SANDRA BARBOSA MORAES DE ALMEIDA

**Influência da composição monomérica e do pré-aquecimento na viscosidade,
grau de conversão, propriedades mecânicas e ópticas
de resinas compostas experimentais**

São Paulo

2021

SANDRA BARBOSA MORAES DE ALMEIDA

**Influência da composição monomérica e do pré-aquecimento na viscosidade,
grau de conversão, propriedades mecânicas e ópticas
de resinas compostas experimentais**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia (Biomateriais e Biologia oral) para obter o título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

São Paulo

2021

Catálogo da Publicação

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

Almeida, Sandra Barbosa Moraes de.

Influência da composição monomérica e do pré-aquecimento na viscosidade, grau de conversão, propriedades mecânicas e ópticas de resinas compostas experimentais / Sandra Barbosa Moraes de Almeida; orientador Igor Studart Medeiros; coorientador Rafael Ratto de Moraes. -- São Paulo, 2021.

118 p. : fig., tab. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de concentração: Biomateriais e Biologia Oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida.

1. Resinas compostas. 2. Pré-aquecimento. 3. Cimentação. 4. Propriedades mecânicas. 5. Propriedades ópticas. I. Medeiros, Igor Studart. II. Moraes, Rafael Ratto de. III. Título.

Almeida SBM. Influência da composição monomérica e do pré-aquecimento na viscosidade, grau de conversão, propriedades mecânicas e ópticas de resinas compostas experimentais. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 19/03/2021

Banca Examinadora

Profa. Dra. Andréa Candido dos Reis

Instituição: Fac. Odontologia Ribeirão Preto – USP

Julgamento: APROVADA

Prof. Dr. Jaime Dutra Noronha Filho

Instituição: Universidade Federal Fluminense

Julgamento: APROVADA

Prof. Dr. Carlos Eduardo Franci

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: APROVADA

Soli Deo Gloria

Dedico este trabalho ao meu grande amor, Alexandre.

Às minhas filhas Clarice, Luísa e, à nossa para sempre amada, Isabela.

AGRADECIMENTOS

Soli Deo Gloria. Em todo o tempo, somente à Ele!

Alexandre, o grande amor da minha vida. Meu amigo, meu companheiro. Você é um exemplo e a melhor companhia nesta caminhada. Obrigada por me sustentar até aqui. Sem você, não seria possível.

Clarice e Luísa. Meus maiores tesouros. Nesta caminhada foram minhas companheiras fiéis. Nunca largaram minha mão. Sofreram, riram, foram privadas de tantas coisas em favor dos meus sonhos. Mas sonhamos juntas. Como me orgulho das filhas que tenho! Isabela, nosso amor, também faz parte deste sonho.

Margarida e Ely. Meus exemplos! Vocês vivem em mim. Amarei vocês eternamente!

Abílio. Certamente estaria feliz com este passo. Ainda longe, sua memória me inspira. Te amo, pai.

Regina, José Oscar e Petronilha. Meus irmãos tão honrados. Esta conquista pertence também a vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Igor Studart Medeiros. Agradeço por seu cuidado, orientação e apoio. Aprendi muito com você, tenha certeza disto. Torço pelo seu sucesso, sempre.

Ao Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes que abrilhantou muito este trabalho, agradeço sua companhia e orientação.

Agradeço aos amigos que esta jornada me deu. Amigos que muitas vezes se fizeram mais chegados que irmãos. Ezequias Rodrigues, você veio para fazer parte da minha vida, para sempre. Que o tempo não seja capaz de nos separar. Amo você!

A minha amada companheira desde o ingresso nesta aventura, Mariana dos Reis. Você é um exemplo. Às amigas Yvete Alania, Lívia Natale e Mariel Maas, vocês fazem muita falta!

Aos companheiros de orientação: Juliana, Marcelo, Vítor e Letícia. Vocês marcaram muito minha caminhada e fizeram dela um tempo feliz. Guardarei vocês no coração.

Camila Kiyohara, minha amiga querida! Obrigada por sua amizade. Que seja duradoura e muito feliz!

Aos colegas de departamento, que sejamos merecedores da confiança que a Instituição e os professores depositaram em nós. Que possamos retornar para a sociedade todo o bem que recebemos. E muito mais!

Antônio Lascale, você é um exemplo de profissional. Quanto talento e quanta generosidade existem em você. Qualquer agradecimento ainda será pouco. Muito obrigada.

Rosa Cristina e Elidamar, vocês são os primeiros rostos que vemos quando entramos neste departamento. E que bom que seja assim! Vocês são incríveis. Vê-las nos traz uma sensação de acolhimento e cuidado. Obrigada por cada palavra, cada conselho. Vocês são muito queridas.

Dona Fran, você é tão especial. Obrigada pelos cafezinhos, pela preocupação e cuidado.

Ao prof. Carlos Francci, um carinho especial e grande respeito por seu trabalho e cuidado.

Ao prof. Fernando Nogueira, obrigada pelo seu cuidado.

Aos professores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: Roberto Braga, Josete Meira, Paulo Capel, Paulo César, Rafael Ballester e Victor Arana, minha gratidão pelo tempo e oportunidade de conviver com pessoas tão talentosas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

*Não sei...se a vida é curta
Ou longa demais para nós
Mas sei que nada do que vivemos
Tem sentido, se não tocamos o coração das pessoas*

Cora Coralina

RESUMO

Almeida SBM. Influência da composição monomérica e do pré-aquecimento na viscosidade, grau de conversão, propriedades mecânicas e ópticas de resinas compostas experimentais [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2021. Versão Corrigida.

O presente trabalho avaliou a espessura de película, o grau de conversão (GC), propriedades mecânicas e propriedades ópticas de 5 resinas compostas experimentais com variações de tipos e proporção de monômeros e conteúdo constante de carga de vidro de bário de 0,7 μm e 5 resinas compostas comerciais [Estelite Omega (Tokuyama), Filtek Z 100 (3M ESPE), Filtek Z 350 (3M ESPE), Empress Direct (Ivoclar Vivadent) e Vittra APS (FGM)] pré-aquecidas nas temperaturas de 30°C, 45°C, 60°C e 75°C e na temperatura ambiente (TA) (controle = 24°C). O pré-aquecimento (PA) das resinas, a confecção dos corpos de prova (CP) e o teste de espessura de película foram feitos com o auxílio de uma caixa aquecedora em condição controlada de temperatura (isotermia). As medidas de espessura de películas foram feitas por um método adaptado da ISO 4049, previamente validado. A espessura de película obtida após polimerização foi medida em paquímetro de precisão de 1 μm . O grau de conversão (GC) foi medido por FTIR em dois momentos: após 1 hora e após 24 horas da polimerização. O teste de resistência à flexão biaxial (RFB) foi feito em máquina de ensaios universal; a microdureza Knoop (KHN) em microdurômetro; as leituras de cor para cálculos de diferença de cor (ΔE), razão de contraste (RC) e parâmetro de translucidez (PT) em espectrofotômetro. Os resultados foram normais e homocedásticos, submetidos a ANOVA de um fator com nível de significância de 5% e teste post hoc de Bonferroni. A espessura de película das resinas experimentais reduziu com o PA, mas as resinas comerciais foram marca-dependentes. O PA aumentou o GC de todas as resinas experimentais e da resina Estelite na leitura de 1 hora; na leitura após 24 horas as resinas experimentais tiveram respostas variadas e para as resinas comerciais não houve diferença entre as diferentes temperaturas de PA. A RFB de resinas experimentais e comerciais

aumentou pontualmente entre materiais e temperaturas, enquanto a KHN aumentou em todos os materiais em função do PA. O ΔE foi medido pelos métodos CIELab (ΔE_{ab}) e CIEDE 2000 (ΔE_{00}), que apresentaram correlação de Pearson $\geq 0,83$. Para a maioria das resinas experimentais, o PA aumentou o ΔE comparada ao controle (24°C); entre as resinas comerciais as respostas variaram entre aumento e redução do ΔE em função do PA. As variações de ΔE foram acompanhadas por deslocamentos dos eixos a^* e b^* . A razão de contraste (RC) variou entre os materiais e temperaturas e o parâmetro de translucidez (PT) não variou com o PA. A partir dos dados obtidos, conclui-se que o PA favoreceu as resinas experimentais na redução da espessura de película, GC em 1 hora e KHN, porém aumentou o ΔE e não alterou o PT. Para as resinas comerciais apenas a KHN aumentou com o PA; as demais propriedades foram marca-dependentes.

Palavras-chave: Resinas compostas. Pré-aquecimento. Cimentação. Propriedades mecânicas. Propriedades ópticas.

