vidro. Os conjuntos foram estabilizados por fitas adesivas (Figura 4.3 A) e levados ao espectrômetro Vertex 70 (Brüker Optik GmbH) para a obtenção do espectro não polimerizado (Figura 4.3 C). A correção da linha base e a normalização da curva foram feitas através do programa OPUS (Brüker Optics), aumentando sua intensidade e facilitando sua visualização. As alturas dos picos das bandas de 1610 e 1640 cm^{-1} foram mensuradas e registradas.

O conjunto foi removido do equipamento RFS100/S e fotoativado (Figura 4.3 B), conforme descrito no item 4.1.1. Uma nova leitura foi realizada. Para o cálculo do GC após a fotoativação, os valores de alturas dos picos das bandas do material não curado e fotopolimerizado foram inseridos na seguinte equação (Equação 1):

$$\text{GC}_{\text{fotopolimerizado}} = 100 \times 1 - \left[\frac{\left(\frac{\text{alifático}}{\text{aromático}} \right)_{\text{fotopolimerizado}}}{\left(\frac{\text{alifático}}{\text{aromático}} \right)_{\text{não curado}}} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

O material polimerizado foi então removido do conjunto e imediatamente submetido ao tratamento térmico, conforme descrito no tópico 4.1.2. Passados 10 minutos da remoção do forno, o espécime foi reposicionado no silicone e o conjunto foi levado novamente ao espectrômetro para a obtenção das alturas dos picos das bandas do material tratado. O GC após o tratamento térmico foi obtido através da equação a seguir (Equação 2):

$$\text{GC}_{\text{tratado}} = 100 \times 1 - \left[\frac{\left(\frac{\text{alifático}}{\text{aromático}} \right)_{\text{tratado}}}{\left(\frac{\text{alifático}}{\text{aromático}} \right)_{\text{não curado}}} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

4.3 ANÁLISE DA DUREZA (KHN)

Para ambas as condições de cura, foram utilizados espécimes ($n=3$) de 4,0 mm de altura, 2,5 mm de largura e 2,5 mm de profundidade, confeccionados com o auxílio de uma matriz circular bipartida de latão (Figura 4.4), posicionada sobre uma tira de poliéster fixada sobre uma placa de vidro. A resina foi inserida dentro da matriz e pressionada com uma tira transparente de poliéster e lâmina de vidro, prosseguindo-se a fotoativação do material, conforme item 4.1.1.

Posteriormente, a face irradiada do espécime foi polida em politriz EcoMet™/Automet™ 300 (Buehler - Lake Bluff, Estados Unidos) sob irrigação abundante com lixa de granulação 1.200 durante 2 minutos (força de 20 N; velocidade do cabeçote: 30 rpm; velocidade do prato: 70 rpm). Após banho ultrassônico, foram realizadas 5 indentações com carga de 200 g por 20 segundos em durômetro Shimadzu HMV-2 (Tóquio, Japão) para obtenção dos valores de dureza. Da mesma forma, o polimento e a leitura da dureza foram realizados para a face não diretamente irradiada.

Figura 4.4 - Matriz utilizada na análise de dureza. **(A)** matriz bipartida de latão montada para confecção dos espécimes para o teste de dureza. **(B)** matriz bipartida de latão desmontada, destacando a profundidade de 4 mm

Seguido o tratamento térmico conforme descrito no tópico 4.1.2, os procedimentos de polimento e leitura da dureza foram realizados nas superfícies do topo e da base dos espécimes.

4.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO (RF)

Os espécimes utilizados para esse teste ($n=10$) foram confeccionados em matriz de aço bipartida (10 mm de comprimento, 2 mm de largura, 1 mm de espessura) apoiada sobre tira transparente em placa de vidro. Após a inserção do material, uma tira transparente de poliéster e uma lâmina de vidro foram posicionadas sobre a matriz para acomodação do material, seguido de fotoativação, conforme descrito no tópico 4.1.1. Após desinclusão do espécime, os excessos foram removidos com o auxílio de lâmina de bisturi número 11 (Solidor - Barueri, São Paulo) e as dimensões do corpo de prova foram registradas.

Os ensaios de resistência à flexão foram conduzidos em máquina de ensaios universais (modelo 5565, Instron Corp - Canton, Estados Unidos) com célula de carga de 1000 N, velocidade do teste de 0,5 mm/min e ação da força incidente à face irradiada (Figura 4.5). A distância entre os apoios foi de 8 mm, sempre conferida entre grupos com paquímetro digital. No caso dos corpos de prova apenas fotoativados, os ensaios foram conduzidos logo após a confecção. O número de espécimes foi de 10 ($n=10$) para as duas condições, sem e com tratamento térmico.

Figura 4.5 - Esquema representativo da montagem do corpo de prova sobre os apoios em máquina de ensaios universais para o teste de resistência à flexão

Os valores de carga de ruptura, em Newtons, foram tabulados juntamente com as dimensões dos espécimes para o cálculo da tensão máxima de resistência à

flexão, através da equação a seguir (Equação 3), onde RF é a resistência à flexão em MPa, F corresponde à carga medida no momento da fratura (N), d corresponde à distância entre os apoios em mm, b (mm) a largura e h (mm) a altura (espessura) do espécime:

$$RF = \frac{3Fd}{2bh^2} \quad (\text{Equação 3})$$

4.5 TESTE DE TENACIDADE À FRATURA (K_{IC})

O método utilizado para avaliar a tenacidade à fratura (K_{IC}) dos compósitos foi o *single-edge notched beam* (SENB), que consiste em avaliar o espécime a partir da presença de um entalhe (defeito artificial).

Para a confecção dos corpos de prova ($n=10$), foi utilizada uma matriz de aço bipartida de dimensões de 10 mm de comprimento, 2 mm de largura e 1 mm de espessura, conforme descrita por Esteves⁷⁴, sobre tira de poliéster e placa de vidro. Para a criação do entalhe, lâminas de barbear (Gillette - Procter & Gamble - São Paulo, Brasil) foram seccionadas nas dimensões de 1,4 cm de comprimento e 1,0 mm de largura, conforme ilustrado na figura 4.6, inseridas na matriz de aço e fixadas com cola líquida multiuso (Superbonder Original - Henkel Ltda. - São Paulo, Brasil). A lâmina era trocada a cada 10 confecções de corpos de prova.

Figura 4.6 - Esquema representativo do corte realizado em lâmina de barbear para confecção do entalhe nos espécimes utilizados no ensaio de tenacidade à fratura

Durante a inserção, o material foi pressionado contra as paredes internas da matriz, a fim de se obter o máximo de adaptação à lâmina de barbear. Uma tira transparente de poliéster e uma lâmina de vidro foram posicionadas sobre a matriz e procedeu-se a fotoativação do espécime, conforme tópico 4.1.1. Feita a remoção do espécime, foi realizado acabamento com auxílio de lâmina de bisturi número 11 (Solidor).

Para o teste, foi utilizada uma máquina de ensaios universais (modelo 5565, Instron Corp) com célula de carga de 1000 N e velocidade do teste de 0,5 mm/min. O espécime foi posicionado sobre os apoios, 8 mm distantes entre si, com a incidência de força sobre a face oposta ao entalhe (Figura 4.7).

Para os grupos tratados termicamente (n=10), foram realizados os mesmos procedimentos, entretanto utilizando protocolo de tratamento descrito no tópico 4.1.2.

Figura 4.7 - Teste de tenacidade à fratura realizado em máquina de ensaios universais. No canto direito superior, esquema representativo das dimensões do espécime utilizado para o teste de tenacidade à fratura

Os fragmentos dos espécimes foram levados a um estereomicroscópio com uma câmera acoplada (modelo SZ61 - Olympus - Tóquio, Japão) no aumento de 3,5x. Com o auxílio do *software Image J* (National Institute of Health - Bethesda, Estados Unidos) foram mensuradas a profundidade do entalhe (a), a largura (w) e a espessura (b) de cada corpo de prova. Para o cálculo do valor de (a), obteve-se uma média aritmética de seis mensurações, sendo três em cada superfície de fratura. Para o cálculo do K_{IC} , foram considerados apenas corpos de prova que apresentaram razão a/w entre 0,40 e 0,45. Os valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) foram calculados segundo a equação a seguir (Equação 4), onde P é a

carga de ruptura (em newtons) e S é a distância entre os apoios; b e w foram convertidos e utilizados em metro:

$$K_{IC} = \left(\frac{PS}{bw^{3/2}} \right) f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

$f(a/w)$ foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$f\left(\frac{a}{w}\right) = \sqrt[3]{\left(\frac{a}{w}\right)} \left\{ \frac{1.99 - \left(\frac{a}{w}\right) \left[1 - \left(\frac{a}{w}\right)\right] \left[2.15 - 3.93 \left(\frac{a}{w}\right) + 2.7 \left(\frac{a}{w}\right)^2\right]}{2 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{w}\right)\right] \left[1 - \left(\frac{a}{w}\right)\right]^2} \right\} \quad (\text{Equação 5})$$

Em suma, o fluxograma de testes e condições de tratamento estão dispostos na figura 4.8.

Figura 4.8 - Fluxograma de testes realizados no presente estudo

4.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para o tratamento estatístico dos dados, foi utilizado o programa *Minitab Statistical Software* versão 17.

Os dados obtidos em todos os testes realizados foram submetidos aos testes de normalidade e homocedasticidade, em seguida avaliados por análise de variância (ANOVA) e complementados pelos testes de Tukey ou avaliados somente pelo teste de Kruskal-Wallis, conforme o quadro 4.2.

Teste	Protocolo de tratamento	Análise estatística
Grau de conversão	Sem tratamento térmico	ANOVA + Tukey
	Com tratamento térmico	ANOVA + Tukey
Dureza	Sem tratamento térmico	ANOVA + Tukey
	Com tratamento térmico	ANOVA + Tukey
Resistência à flexão	Sem tratamento térmico	Kruskal-Wallis
	Com tratamento térmico	ANOVA + Tukey
Tenacidade à fratura	Sem tratamento térmico	Kruskal-Wallis
	Com tratamento térmico	Kruskal-Wallis

Quadro 4.2 - Análise estatística aplicada aos grupos, conforme resultados dos testes de normalidade e homocedasticidade

5 RESULTADOS

5.1 GRAU DE CONVERSÃO

Para a análise estatística do grau de conversão, foram consideradas as fontes de variação *material e condição de cura*.

5.1.1 Sem tratamento térmico

Os resultados para o grau de conversão estão demonstrados na tabela 5.1.

A figura 5.1 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Tabela 5.1 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
54,5 (1,9)	66,3 (0,2)	56,6 (1,9)	60,0 (4,39)	62,8 (0,6)	75,7 (0,7)	56,6 (2,1)	66,5 (0,98)

Figura 5.1 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

5.1.2 Com tratamento térmico

Os resultados para o grau de conversão estão demonstrados na tabela 5.2. A figura 5.2 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Tabela 5.2 - Médias (desvio padrão) do grau de conversão (%) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
87,4 (3,1)	88,7 (0,9)	88,3 (3,1)	88,0 (6,9)	98,3 (1,0)	95,8 (0,8)	83,4 (0,4)	94,0 (0,8)

Figura 5.2 - Médias e desvio padrão de grau do conversão (%) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

Levando em consideração o fator *condição de cura*, a média de conversão para o grupo apenas fotoativado foi de 62,38%, havendo um aumento estatisticamente significativo no grupo tratado termicamente (90,49%) (Figura 5.3).

