BRENO MONT'ALVERNE HADDADE SILVA

Efeito do tratamento térmico sobre a sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão de compósitos restauradores diretos

São Paulo

2010

BRENO MONT'ALVERNE HADDADE SILVA

Efeito do tratamento térmico sobre a sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão de compósitos restauradores diretos

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

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

São Paulo

2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

Silva BMH. Efeito do tratamento térmico sobre a sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão de compósitos restauradores diretos. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências Odontológicas.

São Paulo, / /2010

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico a DEUS por sobre todas as coisas nessa vida me colocou no caminho de uma família maravilhosa que sempre me apoiou, com incentivo, firmeza, determinação, respeito e caráter perante a todos.

Aos meus pais Ozorio Mont'Alverne Silva e Débora Haddade Silva a razão da minha existência. Posso dizer que tudo que aprendi e me tornei foi graças a sua educação, carinho, respeito e principalmente o AMOR. Vocês são exemplos para a minha vida!

Aos meus irmãos Lulu, Ioioh e Bruno e cunhada Andrea, Aos meus sobrinhos, Mateus, Bia, Tiago e Julia. Cada um de vocês tem um espaço gigante no meu coração e só tenho a agradecer de conviver nessa vida com todos.

A minha esposa Erika Mont'Alverne Pereira Silva, a vida ensina que para um casal aprender a viver harmoniosamente precisamos respeitar nossas diferenças. Ceder sempre, mas com muito amor e respeito. Sou muito grato a toda ajuda que você me dá valorizando-me, incentivando-me para que eu me sinta a cada momento uma pessoa melhor para você e para nós. Espero que acima de tudo possamos sempre cuidar um do outro e conquistarmos juntos nossos objetivos de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho pela oportunidade de concluir o Doutorado, pois mesmo com vários obstáculos se esforçou na conclusão desse trabalho que tanto tempo levou, mas enfim se realizou. Muito Obrigado!

A Profa. Dra. Rosa Helena Miranda Grande que durante três anos e meio pude ter o prazer de conviver a cada dia. Posso dizer que aprendi coisas para a vida toda com você e a nossa ótima convivência sempre foi um estímulo para vencer essa nova etapa da minha vida. Admiração, consideração e respeito são poucas palavras para justificar o quão você foi importante para a minha formação.

Aos professores Dr. Rafael Ballester, Paulo Capel, Paulo Francisco Cesar pela contribuição para o meu conhecimento. Ao Prof. Dr. Roberto Braga por sempre colocar a disposição a utilização dos equipamentos para a realização da minha tese. Ao Prof. Dr. Carlos Francci pela oportunidade de organizar visitas às empresas do ramo odontológico e proporcionar um aprendizado diferente da vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Antonio Muench pelo exemplo de vida, sempre bem humorado e disposto a ajudar quando preciso, além de estar disposto a bater um bom papo nos corredores do departamento. Ao Prof. Dr. Igor Studart muito obrigado pela contribuição científica na minha qualificação e pela amizade. Ao Prof Dr. Fernando Neves obrigado pelo bom relacionamento e boas conversas durante esses anos. A Profa. Dr. Josete Meira pela simpatia e educação sempre presentes no seu dia a dia.

A Profa. Alyne Simões a qual tive o prazer de ser colega de Pós e vê-la assumir o cargo de professora no Materiais muito obrigado pela ótima convivência.

Ao Prof Dr. Walter Gomes Miranda um ser humano fantástico, sempre de bom humor, parceiro e amigo.

Aos Amigos do Departamento:

Aos amigos de turma de Doutorado: Vinicius Rosa – boleiro muito obrigado pela sua amizade. Passamos momentos bons e ruins, fáceis e difíceis, mas o nosso bom humor nunca tirou o nosso brilho. O areão vai fazer falta, pois eternizou uma amizade sincera de norte a sul do país. Carina Castellan – o meu primeiro contato com alunos do departamento, a minha maior admiração por você é que desde quando entrei pra conhecer o departamento você me tratou como me trata até hoje, com a diferença que somos bons amigos. Fico muito feliz de poder conviver com você. Barbara Pick - uma pessoa sempre disposta a trabalhar, dinâmica e precisa em tudo o que fazia, foi muito bom tornar-se seu amigo, mesmo você e o Vini não querendo que eu entrasse na Pós. Flavinha - sempre quieta, calada, fala mansa, mas gigante quando o assunto é publicação ou quando vai dar uma aula expositiva. Muito obrigado a todos vocês pela ajuda, pelas conversas e pelo apoio durante esses anos.

Aos amigos de Pós: Andre De Vito – uma pessoa fantástica, gentil, educado, trabalhador e acima de tudo amigo. O tempo nos tornou grandes amigos e pode ter certeza que faço questão de levar essa amizade por longos anos. Valeu pelas nossas viagens as empresas e por toda essa convivência na Pós. Mauricio Gomes –

o fanfarrão, o nosso organizador de eventos (Biergarten foi o melhor de todos). Seu bom-humor e suas tiradas sensacionais caracterizam a boa pessoa e amigo que é esse maloqueiro sofredor. A Helena Burlamaqui Pinheiro – “caboquinha paraense virando paulista. No início do curso ficava na dela, quieta, mas devagar foi se soltando e as pessoas puderam conhecer o quanto você é uma excelente pessoa. Obrigado pela amizade, carinho, respeito e consideração por todos esses anos. Conte sempre comigo no que precisar. Aqui você tem um amigo de verdade! A Leticia Boaro, uma pessoa inteligente, dedicada, trabalhadora e inteiramente prestativa para todas as horas. Toda ajuda que você me deu é pouco para simplesmente te agradecer no desenvolvimento da tese. Aprendi muito contigo e serei eternamente grato a você, pois boa parte desse trabalho, também, é seu. A Luciana Katty o pouco tempo que convivemos tenho certeza que construí uma amizade verdadeira. Torço por você e no final tudo vai dar certo! Ao Maico Dutra outro fanfarrão do Materiais valeu pelas conversas, bate papo, risadas e pela amizade. A Karen Fukushima outra pessoa que em pouco tempo se tornou um amiga, sempre disposta a ajudar no que fosse preciso. Obrigado por tudo, pela ajuda na tese anotando os dados e pelas nossas boas conversas. A Andrea Andrade a caboquinha manaura, sempre feliz e sorridente, muito bom conviver com você durante esses anos. Ao amigo argentino do Paraguai Eugenio Garcia, uma grande figura, tranquilo, de bom humor e sempre contando uma piadinha pra alegrar o ambiente. Aos amigos Ricardo Sgura e Fernando Maeda companheiros de viagem e de pagode valeu pela convivência e pelos bons momentos. A Nívea uma pessoa extremamente educada, sempre tranqüila e de ótima convivência, o Almanara fica pra qualquer dia desses. Aos demais colegas Lilyan, Luciana e Emerson pela

convivência e pelas conversas. A todos deixo o meu respeito e consideração e contem comigo sempre que precisarem.

Aos amigos da vida

Aos familiares da minha esposa (meus familiares também), Vitor Pereira (In memorian) que sempre mostrou que a paciência é uma virtude e enquanto esteve presente conosco ajudou a mim e a Erika a estarem em paz. A Waltair Pereira (Sogra), que com exemplo de determinação e dedicação ao trabalho sempre valorizou o nosso esforço e sempre nos apoiou para ir em frente. Ao André Pereira (cunhado), que esteve ao nosso lado em momentos difíceis, mas com todo o seu equilíbrio sempre esteve disposto a nos ajudar.

Ao meu grande amigo Dr. Diogo Rubim. A sua amizade desde a faculdade em Belém faz toda a diferença. Já curtimos muito juntos, hoje curtimos com as nossas esposas presentes e sua filhinha. Tenho certeza que nossa amizade só aumenta a cada dia e todos os incentivos que passamos uns aos outros são verdadeiros. É um grande prazer ter você e sua esposa como padrinhos de casamento. Você pra mim é um exemplo de que existem amigos de verdade.

Aos meus amigos de faculdade Fernando Jordão que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos colocando a sua amizade acima de tudo. Carlos Sabará um colega de TCC que se tornou um dos meus melhores amigos e Sandro Ferreira, sou muito honrado de ser padrinho do teu casamento e sei que nos ajudamos em todos

os momentos. Vocês são exemplo de caráter e respeito e amigos de verdade que contribuíram mais ainda para a minha formação pessoal.

Aos amigos Prof. Dr Cesar Antunes de Freitas e filhos Fernando de Freitas e Marcia de Freitas, junto com o restante da família me acolheram em Bauru e seus ensinamentos e o valor da amizade me ajudaram a concluir este trabalho. Ao Zé (padeiro) que durante quatro anos e meio se tornou um grande amigo fora do meio odontológico. A nossa amizade sincera e verdadeira é um grande exemplo e mesmo não mantendo o contato direto perdura até hoje.

Ao Prof. Dr. José Roberto de Oliveira Bauer (ZERO) como falei do Vinicius e o areão nossa amizade surgiu da mesma maneira, com a diferença que você estava terminando o Doutorado prestes a ir embora. Vai ser um grande prazer morar na mesma cidade que você, comendo muito peixe e camarão na beira do mar. Espero que possamos crescer juntos. Obrigado pelo incentivo pela força em toda essa minha fase de vida. Você se tornou um grande amigo.

Ao Prof. Dr Marcelo Mendes Pinto outro irmão da Pós, como a saída de vocês fez falta, mas nosso quarteto formado com o Zero e o Vinicius está eternizado assim como Hexa Brasileiro e Tri da Libertadores do São Paulo. Obrigado pela força, pelo incentivo e pela amizade durante esses anos.

Ao Prof. Claudio Sato, um amigo de grande valor que conheci graças a um procedimento de clareamento na FUNDECTO. Como poderia descobrir que aquele dia seria responsável, inicialmente, pelo prazer de trabalharmos juntos e nos

tornarmos com o tempo grandes amigos. Você é um mentor, um exemplo de ser humana, uma pessoa que admiro pelo caráter, pela postura e pelo respeito que tem com as pessoas. Aprendi contigo e te devo muito. Mas vou te esperar para comermos o peixinho e o camarão junto com o ZERO em São Luis.

Ao Prof. Alexandre Morais, uma amizade que se construiu em tão pouco tempo, mas com grande intensidade. A nossa convivência, mostrou que existem pessoas de caráter e que são amigos de verdade. Obrigado pelo seu bom exemplo de bom humor e paciência.

Aos Prof. Adriano e Marcos que junto com o Sato e Morais formavam uma equipe de dentística sólida e consistente. Valeu pelos ensinamentos e pela amizade. Ao Profs. Alexandre Wu e Bianca Freo em tão pouco tempo que os conheci guardo o respeito e consideração por vocês, pelo apoio em momentos difíceis.

Ao Prof Claudio Osiris pela oportunidade de trabalharmos juntos e confiar na qualidade do meu trabalho e empenho. Situações da vida acontecem, mas o respeito continua sempre. Muito Obrigado!

Ao Prof. Alessandro Loguercio, pela sua disponibilidade em realizar uma parte difícil da minha tese que foi a estatística dos resultados. Sem você não teria conseguido elucidar minhas dúvidas e nem organizar melhor as idéias para discutir no trabalho. É um grande prazer conhecer uma pessoa tão competente e dedicada no que faz. Graças ao Zero pude ter o prazer de conhecê-lo melhor e tornarmos amigos. Muito obrigado!

Ao Prof. e amigo Barbary pelo auxílio na correção do português, apesar de algumas mudanças no texto, mesmo após sua correção, sua ajuda foi de grande valia, principalmente pela preocupação e boa vontade demonstrada.

Aos funcionários

A Rosinha secretária do Departamento de Materiais Dentários. Sua ajuda e disposição para resolver todos os nossos problemas. Sua eficiência e competência naquilo que faz só me fazem admirar o quanto você é uma grande pessoa. A Eli obrigado pela convivência, pelo seu bom humor contagiante e pela sua disponibilidade sempre. Ao Silvio que hoje não faz mais parte do departamento, mas conviveu comigo durante mais da metade do Doutorado. Não tenho palavras pra resumir a pessoa que você é, mas muito obrigado mesmo por tudo! Você é um ser humano excepcional! Ao Antonio que sempre com aquela cara sisuda e um “bom humor” exemplar também sempre se disponibilizou para me ajudar no que fosse preciso.

Agradecimentos Finais

A CAPES pelo fornecimento da bolsa de Doutorado durante todos esses anos, um auxílio importante para um pós-graduando.

A cidade de São Paulo que me acolheu durante três anos e meio e me deu também o Doutorado da vida. Viver numa cidade gigante requer um grande aprendizado. E

tenho certeza que pude aproveitar cada momento por aqui. Cada lugar e cada pessoa que conheci certamente contribuíram para a minha formação pessoal e profissional.

Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim.

Chico Xavier

RESUMO

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 da USP; 2010.

O tratamento térmico em compósitos restauradores diretos foi realizado a fim de verificar a influência sobre algumas propriedades, tais como a sorção, solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão. Foram utilizados três compósitos: um nanoparticulado, um microhíbrido e um microparticulado. Duas fontes de luz (Halógena e LED) e dois períodos (48h e 28dias) de armazenagem, com exceção da solubilidade. O tratamento térmico foi realizado em estufa convencional (170° C por 5min), sendo metade dos corpos de prova (cps) tratados e a outra, apenas fotoativada. Para sorção e solubilidade, foram confeccionados 60 cps de acordo com os fatores analisados (n=5) em uma matriz metálica circular de dimensões 15 mm x 1 mm. Para o cálculo da sorção e solubilidade, os cps foram pesados em uma Balança Analítica, inicialmente após a confecção do cp, 1hora, 24h, 48h, 7d, 14, 21 e 28d, a fim de estabelecer Massa Inicial (Mi) Massa absorvida (Ma) e Massa dessecada (Md). Para a tenacidade à fratura, foram confeccionados 240 cps de acordo com os fatores analisados (n=10) em uma matriz metálica de dimensões internas 25 mm x 5mm x 2,8 mm. O método utilizado foi o *“Single Edge Notch-Beam”*(SENB), com um entalhe de 2,3 mm posicionado no centro da matriz. Os cps eram levados à máquina universal para o ensaio de flexão e, após a ruptura, as superfícies de fratura eram analisadas no estereomicroscópio, para, em seguida, obter as imagens e calcular as dimensões do cps para inserir na equação da tenacidade à fratura. Já para o grau de conversão foram confeccionados 36 cps em uma matriz de acetato circular de 15 mm x 1 mm, posicionados entre duas lâminas microscópicas (n=3). O cálculo do grau de conversão foi determinado por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Em geral, os estudos apresentaram uma influência significativa do tratamento térmico. Dos resultados para a sorção o compósito, em geral, diminuiu, comparado aos grupos somente fotoativados em ambos os períodos. Entre as interações analisadas (Fonte de Luz X Período) foi significativa para todos os grupos. Para a solubilidade a interação (Fonte de luz X Tratamento térmico) foi significativa para todos os grupos. Quanto à tenacidade à fratura, apenas o fator tratamento foi significativo para os

compósitos nanoparticulado e microhíbrido. Já para os microparticulados, houve influência dos fatores principais e das interações (Fonte de Luz X Período) e Fonte de Luz X Tratamento Térmico). De maneira geral, houve um aumento dos valores de tenacidade para todos os grupos. Já para o grau de conversão, houve um aumento significativo com relação ao tratamento e os períodos analisados dos compósitos. O tratamento térmico, em geral, influenciou positivamente as propriedades estudadas. Sendo assim, a opção de realizar o tratamento térmico nos compósitos de acordo com as propriedades e fatores analisados, torna a técnica passível de ser recomendada.