ABSTRACT

Almeida SBM. Influence of monomeric composition and preheating on viscosity, degree of conversion, mechanical and optical properties of experimental composite resins [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2021. Versão Corrigida

The present work evaluated the film thickness, the degree of conversion (DC), mechanical properties and optical properties of 5 experimental composite resins with variations of types and proportion of monomers and constant load content of 0.7 μm barium glass and 5 commercial composite resins [Estelite Omega (Tokuyama), Filtek Z 100 (3M ESPE), Filtek Z 350 (3M ESPE), Empress Direct (Ivoclar Vivadent) and Vittra APS (FGM)] preheated to 30°C, 45°C, 60°C and 75°C and at room temperature (RT) (control = 24°C). The preheating (PH) of the resins, the making of the specimens (SP) and the film thickness (FT) test were done with the aid of a heating box in a controlled temperature condition (isotherm). Film thickness measurements were made using a method adapted from ISO 4049, previously validated. The film thickness obtained after polymerization was measured using a 1 μm precision caliper. The degree of conversion (DC) was measured by FTIR at two times: after 1 hour and after 24 hours of polymerization. The biaxial flexural strength test (BFS) was performed on a universal testing machine; the microhardness Knoop (KHN) in microdurometer; the color readings for calculations of color difference (ΔE), contrast ratio (CR) and translucency parameter (TP) in a spectrophotometer. The results were normal and homoscedastic, submitted to one-way ANOVA with a 5% significance level and Bonferroni's post hoc test. The film thickness of the experimental resins decreased with PH, but commercial resins were brand dependent. The PH increased the DC of all experimental resins and Estelite resin in the 1-hour reading; in reading after 24 hours the experimental resins had varied responses and for commercial resins there was no difference between the different PH temperatures. The BFS of experimental and commercial resins increased occasionally between materials and temperatures, while KHN increased in all materials due to the PH. ΔE was measured by CIELab (ΔE_{ab}) and CIEDE 2000 (ΔE_{00}) methods, which showed Pearson's correlation ≥ 0.83 . For most experimental resins, PH increased ΔE compared to control (24°C); among commercial resins the responses varied between increasing and decreasing ΔE as a

function of PH. Variations in ΔE were accompanied by shifts in axes a^* and b^* . The contrast ratio (CR) varied between materials and temperatures and the translucency parameter (TP) did not vary with the PH. From the data obtained, it is concluded that the PH favored the experimental resins in reducing the film thickness, DC in 1 hour and KHN, however it increased the ΔE and did not change the TP. For commercial resins only KHN increased with PH; the other properties were brand dependent.

Keywords: Resin composites. Preheating. Luting. Mechanical properties. Optical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - molécula de Bis-GMA.	31
Figura 2.2 - molécula de TEGDMA.	32
Figura 2.3 - Três formas possíveis de reação das ligações duplas pendentes	33
Figura 2.4 - molécula de Bis-EMA.....	34
Quadro 2.1-Principais monômeros de resinas restauradoras. Dados de peso molecular, concentração de ligação dupla, viscosidade e índice de refração.....	34
Figura 2.5 - estrutura molecular do UDMA.....	35
Quadro 4.1 -RESINAS EXPERIMENTAIS. Siglas, composição monomérica e percentual em peso carga	46
Quadro 4.2 - RESINAS COMERCIAIS. Nome comercial, fabricante, composição monomérica e percentual em peso de carga.....	47
Figura 4.1 - CAIXA AQUECEDORA.....	49
Figura 4.2 - FLUXOGRAMA. Materiais, temperaturas de pré-aquecimento, testes. .	50
Figura 4.3 - Sequência de confecção dos CPs. Matriz de poliacetal; compressão digital do material entre lâminas de vidro; espaçador para fotopolimerização; visão inferior da ponta do fotopolimerizador adaptada ao espaçador; aferição da espessura do CP.	51
Figura 4.4 - Espessura de película. Imagem esquemática da medida da espessura de película com o uso do paralelômetro	52

Figura 5.1 - Espessura de película (μm) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de temperatura.	60
Figura 5.2 - Espessura de película (μm) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais.	62
Figura 5.3 - Grau de conversão (GC). Média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais após 1 hora da fotoativação e aumento em fase de escuro (leitura após 24 horas).	64
Figura 5.4 - saldo das médias do GC das resinas experimentais e comerciais em relação ao controle (24°C) nas leituras após 1 hora e após 24 horas...	66
Figura 5.5 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de temperatura	68
Figura 5.6 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação o de material.....	69
Figura 5.7 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - variações percentuais de resinas experimentais e comerciais em relação à temperatura controle (24°C). 70	
Figura 5.8 - microdureza Knoop (KHN) - médias e desvios-padrões de resinas experimentais e resinas comerciais.	72
Figura 5.9 - microdureza Knoop (KHN) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de material.....	73
Figura 5.10 - diferença percentual da microdureza Knoop (KHN) de resinas experimentais e resinas comerciais em relação à temperatura controle (24°C).....	74
Figura 5.11 -Diferença de cor (CIELab e CIEDE ₀₀) - média e desvio padrão de resinas experimentais. Comparação estatística entre as temperaturas dentro de um mesmo material.....	77

Figura 5.12 - Diferença de cor (CIELab e CIEDE00) - média e desvio padrão da de resinas experimentais. Comparação estatística entre as temperaturas dentro de um mesmo material.	78
Figura 5.13 - Diferença dos eixos L^* , a^* e b^* de resinas experimentais pré-aquecidas	78
Figura 5.14 - Diferença dos eixos L^* , a^* e b^* de resinas comerciais pré-aquecidas	79
Figura 5.15 -Razão de contraste (RC) - média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais. Comparação entre as variações de temperatura de um mesmo material....	80
Figura 5.16 -Parâmetro de translucidez (PT) - média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais. Comparação entre as variações de temperatura de um mesmo material..	81
Figura 5.17 - Δ Parâmetro de translucidez – limite de perceptibilidade e limite de aceitabilidade de Δ	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Espessura de Película (μm) – resinas experimentais e resinas comerciais. Média e desvio-padrão (entre parênteses).	59
Tabela 5.2 - Grau de conversão (GC) – média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais	63
Tabela 5.3 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio-padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e comerciais.	67
Tabela 5.4 - Microdureza Knoop (KHN) - Média e desvio-padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e comerciais.	71
Tabela 5.5 - Diferenças de cor (CIELab e CIEDE00) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHT	hidroxitolueno butilado
Bis-EMA	bisfenol A etoxilado dimetacrilato
Bis-GMA	bisfenol A glicidil dimetacrilato
CP	corpo de prova
EDAB	etil 4-dimetilamino benzoato
GC	grau de conversão
GMA	glicidil éster metacrilato
g/mol	grama por mol
KHN	microdureza Knoop
LED	luz emissora de diodo
ms	milisegundo
nm	nanômetro
PA	pré-aquecimento
Pa s	Pascal segundo
RC	resina composta
RFB	resistência à flexão biaxial
TEGDMA	trietileno glicol dimetacrilato
UDMA	uretano dimetacrilato

LISTA DE SÍMBOLOS

$R\bullet$	radical livre
-OH	hidroxila
R_p	taxa de polimerização
K_p	taxa de propagação
K_t	taxa de terminação
$R_{p_{\text{máx}}}$	taxa de polimerização máxima
%	por cento
x	versus
$C=C$	ligação dupla entre carbonos
$C-C$	ligação simples entre carbonos
$^{\circ}C$	graus Celsius
W	watts
V	volts
mm	milímetro
ΔE	delta E (diferença de cor)
RC	razão de contraste
PT	parâmetro de translucidez
LED	
mW/cm^2	miliwatt por centímetro quadrado
J/cm^2	joule por centímetro quadrado
ml	mililitro
kg	quilograma

μm	micrômetro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier
cm^{-1}	centímetro elevado à menos um
°	graus
mm/min	milímetros por minuto
MPa	mega Pascal
N	newton
g	grama
s	segundo
U	coeficiente de Poisson
mol/kg	mol por quilo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	RESINAS COMPOSTAS E POLIMERIZAÇÃO	27
2.2	COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA.....	29
2.3	PRÉ-AQUECIMENTO	35
2.3.1	Viscosidade.....	36
2.3.2	Grau de conversão e propriedades mecânicas	37
2.3.3	Propriedades ópticas	40
3	PROPOSIÇÃO	43
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
4.1	MATERIAIS	45
4.2	PRÉ-AQUECIMENTO (PA) E PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)	47
4.3	MÉTODOS	51
4.3.1	Espessura de película.....	52
4.3.2	Grau de conversão e propriedades mecânicas	53
4.3.2.1	Grau de conversão	53
4.3.2.2	Resistência à flexão biaxial (RFB).....	54
4.3.2.3	Microdureza Knoop (KHN).....	55
4.3.3	Propriedades ópticas.....	55
4.3.3.1	Diferença de cor (ΔE):	56
4.3.3.2	Razão de contraste (RC).....	57
4.3.3.3	Parâmetro de translucidez (PT).....	57
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	58

5	RESULTADO	59
5.1	ESPESSURA DE PELÍCULA	59
5.2	GRAU DE CONVERSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS	62
5.2.1	Grau de conversão	62
5.2.2	Resistência à flexão biaxial (RFB)	67
5.2.3	Microdureza (KHN)	70
5.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS	74
5.3.1	Diferença de cor (ΔE_{ab} e ΔE_{00})	75
5.3.2	Razão de contraste (RC)	79
5.3.3	Parâmetro de translucidez (PT)	80
6	DISCUSSÃO	82
6.1	ESPESSURA DE PELÍCULA	83
6.2	GRAU DE CONVERSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS	87
6.2.1	Grau de conversão	87
6.2.2	Resistência à flexão biaxial (RFB)	91
6.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS	94
7	CONCLUSÃO	99
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

As resinas compostas são materiais consagrados na odontologia pela sua competência estética e mecânica de restaurar a estrutura dental. A sua versatilidade se baseia na possibilidade de variação de tipos e proporções de componentes, seja na matriz orgânica ou no preenchimento de carga inorgânica, tal como nos cimentos resinosos, selantes e resinas fluidas (1).