Figura 5.3 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras diferentes indicam presença de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

O teste ANOVA dois fatores indicou interação significativa entre as variáveis *material* e *condição de cura* ($p < 0,001$). A figura 5.4 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Figura 5.4 - Médias e desvio padrão do grau de conversão (%) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

5.2 DUREZA

Para a análise estatística da dureza, foram consideradas as fontes de variação *material*, *superfície* e *condição de cura*.

5.2.1 Sem tratamento térmico

Os resultados para a dureza das superfícies topo e base estão demonstrados na tabela 5.3. A figura 5.5 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Não foi possível realizar a leitura da dureza da superfície base da resina Charisma Diamond devido à polimerização incompleta dos espécimes.

Tabela 5.3 - Médias (desvio padrão) de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada

Superfície	Material							
	CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
Topo	85,63 (2,0)	63,51 (1,31)	27,18 (1,14)	53,06 (2,03)	36,2 (0,51)	81,65 (1,33)	53,74 (0,63)	25,06 (0,99)
Base	-	59,5 (0,93)	18,51 (1,6)	51,53 (0,6)	35,56 (0,67)	53,04 (0,26)	36,23 (3,83)	26,38 (1,93)

Figura 5.5 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$). *Não foi possível realizar a leitura deste grupo devido à polimerização incompleta dos espécimes

5.2.2 Com tratamento térmico

Os resultados para a dureza das superfícies topo e base estão demonstrados na tabela 5.4. A figura 5.6 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Devido à utilização dos mesmos espécimes confeccionados para a condição sem tratamento térmico, também não foi possível realizar a leitura da dureza da superfície base da resina Charisma Diamond.

Tabela 5.4 - Médias (desvio padrão) de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico

Superfície	Material							
	CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
Topo	116,47 (3,06)	78,09 (1,58)	48,52 (0,82)	63,27 (1,76)	53,5 (0,91)	83,08 (0,91)	69,95 (2,07)	39,27 (3,99)
Base	-	76,22 (0,72)	37,15 (5,51)	63,15 (1,79)	55,4 (1,1)	74,91 (1,1)	61,13 (3,29)	39,75 (2,38)

Figura 5.6 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$). *Não foi possível realizar a leitura deste grupo devido à polimerização incompleta dos espécimes

A análise de variância de 3 fatores indicou interação significativa entre os fatores *material*, *superfície* e *condição de cura* ($p < 0,001$). As diferenças entre os grupos foi evidenciada pelo teste de Tukey (Figura 5.7).

Figura 5.7 - Médias e desvio padrão de dureza (KHN) nas superfícies topo e base das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$). *Não foi possível realizar a leitura deste grupo devido à polimerização incompleta dos espécimes

5.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para a análise estatística da resistência à flexão, foram consideradas as fontes de variação *material e condição de cura*.

5.3.1 Sem tratamento térmico

Os resultados do ensaio de resistência à flexão estão demonstrados na tabela 5.5. A figura 5.8 mostra o teste de Kruskal-Wallis para os resultados.

Tabela 5.5 - Médias (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
99,15 (8,59)	122,54 (18,33)	60,85 (4,76)	83,86 (12,74)	65,18 (5,09)	101,09 (14,38)	82,71 (6,68)	59,90 (5,06)

Figura 5.8 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

5.3.2 Com tratamento térmico

Os resultados para o ensaio de resistência à flexão estão demonstrados na tabela 5.6. A figura 5.9 mostra a análise de Tukey para os resultados.

Tabela 5.6 - Médias (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
189,85 (20,22)	138,29 (10,04)	132,96 (16,41)	120,95 (21,31)	144,47 (13,92)	161,10 (24,77)	116,22 (11,24)	155,17 (12,54)

Figura 5.9 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

Quando avaliado o fator *condição de cura*, a média de resistência à flexão para o grupo apenas fotoativado foi de 84,41 MPa, havendo um aumento estatisticamente significativo para grupo tratado termicamente para 144,88 MPa (Figura 5.10). A figura 5.11 mostra a diferença entre grupos, segundo teste de Tukey.

Figura 5.10 - Médias e desvio padrão de resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras diferentes indicam presença de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

Figura 5.11 - Médias e desvio padrão da resistência à flexão (MPa) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

5.4 TENACIDADE À FRATURA

Para a análise estatística dos resultados de tenacidade à fratura, foram consideradas as fontes de variação *material* e *condição de cura*.

5.4.1 Sem tratamento térmico

Os resultados para o ensaio de tenacidade à fratura estão demonstrados na tabela 5.7. A figura 5.12 mostra o teste de Kruskal-Wallis para os resultados.

Tabela 5.7 - Médias (desvio padrão) de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
2,01 (0,14)	3,35 (0,52)	1,37 (0,09)	1,54 (0,09)	1,74 (0,04)	2,42 (0,14)	1,57 (0,07)	1,59 (0,06)

Figura 5.12 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas na condição apenas fotoativada. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

5.4.2 Com tratamento térmico

Os resultados para o ensaio de tenacidade à fratura estão demonstrados na tabela 5.8. A figura 5.13 mostra o teste de Kruskal-Wallis para os resultados.

Tabela 5.8 - Médias (desvio padrão) de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico

CD	EXP	FBFF	FU	SDR	SF	TECBF	VBF
2,91 (0,06)	3,84 (0,52)	2,62 (0,14)	1,74 (0,11)	2,86 (0,09)	2,93 (0,17)	2,13 (0,12)	2,92 (0,10)

Figura 5.13 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas na condição após tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

Quando avaliado o fator *condição de cura*, a média de tenacidade à fratura para o grupo apenas fotoativado foi de $1,95 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$, havendo um aumento estatisticamente significativo para grupo tratado termicamente para $2,75 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$ (Figura 5.14). A figura 5.15 mostra a diferença entre grupos, segundo teste de Kruskal-Wallis.

Figura 5.14 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras diferentes indicam presença de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

Figura 5.15 - Médias e desvio padrão de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{mm}^{0,5}$) das resinas avaliadas nas condições apenas fotoativada e fotoativada seguido de tratamento térmico. Letras iguais indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$)

6 DISCUSSÃO

O presente estudo teve o propósito de avaliar as propriedades de compósitos *bulk fill* submetidos a diferentes condições de cura.

Trabalhos anteriores que realizaram a caracterização térmica de resinas compostas mostraram que entre as temperaturas de 58,6 e 80 °C há um pico exotérmico indicativo de cura adicional⁷², a partir dos 180 °C inicia-se a perda de voláteis da massa^{88,94} e a temperatura de transição vítrea (Tg) dos compósitos odontológicos em geral está por volta dos 160 °C^{93,94}. Quando um compósito é aquecido a uma temperatura acima da sua Tg, ocorre um aumento da mobilidade das cadeias do polímero⁶⁹, além da maior colisão entre espécies não reagidas¹²¹, passíveis de se ligarem à rede polimérica. Já foi demonstrado que os efeitos do tratamento a 170 °C sobre propriedades mecânicas foram mais significantes em relação tratamento a 100 °C⁷². Ademais, a utilização de maiores tempos exerce influência semelhante a tempos mais curtos de tratamento^{69,93}.

O nível de calor aplicado exerce 12 vezes mais influência do que o tempo de tratamento, existindo uma correlação linear entre a temperatura e o grau de conversão⁷⁰. Entretanto, a temperatura inicial de perda de voláteis, acima de 180 °C⁸⁸, deve ser respeitada. Dessa forma, para o presente estudo foi estabelecido o tratamento térmico a 170 °C por 10 minutos.

Tendo em vista que o tratamento térmico pode aumentar as propriedades das resinas compostas^{13,37,42,70-74,78,88,93,94,125,126}, evidenciando a limitação da reação de polimerização convencional por luz, a aplicação de calor também pode ser utilizada como ferramenta para melhor compreensão da composição química desses materiais quanto à presença de moduladores da reação, que podem limitar o desenvolvimento de tensões internas e na interface adesiva.

A partir disso, no presente estudo, o tratamento térmico foi utilizado como instrumento para melhor compreensão do comportamento de materiais *bulk fill*. A discussão de cada parâmetro estudado se iniciará pelos resultados obtidos na condição apenas fotoativada, seguido dos resultados após tratamento térmico.

6.2 GRAU DE CONVERSÃO

As resinas *bulk fill* de alta viscosidade SonicFill e EverX Posterior apresentaram graus de conversão (GC) estatisticamente diferentes entre si e maiores que a resina convencional. Da mesma forma, as resinas *bulk fill* de baixa viscosidade (Venus Bulk Fill, Surefil SDR, *Fill-Up!* e Filtek Bulk Fill Flow) apresentaram GC diferentes entre si. Portanto, a primeira e a segunda hipóteses nulas foram rejeitadas.

Em geral, resinas *bulk fill* são mais translúcidas à luz azul^{7,85}, já que foram desenvolvidas para polimerizar em grandes porções. Entretanto, a resina SonicFill (SF) apresenta translucidez comparável a compósitos convencionais, provavelmente devido à presença de partículas de carga de formato irregular e de tamanhos relativamente maiores⁸⁵, o que diminui a transmissão de luz¹²⁸. Estudos têm mostrado que a baixa penetração de luz nesse material se traduz em uma baixa profundidade de cura^{8,44}, não sendo detectada a transmissão de luz do topo para a base de espécimes de 6 mm de espessura, o que não foi observado em outros materiais da mesma classe⁸³. Ainda assim, no presente estudo, a resina SF apresentou o maior GC (75,7%) dentre todos os materiais testados. Entretanto vale ressaltar a existência de correlação linear inversa entre espessura do espécime e GC¹²⁹, tendo em vista a pequena espessura utilizada de material no presente estudo, o que permite maior aproveitamento da luz¹³⁰.

A translucidez pode ser controlada pelo conteúdo de carga⁷ e pela diferença nos índices de refração de luz entre a matriz orgânica e fração inorgânica¹³¹. O alto valor deste parâmetro nas resinas Venus Bulk Fill (VBF) e Surefil SDR (SDR) em comparação a compósitos *bulk fill* de alta viscosidade foi previamente comprovado⁷, e tal fato pode ter sido responsável pela conversão de 66,7% e 62,8%, respectivamente, nesses materiais. Entretanto, apesar do apelo para o uso de grandes volumes de material devido à alta translucidez de compósitos *bulk fill*, a polimerização de um compósito convencional translúcido a 4 mm de profundidade já foi reportada¹³².

A utilização do Bis-EMA (algumas vezes citado como EBPADMA), associado ao UDMA pode ter sido responsável pela alta conversão da resina VBF (66,7%). O bisfenol A exotilado dimetacrilato (Bis-EMA) é um análogo relativamente hidrofóbico

do Bis-GMA, mais flexível e de menor viscosidade¹³³, que isoladamente pode alcançar conversão de 72,4%, frente a 34,5% do Bis-GMA¹².