Palavras-chave: Tratamento Térmico. Compósitos. Sorção e Solubilidade, Tenacidade à Fratura. Grau de Conversão

ABSTRACT

Silva BMH. Effect of post-curing heat cured treatment in sorption and solubility, fracture toughness and degree of conversion of direct composites[thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia da USP; 2010.

The post-curing heat treatment in direct composite treatment was done to verify the influence on some properties like sorption, solubility, fracture toughness and the degree of conversion. During the referred study it was used three composites: nanoparticle, a microhybrid and a microfill. Two sources of light (Halogen and LED) and two periods (48 hours and 28 days) for each one, but not to solubility. The post-curing was done in dry heat sterilizer of 170° C for five minutes for, half of the test samples (TS) were treated and the other half were only photoactivated. It was made 60 TS to sorption and solubility according to the analyzed factors (n=5) in a 15mm x 1mm round metal matrix. To calculate sorption and solubility the TS were weighted in a analytical balance, right after the beginning of the production in 1 hour, 24 hours, 7 days, 14 days, 21 days and 28 days respectively in order to establish the initial absorbed mass (Mi), the absorbed mass (Ma) and the desiccated mass (Md). It was produced 240 TS to the fracture toughness according to factors (n=10) in a 25mm x 5mm x 2,8mm in metallic matrix. The “Single Edge Notch-Beam” (SENB), was the used method during this study with a notch of 2,3mm placed in the center of the matrix. The TS were taken to a universal machine to flexural test so after the rupture referred surface fractures were analyzed in a stereomicroscope and then it was possible to get the images to calculate the size of the TS to insert the calculus of the fracture toughness. To degree conversion were made 36 TS in a 15mm x 1mm circular acetate matrix placed between two microscopes slides (n=3). The degree conversion was determined a infrared spectroscopy (FTIR). In general the study showed a significant influence in relation post-curing heat treatment. In both periods the sorption of the composites have decreased in general comparison to the photoactivated only. The interactions(light source versus period) was significant for all groups. To solubility the interaction (light source versus post-curing heat treatment) was significant for all groups. In reference to fracture toughness only post – curing heat treatment factor was significant to the nanoparticle and microhybrid composites. In other hand the microfill composite were influenced by the main factors

and by the interactions (light source X periods) and (light source X heat cured). In general there was an increase of the fracture toughness value in all groups. In relation to the degree conversion there was an increase significant of the composite during heat cured and analyzed periods. The post-curing heat treatment influenced all the studied properties of the direct composite in a positive way. Therefore the option of doing the heat cured treatment in the composites according to the properties and the analyzed factor is technically possible to be done.

Keywords: Post-curing heat treatment. Composites. Sorption and solubility. Fracture Toughness. Degree of Conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Delineamento experimental	42
Figura 4.2 - Estufa convencional utilizada para o Tratamento Térmico	44
Figura 4.3 - Cps posicionados no interior da estufa convencional para a realização do TT	44
Figura 4.4 - Matriz metálica para a confecção dos cps	45
Figura 4.5 - Balança Analítica	45
Figura 4.6 - Cp posicionado ao centro da mesa da balança	45
Figura 4.7 - Matriz utilizada para a confecção dos cps	47
Figura 4.8 - Detalhe da lâmina fixada ao centro da matriz	47
Figura 4.9 - Sequência da ativação dos cpsl	47
Figura 4.10-Cps posicionados para o ensaio de flexão com distância entre apoios de 20 mm	48
Figura 4.11-Imagem obtida no computador com as dimensões a serem calculadas	48
Figura 4.12-FTIR utilizado para medir GC	49
Figura 4.13-Conjunto cp e lâminas posicionado para a medição do GC	49
Figura 4.14-Eschema de fotoativação dos cps	49
Figura 4.15-Espectro da amostra não polimerizada e polimerizada tratada termicamente	49

Figura 5.1 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Tratamento Térmico (TT) ...	52
Figura 5.2 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Período (P) vs. Tratamento Térmico (TT)	52
Figura 5.3 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Período (P).....	53
Figura 5.4 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Tratamento Térmico (TT) vs. Período (P)	54
Figura 5.5 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Período (P).....	54
Figura 5.6 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Tratamento Térmico (TT) ...	55
Figura 5.7 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Período (P).....	56
Figura 5.8 - Médias (desvios padrões) da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em $\text{Mpa}/\text{mm}^{1/2}$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Tratamento Térmico (T)	59
Figura 5.9- Médias (desvios padrões) da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em $\text{Mpa}/\text{mm}^{1/2}$ da interação Período (P) vs. Fonte de Luz (FL)	60
Figura 5.10- Médias (desvios padrões) do grau de conversão do compósito nanoparticulado em % da interação Tratamento Térmico (TT) vs. Período (P)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Médias(desvios padrões) gerais da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	51
Tabela 5.2- Médias(desvios padrões) gerais da sorção do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	53
Tabela 5.3- Médias(desvios padrões) gerais da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	55
Tabela 5.4- Médias(desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	56
Tabela 5.5- Médias(desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	57
Tabela 5.6 - Médias(desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	57
Tabela 5.7 - Médias(desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito nanoparticulado em $\text{Mpa}/\text{m}^{1/2}$	58
Tabela 5.8 - Médias(desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito microhíbrido em $\text{Mpa}/\text{m}^{1/2}$	58
Tabela 5.9 - Médias(desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em $\text{Mpa}/\text{m}^{1/2}$	59
Tabela 5.10- Médias(desvios padrões) gerais do grau de conversão do compósito nanoparticulado em (%)	61
Tabela 5.11- Médias(desvios padrões) gerais do grau de conversão do compósito microhíbrido em (%)	62
Tabela 5.12 -Médias(desvios padrões) gerais do grau de conversão do compósito nanoparticulado em (%)	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 COMPÓSITOS	23
2.2 MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO	25
2.3 TRATAMENTO TÉRMICO	28
2.4 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E QUÍMICAS	30
2.4.1 Sorção e Solubilidade	30
2.4.2 Tenacidade à Fratura	33
2.4.3 Grau de Conversão	38
3 PROPOSIÇÃO	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
5 RESULTADOS	51
6 DISCUSSÃO	63
6.1 TRATAMENTO TÉRMICO	63
6.2 SORÇÃO E SOLUBILIDADE	66
6.3 TENACIDADE À FRATURA	69
6.4 GRAU DE CONVERSÃO	70
7 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICES	82

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos indiretos indicados para restaurações intra e extracoronárias (*inlays e onlays*) são tratamentos alternativos às coroas cerâmicas. A confecção de uma restauração indireta apresenta, como vantagens, melhor controle da adaptação marginal, contatos proximais, formato anatômico, menor contração de polimerização e maior grau de conversão quando comparados às restaurações realizadas com compósitos de uso direto. Em contrapartida este tipo de procedimento exige uma etapa laboratorial e necessidade de equipamentos específicos para polimerização adicional, quando comparada as restaurações com compósitos de uso direto (1, 2).

Os problemas clínicos comuns relatados na literatura dos compósitos são a infiltração marginal e a cárie secundária causada pela contração de polimerização, desgaste, a sensibilidade pós-operatória, o contorno proximal inadequado e a presença de falhas ou trincas nas restaurações (1, 3-5). Além disso, as restaurações de resina composta estão submetidas aos esforços mastigatórios, além de se encontrarem num meio bastante agressivo, com a presença de fluidos, que também, pode influenciar no comportamento e longevidade do material (6, 7)

Assim, a evolução de diversos compósitos e técnicas restauradoras na Odontologia, ainda buscam alcançar o patamar de um procedimento ideal, com relação às propriedades físicas, químicas e biológicas. Isto se deve, em grande parte, ao grau de exigência dos indivíduos e cirurgiões dentistas, que visam obter uma restauração mais estética, semelhante à estrutura dental, de alta durabilidade e economicamente viável.

Devido à composição química dos compósitos diretos e indiretos serem semelhantes, alguns autores empregam a polimerização adicional, para compósitos diretos, como método alternativo para melhorar as propriedades físico-químicas e diminuir a sensibilidade da técnica de problemas já citados (1, 3, 4, 8). Sendo assim, as restaurações com compósitos de uso direto confeccionados pela técnica indireta surgiram como opção para inlays e onlays, a fim de melhorar a adaptação em preparo de restaurações classe II.

A confecção de uma restauração indireta com compósitos para uso direto, inicialmente, é realizada no dente envolvido seguindo a sequência operatória da restauração direta. Ao término da restauração direta a polimerização adicional pode

ser feita com luz, calor ou pressão, com a utilização de aparelhos fotopolimerizadores, estufas, autoclave, forno microondas. O intuito deste procedimento seria a realização de uma técnica mais simples e menos onerosa, com relação aos custos de equipamentos e laboratórios, com as vantagens dos compósitos indiretos. Dentre essas opções de polimerização o tratamento térmico foi estudado por diversos autores, com diferentes temperaturas e períodos (8-13).

Por meio da caracterização térmica de compósitos, com a utilização de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) podem-se determinar parâmetros para um tratamento térmico, com melhorias das propriedades mecânicas do material(12, 13).

Dessa forma, foi verificada neste trabalho a influência e dos períodos de armazenagem na sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e o grau de conversão de compósitos que receberam ou não um tratamento térmico experimental.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo foi separado em tópicos com a intenção de sintetizar os principais assuntos envolvidos nesta pesquisa.

2.1 COMPÓSITOS

Os compósitos restauradores são constituídos basicamente por matriz orgânica, carga, agente de união e iniciadores e aceleradores. Esses materiais se tornam cada vez mais populares por apresentarem bons resultados clínicos, além de algumas características que favorecem o uso, como boa resistência mecânica, polimerização satisfatória e estética(14-16).

Os monômeros empregados na formulação do compósito são fundamentais na determinação de suas propriedades físico-químicas. O BisGMA (metacrilato de glicidila bisfenol A ou 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metilacriloxipropoxi)-fenil]propano), desenvolvido em 1956, por Bowen, constitui a base dos compósitos atuais(5, 17-20). A presença de dois anéis aromáticos na estrutura determina alto peso molecular e alta rigidez. Apresenta também como característica alta viscosidade pela presença de pontes de hidrogênio intermoleculares entre os grupamentos hidroxila. Devido à baixa mobilidade do meio de reação, matrizes com alta concentração de BisGMA tendem a apresentar baixo grau de conversão e contração volumétrica(15, 20-22).

A fim de aumentar o grau de conversão do compósito, associam-se ao BisGMA outros monômeros de menor peso molecular e viscosidade. O TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol é o co-monômero mais usado em associação com o BisGMA, devido à grande flexibilidade da molécula pela presença de grupos éter, o que possibilita o aumento da mobilidade da reação e do grau de conversão. O baixo peso molecular, porém, associa-se à alta contração volumétrica(15, 23, 24).

Os monômeros UDMA (dimetacrilato de uretano), desenvolvidos por Foster e Walker, e o BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado), introduzidos na Odontologia

a partir da década de 1970, visavam associar alta conversão com baixa contração volumétrica(25). Ambos apresentam alto peso molecular e baixa viscosidade. O que confere a baixa viscosidade ao UDMA é sua estrutura flexível pela ausência de anéis aromáticos, enquanto que o BisEMA constitui-se pela ausência de grupamentos hidroxilas e, conseqüentemente, das pontes de hidrogênio(15).

Para diminuir o problema da viscosidade e a incorporação de carga utilizam-se comumente monômeros diluentes à base de TEGDMA, UDMA e Bis-EMA., Os diluentes, porém, alteram as propriedades da matriz, aumentando, por exemplo, a sorção de água e a contração de polimerização (15, 26).

A presença da carga nos compósitos visa melhorar as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste e a redução da contração de polimerização. As partículas se compõem, geralmente, à base de vidro, quartzo ou outra forma de sílica(17). Existem várias classificações na literatura para diferenciar os compósitos quanto à carga. De acordo com a classificação baseada no tamanho das partículas, os compósitos podem ser: convencionais (tamanho da partícula com média de 15 μm e volume de carga acima de 60%); microparticulados(tamanho da partícula de 0,04 a 0,15 μm ou 40 a 150 nm e volume entre 20 e 50%); híbridos (tamanho da partícula com média de 3 μm e volume entre 50 a 70%); e mais recentemente introduzido no mercado odontológico os nanoparticulados (tamanho de partícula 5 a 75 nm) (27, 28).

Quanto à carga, há várias teorias a respeito do papel das partículas de carga na resistência ao desgaste, propriedades mecânicas e o grau de conversão dos compósitos. As pesquisas têm avaliado a microestrutura dos compósitos, com relação ao arranjo, tamanho, geometria e fração do volume. (11, 29, 30).

O agente de união (silano) é aplicado pelo fabricante às partículas inorgânicas antes de serem misturadas na matriz. Utiliza-se para aumentar a resistência dos compósitos por meio de ligações covalentes entre as partículas e os diversos metacrilatos. A silanização entre a fase orgânica e inorgânica apresenta um importante papel, pois, dependendo da qualidade do processo, as propriedades mecânicas, tensão de polimerização e durabilidade dos compósitos, quando sujeitas às condições físico-químicas do meio bucal, podem ser prejudicadas. O processo de hidrólise do silano é bem conhecido e espera-se que a ligação matriz carga diminua durante o envelhecimento(14, 31).

Os aceleradores e iniciadores são responsáveis pela polimerização dos compósitos e, de acordo com o material utilizado, a ativação pode ser química(auto), física(foto) ou dupla (química e física). A luz azul, por exemplo, tem aproximadamente 470nm de comprimento de onda e, para fotoativar o material, necessita ser absorvida pela canforoquinona, considerada o fotoiniciador da reação que apresenta o pico de absorção na faixa de 468nm e está presente na maioria dos compósitos comerciais, além da presença de amina alifática atuando como coiniciador do processo. Ambas as substâncias são estáveis com a matriz orgânica em temperatura ambiente e ausência de luz (14, 26, 32).

2.2 MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO

Ao avaliar os fatores que influenciam a confecção de uma restauração, o tópico relacionado à polimerização dos compósitos apresenta alguns aspectos importantes a serem discutidos, como o grau de polimerização, as fontes de luz os tipos de polimerização, dose, irradiância e o grau de conversão que se apresenta como um tópico à parte no item Propriedades.

O processo de polimerização ocorre com a formação das cadeias poliméricas a partir da quebra das duplas ligações dos monômeros resinosos com a formação de radicais livres, à medida que as ligações duplas são consumidas, mais monômeros se unem as cadeias formadas por ligações covalentes simples.

Durante a formação de radicais livres, a partir dos monômeros dimetacrilatos e íons das partículas de carga, a polimerização pode tornar-se comprometida por diversos fatores: degradação dos componentes do compósito, tempo e intensidade da fotoativação, dose ou irradiância). Dessa forma, pode-se obter uma restauração subpolimerizada, com baixo grau de conversão, redução das propriedades mecânicas, comprometimento estético, possibilidade de infiltração marginal e maior quantidade de monômeros residuais(33-35).

As fontes de luz, como as lâmpadas halógena (QTH) e o Diodo Emissor de Luz (LED), necessárias para uma eficiente polimerização dos compósitos, são os aparelhos mais difundidos e empregados na Odontologia(9, 32, 33, 36, 37).