Há alguns anos, estudos clínicos e laboratoriais analisam o pré-aquecimento das resinas restauradoras como uma forma prática e simples de otimizar algumas de suas características sem alterar a composição (2, 3). O aumento da temperatura da resina antes de sua fotoativação é capaz de reduzir a sua viscosidade e assim facilitar a sua extrusão do interior da embalagem e melhorar a sua acomodação nas paredes do preparo cavitário (4-6). Além disto, com o pré-aquecimento, o grau de conversão das ligações duplas de carbono da resina pode aumentar e levar a formação de um polímero mecanicamente mais resistente e quimicamente mais estável (7-9). Assim é esperado obter um compósito menos susceptível ao manchamento interno causado pela oxidação de componentes não reagidos (10-12).

Diante das possíveis modificações obtidas nas resinas restauradoras com o pré-aquecimento, a cimentação adesiva de restaurações estéticas indiretas com estas resinas vem sendo estudado (13-15). As vantagens esperadas com esta técnica se amparam em um agente de cimentação adesivo com maior fração volumétrica de carga do que os cimentos resinosos, com propriedades mecânicas superiores e módulo de elasticidade mais próximo ao do esmalte, da dentina e do material restaurador, menor contração de polimerização além do menor custo das resinas em comparação ao dos cimentos resinosos (16-18). Além disto, a grande variedade de cores e a ativação para polimerização ser exclusivamente óptica, possibilitam maior correspondência e estabilidade de cor após a cimentação. Contudo, pouco se tem estudado sobre o efeito imediato do pré-aquecimento nas propriedades ópticas das resinas (10, 19, 20).

Estudos anteriores comprovaram o efeito do pré-aquecimento em várias resinas comerciais e experimentais. Contudo, diante da grande diversidade de marcas e tipos de resinas compostas, alguns estudos buscaram identificar os padrões de resposta, mas não conseguiram estabelecer a relação entre temperatura e composição dos materiais comercialmente disponíveis (21, 22). Algumas pesquisas tentaram estabelecer uma relação entre a fração, tipo e tamanho das cargas inorgânicas e o pré-aquecimento, porém parece ser a fase polimérica a mais influenciada pelas mudanças de temperatura (21, 23, 24).

Outra questão que merece cuidado refere-se à manutenção da temperatura de pré-aquecimento da resina no momento da fotoativação. Resinas restauradoras pré-aquecidas perdem calor após serem retiradas do aquecimento aquecedor e podem apresentar até 50% de redução de temperatura após 2 minutos, com redução nos benefícios pretendidos com o pré-aquecimento (25). Alguns estudos sugerem que testes conduzidos em isoterma, ou seja, com manutenção da temperatura de pré-aquecimento até a sua fotoativação poderiam ser mais eficientes para identificar corretamente as temperaturas recomendadas para esta finalidade (21, 22).

Considerando as pesquisas e avanços já realizados nesta área, o atual trabalho tem o objetivo de buscar ampliar a compreensão da influência da composição monomérica das resinas compostas restauradoras experimentais e comerciais pré-aquecidas em diferentes temperaturas de pré-aquecimento na viscosidade, propriedade mecânicas e ópticas. Para isto, o estudo foi conduzido em isoterma para evitar perda de calor e resinas experimentais e resinas comerciais de composições monoméricas semelhantes foram investigadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESINAS COMPOSTAS E POLIMERIZAÇÃO

Resinas compostas são materiais essencialmente constituídos por uma matriz orgânica formada pela polimerização por radicais livres de dimetacrilatos que se ligam quimicamente a partículas de carga inorgânicas à base de vidro, quartzo e / ou sílica fundida através um agente de união silânico (23, 26, 27). Associados a estes componentes, nas resinas atuais, ainda estão um sistema iniciador, mais comumente composto pela canforoquinona que se combina a uma amina terciária com a função de promover a fotopolimerização desencadeada por radicais livres e estabilizadores que maximizam a estabilidade de resina curada (28, 29).

A reação de polimerização destas resinas compostas atuais é do tipo adição exotérmica ativada por luz visível com formação de radicais livres ($R\bullet$) que promovem a quebra de ligações vinílicas para formar uma rede polimérica de ligações cruzadas intermoleculares (30, 31). As etapas desta reação são: Indução/Iniciação, Propagação e Terminação.

A iniciação ocorre a partir da formação de um radical livre ($R\bullet$), molécula com um elétron não pareado e com maior nível de energia, capaz de deslocar um elétron de um monômero transformando-o em um complexo monômero radical ou radical cadeia que vai propagando este processo a outro monômero. Os radicais livres ($R\bullet$) são formados pela ação da luz visível sobre a molécula do iniciador, sendo a canforoquinona com pico de absorção no comprimento de onda de 468 nm, a mais comumente usada nas resinas atuais, que a leva a um estado excitado, o “triplete”. Neste processo uma amina terciária age como agente redutor ao se combinar com a canforoquinona e forma o estado “exciplex”, que tem uma meia-vida de aproximadamente 0,05 ms, e que resulta em dois radicais livres, sendo que apenas o radical originado da amina irá dar início à reação. O radical formado a partir da

canforoquinona poderá se unir a outro radical semelhante ou outra cadeia em propagação levando-a à terminação (23, 27, 32).

Na etapa de propagação os radicais livres estão prontos para reagir com moléculas de monômeros e formam o radical cadeia, capaz de reagir com outros monômeros. Durante a propagação as cadeias formam estruturas emaranhadas conforme encontrem duplas ligações (vinílicas) disponíveis, que vão diminuindo progressivamente levando a um aumento na rigidez do sistema pela limitação na rotação das moléculas, principalmente o Bis-GMA de estrutura central aromática rígida e com alto potencial de ponte de hidrogênio resultante dos radicais -OH (28, 30).

A terminação é a etapa da polimerização que ocorre pela reação entre dois macrorradicais formando uma longa cadeia ou por transferência de cadeia com a formação de um polímero morto e um radical.

A cinética da polimerização de monômeros à base de dimetacrilatos é um processo complexo e pode ser caracterizada por etapas como auto-aceleração, autodesaceleração, conversão final limitada, ciclização e aprisionamento de radicais que ocorrem conforme os monômeros são consumidos e a polimerização avança (23, 33).

Conforme as moléculas de monômeros vão sendo incorporadas à rede polimérica pela ação dos radicais livres ($R\cdot$) sobre as ligações duplas pendentes dois caminhos podem ser seguidos nesta etapa de propagação: as ligações podem ocorrer entre moléculas distintas ou dentro da mesma molécula, sempre através da quebra de uma ligação vinílica pendente e um elétron de um radical. Estas ligações caracterizam respectivamente uma ligação cruzada intermolecular e uma ciclização. Conforme a reação avança, áreas de aprisionamento de radicais são formadas pelo aumento de ligações cruzadas entre os monômeros e entrelaçamento de cadeias, formando as chamadas regiões de microgel. Nestas regiões, muitas ligações duplas pendentes ficam aprisionadas e tem o seu potencial reativo reduzido devido à baixa mobilidade. Estes pontos de microgel se unem pela continuidade da reação, chamada macrogeleificação, formando uma rede ampla (34-36).

Após iniciar a reação de polimerização, a propagação da reação vai ocorrendo em conformidade com as ligações entre um radical cadeia ou macrorradical e um

monômero que vai sendo incorporado à esta rede polimérica e quando ocorre a reação química entre dois macrorradicais, fica configurado um processo de terminação. A taxa em que esta reação de polimerização acontece (R_p) é função da taxa de propagação (K_p) e da taxa de terminação (K_t) (35, 37).