Apesar da alta viscosidade, a resina reforçada por fibras EverX Posterior¹⁰⁷, apresentou grau de conversão de 66,4%, equivalente às resinas VBF e SDR. Devido ao lançamento recente, poucos trabalhos foram publicados, mas a translucidez aparente deste material e a presença de TEGDMA são uma possível explicação para o relativo alto grau de conversão. A adição de PMMA à matriz orgânica possui a finalidade de formar uma rede polimérica semi-interpenetrante⁹² capaz de gerar conversão imediata de 54,4% e de 66,2% após as primeiras 24 horas¹³⁴, resultado este semelhante ao encontrado no presente estudo. Estudos de formulações experimentais que precederam o lançamento comercial deste material indicaram conversão maior em relação a uma resina convencional nanoparticulada⁹².

Uma outra estratégia utilizada para aumentar o grau de conversão é a utilização de monômeros de baixo peso molecular, o que é o caso da resina SDR. A presença de TEGDMA e de uma espécie modificada do UDMA permitiram um grau de conversão de 62,8%. Além disso, segundo o fabricante, um fotoacelerador foi adicionado à composição para auxiliar no processo de polimerização¹¹⁰. Da mesma forma que no presente estudo, um estudo anterior não encontrou diferença estatística entre o grau de conversão das resinas VBF e SDR³⁶.

Apesar da presença do peróxido de benzoíla e da matriz orgânica contendo TEGDMA e um monômero trimetacrilato (TMPTMA)^{109,135} (Figura 6.1), capaz de se ligar a outras três moléculas de monômeros, a resina de cura dual *Fill-Up!* (FU) apresentou conversão (60,0%) semelhante a outras resinas *bulk fill* e ao compósito convencional. O peróxido de benzoíla, responsável pela polimerização química, também é utilizado na formulação de resinas acrílicas^{9,136} e de fármacos anti-acne¹³⁷. Tendo em vista seu potencial irritante¹³⁷ e que relatos de reações de hipersensibilidade a este componente já foram reportados na literatura médica¹³⁸⁻¹⁴⁰ e odontológica^{141,142}, além do potencial de liberação deste na cavidade oral¹³⁶, a utilização do compósito FU em cavidades profundas e em pacientes alérgicos ao peróxido de benzoíla deve ser evitada.

Figura 6.1 - Molécula de TMPTMA (trimetilolpropano trimetacrilato)¹³⁵. Grupos metacrilato passíveis de ligação covalente a outros monômeros destacados em negrito. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/246840?lang=pt®ion=BR>

Ao avaliar diferentes resinas *bulk fill*, Par et al.¹⁴³ relataram um grau de conversão de 76,6% para a resina Filtek Bulk Fill Flow (FBFF), o que não foi observado em outros estudos^{36,134}. Em conformidade com estes últimos, este material apresentou conversão de 56,6%, apesar do uso do TEGDMA como monômero diluente da matriz à base de Bis-GMA e UDMA, além da presença do EDMAB como coiniciador da reação, que quando associado à canforoquinona na proporção 1:1 apresenta pico de absorção máximo de 470 nm e é capaz de alcançar alta conversão¹⁴⁴.

Na tentativa de superar a alta viscosidade decorrente da matriz orgânica à base de Bis-GMA¹¹² e da baixa translucidez⁸³, um sistema iniciador adicional - Ivocerin - foi incorporado à resina Tetric EvoCeram Bulk Fill (TECBF)¹¹². O Ivocerin é descrito como um iniciador à base de germânio com faixa de absorção entre 400 e 450 nm (Figura 6.2). Diferente do sistema convencional amina/canforoquinona, a reação de polimerização inicia-se devido à formação de duas espécies reativas geradas pela clivagem da molécula de Ivocerin, o dobro do formado por uma molécula de canforoquinona, e não há a necessidade de moléculas co-iniciadoras^{83,145}. Para a fotopolimerização das resinas no presente estudo, foi utilizado o LED Valo Cordless (Ultradent), de terceira geração, com faixa de emissão de luz entre 395 e 480 nm¹⁴⁶, capaz de sensibilizar, além da canforoquinona, a molécula de Ivocerin. Segundo o fabricante, a adição do Ivocerin permite a polimerização do material em profundidades de até 4 mm¹⁴⁵. Entretanto, mesmo com uma espessura de 1,0 mm, a resina TECBF apresentou grau de conversão de 56,6%, semelhante ao compósito convencional, mas estatisticamente menor que as outras resinas *bulk fill*.

Figura 6.2 - Molécula do Ivocerin, fotoiniciador adicional presente na composição da resina Tetric EvoCeram Bulk Fill¹⁴⁵

Da mesma forma, uma baixa conversão foi observada na resina convencional Charisma Diamond (CD) (54,5%), provavelmente devido a sua formulação à base de monômeros de alto peso molecular, como o UDMA e o TCD-DI-HEA, o que também foi observado em outros estudos^{36,144,147}. O bis-(acriloiloximetil) tríciclo[5.2.1.0.sup.2,6] decano (TCD-DI-HEA) é um monômero dimetacrilato de cadeia longa e peso molecular de 478 g/mol (Figura 6.3)¹⁴⁸.

Figura 6.3 - Estrutura molecular do monômero TCD-DI-HEA¹⁴⁹

É sabido que maiores valores de grau de conversão implicam em uma menor quantidade de monômeros não reagidos^{78,115} e que a liberação destes pode ser irritante aos tecidos adjacentes à restauração^{33,75}. Apesar de estatisticamente diferentes entre si, todas as resinas *bulk fill* apresentaram GC maior que ou semelhante ao compósito convencional. Toh et al.¹¹⁵ avaliaram a biocompatibilidade de resinas compostas convencionais e *bulk fill* na linhagem celular murina de fibroblastos L-929. Para isso, corpos de prova de diferentes espessuras foram imersos em meios de cultura por 24 horas. Essa solução foi posteriormente incubada junto aos fibroblastos para avaliação de citotoxicidade *in vitro*. Os autores observaram que à medida que a espessura aumentou para as resinas

convencionais, eventos como diminuição da viabilidade celular e alterações morfológicas celulares, como retração e arrendodamento, foram observados. Isso sugere que maiores espessuras implicam em uma cura deficiente e maior lixiviação de monômeros não reagidos, diminuindo a biocompatibilidade do material. Dessa forma, apesar dos diferentes graus de conversão, do ponto de vista biológico, a utilização de resinas *bulk fill* em porções de até 4 mm parece apropriada, já que conduzem um pequeno remanescente não reagido.

No presente estudo, o tratamento térmico foi capaz de aumentar o grau de conversão em 45% em relação à condição apenas fotoativada, corroborando com estudos anteriores^{69,72-74,77}. Dessa forma, a terceira hipótese nula foi rejeitada. O efeito mais pronunciado foi observado na resina CD, que aumentou em 61% seu GC, contudo a resina SDR (98,3%) apresentou o maior valor absoluto de conversão, provavelmente devido à ausência de Bis-GMA e à presença de TEGDMA e da espécie modificada de UDMA. Em estudo realizado por Esteves⁷⁴, independente do conteúdo de carga (30, 50 ou 70%), a relação entre Bis-GMA e TEGDMA de 1:1 foi mais sensível ao tratamento térmico em relação à relação 7:3. As resinas VBF e SF apresentam monômeros de maiores pesos moleculares, como Bis-GMA, Bis-EMA e UDMA, o que explica o grau de conversão discretamente menor em relação a SDR.

Apesar da diferença nas composições orgânicas, SF (95,8%), VBF (94,0%), EXP (88,7%), FBFF (88,3%), FU (88,0%) e CD (87,4%) apresentaram graus de conversão estatisticamente semelhantes, indicando uma tendência de homogeneização da polimerização devido ao tratamento térmico. Ainda assim, a resina TECBF apresentou o menor valor de conversão (83,4%), provavelmente devido à ausência de TEGDMA, o que dificulta a formação de ligações cruzadas.

O tratamento térmico após a fotoativação como forma de aumentar o grau de conversão foi objeto de estudo de vários autores^{13,69,70-74}. Além de aumentar a mobilidade e a difusão molecular, o aquecimento a temperaturas acima da T_g ^{69,124} também pode agir como um iniciador da reação³¹, sensibilizando ligações duplas de grupos metacrilato não reagidos⁶⁹, permitindo que estes se liguem covalentemente a cadeias poliméricas ou estabeleçam ligações cruzadas entre estas^{31,78,124}, levando adiante a reação de polimerização iniciada pela fotoativação⁶⁹ através da terminação⁶⁶. Um trabalho mostrou aumento significativo no grau de conversão de compósitos *bulk fill* quando o armazenamento dos espécimes foi realizado em estufa a temperatura corporal (37 °C), em relação à temperatura ambiente (20 °C)¹⁵⁰.

Ao final da reação de polimerização ativada por luz, ligações C=C permanecem como grupos metacrilatos pendentes na extremidade de cadeias poliméricas, enquanto outras permanecem como monômeros não reagidos, capazes de serem lixiviados da restauração^{33,37} e causar reações de hipersensibilidade^{34,75}. Qualquer tratamento térmico pós-cura realizado em compósitos diminui consideravelmente a quantidade de monômeros não reagidos quando comparado à fotoativação convencional⁷⁸, seja pela ligação destes à rede polimérica^{31,78,124}, seja por evaporação durante o aquecimento da massa^{70,78}. Portanto, pode-se inferir que o aumento do grau de conversão observado após tratamento térmico no presente estudo resultaria em uma maior biocompatibilidade da restauração. Entretanto, mais importante ainda é destacar que o tratamento térmico demonstrou que resinas *bulk fill* possuem um potencial de conversão ainda muito alto após a fotoativação e é possível que essa modulação da conversão seja parte de uma solução de compromisso dada pelo fabricante, devido ao propósito de sua indicação: têm que polimerizar o "suficiente", mas não podem gerar alta tensão na interface.

6.3 DUREZA

Independente da viscosidade dos materiais, as resinas *bulk fill* avaliadas apresentaram dureza (KHN) no topo estatisticamente diferentes entre si e menores que o compósito convencional, exceto pela SonicFill. Na superfície da base, as resinas *bulk fill* apresentaram KHN diferentes entre si e não foi possível realizar a leitura desta face no compósito convencional. Portanto, para o teste de dureza, ambas as hipóteses nulas foram rejeitadas.

Segundo os fabricantes, uma das maiores vantagens dos compósitos *bulk fill* é a profundidade de cura aumentada em relação a resinas convencionais. Para simular esta situação, foi utilizada uma matriz de 4 mm de profundidade na confecção dos espécimes. Após a polimerização por luz, no momento da desinclusão dos espécimes, foi observado que todas as resinas, exceto o material nanohíbrido Charisma Diamond, apresentavam a superfície da base aparentemente polimerizada. Portanto, a leitura da dureza na superfície da base de todos os materiais pôde ser realizada, exceto para a resina Charisma Diamond.