A luz halógena, também denominada convencional, ainda hoje, é a fonte mais usada pelos cirurgiões dentistas, além de servir como parâmetro para a grande maioria de estudos experimentais(26, 35, 38, 39).Esse aparelho é constituído por uma lâmpada de filamento de tungstênio (bulbo e refletor), filtro, sistema de refrigeração e fibras óticas para a condução da luz. As altas temperaturas às que se submete o filamento produzem uma luz com energia dentro de uma faixa com comprimento de onda na região do infravermelho, o que gera bastante calor pelo aparelho(40).

Com o passar do tempo a qualidade da polimerização pode ser comprometida, pois mesmo com o sistema de refrigeração, os componentes do aparelho podem ser degradados, principalmente o espelho da lâmpada. Há várias marcas comerciais no mercado, com diferentes características, mas no geral todos possuem o mesmo espectro, na faixa de 400 a 500nm, e a intensidade da luz pode variar de 300 a 1000mW/cm²(40).

Em 1995, propôs-se a utilização dos LED's como uma nova opção para fotoativação dos compósitos. Composto por Índio-Gálio-Nitrogênio (In-Ga-N), não produz luz visível por aquecimento de filamentos metálicos, mas por semicondutores. Esse aparelho constitui-se de dois semicondutores, um com excesso de elétrons e outro com falta de elétrons, mas rico em lacunas receptoras de elétrons. A movimentação de elétrons promovida gera fótons numa faixa de comprimento de onda de 470nm, com o fornecimento da luz azul(40).

Os LED's apresentam algumas vantagens em relação à luz halógena, pois são montados em pequenos aparelhos, têm baixo consumo de energia, podem ser operados por baterias, são resistentes a vibrações ou choques, apresentam uma vida útil de muitas horas, além de produzir menos calor irradiado durante a fotoativação nos compósitos.(26, 36, 40).

A vantagem de produzir menos calor pode ser observada nos LED's de primeira geração, que apresentavam baixa potência. A nova geração desses

aparelhos apresentam alta potência, o que gera um aumento da temperatura do aparelho, inclusive igual ou maior que as lâmpadas halógenas(26, 36).

A fim de melhorar o grau de conversão e as propriedades mecânicas dos compósitos encontram-se na literatura algumas técnicas de fotoativação, tais como: convencional, gradual ou “soft start”, gradual exponencial, “ramp”ou alto pulso de energia, além dos métodos de polimerização adicional ou secundária, que podem ser utilizados tanto pelos compósitos de uso indireto quanto direto(33, 36, 37).

Outro aspecto a ser destacado a fim de melhorar a eficiência de polimerização dos compósitos é a quantidade ou dose de energia em (J/cm^2) durante a fotoativação, que pode ser calculada pela multiplicação da intensidade de luz do aparelho por unidade de área ou irradiância em função do tempo aplicado. Apenas os estudos experimentais são capazes de padronizar a dose para se ter uma polimerização satisfatória em uma amostra de, ao avaliarem diferentes doses a fim de observar o comportamento do grau de conversão e propriedades mecânicas(32-35, 38).

O aumento da energia potencial mínima gerado entre as cadeias poliméricas reduz, aproximadamente, 20% do espaço entre as moléculas, o que leva à contração de polimerização e a concentração de tensões. A energia térmica permite que os átomos sob tensão retomem lentamente a uma nova posição de equilíbrio. O grau de liberação de tensões aumenta com a elevação da temperatura e sendo a temperatura de transição vítrea (T_g) ultrapassada facilita ainda mais o deslizamento de cadeias e rotações de radicais, o que permite maior eficiência na liberação das tensões induzidas (41).

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Os compósitos específicos para uso indireto, utilizados para a confecção de *inlays* e *onlays*, apresentam a composição básica semelhante aos compósitos para uso direto (17, 42). O elevado custo é devido, entre outras coisas, à utilização de equipamentos específicos e sofisticados que associam calor, pressão e/ou atmosfera controlada para a obtenção de maior grau de conversão e consequente aumento das propriedades mecânicas. Como o tratamento é feito em fase laboratorial (fora do ambiente bucal), minimiza os problemas gerados pela contração de polimerização, no que se refere às falhas de união na interface dente/restauração, o que promove uma melhor adaptação do material à cavidade (41, 43).

Uma opção para aumentar o grau de conversão para *inlays* e *onlays* é a realização do tratamento térmico em compósitos de uso direto. Assim, além de se conseguir melhoria nas propriedades do material, com um custo reduzido. A técnica pode ser usada no próprio consultório (8, 44).

Alguns trabalhos relatam que algumas propriedades dos compósitos, como resistência à flexão e tração, a dureza, a estabilidade de cor e o grau de conversão, apresentam um efeito positivo com o processo de polimerização adicional (9, 10, 13, 17, 43).

Outro aspecto favorável ao tratamento é a diminuição da quantidade de monômero residual, pois, em diferentes temperaturas 50, 75, 100 ou 125° C por 7 min observou-se a redução dos componentes em um compósito comercial, resultando em uma diminuição de 77-80% de monômeros não reagidos comparado, ao grupo apenas fotoativado. Com o aumento da temperatura, menos monômeros não reagidos foram observados (10).

A relação do grau de conversão com o efeito do tratamento térmico pós-cura foi analisado não só em diferentes temperaturas (50, 75, 100 ou 125° C, mas também em diferentes períodos (0,5, 1, 3, 5 ou 7min). Pôde se observar que a temperatura do tratamento influenciou mais do que a duração de aplicação de calor, pois espécimes nos tempos de 3-7 min apresentaram grau de conversão

semelhantes. Com isso, todas as temperaturas analisadas apresentaram maior grau de conversão do que o grupo fotoativado apenas (44).

Da mesma forma independentemente do período de aplicação, a efetividade de um tratamento térmico adicional em compósitos de uso direto foi avaliada com a utilização de um forno convencional. Comprovou-se significativa melhora das propriedades mecânicas, como resistência à flexão e dureza, além do aumento do grau de conversão e diminuição de monômero residual, quando foram comparados os compósitos tratados às resinas diretas somente fotoativadas com QTH e às resinas indiretas comerciais que utilizam equipamento específico para tratamento térmico(9, 13, 42). No mesmo sentido, o grau de conversão e as propriedades físicas de dois compósitos fotoativados com luz halógena foram avaliados sob várias condições de tempo/temperatura empregando-se dois equipamentos com polimerização adicional por luz e dois fornos, sendo um específico e o outro convencional. Os autores observaram que o tratamento térmico acima de 110°, independentemente do tempo, aumentou o grau de conversão e as propriedades do material(2).

Ao analisar as propriedades do material, a realização de um tratamento térmico em autoclave em torno de 130°C/15 min ou microondas por 3min com 450W de potência aumentou os valores de dureza dos compósitos sem prejudicar a adaptação marginal (8). A comparação de um forno (100° C /15 min) com equipamentos específicos para compósito de uso indireto também aumentou os valores de dureza com a diminuição da solubilidade(9). Com o propósito de aumentar o K_{IC} foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas superiores a T_g e observou-se aumento do grau de conversão e das propriedades mecânicas (45).

Há relatos na literatura de tratamentos térmicos em compósitos pré e pós-cura, realizados em diferentes momentos após a fotoativação, variando de minutos a dias, por diversos períodos e temperaturas entre 60 a 180° C. Dessa forma a determinação de parâmetros para o tratamento térmico melhorando o GC sem degradar o polímero parece clara.(8, 10, 11, 13, 43) A caracterização térmica obtida por meio da termogravimetria (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitem determinar parâmetros de temperatura importantes como aquela em que o polímero pode se degradar e a temperatura de transição do vidro a t_g . (13, 43).

A T_g é uma temperatura característica dos materiais vítreos e está relacionada ao aumento do coeficiente linear de expansão térmica e a redução da viscosidade e módulo de elasticidade. A variação da T_g pode ser em função da composição dos compósitos e da densidade de ligações cruzadas. Com temperaturas pouco acima da T_g as interações moleculares secundárias são fracas, o que permite um aumento da energia cinética dos monômeros e radicais livres, contribuindo para um aumento do grau de conversão e relaxação das cadeias. Como consequência pode ocorrer uma melhoria nas propriedades mecânicas(7, 12, 13).

A caracterização térmica feita para 10 compósitos comerciais, indicados para restaurações diretas revelou que após polimerizados, estes compósitos apresentaram uma T_g entre $157,1^\circ\text{C}$ a $159,1^\circ\text{C}$ e como temperatura limite, a partir da qual pode se dar uma degradação mais importante, estabeleceu-se 180°C (43).

2.4 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E QUÍMICAS DOS COMPÓSITOS

2.4.1 Sorção e Solubilidade

Grandes cadeias poliméricas podem, muitas vezes, ser consideradas estruturas praticamente insolúveis, com uma relativa estabilidade térmica e química, porém esses polímeros são capazes de absorver água e produtos químicos do meio.

Dois diferentes mecanismos ocorrem quando um compósito está imerso em um meio. Primeiramente a sorção que é um processo de difusão controlada através da matriz resinosa, que pode ocasionar um descolamento da interface carga/matriz ou até mesmo causar a degradação hidrolítica das partículas de carga. Como resultado desse processo, pode se observar um aumento da massa do material e por outro lado a solubilidade com a eliminação de componentes, tanto das partículas de carga como da matriz(46, 47).

Os fenômenos da sorção e solubilidade podem, portanto, produzir efeitos deletérios na estrutura e função do material, que incluem alterações volumétricas, aumento da plasticidade e flexibilidade, hidrólise e oxidação, que podem servir como precursores de vários danos químicos, físicos e biológicos(6, 46, 48). Associado a uma incompleta polimerização, e diminuição do grau de conversão, os fatores inerentes ao meio podem reduzir acentuadamente a longevidade das restaurações, sobretudo aquelas onde a estética é primordial(46, 49).

A liberação dos monômeros no meio pode, ainda, promover o crescimento de bactérias em volta das restaurações, reações alérgicas, recidiva de lesões de cárie. A sorção pode acelerar o processo de degradação dos compósitos e isto pode ser mensurado em diversas propriedades mecânicas como resistência à flexão e módulo de elasticidade(49, 50). Por outro lado a sorção pode diminuir o estresse causado durante a polimerização, a fim de compensar a contração de polimerização e melhorar o selamento marginal (16).

É importante destacar o efeito da presença da água, com relação às propriedades físicas e mecânicas, pois os compósitos, ao absorverem a água, acabam reagindo com o meio liberando alguns dos seus componentes(6). O efeito da água na estrutura dos materiais é usualmente estudado em função do potencial degradante dessa substância(51).

O TEGDMA foi identificado como o principal componente liberado durante o processo de sorção/solubilização, embora, em quantidades ainda menores, o Bis-GMA e o UDMA também podem ser eliminados na água. A eliminação desses componentes pode ser associado a alterações dimensionais, aspectos estéticos negativos e perda da biocompatibilidade do material(46, 47).

Um estudo sugeriu que a teoria da hidrólise se inicia a partir da degradação do agente de união, silano, pela ação da água que leva à perda de partículas e aceleração do desgaste. Com isso, a sorção da água pode ocasionar uma fenda localizada e a degradação da interface carga/matriz pelo acúmulo de tensões na interface (52).

Outros dois mecanismos sugerem que os polímeros sejam degradados pela hidrólise passiva (ruptura das cadeias por meio da oxidação que ocorre em água ou em álcool) ou reação enzimática (redução da dureza superficial e resistência ao desgaste)(41).

No processo de hidratação e secagem de amostras de resinas compostas, observou-se que a absorção de água ocorre pela matriz resinosa até o alcance de um equilíbrio, sendo que para alguns compósitos esse processo é mais lento. Essa menor velocidade se deve ao fato de possuírem um menor coeficiente de difusão, possivelmente por um maior número de ligações cruzadas(48, 53). Dessa forma, o tipo de matriz polimérica determina a difusão das moléculas de água nos compósitos(46).

Quando o material permanece imerso em água deionizada, ocorre a saída de íons até haver um equilíbrio osmótico entre a superfície do material e o meio de imersão(54).

Geralmente, as resinas compostas em imersão absorvem grande quantidade de água nas duas primeiras semanas. Após esse período, há uma tendência ao equilíbrio(48).

O aumento de peso relacionado à sorção de água pode, como já dito, levar à expansão higroscópica do material restaurador. Quando as resinas compostas são imersas em água, observa-se que elas absorvem a água do meio de maneira gradativa, inicialmente adsorvida na superfície. O aumento de peso pela quantidade de água absorvida é também observado pelo preenchimento das porosidades presentes no material. Assim um aumento da pressão interna pode levar à propagação de um defeito, com a consequente diminuição da resistência(24, 47).

O aumento da solubilidade e a redução do peso observada nos espécimes quando imersos em água ou álcool pode ser explicado através da movimentação iônica, sustentada pela teoria de que o movimento das espécies iônicas a partir do material para a solução segue o gradiente osmótico. Quando ocorre aumento do peso do material após a armazenagem em solução aquosa seguida por dessecação, pode ser interpretada como sendo o influxo de espécies iônicas mais pesadas do que aquelas no material que foram libertadas. Cita-se que em alguns casos o envelhecimento em água pode apresentar um efeito benéfico para os compósitos, a partir da água absorvida pela matriz resinosa, tornando o compósito mais flexível e aparentemente com melhores propriedades mecânicas(48).

A alteração de peso não se deve somente ao trânsito de fluidos. Durante esse processo em um determinado estudo em amostras de compósitos, observam-se, respectivamente, a entrada e a saída de água do material. Mas esse processo não é totalmente reversível, pois muitas vezes, a quantidade de água que sai é bem menor

do que a que entra(48).

Dessa forma, pode haver também a lixiviação de monômeros residuais ao longo do tempo que, mesmo sendo mínima, podem causar problemas como reações alérgicas, expansão e degradação das ligações cruzadas na matriz e hidrólise da interface matriz-carga o que levaria à diminuição das propriedades mecânicas(41).

No processo de degradação, diversos estudos avaliam os fatores que podem interferir, quanto à sorção e solubilidade, por meio da análise dos compósitos comerciais ou experimentais, fontes de luz, diversos períodos, meios de imersão, além da polimerização adicional com fontes de luz ou tratamento térmico (9, 16, 46, 47, 55).

2.4.2 Tenacidade à Fratura

A fratura de uma restauração de compósito pode resultar de uma trinca não detectada clinicamente, por isso se torna importante compreender o mecanismo da fratura a fim de minimizar essas complicações (4, 7).

Os compósitos podem ser deteriorados devido ao descolamento da interface entre matriz e carga e ao consequente crescimento das microtrincas, o que resulta em falhas catastróficas do material. Outros fatores que contribuem para as fraturas dos compósitos são a presença de trincas durante o processamento do material, imperfeições nas interfaces e estresse residual (4, 56, 57).

A falha catastrófica dos compósitos restauradores representa uma situação que pode ser pelo menos postergada clinicamente. A concentração de tensões nas restaurações acaba sendo um motivo naturalmente bastante significativo. Embora seja possível conhecer essa causa e a resposta do material, a condição de garantir a prevenção da fratura é difícil (58).

O mecanismo da fratura acontece quando a concentração de estresse no interior do material alcança o seu nível crítico e calcula-se pela resistência do material a propagação de uma trinca (4, 56). Para isso devem-se compreender os tipos de fratura que um material restaurador pode sofrer e quais métodos seriam eficazes para avaliá-las.