O processo de polimerização dos dimetacrilatos leva a um aumento da viscosidade do meio que dificulta o deslocamento molecular e assim os mecanismos de terminação e de propagação ficam comprometidos. Para que o mecanismo de terminação ocorra é necessário que haja um deslocamento dos macrorradicais por meio de difusão, dizendo assim que este mecanismo é controlado por difusão e a propagação ocorre apenas por encontro entre um monômero e um radical (30, 33). A redução na terminação leva a um aumento da taxa de propagação, embora haja diminuição da concentração de monômeros, fazendo com que aumente a reação de polimerização (R_p) até que alcance um valor máximo ($R_{p_{\text{máx}}}$). A este aumento da polimerização dá-se o nome de auto-aceleração e ao ponto máximo dá-se o nome de taxa máxima de polimerização. Logo, a autoaceleração descreve um fenômeno em que a taxa de polimerização aumenta mesmo que o monômero, isto é, a quantidade de reagente, esteja diminuindo (38). Com o avanço continuado da polimerização a viscosidade do meio aumenta ainda mais e também passa a interferir no mecanismo de propagação que se torna dependente de difusão para que monômero ou radical de cadeia curta consiga se difundir para alcançar um macrorradical, levando a uma queda na taxa de reação (R_p), chamada auto-desaceleração. A partir deste ponto a reação tende a cessar com a vitrificação do polímero, mesmo que ainda tenham monômeros disponíveis. Como a criação de um polímero de rede altamente reticulado limita a mobilidade do sistema reagente, a cura é interrompida antes que todas as ligações duplas sejam consumidas (34, 35).

2.2 COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA

Embora sejam muitos os monômeros possíveis de serem usados na fabricação de resinas atuais, os mais frequentes na formulação dos compósitos são Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA e UDMA (1, 39). As partículas de carga inorgânica utilizadas nos

compósitos comerciais restauradores são geralmente silicatos, mais comumente sílica ou vidros alcalinos (23, 40). Embora a composição geral das resinas restauradoras conte com a matriz orgânica e partículas de preenchimento de carga, são os monômeros constituintes os principais responsáveis pelas características de viscosidade e mecânicas dos materiais (21, 41, 42).

Uma das questões mais importantes relacionadas à cinética de polimerização são a falta de conversão completa durante o processo de cura. Um sistema com monômeros multifuncionais usados para restaurações dentárias normalmente apresentam conversão final de dupla ligação de 55 a 75%. A polimerização incompleta pode levar à presença de monômero não reagido dentro da restauração que atua como plastificante (34, 38), além de lixiviar para a saliva, resultando em maior difusão de fluidos orais, diminuindo a resistência mecânica, a estabilidade dimensional e permitindo o crescimento bacteriano (43).

O Bis-GMA (2,2 – bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi) fenil] propano), principal monômero atualmente usado na composição das resinas restauradoras, é produto da reação do bisfenol A e o glicidil éster metacrilato (GMA) (23, 40). Sua molécula extensa e de alto peso molecular (512 g/mol) é difuncional, com a sua polimerização ocorrendo através das ligações duplas carbono-carbono dos dois grupamentos metacrilato nas suas extremidades. Apresenta baixa contração de polimerização e reduzida toxicidade devido à baixa volatilidade e difusividade nos tecidos, além de um rápido endurecimento e produção de resinas mais rígidas. A alta viscosidade do Bis-GMA em temperatura ambiente (1200 Pa s) é resultante da sua estrutura central aromática rígida e com alto potencial de ponte de hidrogênio resultante dos radicais -OH, o que dificulta a incorporação de uma maior quantidade de partículas de carga inorgânica (Figura 2.1) (28, 44-47). Os grupos hidroxila, posicionados diametralmente através da estrutura rígida do núcleo de bisfenol da molécula, podem não formar pontes de hidrogênio intramoleculares, mas apenas intermoleculares, resultando em uma estrutura de ligação de hidrogênio quase-rede (45, 48).

Figura 2.1 – Molécula de Bis-GMA. Destaque para as ligações vinílicas e radicais hidroxila

Bis-GMA

Fonte: Sideridou, 2002 (23)

A homopolimerização do Bis-GMA é bastante incomum, pois a alta viscosidade do material e a estrutura molecular rígida dificultam muito a mobilidade das cadeias reagentes e limitam a conversão final a menos de 30% (33, 48). Por esta razão a incorporação de monômeros diluentes podem ser necessária. Co-monômeros diluentes são usados para ajustar a viscosidade da resina formulada, embora a viscosidade da mistura varie de maneira logarítmica com a composição, e não como uma média aritmética simples das viscosidades individuais (49).

Entre os monômeros diluentes mais comumente usados está o TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato), com estrutura molecular mais flexível e de reação mais tardia, fazendo ligações inter e intramoleculares (30, 50). A adição de um dimetacrilato menos viscoso permite maior mobilidade das moléculas de monômero por atenuar os efeitos adversos da viscosidade no meio da reação e atrasa o início da propagação controlada por difusão (K_p) (38). Além disso, a presença de TEGDMA estimula a reação em conversões posteriores, permitindo maior conversão de dupla ligação, pois antes da conclusão da conversão, o processo de vitrificação desacelera a reação a uma taxa dificilmente perceptível. Somente monômeros muito flexíveis, nos quais os grupos reativos de metacrilato estão relativamente distantes, podem reagir completamente à temperatura ambiente (23, 35, 51).

O TEGDMA é um co-monômero de baixa viscosidade (0,011 Pa s) que aumenta a capacidade de incorporação de partículas de carga na matriz orgânica, porém demonstrou-se que ele afeta negativamente as propriedades da matriz

resinosa, aumentando a sorção de água e a contração de polimerização (23). A liberação de TEGDMA de compósitos de resina pode estimular o crescimento de bactérias ao redor da restauração. Além disso, qualquer monômero não reagido que permaneça na restauração pode atuar como um plastificante e diminuir as propriedades mecânicas do sistema quando comparado para uma amostra totalmente curada (Figura 2.2) (37, 38).

Figura 2.2 – molécula de TEGDMA. Destaque para os grupos vinílicos

TEGDMA

Fonte: Sideridou, 2002 (23)

O TEGDMA, uma molécula pequena e flexível, além de formar ligações cruzadas também é capaz de sofrer ciclização (34, 49). Em sistemas de polímeros como Bis-GMA/TEGDMA as ligações duplas pendentes podem reagir por dois mecanismos: reação com radicais para formar ligações cruzadas ou ligação com o radical da própria cadeia formando um ciclo primário (34, 37). As ligações duplas pendentes que reagem formando ciclos primários, aumentam a conversão, mas não contribuem para a formação da rede. As reações primárias de ciclização criam microgéis e levam à heterogeneidade na rede de polímeros (34, 35). Essa heterogeneidade surge de duas questões, o fato de os microgéis se formarem próximos aos locais de iniciação e o fato de que os grupos de metacrilato pendente nos monômeros Bis-GMA / TEGDMA e outros sistemas análogos podem ser mais reativos do que seus equivalentes monoméricos (26). Uma redução na densidade efetiva de reticulação de uma resina curada leva a uma diminuição de sua resistência mecânica, resistência a solventes e temperatura de transição vítrea (37). Ligações duplas pendentes podem reagir com os radicais de propagação para formar ciclos primários, secundários (também chamados de ligações cruzadas múltiplas) ou ligações cruzadas (reticulação) (Figura 2.3). Porém, o uso de um monômero rígido,

como Bis-GMA, em resinas dentárias diminui a extensão da ciclização e aumenta a densidade de reticulação do polímero a fim de alcançar melhores propriedades mecânicas (34, 52).

Figura 2.3 – Três formas possíveis de reação das ligações duplas pendentes

Fonte: Elliott, 2001 (34)

Conforme estudo de Lovell et col. (33) o Bis-GMA é um monômero altamente reativo quando usado em conjunto com um diluente reativo como o TEGDMA. O TEGDMA aumenta a mobilidade do sistema, permitindo que o material alcance uma conversão de ligação dupla muito maior, pois promove o movimento segmentar dos macrorradicais por mais tempo durante a polimerização. Semelhante aos efeitos da temperatura sobre viscosidade, a adição de um diluente no sistema permite que a propagação continue por mais tempo sem ser controlado por difusão (isto é, a autodesaceleração é adiada) (38). Contudo, embora a conversão seja mais alta para as misturas ricas em diluentes, outras propriedades físicas, que também são afetadas pela densidade de reticulação, por exemplo, a resistência à flexão e o encolhimento volumétrico, são comprometidas em concentrações mais baixas de monômero de base (37).

O Bis-EMA (Figura 2.4) é estruturalmente análogo ao Bis-GMA com núcleo de anel fenil central, sem, no entanto, os dois grupos hidroxila pendentes, responsáveis pela alta sorção de água e principalmente pela alta viscosidade do Bis-GMA devido à forte ligação de hidrogênio, o que deve promover uma maior resistência à degradação a longo prazo (23, 50, 53). Logo, por ser um monômero com baixa viscosidade o Bis-EMA está presente em várias formulações comerciais, como substituto parcial ou total do TEGDMA (50). A viscosidade mais baixa do Bis-EMA reduz a taxa máxima de

polimerização e melhora a conversão final alcançada pelo polímero, em comparação com o Bis-GMA puro (23).