De modo geral, os compósitos de alta viscosidade apresentaram maiores valores de dureza em comparação àqueles de consistência *flow*, provavelmente devido ao alto conteúdo de carga. Um estudo comprovou a correlação positiva entre viscosidade e dureza¹⁵¹. Durante o teste de dureza, a força aplicada pelo indentador faz com que as partículas de carga se compactem na região abaixo da região de indentação e a união das partículas de carga à matriz orgânica pelo silano evita que esta escoe para longe da área de aplicação de carga¹⁵², ambos eventos reforçando a correlação positiva entre conteúdo de carga e dureza relatada por alguns autores^{4,20,57,152}. Apesar da diferença no tamanho das partículas entre todos os materiais, este fator não pareceu influenciar na dureza quando compósitos de conteúdos de carga semelhantes, mas de diferentes tamanhos de partículas foram estudados¹⁵³.

Devido ao alto conteúdo de carga (64% em volume)^{154,155}, apesar do menor grau de conversão, a resina CD apresentou o maior valor de dureza (85,63), estatisticamente semelhante a SF. Por outro lado, por ser uma resina convencional, com indicação da técnica de fotoativação de porções de no máximo 2 mm (CD), a não polimerização da base deste material já era esperada⁴⁴.

A resina SonicFill, com 81% de carga em peso, apresentou alta dureza relativa no topo (81,65), equivalente ao compósito convencional, seguindo a mesma tendência do grau de conversão, correlação esta já demonstrada em outros estudos^{63,67,79}. Valores semelhantes de dureza Vickers (77,40⁴, 71,80¹⁹) e Knoop (72,6⁸⁶) também foram reportados para esse material. Entretanto, sua baixa translucidez prejudica a difusão de luz através do espécime, levando a uma diminuição da dureza na superfície da base (53,04). Uma possível explicação seria uma diferença nos índices de refração entre a matriz e a fração inorgânica⁴, além da alta porcentagem de absorção da luz azul no topo da restauração, não permitindo a sensibilização de co-iniciadores em maiores profundidades⁸⁶. Em estudo realizado por Ilie e Stark⁸³ a resina SF foi a única dentre os compósitos *bulk fill* onde não foi detectada a passagem de luz do topo para a base, além de ser necessária uma maior dose de energia para que o material polimerizasse a 4 mm de profundidade.

Um comportamento intermediário foi observado na resina EverX Posterior (topo: 63,51; base: 59,50), que diferente dos outros materiais, além das partículas de carga convencionais de vidro de borossilicato, possui fibras de vidro como componente da fração inorgânica^{39,107}, podendo funcionar como um arcabouço mais resistente à penetração durante a aplicação de forças. Vale a observação de que durante a leitura da dureza dos espécimes, as medições tiveram de ser realizadas por diversas vezes até que a área de indentação se concentrasse apenas na matriz orgânica, visto que a área formada quando a indentação era aplicada sobre as fibras não apresentava continuidade. Apesar de não haver trabalhos publicados que suportem esta afirmativa, a translucidez aparente deste material pode ter facilitado a passagem de luz para a base do espécime, que apresentou dureza semelhante ao topo. A partir disso, é possível hipotetizar que existe uma semelhança entre o índice de refração de luz entre a matriz resinosa e as fibras de vidro e que presença destas não afeta a transmissão de luz. Outro fator relacionado à dureza da resina EXP é a matriz resinosa à base de Bis-GMA, TEGDMA e PMMA, formando uma matriz chamada de rede polimérica semi-interpenetrante (net-poly(metilmetacrilato)-inter-net-poli(bis-glicidil-A-metacrilato))³⁹.

Redes poliméricas interpenetrantes (RPIP) são estruturas formadas por duas fases distintas de polímeros que não estabelecem ligações entre si. A primeira delas deve ser reticulada e a segunda pode ser formada por cadeias lineares ou ramificadas. No caso da rede polimérica semi-interpenetrante presente nos

compósitos odontológicos, monômeros dimetacrilatos (Bis-GMA e TEGDMA) formam a rede reticulada, em contraste à rede linear e/ou ramificada formada pelos monômeros metilmetacrilato (MMA) monofuncionais. No processo de fabricação desses materiais, o MMA é inicialmente polimerizado e então dissolvido pelos monômeros que formarão o sistema reticulado. Na polimerização dos monômeros dimetacrilato para formar reticulados, a presença de cadeias de PMMA leva à formação da RPIP. Ao final, os dois polímeros distintos formados são entrelaçados. Entretanto, apesar da nomenclatura, o polímero formado não é necessariamente uma RPIP, mas existem algumas nano ou microestruturas de redes poliméricas semi-interpenetrantes no compósito¹⁵⁶. Dessa forma, em compósitos odontológicos, essas redes são chamadas de redes poliméricas semi-interpenetrantes.

Durezas intermediárias e estatisticamente semelhantes no topo (53,06) e na base (51,53) observadas no compósito *Fill-Up!* são reflexo da cura uniforme em profundidade devido à ativação dual deste material. Apesar de opaco, a provável baixa transmissão de luz até a base dos espécimes foi compensada pela ação do peróxido de benzoíla, presente na pasta catalisadora.

Em conformidade com outro trabalho¹⁹, a resina Tetric EvoCeram Bulk Fill apresentou dureza relativamente baixa no topo (53,74), sendo estatisticamente semelhante às superfícies topo e base da resina FU. Os valores observados na base (36,23), equivalente até mesmo à dureza de ambas as superfícies na resina SDR, podem ser atribuídos à baixa transmissão de luz a regiões mais profundas⁸³. Desta forma, é possível inferir que a presença do fotoiniciador adicional Ivocerin não foi capaz de compensar a baixa translucidez⁸⁰. Além disso, a substituição de parte da fração inorgânica por partículas pré-polimerizadas reflete em um menor conteúdo de carga, levando a uma diminuição da dureza²⁰. Pela mesma razão, Bucuta e Ilie⁸⁵ também atribuem um baixo módulo de elasticidade a este material. Apesar da indicação para base e superfícies oclusais segundo o fabricante¹¹², o que também é indicado por Ilie et al.⁸⁰, os resultados observados levantam a questão da necessidade de recobrimento oclusal por um material de maior dureza visto que esta pode ter correlação inversa com a resistência ao desgaste do material^{157,158}.

Devido à sua alta translucidez⁸⁵, a resina SDR apresentou durezas estatisticamente semelhantes no topo (36,20) e na base (35,56), o que encontra-se de acordo com resultados publicados anteriormente^{57,85}. Flury et al.⁸⁶ constataram que, diferente de outros compósitos *bulk fill*, o aumento da espessura não pareceu

exercer influência sobre a dureza no topo e na base deste material⁵, que pode polimerizar em profundidades de até 5,01 mm, apesar do valor relativamente baixo de dureza.

A resina Venus Bulk Fill seguiu a mesma tendência da anterior e também apresentou valores semelhantes de dureza no topo (25,06) e na base (26,38). Em um trabalho de Bucuta e Ilie⁸⁵, este material permitiu a maior transmissão de luz, independente da espessura, dentre uma série de compósitos convencionais e *bulk fill*. Ademais, valores semelhantes de dureza no topo e em profundidades de 2 e 4 mm⁷ e 2, 4 e 6 mm⁸⁵ já foram reportados. Apesar de baixos, devido ao menor conteúdo de carga, os valores semelhantes de dureza nas superfícies do topo e da base desse material podem ser explicadas pela sua alta translucidez⁷.

O material Filtek Bulk Fill Flow apresentou dureza no topo (27,18) estatisticamente semelhante à resina VBF em ambas as superfícies (topo e base). Entretanto, uma diminuição considerável foi observada na base dos espécimes de FBFF (18,51). Desempenho semelhante foi observado por Bucuta e Ilie⁸⁵, entretanto em um outro trabalho, valores equivalentes de dureza em profundidades de 2, 4 e 6 mm foram observados após 24 horas⁵. Apesar do fato de a translucidez nas resinas compostas aumentar durante a fotopolimerização⁸⁵, a presença de monômeros de alto peso molecular, como Bis-GMA, Bis-EMA e UDMA, pode ter dificultado a mobilidade de espécies reativas em maiores profundidades.

Devido ao fato de as resinas *bulk fill* de baixa viscosidade SDR, VBF e FBFF terem apresentado valores de dureza superficial relativamente baixos (de 25,06 a 36,20), reforça-se a indicação desses materiais como base de restaurações e a necessidade de recobrimento oclusal com um material de maior resistência ao desgaste⁸⁰.

Vários autores têm utilizado os valores de dureza das superfícies topo e base como parâmetro para avaliar a profundidade de cura em compósitos *bulk fill*^{4,5,7,60,85}. Desta forma, uma relação base/topo acima de 80% tem sido adotada como padrão mínimo aceitável de dureza⁷. De todos os compósitos *bulk fill* estudados, três deles, FBFF (68%), TECBF (67%) e SF (64%), não alcançaram a relação mínima. Os demais, VBF (100%), SDR (98%) e EXP (93%), apresentaram alta relação base/topo. Como anteriormente relatado, por não ter sido possível realizar a leitura da base de espécimes da resina CD, a relação não pôde ser calculada. É importante destacar que a relação base/topo deve ser um instrumento

de análise da profundidade de cura individual, que demonstra a capacidade de um material em polimerizar uniformemente. A utilização deste parâmetro para comparar vários materiais entre si pode subestimar o desempenho destes, visto que um material com baixa dureza pode apresentar uma alta relação base/topo, o que foi o caso da VBF, enquanto um material com um valor mais alto de dureza nas superfícies topo e base, como o SF, pode apresentar uma relação abaixo dos 80%.

Visto que a aplicação de calor foi capaz de aumentar os valores de dureza para ambas as superfícies (topo e base) de todos os materiais, exceto para o topo da resina SonicFill, a terceira hipótese nula foi parcialmente aceita. Com base nos resultados após o tratamento térmico, é possível inferir que a maior conversão observada após a aplicação de calor exerceu influência na resistência à penetração, visto que, além do conteúdo de carga, um maior grau de polimerização seria capaz de permitir menor escoamento da matriz resinosa para áreas contíguas à indentação. É importante destacar que grau de conversão e grau de polimerização são propriedades distintas. A primeira é uma medida quantitativa e diz respeito à porcentagem de duplas ligações ($C=C$) convertidas em ligações simples ($C-C$) após a cura do material⁹. A segunda diz respeito à qualidade da rede polimérica formada em termos de tamanho das cadeias e pode ser definida pela razão entre o peso molecular do polímero formado e o peso molecular de unidades poliméricas repetidas. Quanto maior o grau de polimerização, mais resistente será o polímero⁹⁷.

O efeito do tratamento térmico no aumento da dureza foi observado por outros autores^{31,72,87,88}. Além disso, a aplicação de calor posteriormente à cura por luz pode agir como um homogeneizador da reação e, conseqüentemente, da dureza, tendo em vista que a relação base/topo alcançou 100% nos compósitos SDR e VBF e que EXP (97%) e FU (99%) tenderam a esse comportamento, além dos valores acima do mínimo nos materiais SF (90%) e TECBF (87%), que antes do tratamento apresentaram-se abaixo da relação ideal. Apesar de próximo de 80%, o compósito FBFF apresentou relação base/topo de 76%. Esses resultados reforçam a limitação do desenvolvimento de melhores propriedades mecânicas por moduladores da reação, visto que isso exigiria uma maior conversão e com isso, uma maior tensão de polimerização seria gerada.