Os materiais podem fraturar-se de modo dúctil ou frágil. A fratura dúctil caracteriza-se como uma fratura na qual existe deformação plástica do material enquanto ele absorve energia. Este tipo é classificado como estável, pois não há extensão adicional da trinca quando é retirada a tensão. A maioria das ligas metálicas é dúctil. Já a fratura frível ou frágil geralmente acontece em materiais bastante rígidos, praticamente sem deformação plástica, sendo classificada como instável, pois a propagação da trinca continuará espontaneamente sem que haja aumento na carga aplicada, como ocorre nas cerâmicas. Os compósitos podem sofrer ambos os tipos de fratura (58).

Todo processo da fratura está baseado em duas etapas: a formação e a propagação de trincas, em resposta à imposição de uma tensão. O modo de fratura depende do mecanismo de propagação da trinca.

Uma carga pode ser exercida sobre uma trinca por três modos e, que causa deslocamento diferente da superfície da trinca. O modo I é quando a carga é aplicada em forma de tração; o modo II e o III, em forma de deslizamento e rasgamento, respectivamente (4, 57).

A maioria dos materiais fríveis falham no modo I. Este tipo de fratura inicia-se com a formação de uma pequena trinca durante a fabricação ou manipulação do material. A trinca então se propaga em um modo estável à medida que as cargas são aplicadas. A fratura ocorre quando a trinca alcança um tamanho crítico para as condições de suporte de carga do material. O processo final de fratura ocorre rapidamente (58, 59).

O parâmetro K , conhecido como fator de intensidade de tensão, especifica a distribuição de tensões ao redor de um defeito e está relacionado com a carga aplicada e ao comprimento da trinca (58, 59).

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é uma propriedade intrínseca de cada material. Pode ser definida como o fator crítico de intensidade de tensão na ponta de uma trinca pré-existente ou como a resistência de um material para propagar instavelmente defeitos pré-existent sob uma determinada tensão (1, 60).

Outro conceito dado para tenacidade à fratura seria uma medida da absorção de energia de materiais fríveis, a qual está relacionada ao nível de estresse (tensão) antes de a fratura ocorrer. A resistência de um material é dependente do tamanho da trinca inicial, presente em um componente da amostra embora à

tenacidade de fratura geralmente seja independente do tamanho inicial da trinca(61).

Existem várias técnicas para a determinação da tenacidade à fratura. Algumas delas, baseadas na mecânica de fratura convencional, utilizam a introdução de entalhes ou pré-trincas em um corpo de prova. Encontram-se nesse grupo: 1) *single edge notched beam*(SENB); 2) *single edge V notched beam* (SEVNB); 3) *single edge precracked beam* (SEPB); 4) *chevron notch method* (CN); 5) *compression precracking* (CP); 6) *double torsion* (DT); 7) *double cantilever beam* (DCB). Outro grupo de técnicas utiliza o indentador *Knoop* ou *Vickers* para produzir microtrincas no material, como as seguintes: 8) Fratura por indentação (*indentation fracture* - IF); e 9) Fratura do espécime indentado (*indentation strenght* - IS). O valor de K_{IC} pode ainda ser determinado por análise fractográfica (*fractography approach* – FA).

Existem muitas dificuldades para a realização dos métodos baseados na mecânica de fratura convencional como: 1) a necessidade de introdução de uma pré-trinca em ângulo agudo, difícil de ser obtida por fratura; 2) a detecção do crescimento estável da trinca durante o carregamento; 3) a medição do tamanho da pré-trinca; 4) o domínio da preparação dos corpos de prova e 5) o controle da temperatura e umidade do local onde o teste é realizado.

Em alguns estudos de tenacidade à fratura, observam-se diferentes condições laboratoriais a que se submetem os compósitos, a fim de observar o comportamento e longevidade desses materiais a propagação de trincas (62).

Por outro lado, é de fundamental importância compreender os efeitos ao longo do tempo com o contato das substâncias presentes no meio bucal e os problemas causados aos compósitos (45).

O envelhecimento por armazenagem em alguns meios representa uma condição experimental para avaliar as propriedades mecânicas e consequentemente a longevidade do material. Os ensaios laboratoriais submetem os espécimes ou corpos de prova à condição de envelhecimento a seco, em água, saliva artificial ou mistura de água e etanol em diferentes concentrações para avaliar K_{IC} (57).

Quando imersos em água, os compósitos mostraram um aumento do descolamento das partículas de carga numa superfície fraturada, possivelmente pela quebra do agente de ligação entre a matriz e a carga (45, 56). A mistura de 50%/50% e 75/25% de etanol e água tem se mostrado bastante prejudicial aos materiais também (57, 63).

Outro aspecto da presença da água seria a diminuição do estresse pela liberação interna acumulada durante a contração de polimerização e o aumento da fase plástica ao redor da trinca, o que levaria ao aumento da tenacidade (57, 63-65).

Um período de 14 meses em água ou etanol não mostrou diferenças estatísticas no valor de K_{IC} para os compósitos. Apenas na presença do etanol teve uma redução significativa de K_{IC} após 14 meses, embora os valores obtidos fossem semelhantes aos dados de 2 meses(63).

Embora vários estudos abordem a presença da água na influência dos valores de tenacidade à fratura, não há consenso geral sobre a falha dos materiais por tal motivo (45).

As partículas de carga dos compósitos são responsáveis por melhorar as propriedades mecânicas do material. Como a indicação das resinas tornou-se mais ampla ao longo do tempo, incluindo restaurações extensas em dentes posteriores e restaurações indiretas, uma opção a fim de reforçar o material seria a inclusão de fibras para reforço (66).

Isto funciona como barreira à propagação das trincas, um mecanismo conhecido como “deflexão da trinca”, que são obstáculos em forma de fibras, partículas ou “whiskers”, faz com que as trincas mudem de direção. A inserção de fibras no material representa uma ótima opção para o aumento da tenacidade à fratura (66). Outro mecanismo que propõe a interrupção da propagação das trincas seria a inclusão de pequenas partículas esféricas (*fillers*) na composição dos polímeros, também capazes de frear o processo de propagação das trincas. Alguns autores ainda consideram a geração de microtrincas ao redor da trinca principal como um método de aumento da tenacidade, por reduzir a tensão na ponta da trinca principal.

Um estudo utilizou espécimes confeccionados pelo método single-edge notched beam, tratados termicamente a 120° C em diferentes compósitos, e encontrou um aumento entre 16-47% dos valores de K_{IC} . O tratamento térmico de compósitos microhíbridos aumentou a propagação de trincas através da matriz, o que diminuiu o descolamento matriz-carga. Para as micropartículas, o tratamento diminuiu o descolamento matriz carga também e aumentou as fraturas nas partículas de carga pré-polimerizadas(1, 56, 63).

Num estudo com seis compósitos, sendo três compactáveis, um híbrido, um microparticulado e um indireto foi calculada a tenacidade à fratura em espécimes

minicompactos de 8,2 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com a introdução de uma pré-trinca seguindo a norma 399-83 da ASTM (American Society of Testing and Materials). Os espécimes foram armazenados em água destilada a 37° C e fraturados numa máquina de ensaios universal 7 dias depois. O compósito indireto e dois compactáveis apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura (1).

Seis compósitos comerciais, de acordo com o tipo de partícula e composição, em espécimes de 25mm de diâmetro por 2mm de espessura de formato circular, foram fotoativados por 40s em quatro quadrantes e no centro, por um tempo de 200s. Após a fotoativação descrita, os cps foram levados para um equipamento indiretamente irradiados por 1 minuto de cada lado. Trinças de chevron foram confeccionadas no centro de cada espécime utilizando um disco carbide em rotação de 20 mm de diâmetro e 0,6mm de espessura produzindo uma pré-trinca de 4mm. Dos compósitos estudados um microhíbrido e um nanoparticulado apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura(4).

Em função da intensidade do estresse e da extensão de uma trinca a resistência à fratura, o mecanismo de tenacidade pode ser calculado pelo valor da curva R. Na presença da água e sobre o efeito de um tratamento térmico de dois compósitos foram avaliados para observar o comportamento da fratura sobre essas condições. O envelhecimento foi realizado por um período de 60 dias e o tratamento térmico foi realizado a 120° C por 90min. Em virtude do envelhecimento em água foi observado uma redução dos valores de tenacidade, já com relação ao tratamento térmico foi observado um aumento da tenacidade à fratura dos compósitos estudados(45).

De todos os métodos analisados para calcular a tenacidade à fratura, a técnica da confecção de corpos de prova pelo “single edge notched beam” (SENB), se encontra bem descrito na literatura para compósitos, por ser um teste simples e confiável(60). O cp constitui-se de uma barra na qual é confeccionado um entalhe estreito (com perfil reto e passante através da seção) com extremidade aguda. O ensaio é realizado como num teste de flexão em três ou quatro pontos, sendo que o entalhe deve se encontrar no lado de solicitação em tração(62, 67). Alguns problemas inerentes de K_{IC} são a obtenção de uma trinca aguda(a ponta do entalhe que deve possuir um raio no máximo duas vezes o tamanho da partícula dos compósitos) e a formação de trincas logo abaixo do entalhe, para a realização de testes válidos(59).

2.4.3 Grau de Conversão

O grau de conversão (GC) representa a relação entre ligações alifáticas e aromáticas do material polimerizado em relação ao não polimerizado. Os valores de GC para os compósitos fotoativados podem variar entre 43 a 75%, em função entre outros fatores da transmitância da luz pelo material durante a fotoativação. Mas vale ressaltar que o grau de conversão depende também da composição (carga e matriz), da concentração do fotoiniciador, da eficácia e do tipo de fonte de luz, da intensidade e do tempo de irradiação, da absorção e dispersão da luz pelas partículas de carga e opacificadores, das estruturas interpostas, além das doses de energia (15, 38, 68-70).

O grau de conversão, em geral, é um fator que influencia as propriedades físicas e biológicas dos compósitos. Quanto maior a quantidade de monômeros que se unem em polímeros, maior o grau de conversão, melhores as propriedades mecânicas dos compósitos (70).

Os métodos estudados para determinar o GC são a espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (FTIR), RAMAN, Ressonância Eletroparamagnética (EPR), Ressonância nuclear magnética (NMR), Calorimetria

exploratória diferencial (DSC) e Análise térmica diferencial (DTA). A técnica utilizada com mais frequência é o FTIR (69).

A matriz orgânica apresenta variações no grau de conversão decorrentes da proporção de seus monômeros. A relação BisGMA:TEGDMA têm grande influência também sobre o desenvolvimento das tensões de polimerização, uma vez que a contração volumétrica do compósito e o módulo de elasticidade estão diretamente relacionados à conversão final(21, 23). O TEGDMA atua como agente de ligações cruzadas, o que favorece a aproximação entre as moléculas em função do baixo peso molecular e flexibilidade, reduz o volume livre, aumenta a densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, aumenta a contração volumétrica do material(21, 24).

É preciso considerar que a composição da matriz orgânica não exerce forte influência sobre a determinação do módulo de elasticidade, pois ao mesmo tempo em que co-polímeros com maior concentração de diluentes apresentam maior grau de conversão e densidade de ligações cruzadas moléculas flexíveis e de baixo peso molecular como o TEGDMA aumentam a flexibilidade do polímero formado (20, 71).

A influência da fração inorgânica do compósito na conversão dos materiais ainda não está plenamente compreendida. Enquanto alguns autores observaram que o aumento do conteúdo inorgânico levou ao aumento da viscosidade dos compósitos e conseqüente diminuição da conversão dos materiais(72, 73), outros estudos não encontraram diferenças na conversão de compósitos experimentais à base de BisGMA e TEGDMA, em função da variação do conteúdo inorgânico(22). Provavelmente essa divergência se deve à proporção monomérica empregada e/ou ao tamanho e área superficial da partícula inorgânica utilizada. Um estudo, que avaliou compósitos experimentais com partículas esféricas ou irregulares em tamanhos entre 100 e 1500 nm, observou que a geometria da partícula não afetou a conversão do material. Entretanto, quando o tamanho da partícula se aproximava do comprimento de onda da luz usada para fotoativação, foi observada uma diminuição no grau de conversão do material, em função do menor espalhamento de luz obtido quando o tamanho da partícula de carga inorgânica se aproxima do comprimento de onda usado para fotoativação do material(29).

Com o intuito de promover um aumento no grau de conversão dos compósitos e melhoria nas propriedades mecânicas, diversos estudos avaliaram a influência das técnicas de fotoativação, a variação da intensidade e tempo de luz, as

doses de energia, além dos métodos de polimerização secundária(36, 37, 68, 74, 75).

3 PROPOSIÇÃO

Avaliar o efeito do Tratamento Térmico e do Período de armazenagem em três compósitos ativados por duas fontes de luz em função da sorção e solubilidade, tenacidade à fratura e grau de conversão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Delineamento Experimental

O esquema abaixo representa a sequência dos procedimentos para a realização do trabalho.

Figura 4.1 – Delineamento Experimental

Compósitos restauradores

As marcas comerciais, respectivos fabricantes e composição dos compósitos restauradores utilizados estão listados no quadro abaixo.

Material	Fabricante/Lote	Composição
Filtek Z250	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)/ 9JH	Carga: partículas de zircônia e sílica (60% vol, sem silano); tamanho médio entre 0,19 e 3,3 μ m. Matriz: BisGMA, UDMA e BisEMA.
Filtek Supreme XT	3M ESPE (St. Paul, MN, EUA)/ 8GB	Carga: partículas de zircônia e sílica (57,7% vol); tamanho médio entre 0,6 e 1,4 μ m. Matriz: BisGMA, UDMA, TEGDMA e BisEMA.
Durafill	Heraeus-Kulzer (Milford, DE, EUA)/ 010213	Carga: partículas de sílica (40% vol); tamanho médio entre 0,02 e 0,07 μ m Matrix: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA

Quadro 4.1- Compósitos utilizados, composição segundo informações fornecidas pelos fabricantes (Cor A2)

Tratamento Térmico experimental

O tratamento seguiu parâmetros de estudos anteriores, e a realização do tratamento térmico consistiu na aplicação de calor a 170° C durante cinco minutos em estufa convencional com temperatura controlada (Orion 520, Fanem, SP, BRA), logo após a fotoativação dos compósitos. Quando a estufa atingia a temperatura programada, abria-se a porta e com o auxílio de uma pinça grande os corpos de prova (cps) em bandeja metálica eram posicionados ao centro da grade no interior do equipamento (Figuras 4.2 e 4.3). Em seguida, a porta era fechada e aguardavam-se os cinco minutos estabelecidos. Para todos os estudos descritos a seguir, (ou de acordo com as condições experimentais), metade dos cps foi tratada e a outra metade não recebeu tratamento.

Para os cps tratados foi realizado um ciclo de aquecimento para controlar a temperatura. A programação inicial foi configurar a temperatura de 170° C. Os cps permaneciam por cinco minutos com a temperatura controlada. Após esse período reprogramou-se para 37° C abriu-se a porta da estufa e manteve-a entreaberta para o resfriamento dos cps. Todo este ciclo do início ao fim do tratamento térmico girava

em torno de 1 h. Em seguida os cps foram armazenados de acordo com os períodos de avaliação propostos para cada estudo.

Figura 4.2 - Estufa Convencional utilizada para o TT

Figura 4.3 - Cps posicionados no interior da estufa convencional para a realização do TT

Sorção e Solubilidade

Para cada compósito selecionado foram considerados três fatores de variação neste: tratamento térmico (com e sem), fonte de luz (Luz Halógena- LHe Luz Emissora de Diodo- LED), e dois períodos (48 h e 28 dias).