Figura 2.4 – molécula de Bis-EMA. Em destaque, as ligações vinílicas

Bis-EMA

Fonte: Sideridou, 2002 (23)

O monômero UDMA (1,6-bis (metacriloxi-2-etoxicarbonilamino) -2,3,3-trimetilhexano), assim como o Bis-GMA (2,2-bis [p-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenileno] propano), são os monômeros de base de compósitos resinosos mais usados (Figura 2.5). Devido a sua alta viscosidade e aos vários grupos funcionais, é preciso se associar a monômeros diluentes de baixa viscosidade como o TEGDMA (dimetacrilato de trietileno glicol) (37). O UDMA, assim como o TEGDMA, possui tamanho menor que o Bis-GMA e Bis-EMA e, portanto, maior concentração de ligações duplas; assim, tanto o UDMA quanto o TEGDMA em graus de conversão iguais exibirão maior densidade de reticulação e formarão redes mais densas (Quadro 2.1) (23).

Quadro 2.1 – Principais monômeros de resinas restauradoras. Dados de peso molecular, concentração de ligação dupla, viscosidade e índice de refração

MONÔMERO	PESO MOLECULAR	CONCENTRAÇÃO DE LIGAÇÕES DUPLAS	VISCOSIDADE (Pa s)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO
Bis-GMA	510,6	3,90	1200	1,5497
TEGDMA	286,3	6,99	0,011	1,460
UDMA	470,0	4,25	23,1	1,485
Bis-EMA	540,0	3,70	0,9	1,5320

Fonte: Sideridou, 2002 (23)

Estudos anteriores concluíram que quando comparadas em concentrações diluentes semelhantes, as resinas UDMA foram significativamente mais reativas que as resinas Bis-GMA. As reatividades ideais no sistema de resina UDMA foram obtidas com a adição de quantidades relativamente pequenas de TEGDMA, enquanto o sistema de resina Bis-GMA / TEGDMA exigia proporções molares quase equivalentes para obter a maior reatividade (37, 48).

Figura 2.5 – estrutura molecular do UDMA. Em destaque, as ligações vinílicas

Fonte: Sideridou, 2002 (23)

2.3 PRÉ-AQUECIMENTO

A temperatura em que materiais poliméricos reagem interferem no processo de polimerização e também no produto final obtido (54). O aquecimento de resinas restauradoras antes da sua fotoativação como uma técnica de melhora do material vem sendo explorada em diversos estudos para a compreensão dos fenômenos envolvidos.

As principais alterações serão comentadas abaixo.

2.3.1 Viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência das moléculas ao fluxo e um alto valor de viscosidade é indicativo da presença de interações intermoleculares (55, 56). Essas interações causam uma diminuição da mobilidade de moléculas monoméricas durante a polimerização e uma menor flexibilidade da rede polimérica correspondente (23). Assim, a viscosidade do meio reativo desempenha um papel significativo na taxa de polimerização e na terminação controlada pela difusão da reação (33, 57).

O pré-aquecimento é uma forma de modificar a viscosidade de resinas restauradoras sem alterar sua composição, já bastante tratada em estudos clínicos e laboratoriais (30, 55, 56, 58, 59). Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da mobilidade molecular dos monômeros (4, 9, 22) e do deslizamento das partículas de carga silanizadas (16).

Clinicamente, foi observado que a aplicação de calor em resinas restauradoras antes da fotoativação podia reduzir sua viscosidade e facilitar a sua extrusão do interior da embalagem, além de melhorar a adaptação nas paredes do preparo cavitário e reduzir a microinfiltração marginal (2, 4, 6). Alguns estudos, inclusive, sugerem o uso de resinas restauradoras pré-aquecidas em substituição das resinas fluidas como base de adaptação do material restaurador em preparos cavitários de difícil acesso. Além de apresentarem menor contração de polimerização que as resinas fluidas, as resinas restauradoras são mais estáveis às variações térmicas do ambiente bucal (2, 43, 60). Contudo, Blalock e col. e Dionysopoulos e col. desencorajaram a substituição da resina fluida pela resina restauradora pré-aquecida pelo fato de que nenhuma resina convencional pré-aquecida alcançar a viscosidade de uma resina fluida (16, 21, 43).

Com a redução da viscosidade das resinas em função do pré-aquecimento, vários autores estudaram seu uso em substituição dos cimentos resinosos para fixar restaurações estéticas indiretas (1, 12, 13, 61). Os cimentos resinosos têm menor volume de carga e mais monômeros diluentes que as resinas restauradoras. Por isto apresentam menor viscosidade, porém suas propriedades mecânicas são inferiores (16). Logo, espera-se que a cimentação com resina restauradora apresente vantagens

como propriedades mecânicas superiores aos cimentos resinosos, menor custo e fácil acesso, além das maiores opções de cor (12, 13, 25, 61-65). Como estudos indicam que as propriedades físicas e mecânicas de resinas pré-aquecidas melhoram pelo aumento do GC, maiores ainda seriam os benefícios desta técnica (1, 8, 14).

O agente de cimentação resinoso, segundo a norma ISO 4049 deve ser capaz de formar uma película de cimentação de espessura não superior a 50 μm (66). Uma espessura de película mais fina está relacionada à uma maior resistência à fratura de materiais cerâmicos quando sujeitos à carga compressiva devido ao menor módulo de elasticidade do cimento resinoso (67). Além disto, uma linha de cimentação mais espessa deixa maior quantidade de material exposto ao meio bucal, sujeito à degradação pela saliva, manchamento e degradação da matriz resinosa (12, 39). Porém, a desadaptação interna de peças protéticas cria espaços que devem ser preenchidos pelo agente de cimentação e desta forma películas de cimentação com espessuras maiores que aquelas idealmente esperadas são formadas (50 μm). Estudos que avaliaram as dimensões destes espaços observaram que a variação ocorria de acordo com o material de restauração, a técnica de moldagem e a técnica de produção das peças restauradoras (14, 68, 69). Aboushelib e col. (70) identificaram valores médios de linhas de cimentação da ordem de 106,7 ($\pm 29,6$) μm para facetas cerâmicas prensadas e 340,4 ($\pm 143,4$) μm para facetas cerâmicas usinadas.

Vários trabalhos, após análises de diversos parâmetros, concluem que devido à grande variedade na química e composição de resinas compostas utilizadas atualmente, uma grande variação na viscosidade destes materiais em resposta a temperaturas elevadas pode ser esperada (21, 24, 55).

2.3.2 Grau de conversão e propriedades mecânicas

Em resinas compostas o grau de conversão de ligações insaturadas C=C de monômeros em ligações saturadas C-C de polímeros indicam a extensão de polimerização do material (8, 32, 33).

Restaurações dentárias compostas por monômeros dimetacrilatos multifuncionais normalmente apresentam conversão final de dupla ligação de 55 a 75%, sendo influenciadas pela composição de monômero e carga, sistema iniciador e procedimento de fotopolimerização (28, 38). Conforme a reação de polimerização se desenvolve, a mobilidade das espécies reagentes se torna menor e a propagação, juntamente com a terminação, se tornam controladas por difusão. Isto configura a autodesaceleração que faz a taxa de reação cair substancialmente. Logo, a conversão final da polimerização é controlada pelas limitações de difusão do meio de reação e não pela quantidade de monômero não reagido, já que a reação de polimerização tem início imediato à exposição da luz do fotopolimerizador (35, 38).

Antes de finalizar a conversão, a viscosidade do compósito de resina aumenta através da formação e crescimento de cadeias poliméricas e o processo de vitrificação desacelera a reação a uma taxa dificilmente perceptível. Somente monômeros muito flexíveis, nos quais os grupos reativos de metacrilato estão relativamente distantes, podem reagir completamente à temperatura ambiente (23). A conversão incompleta resulta em monômeros residuais não reagidos que podem ser lixiviados pela saliva ou atuar como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica, além de poderem ser responsáveis pela mudança de cor de resinas compostas pela oxidação de grupos insaturados (8, 10, 23, 37, 38, 71).

A medida da conversão de ligações duplas em um determinado sistema de resina geralmente é considerado um bom indicador para as propriedades físicas prospectivas de tais sistemas (28, 37). Porém, o grau de conversão não é necessariamente positivamente correlacionado com todos os tipos de propriedades, pois a conversão é uma medida média e não leva em conta que áreas de alta e baixa conversão podem demonstrar a mesma quantidade de ligações duplas restantes que um material polimerizado de maneira mais homogênea (28, 35, 42).

As propriedades mecânicas são muito dependentes da formação de redes poliméricas, que não é equivalente a conversão (72, 73). Para polímeros com o mesmo grau de conversão, o amolecimento aumentado quando imersos em etanol pode indicar uma estrutura polimérica com uma densidade de reticulação mais baixa (37, 44).

À medida que a matriz orgânica de um sistema de dimetacrilato é reticulada, ocorrem mudanças substanciais em sua organização molecular interna e propriedades mecânicas (32). Redes com alta densidade de reticulação, típica de compósitos dentários, reduzem a absorção e o inchamento de solventes devido ao volume livre reduzido na rede, sendo portanto mais resistentes a reações degradantes, com base nos espaços disponíveis mais limitados para as moléculas de solvente se difundirem dentro da estrutura (71).