6.4 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os compósitos *bulk fill* de alta viscosidade apresentaram valores de resistência à flexão (RF) diferentes entre si, entretanto apenas um deles alcançou resistência maior do que o compósito convencional. Da mesma forma, as resinas *bulk fill* de baixa viscosidade apresentaram RF diferentes entre si. Portanto, a primeira e a segunda hipóteses nulas foram rejeitadas.

Vários autores têm atribuído a resistência à flexão ao conteúdo de carga^{12,20,34,39,84,95}, o que também foi observado no presente estudo, visto que os maiores valores foram registrados nas resinas de maior conteúdo inorgânico: EverX Posterior: 74,2% em peso, Charisma Diamond: 81% em peso e SonicFill: 83,5% em peso.

Alguns estudos têm alterado o conteúdo inorgânico de compósitos através da utilização de *whiskers*^{159,160} e fibras de carbono^{46,92,96,161-164} no intuito de aumentar as propriedades mecânicas de resinas compostas. Baseado nesses trabalhos, a presença de fibras curtas de carbono, que medem de 1 a 2 mm de comprimento¹⁰⁷, pode ter sido responsável pelo alto valor de resistência à flexão observado na resina EverX Posterior (122,54 MPa). Um estudo de Garoushi et al.³⁹ avaliando o material antecessor a este, chamado Xenius (GC Europe), mostrou valor semelhante (124,30 MPa), também maior dentre várias resinas compostas comerciais. Outro estudo encontrou valores semelhantes entre as resinas EXP e SF¹¹⁹. Uma peculiaridade observada nesse material foi o seu comportamento de falha estatística durante o teste. Segundo Craig e Courtney¹⁶⁵, existem três padrões de fratura: estatística, gradual e instantânea (Figura 6.4).

Figura 6.4 - Gráfico tensão *versus* deformação exemplificando os tipos de falhas em testes de tração de compósitos reforçados por fibras. Curva A: falha instantânea. Curva B: falha estatística (série de pequenas fraturas, as quais previnem a fratura catastrófica do material). Curva C: falha gradual. Adaptado de Craig e Courtney¹⁶⁵ e Dyer et al.¹⁶⁶

O modelo de Craig e Courtney possui a base física de que a falha de uma fibra individual em um compósito está associada a uma diminuição na carga de tração sob condições específicas do ensaio. Além disso, a ruptura de uma fibra faz com que haja um alongamento das fibras circunvizinhas. Isso leva a uma distribuição de tensões nessa região que, dependendo da sua concentração, pode causar o rompimento de uma ou mais fibras. Se essa distribuição de tensões é estreita, a concentração de tensão pode levar a uma falha instantânea. No entanto, se a distribuição é ampla, um alongamento do compósito é exigido para que ocorra a falha do material, gerando um modo de fratura gradual ou estatístico (Figuras 6.5 e 6.6)¹⁶⁵.

Figura 6.5 - Modelo ilustrativo da dinâmica de fratura em compósitos reforçados por fibras. Fibras de carbono são representadas por faixas escuras horizontais. A faixa descontínua na região B representa a primeira fibra a romper-se durante o teste, adotando-se que a aplicação de carga é perpendicular ao plano da imagem. Sob condições experimentais, a falha da primeira fibra resulta em uma queda da carga aplicada. Essa diminuição drástica é acompanhada por uma contração elástica na região A e por uma extensão na região B, além de uma concentração de forças nessa região. Adaptado de Craig e Courtney¹⁶⁵

Figura 6.6 - Fluxograma da dinâmica de fratura de compósitos reforçados por fibras. Adaptado de Craig e Courtney¹⁶⁵

É importante ressaltar que, diferente de todos os outros materiais, que apresentam padrão de fratura instantânea, a ruptura dos corpos de prova do material EXP não causou o rompimento total dos espécimes. Ou seja, os espécimes não se dividiam em duas partes, mas permaneciam unidos devido à presença das fibras de reforço, comportamento também reportado por Abouelleil et al.¹⁶⁷. Entretanto, o simples fato da inclusão de fibras não necessariamente aumenta a resistência do material. Petersen¹⁶⁸ mostrou que existe um comprimento mínimo abaixo do qual a presença de fibras não exerce influência sobre as propriedades mecânicas, chamado de comprimento crítico da fibra (L_c), que leva em consideração a máxima resistência à tração da fibra (f), o seu diâmetro (d) e a resistência de união entre as fibras e a matriz (c). Além do fabricante¹⁰⁷, outros trabalhos têm reportado fibras de comprimento entre 1 e 2 mm^{39,167} e diâmetro de 16 μm ¹⁶⁷. Portanto, com base nos resultados, pode-se inferir que essas dimensões das fibras são suficientes para funcionar como um bom padrão de dissipação das tensões geradas dentro do material polimerizado e aumentar as propriedades mecânicas.

Gonçalves et al.⁹⁹ avaliaram a influência da concentração de Bis-GMA (33%, 50% e 66% mol) e de monômeros diluentes (TEGDMA e/ou Bis-EMA) sobre propriedades como viscosidade, grau de conversão e resistência à flexão de compósitos experimentais, sendo esta última influenciada pelo conteúdo de monômeros diluentes: misturas diluídas em Bis-EMA apresentaram baixa resistência, seguidas de misturas de Bis-EMA e TEGDMA em partes iguais e, por fim, misturas que utilizaram apenas TEGDMA apresentaram os maiores valores de resistência à flexão⁹⁹. Dessa forma, a associação de Bis-EMA e TEGDMA à formulação à base de Bis-GMA parece ser o motivo da alta resistência à flexão observada no material SF, o que também foi reportado por outros autores^{39,80}. Além disso, a baixa porosidade nesse material observada através de microtomografia computadorizada por Ibarra et al.⁸ pode ter contribuído para a alta resistência.

A resina CD apresentou resistência à flexão de 99,15 MPa, semelhante à resina SF, mas ao mesmo tempo equivalente a TECBF e FU, o que pode ser atribuído ao conteúdo de carga relativamente alto (81% em peso). Apesar da presença de partículas de vidro que variam entre 5 nm e 20 μm (média de 0,6 μm), o tamanho das partículas pode não influenciar na resistência à flexão⁷.

A resina *Fill-Up!* apresentou resistência à flexão de 83,86 MPa, estatisticamente semelhante a compósitos de alta viscosidade, como CD, SF e

TECBF. É interessante observar que outros materiais de baixa viscosidade com conteúdo de carga semelhante (VBF e FBFF) apresentaram desempenho inferior em relação a esse material. A partir disso, pode-se inferir que o mecanismo de cura dual e/ou o tipo de polímero formado possam ter contribuído para resistência à flexão observada na resina FU.

A resina Tetric EvoCeram Bulk Fill apresentou resistência à flexão semelhante a CD e SF, mas também equivalente a FU e SDR, ambas estas de baixa viscosidade. Apesar de o fabricante declarar conteúdo de carga de 77% em peso para este material, vale ressaltar que 17% do volume total é formado por partículas pré-polimerizadas. Portanto, o valor real da fração inorgânica é de 60%. A baixa resistência à flexão deste material^{8,80}, inferior até mesmo a resinas *bulk fill* de baixa viscosidade³⁹, já foi reportada.

Provavelmente devido ao conteúdo de carga semelhante, as resinas *bulk fill* de baixa viscosidade SDR (65,18 MPa), Filtek Bulk Fill Flow (60,85 MPa) e Venus Bulk Fill (59,80 MPa) apresentaram resistência à flexão estatisticamente equivalentes. Em outros estudos^{39,80}, a resina SDR apresentou, inclusive, valores maiores do que os observados para a TECBF. É interessante notar, entretanto, que um alto grau de conversão, como o que foi observado no presente estudo para a resina VBF não necessariamente implica em melhores propriedades mecânicas. A medida do grau de conversão não traduz a qualidade do reticulado formado, o que, de fato, também é responsável pelo aumento da resistência mecânica.

Com exceção da resina EXP, o tratamento térmico aumentou a resistência à flexão de todos os materiais em média 71%. Dessa forma, a terceira hipótese nula foi parcialmente aceita. Para este material, a presença de fases poliméricas distintas emaranhadas entre si a nível molecular pode ter dificultado a mobilidade de espécies reativas.

Um íntimo contato entre a matriz resinosa e as partículas de carga é essencial para melhores propriedades mecânicas¹⁶⁹, entretanto durante a contração de polimerização, os monômeros são movimentados na direção oposta às partículas de carga, criando fendas (espaços vazios) e gerando tensões na interface^{126,127,169}, o que enfraquece a interação carga/matriz, comprometendo as propriedades mecânicas do material¹⁶⁹. O tratamento por calor submete o material a uma espécie de "recozimento", que pode levar à relaxação dessas tensões^{72,127} através do movimento aumentado de segmentos moleculares¹²⁶. Outros autores também

observaram um aumento da resistência à flexão após tratamento térmico^{71,72,74,88,93,94}.

É interessante notar que apesar de o compósito convencional CD ter alcançado o maior valor absoluto de resistência à flexão (189,85 MPa), os compósitos de baixa viscosidade fotoativáveis foram os mais sensíveis ao tratamento térmico, sendo possível observar aumentos de aproximadamente 162% para VBF, 121% para SDR e 120% para FBFF. Alshali et al.¹⁴⁸ realizaram a caracterização qualitativa e quantitativa de monômeros presentes em 14 resinas compostas não curadas (sendo 8 convencionais e 6 *bulk fill*) através de cromatografia líquida e espectroscopia de massa. Segundo os autores, a concentração (em % da área do cromatograma) para FBFF, SDR e VBF foi a seguinte:

Tabela 6.1 - Quantidades de monômeros detectados em compósitos *bulk fill* em % da área do cromatograma através de cromatografia líquida/espectroscopia de massa. Adaptado de Alshali et al.¹⁴⁸

	Filtek Bulk Fill Flow	Surefil SDR	Venus Bulk Fill
Bis-GMA	44,43	Não detectável	Não detectável
Bis-EMA	0,39	16,91	12,35
UDMA	43,53	35,61	78,07
TEGDMA	0,37	24,39	1,47

Apesar das diferentes quantidades de monômeros nos três materiais, a presença de UDMA na resina VBF chama a atenção devido ao fato de que no presente estudo, este material apresentou a maior resposta ao tratamento térmico. Gajewski et al.¹² avaliaram as propriedades mecânicas de homopolímeros à base de Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA e observaram que a maior resistência à flexão foi encontrada no polímero à base de UDMA. A partir disso, pode-se inferir que a concentração de UDMA pareceu ser um fator importante na eficácia do tratamento térmico em aumentar a resistência à flexão nos compósitos *flow* estudados

6.5 TENACIDADE À FRATURA

Da mesma forma que observado nos resultados para o teste de resistência à flexão, os compósitos *bulk fill* de alta viscosidade apresentaram valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) diferentes entre si, e um deles alcançou K_{IC} maior do que o compósito convencional. Igualmente, compósitos *bulk fill* de baixa viscosidade apresentaram valores de K_{IC} diferentes entre si. Dessa forma, a primeira e a segunda hipóteses nulas foram rejeitadas.