Para cada condição analisada (24) foram confeccionadas 5 réplicas de 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura em formato de disco ou pastilha (de acordo com a ISO 4049)(76), totalizando 60 cps para este estudo.

Os compósitos foram inseridos em uma matriz metálica circular em porção única, com a matriz interposta entre duas lâminas ou fitas de papel transparência para obtenção de maior lisura do corpo de prova (cp) e remoção de possíveis bolhas na amostra (Figura 4.4).

A fotoativação foi realizada por 40 segundos dividindo de forma imaginária o cp em quatro segmentos iguais, sendo 10s para cada um dos segmentos, tanto para a LH (Optilux 501, Demetron, modo contínuo, intensidade 600 mW/cm^2) quanto para LED (FlashLite – Discus Dental, intensidade 1000 mW/cm^2).

Assim, após a remoção da matriz, metade dos cps foi submetida ao tratamento térmico e a outra metade não. Nos períodos pós-tratamento, de 24 e 48h; 7, 14, 21, e 28 dias, todos os cps eram pesados, com precisão 0,00001em

microgramas (μg), em balança analítica (Mettler-Toledo AG, GR, SUI), a fim de estabilizar e obter a Massa Inicial (M_i) (figuras 4.5 e 4.6). Os cps eram armazenados em dessecador a 37°C entre os períodos mencionados.

Uma vez obtido o valor de M_i , os cps foram imersos em água, em frascos de vidro com 30 ml, de forma individual. Os períodos de pesagem e armazenamento foram os mesmos para obtenção de M_i . Ao final dos períodos analisados, os cps eram retirados das soluções e pesados novamente a fim de obter a massa absorvida (M_a).

Após o período de armazenagem nas soluções os cps foram recolocados no dessecador, mantidos durante um mês para a obtenção da massa final (M_f), seguindo o padrão anterior das demais pesagens.

Figura 4.4 – Matriz Metálica para a confecção dos cps

Figura 4.5 – Balança Analítica

Figura 4.6 – Cp posicionado ao centro da mesa da balança

Para o cálculo da sorção dos fluidos, usou-se a diferença da Massa absorvida pela Massa final em razão do volume. Para a solubilidade, o cálculo foi determinado pela diferença entre a Massa inicial e Massa final pela razão do volume. (Equações 1 e 2 conforme ISO 4049). O volume foi calculado pela medição da área e da espessura, em que foram realizadas 3 medições com um paquímetro digital (Mitutoyo, JAP) em torno dos cps de cada compósito

$$Sorção = \frac{Ma - Mf}{v} \quad \boxed{\text{Eq.1}}$$

$$Solubilidade = \frac{Mi - Mf}{v} \quad \boxed{\text{Eq.2}}$$

Tenacidade à Fratura

Para cada compósito selecionado, foram considerados três fatores de variação: tratamento térmico (com e sem), fonte de luz (LHeLED), e períodos dos cps (48 horas e 28 dias).

Para cada condição analisada (24), foram confeccionadas 10 réplicas (25 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2,8 mm de espessura) em matriz bipartida de aço inox (de acordo com a ASTM 399)(77), totalizando 240 cps para este estudo (Figura 4.7).

A tenacidade à fratura (K_{Ic}) dos compósitos foi analisada pelo método “single-edge notched beam” (SENB), que consistiu na confecção de um entalhe de 2,3 mm de profundidade, por meio de uma lâmina de barbear (2,8 mm de largura e 0,5 mm de espessura) fixada no centro da matriz (Figura 4.8).

Tiras de poliéster foram posicionadas sobre o compósito em ambos os lados da matriz, com uma lâmina de vidro servindo de base para o conjunto.

O material inserido na matriz foi fotoativado por 60s, com três exposições de 10s divididos por segmentos ao longo de cada face, tanto para a LH quanto para a LED (Figura 4.9).

Após a remoção dos cps, metade deles foi levada à estufa para tratamento térmico a 170°C durante 5 min, conforme anteriormente descrito. A seguir, uma lixa d'água de granulação 1200 foi utilizada para o acabamento das bordas dos cps que foram armazenados, inicialmente, em água deionizada a 37°C por 48 h e, posteriormente, envelhecido em álcool por 28 dias.

Toda a amostra foi avaliada nos dois períodos (48h e 28d) em uma máquina para ensaios universal (modelo 5565, Instron Corp., OH, EUA). O dispositivo

utilizado para o ensaio de flexão, em três pontos, tinha 20 mm de distância entre os apoios (Figura 4.10). Os cps foram posicionados de forma que o entalhe confeccionado ficasse oposto à ponta que geraria a aplicação da carga. A velocidade de carregamento foi de 0,5 mm/min.

Após a obtenção dos dados referentes às cargas de ruptura, as superfícies de fratura dos cps foram levadas ao estereomicroscópio ao qual estava acoplada uma câmera CCD(modelo SZ61, Olympus, TK, JAP), para registro das imagens (100x)..

Com a utilização do *software* Image J(National Institute of Health, MD, EUA), foram mensuradas a profundidade do entalhe (a); a largura (w) e a espessura (b) de cada cp, das imagens obtidas. Para o cálculo do valor de (a) foram realizadas seis mensurações, sendo três em cada superfície de fratura (Figura4.11). Apenas os cps, cuja razão a/w mostrou valores entre 0,45 e 0,50, foram utilizados.

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

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

Eq.3

onde, P é a carga máxima de fratura (em Newton), S é a distância entre apoios, e $f(a/w)$ foi calculado de acordo com a seguinte equação:

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

Eq.4

Os dados de K_{Ic} foram tratados por análise de variância de três fatores e teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com nível de significância global de 5% ($\alpha = 0,05$).

Figura 4.7 – Matriz utilizada para a confecção dos cps

Figura 4.8 - Detalhe da lâmina fixada ao centro da Matriz utilizada para a confecção dos

Figura 4.9 – Sequência de ativação dos cps

Figura 4.10 – Cps posicionados para o ensaio de flexão com distância entre apoios de 20mm

Figura. 4.11 – Imagem obtida no computador com as dimensões a serem calculadas

Grau de Conversão

Para cada compósito selecionado, foram considerados três fatores de variação neste terceiro estudo: tratamento térmico (com e sem), fonte de luz (LH e LED), períodos (48 h e 28 dias). Para cada condição analisada (12), foram confeccionadas 3 réplicas (15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) em matriz circular de acetato totalizando 36 cps.

O grau de conversão foi determinado por meio de espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTIR) (Vertex 70, Bruker Optik, GmbH, ALE). O espectrômetro é dotado de divisor de feixe de KBr expandido, detector TE-InGaAs e abertura de 1mm (Figura 4.12).

O preparo das amostras foi feito interpondo-se o compósito, inserido em uma matriz de acetato de 15 mm de diâmetro por 1mm de espessura, entre duas lâminas de vidro de forma que o conjunto lâminas-matriz-compósito apresentasse espessura de 3 mm, mensurada com paquímetro digital (Mitutoyo, JAP). O conjunto era posicionado no FTIR de forma que o feixe de laser passasse ao centro do cp (figura

13). Foram obtidos espectros para as amostras não polymerizadas, polymerizadas somente fotoativadas e tratadas termicamente (duas varreduras, com resolução de 4 cm^{-1}). Com o *software* Opus v.6 (Bruker Optics, GmbH, ALE), a área sob o pico de absorção da ligação vinílica localizado em 6165 cm^{-1} foi calculada.

Após o cálculo da amostra não polymerizada foi realizada a fotoativação por 40s, dividindo-se o cp em quatro partes com 10s para cada parte, para ambas as fontes de luz (LH e LED) (Figura 4.14). O conjunto lâmina-compósito foi levado à estufa para a realização do tratamento térmico a 170°C por 5 min, seguindo o padrão do tratamento realizado neste trabalho.

O cálculo do grau de conversão foi definido dividindo-se a área da amostra polymerizada pela área calculada do primeiro espectro (ou seja, do material não polymerizado) nos períodos citados em grupos com e sem tratamento térmico (Figura 4.15). Todos os cps foram armazenados a seco em estufa a 37°C .

Figura 4.12 - FTIR utilizado para medir GC

Figura. 4.13 -
Conjunto Cp e
lâminas posicionado
para a medição do

Figura 4.14 -
Esquema da
fotoativação dos cps

Figura 4.15. Espectro da amostra não polymerizada e polymerizada tratada termicamente

Análise Estatística

Inicialmente, foi verificada a normalidade dos dados e, uma vez confirmada esta característica, os dados foram tratados por métodos de Análise de Variância (ANOVA). Confirmada a normalidade (dados não demonstrados), os testes abaixo foram aplicados.

Para os ensaios de sorção, tenacidade à fratura e grau de conversão foi aplicada uma análise de variância de 4 fatores: compósito (nanoparticulado, microhíbrido e microparticulado); Fonte de Luz-FL (halógena ou LED); Tratamento Térmico-TT (com ou sem) e; Período-P (48 horas e 28 dias).

Para o ensaio de solubilidade foi aplicada uma análise de variância de 3 fatores: compósito (nanoparticulado, microhíbrido e microparticulado); Fonte de luz (halógena e LED) e; Tratamento Térmico (com ou sem).

Por meio da análise descritiva realizada, verificou-se que, para todas as propriedades, o fator compósito foi altamente significativo, ou seja, além do fator principal compósito ser significativo, a presença dele em conjunto com os outros fatores sempre ocasionou interações significativas (Apêndice A). Assim sendo, todas as análises de variância foram feitas de forma separada para cada compósito. Desta forma, a análise final foi realizada da maneira descrita a seguir.

Para a sorção de água, tenacidade à fratura e grau de conversão, analisou-se a variância de 3 fatores: Fonte de Luz (halógena e LED); Tratamento Térmico (com ou sem); e Período (48 horas e 28 dias) para cada compósito testado.

Para a solubilidade foi aplicado uma análise de variância de 2 fatores: Fonte de luz (halógena e LED) e; Tratamento Térmico (com ou sem) para cada compósito a ser testado.

Para todas as propriedades avaliadas, após aplicação da análise de variância, os fatores e interações significativas foram comparadas com teste de Tukey para contraste ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADOS

Sorção e Solubilidade

Os resultados gerais da sorção de água estão demonstrados nas tabelas 5.1 a 5.3. Para os três compósitos analisados, os fatores principais TT e P foram significantes (Apêndice B), bem como a interação (FL vs. P) foi significativa a todos. (Apêndice B). Para os compósitos nanoparticulado e microhíbrido, a interação (TT vs. P) foi significativa e, para o compósito nanoparticulado e microparticulado, a interação (FL vs. TT) foi significativa (Apêndice B). A fim de facilitar o entendimento dos resultados, os dados foram retabulados a seguir. Os resultados gerais indicam que:

- 1) O tratamento térmico em todas as condições diminuiu a sorção de água dos compósitos nanoparticulado e microparticulado e;
- 2) O tempo de 28 dias sempre elevou os valores de sorção dos compósitos.

Tabela 5.1 - Médias (desvios padrões) gerais da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

FL	LH				LED			
Período	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Sorção	15,60 (1,22)	24,05 (1,03)	19,90 (1,95)	25,95 (1,06)	16,05 (1,70)	21,46 (1,57)	23,77 (1,00)	24,09 (1,02)

Os resultados para a interação FL vs. TT para o compósito nanoparticulado demonstram que a presença do tratamento com ambas as fontes de luz reduziram os valores de sorção, com os menores valores médios para a associação da luz halógena com o tratamento térmico, com diferença estatisticamente significativa aos demais grupos ($p < 0,05$). Quando não foi realizado o TT, observa-se um aumento da sorção em ambas as FL, com os maiores valores para a associação da luz halógena sem o tratamento térmico ($p < 0,05$).

Figura 5.1 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação fonte de luz (FL) vs. tratamento térmico (TT) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os resultados para a interação TT vs. P indicam que a presença do TT diminuiu estatisticamente significantes os valores de sorção em relação à não aplicação do tratamento térmico ($p < 0,05$), a despeito do aumento dos valores de sorção de água com o decorrer de 28d na presença do TT ($p < 0,05$).

Figura 5.2 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Período (P) vs. tratamento térmico (TT) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os resultados para a interação FL vs. P demonstram que os menores valores de sorção foram apresentados para ambas as FL, no tempo de 48h ($p < 0,05$). A média dos valores de sorção, tanto para LH como para LED no período de 28d, apresentou maiores valores de sorção com diferença significativa ($p < 0,05$).

Figura 5.3 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação Fonte de Luz (FL) vs. Período (P) (*)
(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

A tabela dos dados gerais do compósito microhíbrido é apresentada no texto, mas apenas as interações foram analisadas.

Tabela 5.2 - Médias(desvios padrões) gerais da sorção do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

FL	LH				LED			
Tempo	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Sorção	11,49 (1,68)	12,38 (0,41)	22,07 (0,47)	20,15 (2,12)	12,61 (1,29)	12,67 (1,44)	21,93 (0,89)	18,24 (0,99)

Os resultados descritos para a interação TT vs. P indicam que, nas primeiras 48h, a realização do TT não influenciou os valores de sorção ($p > 0,05$). Após 28d com o TT, foram observados os maiores valores de sorção quando comparados aos demais grupos ($p < 0,05$).

Figura 5.4 -Médias(desvios padrões)da sorção do compósito microhíbrido em ug/mm^3 da interação Tratamento Térmico (TT) vs. Período (P) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os resultados descritos para a interação FL vs. P observam-se que, nas primeiras 48h, independente da FL, os valores de sorção são menores comparados ao tempo de 28d

Figura 5.5 - Médias (desvios padrões) da sorção do compósito microhíbrido em ug/mm^3 da interação fonte de luz(FL) vs. Período (P) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os dados gerais do compósito microparticulado são descritos e apresentados no texto, mas apenas as interações foram analisadas estatisticamente.

Tabela 5.3 - Médias(desvios-padrões) gerais da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

FL	LH				LED			
Meio	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Sorção	15,18 (0,98)	18,66 (0,74)	17,97 (0,54)	21,87 (1,87)	15,00 (0,59)	19,20 (0,90)	16,26 (0,78)	21,69 (0,60)

Os resultados da interação FL vs TT indicam que a realização do TT, independentemente da FL, apresentou os menores valores de sorção comparados aos não tratados.

Figura 5.6 - Médias(desvios-padrões)da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação fonte de luz(FL) vs. tratamento térmico (TT) (*)

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os resultados da interação FL vs. P demonstram que, nas primeiras 48h, independente da FL, apresentou os menores valores de sorção. Em 28d, houve apenas um ligeiro aumento da sorção, independente das FL, embora haja diferença estatisticamente significativa quando comparada ao tempo inicial.

Figura 5.7 - Médias(desvios-padrões) da sorção do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ da interação fonte de luz(FL) vs. Período (P) (*)

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Os resultados gerais da solubilidade estão demonstrados nas tabelas 5.4 a 5.6. Para as três resinas compostas estudadas, a interação (FL vs. TT) foi significativa (Apêndice B).

Para a resina composta nanoparticulada, a aplicação do tratamento térmico aumentou a solubilidade significativamente ($p < 0,05$), sendo pior quando o LED foi utilizado ($p < 0,05$). Apesar disso, o uso do LED associado à não aplicação do tratamento térmico foi o que apresentou os menores valores de solubilidade ($p < 0,05$).