A estrutura individual dos monômeros e, conseqüentemente, as viscosidades das resinas das misturas de comonômeros influenciam fortemente a taxa e a extensão da conversão (37). O pré-aquecimento coloca os monômeros em um estado de agitação térmica que aumenta o movimento molecular, aumentando a fluidez como resultado de maior energia térmica, o que leva a uma menor viscosidade e maior movimento molecular com atraso na autodesaceleração (33, 55, 58). A viscosidade aprimorada além de ser vantajosa na acomodação de compósitos, especialmente no caso de materiais mais rígidos, contribui para um maior grau de conversão das resinas compostas quando curadas a temperaturas ligeiramente elevadas (43). Logo, quando a polimerização acontece em temperatura aumentada, ocorre polimerização adicional e maior reticulação podendo levar a melhores propriedades mecânicas e aumento da resistência ao desgaste, além de permitir que a polimerização ocorra em tempo reduzido (7, 8, 15, 21, 27). Portanto, com o pré-aquecimento de resinas restauradoras são esperadas propriedades mecânicas superiores sem alterar a composição do material, conforme indicam diversos trabalhos (43, 54, 74).

Para Calheiros e col. em temperaturas de cura mais altas, a conversão final de monômero aumenta porque o material pode polimerizar ainda mais antes que sua temperatura de transição vítrea atinja a temperatura da reação de polimerização (7). Portanto, com o pré-aquecimento são esperados diminuição da viscosidade com melhora da adaptação marginal (2), melhora nas propriedades físicas e mecânicas por meio de um maior grau de conversão de monômeros (8, 23, 43), que tem sido associado a uma maior resistência, rigidez, dureza e resistência à degradação no ambiente bucal (55, 72, 75, 76). Contudo, com o aumento do GC é esperado que ocorra proporcionalmente um aumento na contração de polimerização (7, 43).

2.3.3 Propriedades ópticas

Além do desafio mecânico, resinas restauradoras enfrentam o desafio estético de reproduzir a aparência das estruturas dentárias. Problemas na escolha ou estabilidade da cor são tão importantes que estão entre as principais causas de reintervenção (10).

A composição estética de um tratamento restaurador envolve a harmonia entre forma e cor dos dentes. A cor e a aparência de um dente são fenômenos complexos, que envolvem muitos fatores, como condições de iluminação, translucidez, opacidade, dispersão da luz, brilho, olhos e cérebro humanos influenciando a percepção geral (77, 78). Na composição das resinas restauradoras pigmentos e óxidos inorgânicos são adicionados para compor, juntamente com a matriz e as cargas inorgânicas, os efeitos de cor e translucidez (79). Variações nos monômeros, tipo e quantidade de partículas inorgânicas e tipo de componentes do sistema iniciador são capazes de mudar as propriedades de dispersão de luz dentro do material alterando tanto sua cor quanto sua translucidez ou opacidade (80). Grande parte de resinas comerciais atuais usam canforoquinona e amina no sistema iniciador que podem estar relacionadas ao amarelecimento de alguns materiais, principalmente de resinas de tons mais claros (20).

Juntamente com os atributos primários de cores, a translucidez e a opacidade têm sido vistas como propriedades vitais na estética das resinas compostas, pois são indicativas da qualidade e quantidade da reflexão da luz (81-83). Translucidez pode ser entendida como capacidade de uma camada de uma substância colorida de permitir a exibição de um plano de fundo subjacente sob dispersão parcial da luz (82, 83). Materiais com maior opacidade/menor translucidez têm melhor efeito no mascaramento do substrato, porém podem afetar a polimerização do agente cimentante fotoativado (84). Além do valor estético, a luz transmitida através do material pode ter influência sobre o sistema fotoiniciador, afetando a polimerização da resina composta (82).

O grau de conversão do monômero influencia a estabilidade química do material e as ligações duplas de carbono não convertidas podem tornar o material

mais suscetível a reações de degradação e resultar menor estabilidade da cor (10, 85). A propensão da matriz de resina à descoloração está sob a influência da taxa de conversão e das propriedades físico-químicas da matriz e da quantidade de água absorvida (86). Assim, os polímeros com alta densidade de reticulação são menos vulneráveis à ação do solvente, apresentando um espaço menor entre as moléculas de polímero, limitando a difusão do solvente entre suas moléculas (10).

Tratamentos restauradores estéticos com cerâmicas dentais utilizam cimentos resinosos fotoativados para uma fixação adesiva. Resinas restauradoras pré-aquecidas tem sido utilizadas em substituição aos cimentos resinosos em razão das suas propriedades mecânicas superiores, menor custo relativo e variadas opções de cores (1, 12, 13, 61, 65), além do pré-aquecimento ter o potencial de aumentar o grau de conversão destes materiais (25, 30). O aspecto óptico final das restaurações é composto pela cor, espessura e translucidez da cerâmica associada às cores do substrato e do agente de cimentação (12, 19, 87). As cerâmicas têm estabilidade de cor a longo prazo já reconhecida, porém o agente de cimentação resinoso pode ter a sua estabilidade de cor à longo prazo comprometida devido à presença de monômeros residuais ou oxidação de componentes (88-90). Portanto, agentes de cimentação poliméricos com maior grau de conversão e maior reticulação contribuem para a manutenção da qualidade óptica do tratamento restaurador, principalmente em cerâmicas finas ou ultrafinas (11, 87).

3 PROPOSIÇÃO

Avaliar os efeitos de diferentes temperaturas de pré-aquecimento de resinas compostas experimentais e comerciais com diferentes combinações monoméricas sobre a espessura de película, grau de conversão, propriedades mecânicas e propriedades ópticas destas resinas.

I – Espessura de película

A hipótese experimental é a de que o pré-aquecimento de resinas compostas é capaz reduzir a espessura de película;

II – Grau de conversão (GC)

A hipótese experimental é a de que o pré-aquecimento (PA) aumenta o grau de conversão de resinas compostas;

III - Resistência à flexão biaxial (RFB) e microdureza superficial (KHN)

A hipótese experimental é a de que o pré-aquecimento é capaz de aumentar as propriedades mecânicas (KHN e RFB) das resinas;

IV – Alteração de cor

A hipótese experimental é a de que o pré-aquecimento não altera a cor das resinas compostas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste estudo, foram utilizados dois conjuntos de resinas compostas (RC): 5 resinas experimentais e 5 resinas comerciais. A escolha dos tipos e proporções monoméricas das resinas experimentais se baseou nas principais variedades de resinas comerciais presentes no mercado, atualmente. As resinas comerciais foram escolhidas com base na sua composição monomérica, como representantes de cada tipo de resina atual.

As resinas experimentais foram formuladas com os monômeros Bis-GMA (B), TEGDMA (T), Bis-EMA (E) e UDMA (U) (Esstech, Inc., Essington, PA) nas proporções identificadas no quadro 4.1. Partículas de vidro de bário de tamanho médio de 0,7 μm em 73% em peso associadas a 1% de silano compõem o conteúdo inorgânico destas resinas. O sistema iniciador e estabilizador é composto de canforoquinona (0,4% em peso) (Esstech, Inc., Essington, PA), 0,8% de EDAB (Sigma Aldrich, Brasil) e 0,05% de inibidor BHT (Sigma Aldrich, Brasil).

Quadro 4.1 – Resinas experimentais. Siglas, composição monomérica e percentual em peso carga

RESINAS EXPERIMENTAIS

NOME	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA	BIS-GMA	TEGDMA	BIS-EMA	UDMA	CARGA (PESO)
EXP A	75B/25T	75%	25%	-		73%
EXP B	50B/50T	50%	50%	-		
EXP C	30B/30T/30E/10U	30%	30%	30%	10%	
EXP D	20B/60T/10E/10U	20%	10%	10%	10%	
EXP E	75U/25T	-	25%	-	75%	

Fonte: O autor

As resinas comerciais utilizadas foram selecionadas na cor A2 e as informações de fabricante e composição estão descritas no quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Resinas comerciais. Nome comercial, fabricante, composição monomérica e percentual em peso de carga

RESINAS COMERCIAIS		
MARCA COMERCIAL (FABRICANTE)	CLASSIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO
ESTELITE OMEGA (Tokuyama Dental Corporation, Tokyo, Japan)	Nanohíbrida	Bis-GMA, TEGDMA. Partículas esféricas (200 nm de SiO ₂ -ZrO ₂): 82% em peso. Canforoquinona/amina.
FILTEK Z 100 (3M ESPE, St Paul, MN, USA)	Micro-híbrida	Bis-GMA, TEGDMA. 84,5 % em peso. Canforoquinona/amina.
FILTEK Z 350 XT (3M ESPE, St Paul, MN, USA)	Nano-particulada	UDMA, Bis-EMA, Bis-GMA, PEGDMA, TEGDMA. 72,5% em peso (0,6-1,4 µm). Canforoquinona/amina.
IPS EMPRESS DIRECT (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	Nanohíbrida	Bis-GMA, UDMA, TCDDMA. 75-79% em peso (0,04-3 µm). Canforoquinona/amina + Lucerin TPO
VITTRA APS (FGM, Joinville, SC)	Sub-micrométrica	UDMA, TEGDMA. Sílica-zircônia (200 nm), 72-82% em peso. Sistema fotoiniciador APS.