O compósito EverX Posterior apresentou tenacidade à fratura de 3,35 MPa.mm^{0,5}, valor semelhante ao reportado por Abouelleil et al.¹⁶⁷ de 3,1 MPa.mm^{0,5}, entretanto abaixo de 4,6 MPa.mm^{0,5}, observado por Garoushi et al.³⁹. Apesar da influência conhecida da matriz orgânica, do conteúdo de carga e da interface entre estes, a interação entre a fenda e as partículas do segundo segmento do corpo de prova predomina na tenacidade à fratura de um material¹⁷⁰. No caso do EXP, as cadeias lineares de PMMA na rede polimérica³⁹ e as fibras curtas de carbono podem ter funcionado como um mecanismo de contenção do crescimento de trincas^{39,92,171}. Além disso, segundo Valittu¹⁵⁶, redes poliméricas semi interpenetrantes apresentam maior tenacidade em relação a compósitos convencionais.

As resinas SonicFill (2,42 MPa.mm^{0,5}) e Charisma Diamond (2,01 MPa.mm^{0,5}) apresentaram K_{IC} semelhantes, sendo a primeira também semelhante a EXP. Em estudo de Ibarra et al.⁸, o material SF também apresentou tenacidade semelhante a compósitos convencionais. Os resultados do presente estudo podem ser atribuídos também aos conteúdos de carga semelhantes (SF: 67% em volume, CD: 64% em volume).

Com base nos resultados, é interessante observar que a resina SDR, apesar de ser classificada como de baixa viscosidade, apresentou K_{IC} intermediário de 1,74 MPa.mm^{0,5}, semelhante à resina convencional CD, com relativo alto conteúdo de carga.

Apesar do conteúdo de carga (53-54% vol.) próximo do considerado ideal de 53% a 55% em volume^{20,105}, a resina Tetric EvoCeram Bulk Fill apresentou K_{IC} relativamente baixo (1,57 MPa.mm^{0,5}), semelhante a resinas de baixo conteúdo de carga, como FBFF, FU, e VBF. Outros compósitos de alta viscosidade com maior conteúdo inorgânico em volume, como SF (67%) e CD (64%), apresentaram maior K_{IC} .

Os menores valores de K_{IC} foram observados nas resinas Venus Bulk Fill (1,59 MPa.mm^{0,5}), *Fill-Up!* (1,54 MPa.mm^{0,5}) e Filtek Bulk Fill Flow (1,37 MPa.mm^{0,5}) devido ao baixo conteúdo de carga de 38%, 49% e 42% em volume, respectivamente. Tal resultado já era esperado. Compósitos de baixa viscosidade normalmente apresentam menores propriedades mecânicas em relação a compósitos convencionais^{172,173}. Um único trabalho avaliando esses materiais reportou K_{IC} de 1,7 MPa.mm^{0,5} para a resina FBFF, menor que compósitos *bulk fill* de alta viscosidade como EXP e SF e de baixa viscosidade como SDR³⁹.

Avaliando os resultados após o tratamento térmico, é possível perceber que os materiais EXP, FU e SF não foram influenciados pela aplicação de calor, aceitando-se parcialmente a terceira hipótese nula. Entretanto, ainda assim, o material reforçado por fibras apresentou o maior K_{IC} (3,84 MPa.mm^{0,5}). Ademais, da mesma forma que observado nos resultados do teste de resistência à flexão, FBFF, SDR e VBF foram os materiais mais sensíveis ao tratamento, aumentando em 91%, 64% e 83%, respectivamente, o K_{IC} . É interessante observar que o tratamento térmico foi capaz de aumentar os valores de tenacidade nos materiais SDR e VBF de tal forma que estes apresentaram desempenho semelhante a compósitos de alta viscosidade, como CD e SF.

Apesar de o conteúdo de carga ser determinante na tenacidade das resinas compostas^{20,101,104,105}, outro fator importante é a adesão entre as partículas de carga e a matriz resinosa¹⁷⁰, que pode ser prejudicada pelo acúmulo de tensões geradas durante a contração de polimerização^{126,127,169}, conforme discutido anteriormente. Ademais, sob a aplicação de forças, microfendas podem ser criadas ao redor do defeito pré existente, o que juntamente com a tensão acumulada na interface matriz/carga pode diminuir a resistência¹⁷⁴. Por aumentar a mobilidade dos segmentos moleculares¹²⁶ e diminuir os espaços na interface matriz/carga, o tratamento térmico melhorou a distribuição de tensões dentro da matriz polimérica e aumentou a resistência do material à propagação de uma trinca pré-existente.

7 CONCLUSÕES

Quanto ao desempenho das resinas *bulk fill*, é possível concluir que:

- Exceto pelas resinas Filtek Bulk Fill Flow e Tetric EvoCeram Bulk Fill, as resinas compostas *bulk fill* estudadas apresentaram grau de conversão maior que a resina convencional;
- Apenas a resina SonicFill apresentou dureza (topo) semelhante à resina convencional, entretanto esta última não foi capaz de polimerizar à profundidade de 4 mm. EverX Posterior, *Fill-Up!*, Surefil SDR e Venus Bulk Fill apresentaram durezas semelhantes nas superfícies topo e base;
- Todos os materiais desta nova classe de resinas compostas foram capazes de polimerizar a 4 mm de profundidade, entretanto Filtek Bulk Fill Flow, Tetric EvoCeram Bulk Fill e SonicFill apresentaram relação base/topo de dureza menor que 80%;
- A resistência à flexão variou entre os materiais estudados. Ainda que estatisticamente semelhante, apenas a resina EverX Posterior apresentou RF maior que o compósito convencional. As demais apresentaram valores semelhantes ou inferiores;
- Apenas a resina EverX Posterior apresentou K_{IC} superior à resina convencional. Os demais compósitos *bulk fill* apresentaram valores semelhantes ou inferiores.

Quanto ao tratamento térmico ao qual os materiais foram submetidos, é possível concluir que:

- A nova classe de materiais *bulk fill* reage positivamente ao tratamento térmico, com propriedades aumentadas em relação à condição somente fotoativada, validando, assim, a utilização desses materiais como material restaurador indireto tratado termicamente;

- A aplicação de calor após a fotopolimerização pode ser considerada como um instrumento para a melhor compreensão do comportamento das resinas compostas em geral, evidenciando o real potencial de conversão e as limitações da reação de polimerização, como a indução de tensões na interface carga/matriz, que diminuem a resistência do material.

REFERÊNCIAS¹

1. Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc. 1963;66:57–64.
2. Ferracane JL. Resin composite - State of the art. Dent Mater. 2011;27(1):29-38.
3. Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Hüsler J, Lussi A. Depth of cure of resin composites: Is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials. Dent Mater. 2012;28(5):521-8.
4. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. Dent Mater. 2014;30(2):149-54.
5. Flury S, Peutzfeldt A, Lussi A. Influence of increment thickness on microhardness and dentin bond strength of bulk fill resin composites. Dent Mater. 2014;30(10):1104-12.
6. Hirata R, Kabbach W, de Andrade OS, Bonfante EA, Gianinni M, Coelho PG. Bulk fill composites: an anatomic sculpting technique. J Esthet Restor Dent. 2015 [ahead of print].
7. Kim EH, Jung KH, Son SA, Hur B, Kwon YH, Park JK. Effect of resin thickness on the microhardness and optical properties of bulk-fill resin composites. Restor Dent. Endod 2015;40(2):128-35.
8. Ibarra ET, Lien W, Casey J, Dixon SA, Vandewalle KS. Physical properties of a new sonically placed composite resin restorative material. Gen Dent. 2015;63(3):51-6.
9. Anusavice KJ. Phillips Materiais Dentários. 12 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 2012.
10. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials. 2002;23(8):1819-29.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

11. Kalachandra S, Taylor D, Deporter C, Grubbs H, McGrath J. Polymeric materials for composite matrices in biological environments. *Polymer*. 1993;34(4):778-82.
12. Gajewski VE, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NRG, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J*. 2012;23(5):508-14.
13. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil*. 1994;21(4):441-52.
14. Imazato S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater*. 2001;17(2):178-83.
15. Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR, Antonucci JM. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dent Mater*. 2003;19(7):584-8.
16. Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of T_g, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dent Mater*. 2007;23(11):1447-59.
17. Gonçalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater*. 2010;26(7):697-703.
18. Al-Ahdal K, Silikas N, Watts DC. Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. *Dent Mater*. 2014;30(5):517-24.
19. Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, Leloup G. Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. *J Dent*. 2014;42(8):993-1000.
20. Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*. 2002;87(6):642-9.
21. Rüttermann S, Krüger S, Raab WH, Janda R. Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials--a comparative study. *J Dent*. 2007;35(10):806-13.

22. Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater*. 2010;26(7):704-9.
23. Gonçalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dent Mater*. 2011;27(6):520-6.
24. El-Safty S, Silikas N, Watts DC. Creep deformation of restorative resin-composites indeed for bulk-fill placement. *Dent Mater*. 2012;28(8):928-35.
25. Salgado VE, Cavalcante LM, Silikas N, Schneider LF. The influence of nanoscale inorganic content over optical and surface properties of model composites. *J Dent*. 2013;41(5):e45-53.
26. Johansson OK, Stark FO, Vogel GE, Fleischmann RM. Evidence for Chemical Bond Formation at Silane Coupling Agent Interfaces. *J Compos Mater*. 1967;1(3):278-92.
27. Yoshida K, Tanagawa M, Atsuta M. Effects of filler composition and surface treatment on the characteristics of opaque resin composites. *J Biomed Mater Res*. 2001;58(5):525-30.
28. Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent Mater*. 2013;29(2):139-56.
29. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res*. 2002;81(2):114-8.
30. Canevarolo Jr SV. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora; 2006.
31. Bausch JR, de Lange C, Davidson CL. The influence of temperature on some physical properties of dental composites. *J Oral Rehabil*. 1981;8(4):309-17.
32. Odian G. *Principles of polymerization*. 4 ed. New Jersey: Willey Interscience; 2004.

33. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimetacrylate dental resins. *J Dent Res*. 1999;78(8):1469-76.
34. Deb S, Di Silvio L, Mackler HE, Millar BJ. Pre-warming of dental composites. *Dent Mater*. 2011;27(4):e51-9.
35. 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;24(9):1164-8.
36. Alshali RZ, Silikas N, Satterhwaite JD. Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dent Mater*. 2013;29(9):e213-7.
37. Bağıs YH, Rueggeberg FA. Mass loss in urethane/TEGDMA- and Bis-GMA/TEGDMA-based resin composites during post-curing heating. *Dent Mater*. 1997(6);13:377-80.
38. Nagem Filho H, Nagem HD, Francisconi PA, Franco EB, Mondelli RF, Coutinho KQ. Volumetric polymerization shrinkage of contemporary composite resins. *J Appl Oral Sci*. 2007;15(5):448-52.
39. Garoushi S, Sällynoja E, Vallittu P, Lassila L. Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. *Dent Mater*. 2013;29(8):835-41.
40. Lohbauer U, Zinelis S, Rahiotis C, Petschelt A, Eliades G. The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization. *Dent Mater*. 2009;25(4):514-9.
41. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res*. 2005;84(9):822-6.
42. Wendt SL Jr, Leinfelder KF. The clinical evaluation of heat-treated composite resin inlays. *J Am Dent Assoc*. 1990;120(2):177-81.
43. Roggendorf MJ, Krämer N, Appelt A, Naumann M, Frankenberger R. Marginal quality of flowable 4-mm based vs. conventionally layered resin composite. *J Dent*. 2011;39(10):643-7.

44. Benetti AR, Havndrup-Pedersen C, Honoré C, Pedersen MK, Pallesen U. Bulk-fill resin composites: polymerization contraction, depth of cure, and gap formation. *Oper Dent*. 2015;40(2):190-200.
45. Van Nieuwenhuysen JP, D'Hoore W, Carvalho J, Qvist V. Long-term evaluation of extensive restorations in permanent teeth. *J Dent*. 2003;31(6):395-405.
46. Garoushi S, Vallittu PK, Watts D, Lassila LV. Polymerization shrinkage of experimental short glass fiber-reinforced composite with semi-inter penetrating polymer network matrix. *Dent Mater*. 2008;24(2):211-5.
47. Borges ALS, Borges AB, Xavier TA, Bottino MC, Platt JA. Impact of quantity of resin, C-factor, and geometry on resin composite polymerization shrinkage stress in class V restorations. *Oper Dent*. 2014;39(2):144-51.
48. Lee MR, Cho BH, Son HH, Um CM, Lee IB. Influence of cavity dimension and restoration methods on the cusp deflection of premolars in composite restoration. *Dent Mater*. 2007;23(3):288-95.
49. Kim ME, Park SH. Comparasion of premolar cuspal deflection in bulk or incremental composite restoration methods. *Oper Dent*. 2011;36(3):326-34.
50. Moorthy A, Hogg CH, Dowling AH, Grufferty BF, Benetti AR, Fleming GJP. Cuspal deflection and microleakage in premolar teeth restored with bulk-fill flowable resin-based composite base materials. *J Dent*. 2012;40(6):500-5.
51. Francis AV, Braxton AD, Ahmad W, Tantbirojn D, Simon JF, Versluis A. Cuspal flexure and extent of cure of a bulk-fill flowable base composite. *Oper Dent*. 2015;40(5):515-23.
52. Tomaszewska IM, Kearns JO, Ilie N, Fleming GJ. Bulk fill restoratives: To cap or not to cap - That is the question?. *J Dent*. 2015;43(3):309-16.
53. Belli R, Geinzer E, Muschweck A, Petschelt A, Lohbauer U. Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations. *Dent Mater*. 2014;30(4):424-32.
54. Campos EA, Ardu S, Lefever D, Jassé FF, Bortolotto T, Krejci I. Marginal adaptation of class II cavities restored with bulk-fill composites. *J Dent*. 2014;42(5):575-81.

55. Pallesen U, Qvist V. Composite resin fillings and inlays. An 11-year evaluation. *Clin Oral Invest*. 2003;7(2):71-9.
56. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater*. 2005;21(10):962-70.
57. Zorzin J, Maier E, Harre S, Fey T, Belli R, Lohbauer U, Petschelt A, Taschner M. Bulk-fill resin composites: polymerization properties and extended light curing. *Dent Mater*. 2015;31(3):293-301.
58. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Effect of temperature on composite polymerization stress and degree of conversion. *Dent Mater*. 2014;30(6):613-8.
59. Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Wilson BM. Correlation of bottom-to-top surface microhardness and conversion ratios for a variety of resin composite compositions. *Oper Dent*. 2004;29(6):698-704.
60. Czasch P, Ilie N. In vitro comparasion of mechanical properties and degree of conversion of cure of bulk fill composites. *Clin Oral Invest*. 2013;17(1):227-35.
61. Conditt M, Leinfelder K. Improving the polymerization of composite resins. *Pract Proced Aesthet Dent*. 2006;18(3):169-71.
62. Ogliari FA, Ely C, Zanchi CH, Fortes CB, Samuel SM, Demarco FF, Petzhold CL, Piva E. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dent Mater*. 2008;24(4):165-71.
63. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988;67(6):932-7.
64. McCabe JF. Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). *Dent Mater*. 1985;1(6):231-4.
65. Freedman G, Krejci I. Warming up to composites. *Compend Contin Educ Dent*. 2004;25(5):371-4.

66. Leprince J, Lamblin G, Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Mestdagh M, Leloup G. Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. *Acta Biomater.* 2009;5(7):2518-24.
67. Price RB, Whalen JM, Price TB, Felix CM, Fahey J. The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite. *Dent Mater.* 2011;27(10):983-9.
68. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdowns of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997;76(8):1508-16.
69. Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties and factography. *Dent Mater.* 1992;8(5):290-5.
70. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cured heated model resin system. *Dent Mater.* 1997;13(6):360-4.
71. Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent.* 2000;28(6):447-52.
72. 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.
73. Silva BMH. Efeito do tratamento térmico sobre a sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão de compósitos restauradores diretos [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.
74. 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.
75. Jandt KD, Sigusch BW. Future perspectives of resin-based dental materials. *Dent Mater.* 2009;25(8):1001-6.
76. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in aqueous environment. *J Oral Rehabil.* 2001;28(12):1106-15.

77. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg F, Schuster GS. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomaterials*. 1991;12(8):737-40.
78. Bagis YH, Rueggeberg, FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater*. 2000;16:244-7.
79. DeWald JP, Ferracane JL. A comparasion of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res*. 1987;66(3):727-30.
80. Ilie N, Bucuta S, Draenert D. Bulk-fill resin-based composites: an in vitro assessment of their mechanical performance. *Oper Dent*. 2013;38(6):618-25.
81. Marovic D, Panduric V, Tarle Z, Ristic M, Sariri K, Demoli N, Klaric E, Jankovic B, Prskalo K. Degree of conversion and microhardness of dental composite resin materials. *J Mol Struct*. 2013;1044:299-302.
82. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. *J Dent*. 2015;43(2):209-18.
83. Ilie N, Stark K. Curing behaviour of high-viscosity bulk-fill composites. *J Dent*. 2014;42(8):977-85.
84. Leprince J, Palin WM, Mullier T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J Oral Rehabil*. 2010;37(5):364-76.
85. Bucuta S, Ilie N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Invest*. 2014;18(8):1991-2000.
86. Garcia D, Yaman P, Dennison J, Neiva GF. Polymerization shrinkage and depth of cure of bulk fill flowable composite resins. *Oper Dent*. 2014;39(4):441-8.
87. Tanoue N, Matsumura H, Atsuta M. Comparative evaluation of secondary heat treatment and a high intensity light cure source for the improvement of properties of prosthetic composites. *J Oral Rehabil*. 2000;27(4):288-93.

88. 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.
89. ISO Standards. ISO 4049. Polymer based filling, restoration and luting materials. 3rd ed. International Organization for Standardization; 2009. p. 14.
90. Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TM, Katsilieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Oper Dent*. 2008;33(4):408-12.
91. Ilie N, Stark K. Effect of different curing protocols on the mechanical properties of low-viscosity bulk-fill composites. *Clin Oral Investig*. 2015 Mar;19(2):271-9.
92. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV. Short glass fiber reinforced restorative composite resin with semi-inter penetrating polymer network matrix. *Dent Mater*. 2007;23(11):1356-62.
93. Miyazaki CL, Medeiros IS, Santana IL, Matos Jdo R, Rodrigues Filho LE. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. *Braz Oral Res*. 2009;23(3):241-7.
94. 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.
95. Finan L, Palin WM, Moskwa N, McGinley EL, Fleming GJ. The influence of irradiation potential on the degree of conversion and mechanical properties of two bulk-fill flowable RBC base materials. *Dent Mater*. 2013;29(8):906-12.
96. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV. Fracture toughness, compressive strength and load-bearing capacity of short glass fibre-reinforced composite resin. *Chin J Dent Res* 2011;14(1):15-9.
97. Kalpakjian S, Schmid S. Manufacturing engineering & technology. 7 ed. London: Pearson Education; 2013.
98. Drummond JL. Nanoindentation of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006;78(1):27-34.

99. 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;117(4):442-6.
100. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2008;84(2):503-9.
101. Watanabe H, Khera SC, Vargas MA, Qian F. Fracture toughness comparison of six resin composites. *Dent Mater.* 2008;24(3):418-25.
102. Tyas MJ. Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in Class IV cavities. *Aust Dent J.* 1990;35(1):46-9.
103. Elbishari H, Silikas N, Satterthwaite J. Filler size of resin-composites, percentage of voids and fracture toughness: is there a correlation? *Dent Mater J.* 2012;31(4):523-7.
104. Johnson WW, Dhuru VB, Brantley WA. Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent Mater.* 1993;9(2):95-8.
105. Ilie N, Hickel R, Valceanu AS, Huth KC. Fracture toughness of dental restorative materials. *Clin Oral Investig.* 2012;16(2):489-98.
106. Akiike S, Nose H, Hirota Y, Tawada Y, Komatsu S. Comparison of three testing methods of fracture toughness using indirect composite. *Nihon Hotetsu Shika Gakkai Zasshi* 2008 Jan;52(1):49-58.
107. GC Europe. everX Posterior [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em <http://www.gc europe.com/products/detail.php?id=162>.
108. 3M ESPE. Filtek Bulk Fill Flow [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em http://solutions.3m.com.br/wps/portal/3M/pt_BR/3MESPE_LA/dental-professionals/news-events/publicaciones/?PC_Z7_U00M8B1A08H7F0IDATKRQVJ5S5000000_assetId=1361802793007.

109. Coltene. Fill-Up! [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em <https://www.coltene.com/products-coltenewhaledent/adhesives-restoration/filling-materials/fill-up/>.
110. Dentsply. Surefil SDR [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. <http://www.surefilhdrflow.com/>.
111. Kerr Corporation. SonicFill [descrição do produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em: <http://www.kerrdental.com/kerrdental-composites-sonicfill-2>.
112. Ivoclar Vivadent. Tetric EvoCeram Bulk Fill [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em <http://www.ivoclarvivadent.com.br/en/competence-in-composites/tetric-evoceram-bulk-fill>.
113. Heraeus Kulzer. Venus Bulk Fill [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em http://heraeus-kulzer.com/en/int/dentist/products_from_a_to_z/venus_2/venus_bulkfill.aspx.
114. Scotti N, Comba A, Gambino A, Paolino DS, Alovise M, Pasqualini D, Berutti E. Microleakage at enamel and dentin margins with a bulk fills flowable resin. Eur J Dent. 2014;8(1):1-8.
115. Toh WS, Yap AUJ, Lim SY. In vitro biocompatibility of contemporary bulk-fill composites. Oper Dent. 2015;40(5):000-000.
116. Łagocka R, Jakubowska K, Chlubek D, Buczkowska-Radlińska J. Elution of unreacted TEGDMA from bulk-fill composite (SDR Dentsply) using HPLC. Adv Med Sci. 2015;60(2):191-98.
117. Hirata R, Clozza E, Giannini M, Farrokhmanesh E, Janal M, Tovar N, Bonfante EA, Coelho PG. Shrinkage assessment of low shrinkage composites using micro-computed tomography. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2015;103(4):798-806.
118. Orlowski M, Tarczydło B, Chalas R. Evaluation of marginal integrity of four bulk-fill dental composite materials: *in vitro* study. Scientific World J. 2015;2015:701262.