Tabela 5.4 - Médias (desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito nanoparticulado em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (*)

FL	LH		LED	
TT	Sím	Não	Sím	Não
Solubilidade	3,59 (0,65) C	1,72 (0,16) B	4,72 (0,50) D	0,56 (0,10) A

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Para a resina composta microhíbrida, a aplicação do tratamento térmico foi controversa, pois aumentou a solubilidade significativamente quando o LED foi utilizado ($p < 0,05$), e demonstrou uma diminuição significativa quando a LH foi aplicada ($p < 0,05$).

Tabela 5.5 -Médias (desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito microhíbrido em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

(*)

FL	LH		LED	
TT	Sim	Não	Sim	Não
Solubilidade	0,92 (0,28) A	1,77 (0,52) B	2,90 (0,24) C	1,75 (0,33) B

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Para a resina composta microparticulada, a aplicação do tratamento térmico diminuiu a solubilidade significativamente ($p < 0,05$), para as duas fontes de luz utilizadas ($p < 0,05$).

Tabela 5.6 -Médias (desvios padrões) gerais da solubilidade do compósito microparticulado em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(*)

FL	LH		LED	
TT	Sim	Não	Sim	Não
Solubilidade	2,46 (0,38) A	9,83 (0,36) B	1,62 (0,44) A	11,6 (0,72) C

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Tenacidade à Fratura

Os resultados gerais da tenacidade à fratura estão demonstrados nas tabelas 5.7 a 5.9. Tanto para a resina composta nanoparticulada, como para a resina composta microhíbrida, apenas os fatores principais Tratamento Térmico e Período foram significantes (Apêndice B). Os resultados indicam que:

1) o TT, em todas as condições, melhorou a tenacidade à fratura das duas resinas compostas e;

2) o P, de 28 dias, sempre elevou os valores de resistência à fratura das resinas compostas nanoparticulada e microhíbrida.

Tabela 5.7 - Médias (desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito nanoparticulado em MPa/m^{1/2}

FL	LH				LED			
P	48h (B)		28d (A)		48h (B)		28d (A)	
TT	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)
Tenacidade à Fratura	1,48 (0,1)	1,34 (0,13)	1,87 (0,21)	1,78 (0,12)	1,63 (0,15)	1,30 (0,14)	1,80 (0,17)	1,65 (0,06)

(*) Letras maiúsculas iguais indicam semelhança estatística dentro do fator tempo (teste de Tukey, $p < 0,05$); (**) Letras minúsculas iguais indicam semelhança estatística dentro do fator tratamento térmico (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Tabela 5.8 - Médias (desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito microhíbrido em MPa/m^{1/2}

FL	LH				LED			
Tempo	48h (B)		28d (A)		48h (B)		28d (A)	
TT	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)	Sim (a)	Não (b)
Tenacidade à Fratura	2,01 (0,13)	1,71 (0,34)	2,21 (0,20)	1,95 (0,20)	2,01 (0,17)	1,70 (0,10)	2,34 (0,20)	2,15 (0,20)

(*) Letras maiúsculas iguais indicam semelhança estatística dentro do fator tempo (teste de Tukey, $p < 0,05$); (**) Letras minúsculas iguais indicam semelhança estatística dentro do fator tratamento térmico (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Para a resina composta microparticulada, todos os fatores principais e duas interações (TT vs. T e FL vs. T) foram significantes (APÊNDICE B). Desta forma, os resultados da tabela a seguir foram retabulados para facilitar o entendimento dos resultados.

Tabela 5.9 -Médias (desvios padrões) gerais da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em MPa/m^{1/2}

FL	LH				LED			
Tempo	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Tenacidade à Fratura	1,11 (0,12)	0,88 (0,09)	1,30 (0,14)	0,616 (0,13)	1,07 (0,07)	0,87 (0,09)	1,43 (0,10)	0,80 (0,13)

Os resultados para a interação TT vs. T demonstram que: a realização do tratamento térmico foi muito importante no tempo de 48 horas, mas aumentou significativamente após 28 dias. Em contrapartida, quando não foi realizado o TT, os resultados de tenacidade à fratura decresceram após 28 dias de armazenagem em água.

Figura 5.8 -Médias (desvios padrões) da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em MPa/m^{1/2} para a interação Tratamento Térmico (TT) vs. Período (P) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, p<0,05)

Os resultados para a interação P vs. FL demonstram que a associação do LED com o T aumentou significativamente. Os valores de tenacidade à fratura tanto quando comparados com o próprio LED no tempo inicial (48 horas), quando com a luz halógena nos dois tempos, foi menor em relação ao LED em 28d.

Figura 5.9 -Médias (desvios padrões) da tenacidade à fratura do compósito microparticulado em MPa/m^{1/2} para a interação Período (P) vs. fonte de luz (FL) (*)
 (*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, p<0,05)

Grau de conversão

Os resultados gerais do grau de conversão estão demonstrados nas tabelas 5.10 a 5.12. Para a resina composta nanoparticulada, apenas o fator principal FL e uma interação dupla (TT vs. P) foram significantes (Apêndice B). Os resultados para o fator principal FL demonstram que a luz LED influenciou significativamente os valores de grau de conversão da resina nanoparticulada. Para a interação TT vs. P, os resultados foram retabulados para facilitar o entendimento dos resultados.

Tabela 5.10 -Médias (desvios padrões) gerais do grau de conversão do compósito nanoparticulado em % (*)

FL	LH (B)				LED (A)			
Tempo	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Grau de conversão	79,02 (1,45)	68,47 (0,43)	78,25 (0,48)	68,55 (0,56)	83,34 (3,26)	70,90 (0,86)	80,34 (0,87)	72,04 (0,55)

Os resultados para a interação TT vs. T demonstram que a realização do TT foi muito importante no tempo de 48 horas e também no tempo de 28 dias, pois, a despeito de ocorrer uma diminuição do grau de conversão em relação ao tempo inicial (48 horas), este ainda foi estatisticamente significativo em relação ao grupo sem TT após 28 dias. Quando não foi realizado o TT, ocorreu um ligeiro aumento do grau de conversão após 28 dias em comparação aos valores obtidos aos 48 horas.

Figura 5.10 - Médias (desvio padrões) do grau de conversão do compósito nanoparticulado em % para o Tratamento Térmico (TT) vs. Período (P) (*)

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Tanto para o compósito microhíbrido, como para o compósito microparticulado, apenas o fator TT foi significativo (APÊNDICE B). Os resultados indicam que a aplicação do TT aumentou significativamente o grau de conversão dos compósitos microhíbrido e microparticulado.

Tabela 5.11 - Médias (desvio padrões) gerais do grau de conversão (%) do compósito microhíbrido. (*)

FL	LH				LED			
Tempo	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)
Grau de conversão	79,72 (1,54)	71,06 (1,72)	79,21 (1,22)	71,93 (1,05)	79,77 (0,59)	73,76 (1,74)	79,36 (0,44)	73,01 (0,75)

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

Tabela 5.12 - Médias (desvio padrões) gerais do grau de conversão(%) do compósito microparticulado (*)

FL	LH				LED			
Tempo	48h		28d		48h		28d	
TT	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)	Sim (A)	Não (B)
Grau de conversão	78,14 (0,76)	60,22 (0,55)	77,97 (1,05)	62,82 (2,38)	76,99 (1,76)	61,10 (1,07)	77,28 (1,29)	63,61 (2,64)

(*) Letras maiúsculas diferentes indicam dados estatisticamente significantes entre os grupos (teste de Tukey, $p < 0,05$)

6 DISCUSSÃO

A influência da composição (matriz orgânica e partículas de carga) demonstra que para todas as propriedades os compósitos juntamente com os outros fatores analisados foram influenciados positivamente pelo tratamento térmico. A escolha dos compósitos nanoparticulado, microhíbrido e microparticulado abrangem os principais tipos na odontologia restauradora. De acordo com dados que comparam a utilização de compósitos frente a diversas propriedades é fato que compósitos nanoparticulados e microhíbridos apresentam melhores propriedades mecânicas, em consequência um aumento no grau de conversão quando comparado aos microparticulados. A diferença para este trabalho para efeito comparativo é apenas observada, em geral, quando não há o tratamento térmico realizado. Presume-se que os compósitos nanoparticulados limitem a mobilidade de uma grande porção de monômeros, que em contato com a superfície da carga resulta em baixo grau de conversão. Uma maior quantidade de matriz orgânica e partículas de tamanhos menores seriam responsáveis pela diminuição das propriedades mecânicas e menor grau de conversão. Devido à literatura ser bastante extensa no estudo dos compósitos comerciais e experimentais, não foi intuito deste trabalho comparar este fator com os demais, mas sim avaliar o comportamento destes materiais frente ao tratamento térmico e as propriedades analisadas (7, 33, 36, 37).

6.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Os compósitos de marca comercial ou produzidos experimentalmente a fim de minimizar e eliminar variáveis do material, ao longo dos anos, tornou-se o parâmetro de comparação para os diversos estudos, pois a partir da composição do material espera-se avaliar qual o comportamento mecânico, químico e biológico. Quanto a este estudo, os dados obtidos mostram referências consolidadas do tratamento térmico em compósitos de uso direto frente a outros estudos (24, 49, 78, 79).

De fato, a composição dos materiais para uso direto e indireto é semelhante e embora isso seja claro, a grande diferença entre os tipos está no processamento,

que levaria os compósitos indiretos a apresentar um maior grau conversão e melhores propriedades mecânicas, embora seja necessária a utilização de equipamentos especiais, que poderia tornar inviável o procedimento para determinada classe de indivíduos. Daí surgir à idéia de um tratamento térmico em compósitos de uso direto de uma maneira mais simples, com baixo custo e efetividade semelhante aos compósitos indiretos, para as restaurações de *inlay* e *onlay*(2, 9, 10, 44).

Há muitos anos, discute-se a eficiência de diferentes tipos de tratamento térmico como polimerização adicional para compósitos indicados para uso direto, com diferentes métodos de aplicação, quanto a equipamentos, temperatura e tempo ideal mais recomendado para o procedimento. Para os efeitos gerados por estes métodos há aqueles que observaram uma melhoria nas propriedades mecânicas e o aumento do grau de conversão(8, 10, 11, 13, 43, 44). Embora outros estudos não relatem observar diferenças nas propriedades quando realizado o tratamento térmico(2, 9).

Na última década a discussão em torno do tratamento térmico como método de polimerização adicional em compósitos de uso direto veio diminuindo. Como suposições, a facilidade de obtenção de equipamentos e compósitos de uso indireto no exterior não favorecerem a principal finalidade do tratamento térmico em compósitos diretos que seria o baixo custo. Já em âmbito nacional sabe-se da grande necessidade de tratamento odontológico para a população e, a opção de uma restauração indireta de baixo custo poderia abranger uma classe desfavorecida.

Outro aspecto cientificamente relevante seria que alguns trabalhos não observaram diferenças positivas para o tratamento térmico e propriedades mecânicas ao longo do tempo (2, 80, 81). Embora neste trabalho os períodos de 48h e 28d mostrou que o tratamento térmico apresentou aspectos favoráveis em relação as propriedades ao longo do tempo, outros não corroboram com essa afirmativa(9, 82). De certa forma, para efeito de comparação a grande variedade de temperaturas e períodos aplicados para o tratamento térmico não permitiam determinar qual a melhor opção e certamente dificultam as comparações entre os próprios estudos (2, 8-10).

Por outro lado, a realização da caracterização térmica de vários compósitos favoreceu a obtenção de dados a respeito da temperatura de degradação e

temperatura de transição vítrea dos compósitos. Ao determinar o que pode ser uma temperatura ideal de aquecimento para melhorar o grau de conversão e as propriedades mecânicas dos compósitos. Este estudo concorda com vários autores que avaliaram a eficácia do tratamento, pois de maneira geral em todas as propriedades analisadas a influência do tratamento térmico foi benéfica, ou seja, melhorou o desempenho dos compósitos(8-10, 43, 44).

Ao considerar os aspectos anteriormente observados, neste trabalho o tratamento térmico a 170° C durante 5min foi determinada após concluir que a temperatura acima da tg dos compósitos é segura e confiável para evitar a redução de massa e perda de componentes, pois de acordo com alguns autores a temperatura de degradação do material inicia-se a partir de 180° C. Além do que a temperatura de 170° C, um pouco acima da Tg, promove uma relaxação das cadeias, com o aumento da mobilidade das moléculas, apresentando radicais livres capazes de reagir e dar continuidade ao processo de polimerização adicional(13, 43).

Apesar de que, os períodos para a aplicação de calor variar muito para diversos métodos propostos, para este, com base em estudos anteriores(13) o período foi estabelecido em cinco minutos. Não há consenso, também, quanto ao momento e o tempo do tratamento após a fotoativação. Observa-se que o grau de conversão aumenta, por si só, com o tempo, nitidamente até 6 horas após a fotoativação. Por isso foi sugerido que o ideal seria promover a pós-cura dentro deste período, porém, vários autores obtiveram aumento do grau de conversão com tratamento feito em períodos bem mais distantes da fotoativação(9-11, 44).

A efetividade da polimerização adicional depende, ainda, das fontes de luz. As mais difundidas na odontologia são a Luz Halógena e LED. O que se discute mais a respeito é a eficácia do grau de polimerização, métodos de fotoativação, os aparelhos presentes no mercado, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e o grau de conversão(40).

Aspectos como intensidade da luz, irradiância, dose e tempo de fotoativação são bastante discutidos em trabalhos experimentais, e podem ser avaliados em conjunto ou de forma individual de acordo com cada fonte de luz. De fato não há um padrão ideal desses aspectos quando se discute aplicação de calor por tratamento térmico. Sendo assim, para este trabalho não houve uma preocupação em isolar estes fatores.

Embora a grande maioria dos trabalhos padronize o fator dose, podem-se encontrar valores que vão de 4 a 72 J/cm². A grande preocupação com o excesso da dose seria a tensão de contração de polimerização gerada no interior do compósito, mas com relação ao grau de conversão e melhoria nas propriedades baixas doses não são tão eficazes. Pode-se recomendar como doses 21 a 24 J/cm² (26, 33-35, 38). Embora pareça claro que se deve garantir uma dose mínima de irradiação para a obtenção de um grau de conversão que promova o alcance de melhores propriedades mecânicas. A presença do tratamento térmico por si só promove alterações significativas no comportamento dos materiais, como será discutido a seguir.

As propriedades estudadas neste trabalho são parâmetros que, de alguma forma, permitem delinear o desempenho em longo prazo desses materiais. Cada propriedade será, a seguir, discutida em tópico separado.

6.2 SORÇÃO E SOLUBILIDADE

Não há um consenso na literatura a respeito do efeito do tratamento térmico no processo de degradação do compósito por meio da sorção e solubilidade. O que se pode afirmar por este trabalho é que a influência o tratamento térmico foi significativa para a diminuição da sorção de todos os compósitos. A fonte de luz e o período, juntamente, com o tratamento térmico teve efeito bem definido, diminuindo a sorção. O efeito maior foi observado quando a fotoativação foi realizada com a luz halógena, o que contraria um estudo que avaliou diferentes compósitos, tempos e fontes de luz Halógena e LED, e não observou diferenças significantes entre as fontes de luz (46).

De maneira geral a ausência do tratamento térmico destaca-se por aumentar a quantidade de água sorvida para os compósitos de acordo com as interações analisadas. O que prediz dizer que a rede ou o reticulado fica mais estável provavelmente pelo maior número de ligações e, principalmente, pela diminuição das tensões internas, que funciona como facilitadores do processo de difusão dos fluidos, no caso a água, para o interior do compósito. Sabe-se que água apresenta

um potencial degradante significativo e vários estudos que avaliam o efeito de envelhecimento neste meio destacam esse fator(16, 46, 48, 49).