Fonte: O autor

4.2 PRÉ-AQUECIMENTO (PA) E PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)

Todas as resinas compostas foram testadas na temperatura ambiente (TA) que foi estabelecida como controle (24°C) e pré-aquecidas nas temperaturas de 30°C, 45°C, 60°C e 75°C. Em trabalho de Daronch e col. foi indicado que o PA abaixo de

90°C, seja único ou repetidamente, seria seguro e não levaria a perda de componentes por volatilização ou pré-polimerização de monômeros (25).

O pré-aquecimento (PA) das resinas foi realizado com auxílio de uma caixa aquecedora térmica confeccionada no departamento de Biomateriais da FOUSP (Figura 4.1). Os corpos de prova (CP) utilizados nos testes de propriedades ópticas, propriedades mecânicas e grau de conversão foram preparados e fotoativados, dentro da caixa aquecedora nas temperaturas de pré-aquecimento estabelecidas. As resinas foram mantidas, por pelo menos 10 minutos, dentro da caixa aquecedora na temperatura de PA, antes de serem produzidos os corpos de prova. A partir de 3 minutos a temperatura de PA desejada já era alcançada, conforme aferição realizada com termopar. Os instrumentais, placas de vidro, lâminas de vidro, matrizes e demais acessórios utilizados para a confecção dos CPs também foram mantidos dentro da caixa térmica para não haver alteração da temperatura em qualquer momento da produção. Apenas o aparelho fotopolimerizador era inserido apenas no momento da fotoativação. Antes do pré-aquecimento e produção dos CPs, todas as resinas foram armazenadas em estufa incubadora (Nova Ética, Vargem Grande do Sul, Brasil) ao abrigo de luz na temperatura de 24°C por pelo menos 24 horas.

O ajuste da temperatura interna da caixa aquecedora térmica era conseguido por dois conjuntos de lâmpadas halógenas (150W e 220V) dispostas bilateralmente. Um dimer ligado a dois termopares que indicavam a temperatura interna da caixa controlavam a passagem da corrente elétrica, aumentando ou diminuindo a corrente elétrica mantendo a temperatura constante. A capacidade térmica do equipamento é de 120°C.

Figura 4.1 – Caixa aquecedora

Fonte: O autor

Uma porta frontal removível com um visor de vidro e duas aberturas para as mãos permitia a visualização e produção dos CPs no interior da caixa sem perda de calor. Os CPs foram produzidos em isoterмия, ou seja, a temperatura de pré-aquecimento foi mantida constante durante toda a confecção. Para garantir a estabilização da temperatura de pré-aquecimento, a caixa aquecedora permaneceu ligada por pelo menos 40 minutos antes do início de cada teste, na temperatura selecionada.

Um fluxograma é apresentado para ilustrar os materiais, temperaturas e testes realizados (Figura 4.2).

Figura 4.2 - FLUXOGRAMA. Materiais, temperaturas de pré-aquecimento, testes

Fonte: O autor

Uma matriz de poliacetal (polióxido de metileno) com uma abertura interna de 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foi utilizada para confeccionar CPs para os testes ópticos (ΔE , RC e PT) e mecânicos (RFB e KHN) (Figura 4.3). As resinas pré-aquecidas foram acomodadas entre dois fragmentos de folhas de transparência (EUA - Folien – São Paulo, Brasil). Estes fragmentos de transparência eram colocados entre a resina e a lâmina de vidro (Bioslide) e o conjunto era pressionado digitalmente para que o material se espalhasse e garantisse a espessura correta. Devido a lisura das películas de transparência, os corpos de prova não precisaram ser polidos.

A fotoativação foi feita com um aparelho de LED polywave (Bluephase G2, Ivoclar, Vivadent, Liechtenstein), com um espectro de emissão de luz, segundo o fabricante, de 395-415nm e 440-480 nm, e irradiância constante de 1625 mW/cm². Um espaçador foi usado para garantir a distância constante e que todo o diâmetro do corpo de prova fosse irradiado em uma fotoativação única. O tempo de irradiação foi calculado para garantir uma dose energia de 20 J/cm², considerando a distância

promovida pelo espaçador e a irradiância real obtida. Após a irradiação de cada CP, as medidas de altura e diâmetro foram aferidas com auxílio de um paquímetro digital de precisão de 1 μm (Mitutoyo, EUA).

Figura 4.3 – Sequência de confecção dos CPs. Matriz de poliacetal; compressão digital do material entre lâminas de vidro; espaçador para fotopolimerização; visão inferior da ponta do fotopolimerizador adaptada ao espaçador; aferição da espessura do CP

Fonte: Fotografias do autor e Costa Júnior (91)

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Espessura de película

A medida de espessura de película formada pelas resinas foi feita por um método adaptado da norma ISO 4049, previamente testado e cuja correlação (Pearson) foi de $r = 0,96$.

Um volume de 0,03 ml de material medido em uma seringa para insulina (BD Medical, São Paulo, SP, Brasil – precisão de 0,01 ml) era colocado entre duas placas de vidro recobertas por duas películas de poliéster (abaixo e acima da amostra). Uma carga de 1,5 kg foi aplicada sobre o conjunto com o auxílio de um paralelômetro e após 180 segundos, a carga e a lâmina de vidro superior foram removidas e a amostra entre os filmes de poliéster foi fotoativada por 40 segundos (Figura 4.4). O paralelômetro e todos os materiais utilizados para o teste de espessura de película foram mantidos dentro da caixa aquecedora até a fotoativação. A película de resina formada só era retirada da caixa aquecedora no momento de medir a sua espessura.

Figura 4.4 - Espessura de película. Imagem esquemática da medida da espessura de película com o uso do paralelômetro

A película de resina polimerizada foi medida no paquímetro de precisão de 1 μm (Mitutoyo, EUA). Para cada condição experimental (material x temperatura de pré-aquecimento), 5 medidas foram realizadas e os resultados organizados em tabelas para posterior análise.

4.3.2 Grau de conversão e propriedades mecânicas

4.3.2.1 Grau de conversão

O grau de conversão (GC) foi obtido por espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier, FTIR (Vertex 70, Brüker Optik GmbH – Ettlingen, Alemanha). Três CPs foram confeccionados para cada condição experimental. Cada CP foi confeccionado por meio da inserção da resina em uma matriz de silicone com espessura de 1,0 mm e orifício central com diâmetro de 7,0 mm interposta entre duas lâminas de vidro (1 mm de espessura) que foram estabilizadas com fitas adesivas nas extremidades e então posicionado perpendicularmente ao feixe de infra-vermelho. O espectro foi determinado a partir de 32 varreduras no intervalo de comprimentos entre 4000 e 9800 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} .

A primeira leitura foi realizada com o material não polimerizado na temperatura de 24°C. Cada resina foi pré-aquecida nas temperaturas estabelecidas e fotopolimerizadas dentro da caixa de aquecimento de maneira a conservar durante todo o processo de produção do CP a temperatura de teste. Após a fotopolimerização, as resinas foram mantidas em escuro em temperatura de 24°C por 1 hora até a leitura do segundo espectro. Após esta leitura, os CPs foram armazenados em uma estufa seca a 37°C por 24 horas e um terceiro espectro foi obtido.

O software Opus v.6 (Bruker Optics Ltd, Coventry, Reino Unido) foi utilizado para a montagem e análise dos espectros. Foi realizada a correção da linha base, a normalização da curva, aumentando sua intensidade e facilitando a visualização e foi

feito o cálculo da área sob a banda de absorção da ligação vinílica localizada a 6165 cm^{-1} . O GC foi calculado a partir da razão do espectro polimerizado pelo não polimerizado, para os espectros polimerizados obtidos após 1 hora e após 24 horas, segundo a equação:

$$GC = [1 - \text{POLIMERIZADO} / (\text{NÃO POLIMERIZADO})] \times 100$$

4.3.2.2 Resistência à flexão biaxial (RFB)

Para o teste de RFB foram confeccionados 10 CPs de cada grupo experimental (resina x temperatura) em forma de disco (12 mm diâmetro x 1,0 mm espessura) na matriz de poliacetal conforme descrito no item 4.2 (Figura 4.3). Os corpos de prova foram armazenados em água destilada a 37°C por 24 horas para a realização do teste.

O teste de flexão biaxial foi feito em um dispositivo do tipo “pistão sobre três bolas”, cuja base apresenta esferas de aço de 2,5 mm de diâmetro dispostas em um círculo com 10 mm de diâmetro a 120° uma da outra. Este dispositivo era posicionado em uma máquina de ensaios universal (modelo 5565, Instron Corp, Canton MA, EUA).