119. Goracci C, Cadenaro M, Fontanive L, Giangrosso G, Juloski J, Vichi A, Ferrari M. Polymerization efficiency and flexural strength of low-stress restorative composites. *Dent Mater*. 2014;30(6):688-94.
120. Blalock JS, Holmes RG, Rueggeberg FA. Effect of temperature on unpolymerized composite resin film thickness. *J Prosthet Dent*. 2006;96(6):424-32.
121. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization Kinetics of Pre-heated Composite. *J Dent Res*. 2006;85(1):38-43.
122. Daronch M, Rueggeberg FA, Hall G, De Goes MF. Effect of composite on in vitro intrapulpal temperature rise. *Dent Mater*. 2007;23(10):1283-8.
123. Wagner WC, Asku MN, Neme AM, Linger JB, Pink FE, Walker S. Effect of Pre-heating Resin Composite on Restoration Microleakage. *Oper Dent*. 2008;33(1):72-8.
124. Lucey S, Lynch CD, Ray NJ, Burke FM, Hannigan A. Effect of pre-heating on the viscosity and microhardness of a resin composite. *J Oral Rehabil*. 2010;37(4):278-82.
125. Covey DA, Tahaney SR, Davenport JM. Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials. *J Prosthet Dent*. 1992;68(3):458-61.
126. Loza-Herrero MA, Rueggeberg FA, Caughman WF, Schuster GS, Lefebvre CA, Gardner FM. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. *J Dent Res*. 1998;77(2):426-31.
127. De Gee AJ, Pallav P, Werner A, Davidson CL. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. *Dent Mater*. 1990;6(4):266-70.
128. Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of filler properties in composite resins on light transmittance characteristics and color. *Dent Mater J*. 2007;26(1):38-44.
129. Son SA, Roh HM, Hur B, Kwon YH, Park JK. The effect of resin thickness on polymerization characteristics of silorane-based composite resin. *Restor Dent Endod*. 2014;39(4):310-8.

130. Arimoto A, Nakajima M, Hosaka K, Nishimura K, Ikeda M, Foxton RM, Tagami J. Translucency, opalescence and light transmission characteristics of light-cured resin composites. *Dent Mater*. 2010;26(11):1090-7.
131. Naeimi Akbar H, Moharamzadeh K, Wood DJ, Van Noort R. Relationship between color and translucency of multishaded dental composite resins. *Int J Dent*. 2012;2012:708032.
132. Marovic D, T auböck TT, Attin T, Panduric V, Tarle Z. Monomer conversion and shrinkage force kinetics of low-viscosity bulk-fill resin composites. *Acta Odontol Scand*. 2014;73(6):474-80.
133. Skrtic D, Antonucci JM, Liu DW. Ethoxylated bisphenol dimethacrylate-based amorphous calcium phosphate composites. *Acta Biomater*. 2006;2(1):85-94.
134. Al-Ahdal K, Ilie N, Silikas N, Watts DC. Polymerization kinetics and impact of post polymerization on the Degree of Conversion of bulk-fill resin-composite at clinically relevant depth. *Dent Mater*. 2015;31(10):1207-13.
135. BASF The Chemical Company. Trimethylolpropane Trimethacrylate (TMPTMA) [techincal guide]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/TMPTMA>.
136. Boeckler AF, Morton D, Poser S, Dette KE. Release of dibenzoyl peroxide from polymethyl methacrylate denture base resins: an in vitro evaluation. *Dent Mater*. 2008;24(12):1602-7.
137. Haustein UF, Tegetmeyer L, Ziegler V. Allergic and irritant potential of benzoyl peroxide. *Contact Dermatitis*. 1985;13(4):252-7.
138. Minciullo PL, Patafi M, Giannetto L, Ferlazzo B, Trombetta D, Saija A, Gangemi S Allergic contact angioedema to benzoyl peroxide. *J Clin Pharm Ther*. 2006;31(4):385-7.
139. Elangasinghe V, Johnston G. Occupational hand dermatitis caused by benzoyl peroxide in transformer coil binding tape. *Contact Dermatitis*. 2012;66(5):293.
140. Kim C, Craiglow BG, Watsky KL, Antaya RJ. Allergic Contact Dermatitis to Benzoyl Peroxide Resembling Impetigo. *Pediatr Dermatol*. 2015;32(4):e161-2.

141. Pevny I, Binzenhöfer A. Contact allergies of the oral mucosa. *Z Hautkr.* 1984;15;59(4):245-51.
142. Dejobert Y, Piette F, Thomas P. Contact dermatitis from benzoyl peroxide in dental prostheses. *Contact Dermatitis.* 2002;46(3):177-8.
143. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of bulk-fill resin composites--changes at 24 hours post cure. *Oper Dent.* 2015;40(3):E92-101.
144. de Oliveira DC, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MA. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *J Dent.* 2015 [Epub ahead of print].
145. Ivoclar Vivadent. Ivocerin. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em <http://www.ivoclarvivadent.us/zoolu-website/media/document/22055/Ivocerin+Aug+2013>.
146. Ultradent Products. Valo Cordless® [descrição de produto]. [acesso 16 out. 2015]. Disponível em https://www.ultradent.com/en-us/Dental-Products-Supplies/equipment/VALO-LED-Curing-Lights/VALO-Cordless/Pages/default.aspx?s_cid=2046.
147. Aleixo AR, Guiraldo RD, Fugolin AP, Berger SB, Consani RL, Correr AB, Gonini-Júnior A, Lopes MB. Evaluation of contraction stress, conversion degree, and cross-link density in low-shrinkage composites. *Photomed Laser Surg.* 2014;32(5):267-73.
148. Alshali RZ, Salim NA, Sung R, Satterthwaite JD, Silikas N. Qualitative and quantitative characterization of monomers of uncured bulk-fill and conventional resin-composites using liquid chromatography/mass spectrometry. *Dent Mater.* 2015;31(6):711-20.
149. Andreas Utterodt NA, Klaus Ruppert M, Matthias Schaub L, Christine Diefenbach D, Kurt Reischl M, Alfred Hohmann S, Michael Eck S, Nelli Schiinhof B, inventor. Compositions for dental composites with tricyclo[5.2.1.02.6]decane derivatives. United States patent US 2010/0076115A1. 2010 Mar 25.
150. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. *J Dent.* 2014;42(10):1255-6veb0.

151. Li J, Li H, Fok AS, Watts DC. Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites. *Dent Mater.* 2009;25(7):829-36.
152. McCabe JF, Wassell RW. Hardness of model dental composites - the effect of filler volume fraction and silanation. *J Mater Sci Mater Med.* 1999;10(5):291-4.
153. Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. *J Dent Res.* 1985;64(12):1396-401.
154. Cao L, Zhao X, Gong X, Zhao S. An in vitro investigation of wear resistance and hardness of composite resins. *Int J Clin Exp Med.* 2013;6(6):423-30.
155. Can Say E, Yurdağüven H, Yaman BC, Özer F. Surface roughness and morphology of resin composites polished with two-step polishing systems. *Dent Mater J.* 2014;33(3):332-42.
156. Vallittu PK. Interpenetrating polymer networks (IPNs) in dental polymers and composites. *J Adhes Sci Technol.* 2009;23(7-8):961-72.
157. Say EC, Civelek A, Nobecourt A, Ersoy M, Guleryuz C. Wear and microhardness of different resin composite materials. *Oper Dent.* 2003;28(5):628-34.
158. Faria AC, Benassi UM, Rodrigues RC, Ribeiro RF, Mattos Mda G. Analysis of the relationship between the surface hardness and wear resistance of indirect composites used as veneer materials. *Braz Dent J.* 2007;18(1):60-4.
159. Xu H, Quinn JB, Smith DT, Giuseppeti AA, Eichmiller FC. Effects of different whiskers on the reinforcement of dental resin composites. *Dent Mater.* 2013;19(5):359-67.
160. Mahfuz H, Adnana A, Rangaria VK, Jeelania S, Jangb BZ. Carbon nanoparticles/whiskers reinforced composites and their tensile response. *Compos Par A-Appl S.* 2004;35(5):519-27.
161. Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of fiber orientation on the thermal expansion coefficients of fiber-reinforced composites. *Dent Mater.* 2003;19(6):471-7.

162. Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of fiber orientation on the polymerization shrinkage strain of fiber-reinforced composites. *Dent Mater.* 2006;22(7):610-6.
163. Garoushi SK, Lassila LV, Vallittu PK. Fiber-reinforced composite substructure: load-bearing capacity of an onlay restoration. *Acta Odontol Scand.* 2006;64(5):281-5.
164. Fonseca RB, Marques AS, Bernades Kde O, Carlo HL, Naves LZ. Effect of glass fiber incorporation on flexural properties of experimental composites. *Biomed Res Int.* 2014;2014:542678.
165. Craig WH, Courtney TH. On the tension test as means of characterizing fibre composite failure mode. *J Mater Sci.* 1975;10(7):1119-26.
166. Dyer SR, Lassila LVJ, Jokinen M, Vallittu PK. Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. *Dent Mater.* 2004;20(10):947-55.
167. Abouelleil H , Pradelle N, Villat C, Attik N, Colon P, Grosogeat B. Comparison of mechanical properties of a new fiber reinforced composite and bulk filling composites. *Restor Dent Endod.* 2015; Nov;40(4):262-70. Epub 2015 Sep 2.
168. Petersen RC. Discontinuous fiber-reinforced composites above critical length. *J Dent Res.* 2005;84(4):365-70.
169. Feng L, Suh BI, Shortall AC. Formation of gaps at the filler-resin interface induced by polymerization contraction stress: Gaps at the interface. *Dent Mater.* 2010;26(8):719-29.
170. Lohbauer U, Beli R, Ferracane JL. Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites. *J Dent Res.* 2013;92(7):584-91.
171. Garoushi S, Mangoush E, Vallittu M, Lassila L. Short fiber reinforced composite: a new alternative for direct onlay restorations. *Open Dent J.* 2013;30(7):181-5.
172. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc.* 1998;129(5):567-77.

173. Baroudi K, Rodrigues JC. Flowable Resin Composites: A Systematic Review and Clinical Considerations. *J Clin Diagn Res.* 2015;9(6):ZE18-24.
174. De Souza JA, Goutianos S, Skovgaard M, Sørensen BF. Fracture resistance curves and toughening mechanisms in polymer based dental composites. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014;4(4):558-71.