A água em contato com o compósito altera as propriedades do mesmo tornando-o mais flexível, plástico, aumentando o seu volume e peso. A absorção que se inicia pela adsorção superficial, pode levar à degradação do material pela pressão interna que irá gerar pelas ligações químicas formadas com os radicais livres. Acredita-se, portanto, que o tratamento térmico pode formar cadeias mais rígidas e mais densas tornando o avanço da água mais lenta no compósito(24, 48).

O tempo é um fator importante a ser discutido, pois nas duas primeiras semanas em contato com a água o compósito pode alterar as propriedades do mesmo, neste mesmo período acredita-se que haja uma estabilização da massa do corpo de prova(16, 48, 49, 56). Os dados do presente trabalho relatam que em 28 dias de imersão houve uma sorção de água maior do que em 48h (46). Pode-se afirmar que independente do tratamento térmico a sorção de água foi menor em ambos os períodos. O que vai acontecer ao longo prazo não dá pra afirmar, mas é possível que não seja só a velocidade que ficou mais reduzida nos tratados e sim uma maior estabilidade produzida pela qualidade do polímero obtido. A compreensão do processo de degradação deve ser melhor analisada em relação ao tratamento térmico, fontes de luz e período e compósitos.

Ao considerar os compósitos estudados, o nanoparticulado e o microparticulado apresentam TEGDMA na sua composição. Já o compósito microhíbrido não apresenta este comonômero. Alguns estudos afirmam que o principal componente liberado durante a sorção é o TEGDMA, o que pode ser observado nesse estudo foram os maiores valores de sorção para estes compósitos, embora os principais monômeros também possam ser liberados(6, 16, 55, 78).

A eliminação de componentes das partículas de carga ou da matriz orgânica também é consequência do processo degradativo do material e, por meio da alteração de massa, pode-se ter uma boa noção, do ponto de vista quantitativo apenas, do processo de dissolução. De qualquer forma é importante o compósito apresentar uma matriz orgânica, com o agente silano nas superfícies das partículas protegendo-os do meio. Partículas de carga como sílica ou quartzo são praticamente inertes a água, porém a energia de superfície alta facilita o aporte de água e um possível processo de degradação hidrolítica. Por outro lado vários compósitos apresentam na sua composição partículas de vidro com poder de dissolução em

água e soluções salinas (48, 79). Dessa forma, parece bastante importante compreender a hidrólise da interface carga matriz, além da possível diminuição de ligações cruzadas, como o principal motivo da diminuição das propriedades mecânicas.

Mais estudos podem ser realizados e discutidos a fim de relatar a eficiência do tratamento térmico frente aos diversos fatores, como compósitos, fontes de luz, meios de imersão e o envelhecimento acelerado, a fim de elucidar os mecanismos que regem as características do compósito tratado termicamente frente ao processo de degradação do meio.

Com relação ao tratamento térmico e seus efeitos torna-se difícil afirmar que a realização do tratamento diminui a solubilidade, pois como observado neste trabalho para os compósitos nanoparticulado e microhíbrido não houve essa diferença, sendo inclusive maiores os valores de solubilidade do que o não tratado termicamente, apenas o compósito microparticulado apresentou redução de valores de solubilidade quando tratados termicamente. Uma possível explicação seria a maior quantidade de matriz no compósito microparticulado, o que poderia gerar uma maior eliminação de monômeros e consequentemente uma maior dessecação dos corpos de prova. Já os compósitos nanoparticulado e microhíbrido por apresentarem mais carga, serem mais rígidos, talvez tenham retido mais moléculas de água no seu interior impedindo uma liberação maior de monômeros e partículas de carga. Embora seja contraditória a literatura sobre a polimerização adicional com o tratamento térmico, pois de fato há um aumento do grau de conversão, as cadeias poliméricas deveriam estar mais rígidas, com uma quantidade reduzida de monômeros residuais. Com isso as substâncias envolvidas, como a água apresentariam dificuldade de se permear pelo compósito. Devido à escassez de estudos sobre solubilidade e tratamento térmico dificulta uma explicação mais plausível para esse fenômeno(9).

Outra justificativa seria quanto ao processo de dessecação dos compósitos, pois fatores como tempo, temperaturas e modos influenciam na liberação de componentes. A norma da ISO apesar de recomendar um período de 7 a 14 dias estabelece que o tempo necessário para a dessecação fosse até a massa estabilizar. Na literatura encontramos diversos períodos, que vão desde 7 a 180 dias para avaliar esse processo. Nesse estudo avaliou-se que um mês foi tempo necessário para obter valores dentro das normas (16,24,46,47,49).

Quanto ao aspecto de temperatura e modo de dessecação a forma deste trabalho foi armazenar os corpos de prova em um dessecador, com sílica a temperatura de 37° C, o que concorda com vários autores na literatura, em contrapartida existem trabalhos que realizam aquecimentos, equipamentos próprios para uma dessecação controlada, o que pode contribuir para o aumento da liberação dos componentes dos compósitos (46,47,49).

De fato não se pode afirmar por este trabalho o que é liberado, mas sim estimar o quanto a degradação hidrolítica influencia no compósito de acordo com a sua quantidade matriz e carga.

6.3TENACIDADE À FRATURA

A longevidade de uma restauração de compósitos é, muitas vezes, comprometida pela sensibilidade a técnica apresentada por este material. Problemas gerados pela polimerização deficiente, tensões de polimerização entre outros pode levar a consequências indesejáveis no agressivo meio bucal, como a recidiva de cárie ou desgaste excessivo levam a uma acentuada diminuição da vida útil. A presença de uma imperfeição como uma porosidade superficial ou interna pode levar a formação de trincas e acarretar em falha catastrófica da restauração (1).

A tenacidade à fratura tem sido bastante utilizada para o entendimento do processo de fraturas em materiais cerâmicos, que são por natureza rígidos e friáveis. Mais recentemente atentou-se para a utilização deste importante parâmetro também para o estudo dos compósitos, como importante ferramenta na previsão de falha associada ao mecanismo de fadiga (59).

A variedade de métodos estudados para definir a tenacidade à fratura diminui a possibilidade de comparação dos resultados, pois existe uma grande variação nos valores de tenacidade de acordo com cada método analisado(1, 4, 56, 63).

O Single edge notched beam (SENB), que foi o método utilizado neste trabalho apresenta alguns estudos que indicam este método como simples e confiável para compósitos e quanto aos dados obtidos torna-se válido comparar apenas os trabalhos que utilizaram esta metodologia(62, 67).

No presente trabalho foi observado aumento significativo na tenacidade à fratura para os três tipos de compósitos (nanoparticulado, microhíbrido e microparticulado), quando submetidos ao tratamento térmico experimental. Da mesma forma, independentemente de ser tratado ou não, o período de 28 dias conduziu a maior tenacidade, exceto para a resina microparticulada, que diminuiu esses valores com o tempo. É possível que o tratamento dado pelo calor, além de melhorar o grau de conversão tenha promovido alívio das tensões geradas pela polimerização, especialmente, na interface carga-matriz, que nos compósitos microhíbrido e nanoparticulado tem um grande somatório de área, um pouco diferente, em certo sentido, do que acontece com o compósito microparticulado, que é pré-polimerizado. Além disso, a maior proporção de oligômeros pode, por si só, causar uma diminuição das propriedades mecânicas.(1, 4, 56, 63).

É possível também especular que o período de 28 dias tenha conduzido a um aumento da plasticidade ao redor da trinca, e mesmo que o meio tenha um efeito de degradação, ainda assim o aumento das propriedades plásticas poderia diminuir a velocidade de propagação dos defeitos. De fato, em diversos estudos os valores de tenacidade não diminuíram com imersão em diversos meios, entre os quais a água e o álcool.(45, 57, 63-65).

6.4 GRAU DE CONVERSÃO(GC)

Dos métodos utilizados para a mensuração do GC, o FTIR é de fácil utilização e permite a obtenção de dados práticos e confiáveis.

O GC é considerado como o parâmetro do comportamento do compósito quanto a sua estabilidade química, pela qualidade da estrutura polimérica que se forma com a reação de polimerização. Sabe-se que a composição da matriz orgânica também influencia diretamente no GC dos compósitos(68). Monômeros menores e mais flexíveis como o TEGDMA tendem a aumentar o GC, enquanto aqueles com viscosidade elevada tendem a uma dinâmica de polimerização diferente, diminuindo o GC.

A influência do GC nas propriedades mecânicas é determinante e bem descrita na literatura.Vários estudos são realizados a fim de melhorar o GC dos

compósitos restauradores, pois se acredita que um aumento de ligações cruzadas formando uma cadeia mais densa, seria capaz de melhorar as propriedades mecânicas, tais como: resistência à flexão, compressão, tração diametral e tenacidade à fratura. A fase inorgânica também influencia no grau de conversão.

A quantidade de dose aplicada num compósito e o grau de conversão também apresentam correlação, pois em geral o aumento da intensidade de luz indicam melhoria nas propriedades mecânicas e grau de conversão (33). Dessa forma, foi observado neste trabalho que associado ao tratamento térmico apenas o LED influenciou significativamente o compósito nanoparticulado com um aumento do grau de conversão. A explicação para isso seria a influência de um aparelho com maior irradiância. Segundo alguns autores quanto maior a dose maior o grau de conversão. Esta discussão é bastante interessante, pois entra no mérito de que aplicar doses elevadas aumentam o GC, mas podem gerar um aumento da tensão de polimerização, com isso seria gerado um estresse no interior do compósito(33, 74, 75).

Fatores como irradiância, tempo, dose e métodos de fotoativação são objetos de intensa discussão para a melhoria no GC e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do material. Neste trabalho foi levado em consideração o método de fotoativação secundária por meio do tratamento térmico, o qual foi observado um aumento significativo do GC quando comparado aos grupos não tratados. A justificativa para essa melhora seria que a vibração da amplitude das cadeias é aumentada permitindo que radicais livres e grupos de metacrilatos colidam e estabeleçam ligações covalentes, assim aumentando o GC. Esta afirmativa sugere que o tratamento térmico varia de acordo com o tipo de compósito e método utilizado (5,8, 70).

Quanto ao tratamento térmico os três compósitos apresentaram aumento nos períodos estabelecidos apresentando uma estabilidade do GC com a presença do tratamento térmico, mas em relação ao período de 28d houve apenas um ligeiro aumento. Dos estudos que comparam os estágios iniciais do GC, como 1h, 6h, 24h, torna-se importante prever a longo prazo estes resultados para estabelecer um parâmetro adequado do GC frente ao tratamento e outras propriedades mecânicas(8, 10, 11).

7 CONCLUSÕES

O que se pode afirmar, neste trabalho, é que o tratamento térmico foi capaz de influenciar em todas as propriedades analisadas.

Para a sorção:

- O tratamento térmico, sob a influência das fontes de luz, diminuiu os valores de sorção dos compósitos nanoparticulado e microparticulado;
- O tratamento térmico, sob a influência dos períodos, apresentou valores menores de sorção em 48h e 28d;
- As fontes de luz, sob influência do tempo, apresentaram menores valores iniciais de sorção e um ligeiro aumento com 28d;

Para a tenacidade à fratura:

- Apenas o tratamento térmico e o tempo aumentaram os valores de tenacidade à fratura dos compósitos nanoparticulado e microhíbrido, sendo que em 28d atingiu seus maiores valores;
- O tratamento térmico, sob a influência das fontes de luz, aumentou os valores de tenacidade, principalmente em 28d com a Luz LED;
- O tratamento térmico, sob a influência de ambos os períodos, aumentou os valores de tenacidade à fratura;

Para o Grau de Conversão:

- O tratamento térmico, sob a influência de ambos os períodos, apresentou maiores valores de GC;

- Apenas o tratamento térmico foi responsável pelo aumento do GC dos compósitos microhíbrido e microparticulado

Para a Solubilidade:

- O tratamento térmico, sob a influência das fontes de luz, aumentou a solubilidade dos compósitos nanoparticulado e microhíbrido, principalmente sob a influência do LED e diminuiu para o compósito microparticulado.

REFERÊNCIAS¹

- 1.Knobloch LA, Kerby RE, Seghi R, Berlin JS, Clelland N. Fracture toughness of packable and conventional composite materials. J Prosthet Dent. 2002 Sep;88(3):307-13.
- 2.Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. J Dent. 2000 Aug;28(6):447-52.
- 3.Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. Biomaterials. 2004 Aug;25(18):4065-71.
- 4.Watanabe H, Khera SC, Vargas MA, Qian F. Fracture toughness comparison of six resin composites. Dent Mater. 2008 Mar;24(3):418-25.
- 5.Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Dent Mater. 2007 Nov;23(11):1447-59.
- 6.Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi E. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. Dent Mater. 2008 Jun;24(6):737-43.
- 7.Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. Dent Mater. 2008 May;24(5):623-32.
- 8.Poskus LT, Latempa AM, Chagas MA, Silva EM, Leal MP, Guimaraes JG. Influence of post-cure treatments on hardness and marginal adaptation of composite resin inlay restorations: an in vitro study. J Appl Oral Sci. 2009 Nov-Dec;17(6):617-22.
- 9.Tanoue N, Matsumura H, Atsuta M. Comparative evaluation of secondary heat treatment and a high intensity light source for the improvement of properties of prosthetic composites. J Oral Rehabil. 2000 Apr;27(4):288-93.

¹De acordo com Estilo Vancouver

10. Bagis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater.* 2000 Jul;16(4):244-7.
11. Xu HH. Whisker-reinforced heat-cured dental resin composites: effects of filler level and heat-cure temperature and time. *J Dent Res.* 2000 Jun;79(6):1392-7.
12. Miyazaki CL, Medeiros IS, Santana IL, Matos Jdo R, Rodrigues Filho LE. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. *Braz Oral Res.* 2009 Jul-Sep;23(3):241-7.
13. 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.
14. Craig RGP, J.M. *Materiais Dentários Restauradores.* 11 ed. Santos: São Paulo;2004.
15. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.* 2002 Apr;23(8):1819-29.
16. Zhang Y, Xu J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci Mater Med.* 2008 Jun;19(6):2477-83.
17. Gohring TN, Gallo L, Luthy H. Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the flexural strength of veneering composite. *Dent Mater.* 2005 Aug;21(8):761-72.
18. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005 Oct;21(10):962-70.
19. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009 Dec;13(4):427-38.
20. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998 Jan;14(1):51-6.

21. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater*. 2006 Dec;22(12):1143-9.
22. Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater*. 2006 Aug;22(8):785-91.
23. Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater*. 2006 Apr;22(4):359-65.
24. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003 Feb;24(4):655-65.
25. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997 Apr;105(2):97-116.
26. Kramer N, Lohbauer U, Garcia-Godoy F, Frankenberger R. Light curing of resin-based composites in the LED era. *Am J Dent*. 2008 Jun;21(3):135-42.
27. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*. 2003 Oct;134(10):1382-90.
28. Roeters JJ, Shortall AC, Opdam NJ. Can a single composite resin serve all purposes? *Br Dent J*. 2005 Jul 23;199(2):73-9; quiz 114.
29. Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005 Aug;26(24):4932-7.
30. Emami N, Sjodahl M, Soderholm KJ. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater*. 2005 Aug;21(8):721-30.
31. Wilson KS, Antonucci JM. Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites. *Dent Mater*. 2006 Nov;22(11):995-1001.

32. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater.* 2005 Jan;21(1):27-35.
33. Lohbauer U, Rahiotis C, Kramer N, Petschelt A, Eliades G. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. *Dent Mater.* 2005 Jul;21(7):608-15.
34. Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res.* 2005 Jul;84(7):659-62.
35. Vandewalle KS, Ferracane JL, Hilton TJ, Erickson RL, Sakaguchi RL. Effect of energy density on properties and marginal integrity of posterior resin composite restorations. *Dent Mater.* 2004 Jan;20(1):96-106.
36. Atai M, Motevasselian F. Temperature rise and degree of photopolymerization conversion of nanocomposites and conventional dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009 Sep;13(3):309-16.
37. Nomoto R, Asada M, McCabe JF, Hirano S. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. *Dent Mater.* 2006 Dec;22(12):1135-42.
38. da Silva Segalin A, Fernandez DM, de Oliveria Bauer JR, Loguercio AD, Reis A. Marginal adaptation and hardness of resin composite restorations activated with four energies. *J Esthet Restor Dent.* 2005;17(5):303-10; discussion 11.
39. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater.* 2007 Sep;23(9):1142-9.
40. Franco EB, Lopes LG. Conceitos atuais na polimerização de sistemas restauradores. *Biodonto Revista Odontológica.* 2003 mar/abr 2003;1(2):61.
41. Anusavice KJ. Phillips: Materiais Dentários. 11 ed ed. Elsevier, editor. São Paulo 2005.
42. Terry DA, Touati B. Clinical considerations for aesthetic laboratory-fabricated inlay/onlay restorations: a review. *Pract Proced Aesthet Dent.* 2001 Jan-Feb;13(1):51-8; quiz 60.

- 43.Miyazaki CL, Medeiros IS, Matos JdR, Filho LER. Thermal characterization of dental composites by TG/DTG and DSC. *J Therm Anal Calorim*. 2010 mar;102:361-7.
- 44.Bagis YH, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. *Dent Mater*. 1997 Jul;13(4):228-32.
- 45.Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and toughening mechanisms of resin-based dental composites: effects of hydration and post-cure heat treatment. *Dent Mater*. 2009 Jun;25(6):760-70.
- 46.Archeegas LR, Caldas DB, Rached RN, Vieira S, Souza EM. Sorption and solubility of composites cured with quartz-tungsten halogen and light emitting diode light-curing units. *J Contemp Dent Pract*. 2008;9(2):73-80.
- 47.Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil*. 2001 Dec;28(12):1106-15.
- 48.Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006 Mar;22(3):211-22.
- 49.Berger SB, Palialol AR, Cavalli V, Giannini M. Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins. *Braz Dent J*. 2009;20(4):314-8.
- 50.Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, Karabela M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. *Biomaterials*. 2004 Jan;25(2):367-76.
- 51.Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med*. 2001;12(2):136-51.
- 52.Soderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res*. 1984 Oct;63(10):1248-54.
- 53.Asaoka K, Hirano S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. *Biomaterials*. 2003 Mar;24(6):975-9.

- 54.Martin N, Jedynekiewicz NM, Fisher AC. Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives. *Dent Mater.* 2003 Mar;19(2):77-86.

- 55.Sideridou ID, Achilias DS, Karabela MM. Sorption kinetics of ethanol/water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007 Apr;81(1):207-18.

- 56.Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res.* 2008 Aug;87(8):710-9.

- 57.Ravindranath V, Gosz M, De Santiago E, Drummond JL, Mostovoy S. Effect of cyclic loading and environmental aging on the fracture toughness of dental resin composite. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007 Jan;80(1):226-35.

- 58.Callister Jr WD. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada.* 2 ed ed. LTC, editor. Rio de Janeiro2006.

- 59.Scherrer SS, Denry IL, Wiskott HW. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater.* 1998 Jul;14(4):246-55.

- 60.Bonilla ED, Mardirossian G, Caputo AA. Fracture toughness of various core build-up materials. *J Prosthodont.* 2000 Mar;9(1):14-8.

- 61.Rosenstiel SF, Porter SS. Apparent fracture toughness of dental porcelain with a metal substructure. *Dent Mater.* 1988 Aug;4(4):187-90.

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

- 63.Ferracane JL, Marker VA. Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J Dent Res.* 1992 Jan;71(1):13-9.

- 64.Indrani DJ, Cook WD, Televantos F, Tyas MJ, Harcourt JK. Fracture toughness of water-aged resin composite restorative materials. *Dent Mater.* 1995 May;11(3):201-7.

65. Takeshige F, Kawakami Y, Hayashi M, Ebisu S. Fatigue behavior of resin composites in aqueous environments. *Dent Mater.* 2007 Jul;23(7):893-9.
66. Keulemans F, Palav P, Aboushelib MM, van Dalen A, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Fracture strength and fatigue resistance of dental resin-based composites. *Dent Mater.* 2009 Nov;25(11):1433-41.
67. Rodrigues SA, Jr., Scherrer SS, Ferracane JL, Della Bona A. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1281-8.
68. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater.* 2003 Sep;19(6):466-70.
69. Moraes LG, Rocha RS, Menegazzo LM, de Araujo EB, Yukimito K, Moraes JC. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J Appl Oral Sci.* 2008 Apr;16(2):145-9.
70. Souza RO, Ozcan M, Michida SM, de Melo RM, Pavanelli CA, Bottino MA, et al. Conversion degree of indirect resin composites and effect of thermocycling on their physical properties. *J Prosthodont.* 2009 Apr;19(3):218-25.
71. Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent Mater.* 2007 Oct;23(10):1229-35.
72. Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Lassila LV. Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material. *Dent Mater.* 2008 May;24(5):606-10.
73. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater.* 2003 Jun;19(4):327-33.
74. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1164-8.
75. Calheiros FC, Kawano Y, Stansbury JW, Braga RR. Influence of radiant exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites. *Dent Mater.* 2006 Sep;22(9):799-803.

76.International Organization for Standardization . Dentistry - Polymer-based restorative materials. 2009. p. 28.

77.ASTM. Standard Test Method for Linear-Elastic Plane Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials. 2009.

78.Musanje L, Darvell BW. Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials. Dent Mater. 2003 Jul;19(5):414-22.

79.Zhou M, Drummond JL, Hanley L. Barium and strontium leaching from aged glass particle/resin matrix dental composites. Dent Mater. 2005 Feb;21(2):145-55.

80.Ferracane JL. Buonocore Lecture. Placing dental composites--a stressful experience. Oper Dent. 2008 May-Jun;33(3):247-57.

81.Ferracane JL, Berge HX. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. J Dent Res. 1995 Jul;74(7):1418-23.

82.Spreafico RC, Krejci I, Dietschi D. Clinical performance and marginal adaptation of class II direct and semidirect composite restorations over 3.5 years in vivo. J Dent. 2005 Jul;33(6):499-507.

APÊNDICE A – Tabelas de análise de variância gerais

Tabela 1: Tabela de análise de variância de 4 fatores da sorção de água

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	221,2725	159,3415	4,13649E-22*
FL	1	1,096341	0,789491	0,376475155
P	1	738,1968	531,5859	0*
C	2	247,7946	178,4404	0*
TT x FL	1	17,30521	12,46172	0,000639795*
TT x P	1	32,10571	23,11977	5,63208E-06*
FL x P	1	0,508301	0,366035	0,546601176
TT x C	2	114,5354	82,47857	1,42462E-21*
FL x C	2	0,303361	0,218454	0,804158568
P x C	2	91,24306	65,70542	1,05216E-18*
TT x FL x P	1	1,659101	1,194742	0,277110398
TT x FL x C	2	19,07795	13,7383	5,66181E-06*
TT x P x C	2	15,82786	11,39786	3,61892E-05*
FL x P x C	2	10,47253	7,541418	0,000907748*
TT x FL x P x C	2	1,927231	1,387826	0,254579633

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 2: Tabela de análise de variância de 4 fatores da tenacidade a fratura.

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	5,45715	221,0354	0*
FL	1	0,14357	5,815151	0,016724922*
P	1	3,03975	123,1215	6,21472E-23*
C	2	20,23099	819,4324	0*
TT x FL	1	7,04E-05	0,002852	0,957458198
TT x P	1	0,1495	6,055338	0,014648671*
FL x P	1	0,092434	3,74392	0,054305803
TT x C	2	0,29444	11,92596	1,22219E-05*
FL x C	2	0,031828	1,289152	0,277615339
P x C	2	0,444453	18,00204	5,87471E-08*
TT x FL x P	1	0,047884	1,939475	0,165157378
TT x FL x C	2	0,021433	0,868115	0,421201169
TT x P x C	2	0,449668	18,21327	4,90257E-08*
FL x P x C	2	0,137409	5,565579	0,004396628*
TT x FL x P x C	2	0,014559	0,589685	0,555392087

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 3: Tabela de análise de variância de 4 fatores da grau de conversão

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	2190,558	1128,485	0*
FL	1	30,83742	15,88617	0,000228061*
P	1	0,249689	0,128629	0,721430004
C	2	274,1872	141,25	7,75667E-21*
TT x FL	1	6,254005	3,221807	0,078961268
TT x P	1	16,41645	8,457081	0,005492154*
FL x P	1	0,429356	0,221186	0,640267491
TT x C	2	112,6693	58,0426	1,54214E-13*
FL x C	2	14,02882	7,227073	0,001804343*
P x C	2	6,855539	3,531692	0,037074912*
TT x FL x P	1	0,04205	0,021662	0,883605123
TT x FL x C	2	1,590739	0,819483	0,446729004
TT x P x C	2	2,20565	1,13626	0,329498798
FL x P x C	2	0,333572	0,171843	0,842627406
TT x FL x P x C	2	2,089267	1,076304	0,348935395

(*) Fatores principais ou interações significantes.

APÊNDICE B – Tabelas da Análise Estatística Descritiva

Sorção e Solubilidade

Tabela 1: Análise de variância de 3 fatores da sorção de água do compósito nanoparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	255,7324829	136,3065186	4,50399E-13*
FL	1	0,01225	0,006529303	0,936101019
P	1	171,1476898	91,22245026	6,89051E-11*
TT x FL	1	48,0486412	25,61013222	1,66595E-05*
TT x P	1	35,11875916	18,71845055	0,000138821*
FL x P	1	10,77443981	5,742822647	0,02257181*
TT x FL x C	1	4,556250095	2,428500891	0,12898311

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 2: Análise de variância de 3 fatores da sorção de água da compósito microhíbrido

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	13,56060219	8,149039268	0,007499686*
FL	1	0,254402488	0,152879342	0,698390067
P	1	690,1455688	414,7325439	6,96258E-20*
TT x FL	1	4,231502533	2,542857647	0,120624714
TT x P	1	26,94522285	16,19232559	0,000327407*
FL x P	1	7,542922497	4,532805443	0,041043688*
TT x FL x C	1	0,545222521	0,327643245	0,571050107

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 3: Análise de variância de 3 fatores da sorção de água do compósito microparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	181,0502472	289,3216553	1,37629E-17*
FL	1	1,43640995	2,295409679	0,139573395
P	1	59,3896904	94,90582275	4,28105E-11*
TT x FL	1	3,18095994	5,08323288	0,031134998*
TT x P	1	1,697440028	2,712540388	0,109349325
FL x P	1	3,135999918	5,011385918	0,032264575*
TT x FL x C	1	0,412090003	0,658527434	0,423075616

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 4: Análise de variância de 3 fatores da solubilidade de água do compósito nanoparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	45,39085	251,9474	3,26221E-11
FL	1	0,001805	0,010019	0,921512902
TT x FL	1	6,647045	36,89523	1,61062E-05*

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 5: Análise de variância de 3 fatores da solubilidade de água da compósito microhíbrido

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	0,111005	0,858258	0,367990553
FL	1	4,831445	37,35533	1,50041E-05
TT x FL	1	5,030045	38,89085	1,18965E-05*

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 6: Análise de variância de 3 fatores da solubilidade de água do compósito microparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	377,4936	1515,704	2,79696E-17
FL	1	1,137645	4,567846	0,048363362
TT x FL	1	8,672445	34,8214	2,23494E-05*

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Estudo 2: Tenacidade à Fratura

Tabela 1: Análise de variância de 3 fatores da tenacidade a fratura do compósito nanoparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	0,822151	40,7423	1,48525E-08*
FL	1	0,000361	0,017902	0,893935323
P	1	1,981351	98,18729	4,34101E-15*
TT x FL	1	0,030031	1,48822	0,226473674
TT x P	1	0,021451	1,063032	0,305975676
FL x P	1	0,063281	3,135948	0,080816254
TT x FL x C	1	0,069031	3,420893	0,068480417

(*) Fatores principais ou interações significantes

Tabela 2: Análise de variância de 3 fatores da tenacidade a fratura do compósito microhíbrido

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	1,4045	33,69026	1,61056E-07*
FL	1	0,13122	3,147622	0,080265433
P	1	1,891125	45,36311	3,38952E-09*
TT x FL	1	0,0045	0,107943	0,743451715
TT x P	1	0,032805	0,786906	0,37799105
FL x P	1	0,132845	3,186602	0,078456029
TT x FL x C	1	0,006845	0,164194	0,68652612

(*) Fatores principais ou interações significantes

Tabela 3: Análise de variância de 3 fatores da tenacidade a fratura do compósito microparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	3,81938	313,0853	6,2993E-28*
FL	1	0,075645	6,200833	0,015077897*
P	1	0,05618	4,605233	0,035246029*
TT x FL	1	0,008405	0,688981	0,409254849
TT x P	1	0,99458	81,52852	1,84216E-13*
FL x P	1	0,171125	14,0276	0,000360072*
TT x FL x C	1	0,001125	0,092219	0,762250185

(*) Fatores principais ou interações significantes

Estudo 3: Grau de conversão

Tabela 1: Análise de variância de 3 fatores do grau de conversão do compósito nanoparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	643,9776	366,9832	1,85712E-12*
FL	1	52,9254	30,16058	4,92324E-05*
P	1	3,42015	1,949039	0,181760997
TT x FL	1	0,00015	8,55E-05	0,992737532
TT x P	1	11,15207	6,355224	0,022695802*
FL x P	1	0,187267	0,106718	0,748146951
TT x FL x C	1	3,010417	1,715545	0,208762988

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 2: Análise de variância de 3 fatores do grau de conversão do compósito microhíbrido

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	300,1923	199,3088	1,88979E-10*
FL	1	5,960067	3,95711	0,064050943
P	1	0,244017	0,162012	0,692637563
TT x FL	1	4,824067	3,202877	0,092451654
TT x P	1	0,400417	0,265851	0,613179207
FL x P	1	0,858817	0,5702	0,461151153
TT x FL x C	1	1,100817	0,730873	0,40522024

(*) Fatores principais ou interações significantes.

Tabela 3: Análise de variância de 3 fatores do grau de conversão do compósito microparticulado

	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-Valor
TT	1	1471,727	574,3343	5,78857E-14*
FL	1	0,0096	0,003746	0,95195204
P	1	10,2966	4,018198	0,062238351
TT x FL	1	4,611267	1,799525	0,198501348
TT x P	1	9,275267	3,619628	0,075257026
FL x P	1	0,050417	0,019675	0,890199602
TT x FL x C	1	0,10935	0,042673	0,838947535

(*) Fatores principais ou interações significantes.