Os corpos de prova eram centralizados sobre as esferas com a face irradiada correspondendo à superfície oposta ao carregamento. A carga era aplicada no centro do disco com um pistão de ponta plana de 1,2 mm de diâmetro com uma taxa de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência à flexão biaxial (σ_{BI}), em MPa, foi calculada utilizando as seguintes equações:

$$\sigma = \frac{-0,2367 P (X - Y)}{b^2}$$

$$X = (1 + \nu) \ln (r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2] (r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1 + \nu) [1 + \ln (r_1/r_3)^2] + (1 - \nu) (r_1/r_3)^2$$

Onde P é a carga máxima de fratura (em N); b é a espessura do disco (em mm); U é o coeficiente de Poisson; r_1 é o raio do círculo em que estão posicionadas as esferas de aço (5,0 mm); r_2 é o raio da ponta do pistão ou da área de aplicação da carga (0,6 mm); r_3 é o raio do disco (em mm). O coeficiente de Poisson adotado foi de 0,30 para todos os materiais.

Os resultados obtidos após os cálculos foram organizados em planilhas e utilizados nos cálculos estatísticos.

4.3.2.3 Microdureza Knoop (KHN)

As leituras de microdureza foram feitas em um microdurômetro (Shimadzu HMV-2, Tóquio, Japão) nos fragmentos de 5 corpos de prova utilizados no teste de RFB, utilizando a carga de 50g por 15s, na face irradiada. Para o conjunto de fragmentos de cada corpo de prova foi feitas 5 leituras, distantes 200 μ m entre cada medida, totalizando 25 leituras para cada grupo experimental.

Os dados foram organizados em planilhas e as médias e desvios padrão foram usadas nos cálculos de estatística.

4.3.3 Propriedades ópticas

Para a análise das propriedades ópticas, os CPs foram produzidos como descrito anteriormente. As leituras foram feitas imediatamente após a confecção no espectrofotômetro CM-3700 (Konica Minolta – Tóquio, Japão) na faixa de comprimento de onda da luz visível (360 – 740 nm). Para todos os materiais as leituras de refletância foram obtidas sobre fundo branco e fundo preto usando glicerina como agente acoplante.

Foram feitas 5 leituras em 5 CPs para cada condição experimental e para os cálculos desejados, foram usadas as médias dos resultados de cada CP.

4.3.3.1 Diferença de cor (ΔE):

A diferença de cor foi calculada por dois métodos: CIELab (ΔE_{ab}) e CIEDE 2000 (ΔE_{00}).

A fórmula usada para o cálculo pelo método CIELab (ΔE_{ab}), foi:

$$\Delta E_{ab} = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{1/2}$$

Onde L , a e b representam os parâmetros finais de cor dos grupos experimentais de resinas pré-aquecidas e L_0 , a_0 e b_0 são os parâmetros iniciais medidos nas resinas em temperatura ambiente (24°C).

O método CIEDE 2000 (ΔE_{00}), além de luminosidade, croma e matiz, inclui também funções de ponderação entre croma e matiz (92). A fórmula é representada abaixo:

$$\Delta E_{00} = \left\{ \left[\frac{\Delta L'}{(K_L S_L)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta C'}{(K_C S_C)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta H'}{(K_H S_H)} \right]^2 + R_T \left[\frac{\Delta C'}{(K_C S_C)} \right] \times \left[\frac{\Delta H'}{(K_C S_C)} \right] \right\}^{1/2}$$

onde $\Delta L'$, $\Delta C'$ e $\Delta H'$ são as diferenças entre luminosidade, croma e valor entre os espécimes comparados. S_L , S_C e S_H são pesos em função do brilho, croma e matiz, respectivamente. K_L , K_C e K_H são fatores paramétricos que devem ser ajustados de acordo com as propriedades observadas (92).

4.3.3.2 Razão de contraste (RC)

A razão de contraste (RC) dos materiais foi obtida pela razão entre a reflectância da amostra sobre o fundo preto (Y_b) e a refletância da mesma amostra sobre o fundo branco (Y_w), onde $RC = Y_b/Y_w$, onde RC pode variar de 0 a 1, sendo RC = 0 considerado transparente e RC = 1 considerado opaco.

4.3.3.3 Parâmetro de translucidez (PT)

O parâmetro de translucidez (PT) dos materiais e condições estudados na escala CIEDE 2000 foram determinados a partir da fórmula (93):

$$PT_{00} = \left[\left(\frac{L'_B - L'_W}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{C'_B - C'_W}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{H'_B - H'_W}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{C'_B - C'_W}{K_C S_C} \right) \left(\frac{H'_B - H'_W}{K_H S_H} \right) \right]^{1/2}$$

Onde B e W subscritos referem-se à luminosidade (L'), croma (C') e matiz (H') dos espécimes em fundo preto e branco, respectivamente. R_T , S_L , S_C , S_H , K_L , K_C e K_H são os mesmos parâmetros utilizados no cálculo da diferença de cor (ΔE_{00}).

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram tabulados em planilhas do Excel (Microsoft) de acordo com cada parâmetro avaliado. A análise estatística foi feita utilizando o software STATA 13.0 (Stata Corp., Texas, EUA). A análise descritiva dos resultados foi realizada calculando-se a média e o desvio padrão de cada parâmetro, assim como através da construção de gráficos.

A normalidade dos desfechos estudados (todos são dados quantitativos) foi avaliada pelo teste de Kolgomorov-Smirnov ($\alpha=5\%$) e pela avaliação visual do histograma e curva normal.

Para avaliação da diferença da média entre os grupos na amostra independente (não-pareada), utilizou-se ANOVA de 1 fator com intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 5\%$), seguido pelo teste post-hoc de Bonferroni.

Previamente às análises estatísticas, foram realizados testes de outlier para todos os dados obtidos nos testes laboratoriais.

5 RESULTADO

5.1 ESPESSURA DE PELÍCULA

O teste que mediu as espessuras de películas dos materiais foi adaptado da norma ISO 4049, após estudo preliminar que comparou os dados obtidos no teste preconizado pela norma ISO 4049 e os dados do teste adaptado proposto que alcançaram uma elevada correlação (correlação de Pearson, $r = 0,96$).

Os dados das medidas de espessura das resinas experimentais e resinas comerciais foram normais e homocedásticos e pelo teste de análise de variância houve diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$). As diferenças entre as médias foram identificadas pelo teste de Bonferroni.

Médias e desvios padrão e comparações estatísticas são apresentados na tabela 5.1. Não foram feitas comparações entre os materiais experimentais e comerciais.

Tabela 5.1 - Espessura de Película (μm) – resinas experimentais e resinas comerciais. Média e desvio-padrão (entre parênteses). Letras maiúsculas distintas indicam diferença estatística entre as temperaturas em um mesmo material (mesma linha). Letras minúsculas distintas indicam diferença estatística entre os materiais em uma mesma temperatura (comparação na coluna). Não há comparação entre materiais experimentais e comerciais

ESPESSURA DE PELÍCULA (μM)					
	24°C	30°C	45°C	60°C	75°C
EXP A	87,0 (8,3) ^{A,bc}	69,4 (5,5) ^{BC,b}	55,0 (3,5) ^{C,b}	64,2 (6,8) ^{BC,b}	71,0 (11,1) ^{B,b}
EXP B	69,2 (5,6) ^{A,c}	70,2 (9,0) ^{A,b}	52,2 (7,2) ^{A,b}	62,0 (12,1) ^{A,b}	64,6 (16) ^{A,b}
EXP C	93,4 (11,1) ^{A,b}	79,2 (6,6) ^{AB,b}	62,6 (8,9) ^{B,b}	72,8 (12) ^{AB,b}	67,6 (12,5) ^{B,b}
EXP D	92,0 (8,2) ^{A,b}	81,2 (6,2) ^{AB,b}	72,2 (9,0) ^{B,b}	70,4 (6,6) ^{B,b}	87,2 (15,8) ^{AB,ab}
EXP E	189,2 (14,8) ^{A,a}	180,4 (15,3) ^{A,a}	188,6 (33,6) ^{A,a}	137,8 (18,6) ^{B,a}	115,2 (12,9) ^{B,a}

ESTELITE	94,8 (4,6) ^{A,bc}	94,2 (3,8) ^{A,b}	91,8 (3,8) ^{A,a}	90,6 (2,3) ^{A,b}	86,4 (9,0) ^{A,b}
Z 100	61,4 (2,1) ^{C,d}	86,0 (2,7) ^{A,b}	67,2 (2,2) ^{B,b}	83,6 (1,1) ^{A,b}	82,2 (9,4) ^{A,bc}
Z 350	160,0 (11,1) ^{A,a}	161,4 (7,3) ^{A,a}	107,4 (17,2) ^{B,a}	141,8 (24,8) ^{A,a}	145,8 (13,4) ^{A,a}
EMPRESS	81,6 (6,4) ^{A,c}	70,2 (6,4) ^{AB,c}	62,8 (7,1) ^{B,b}	61,6 (5,1) ^{B,c}	63,8 (8,5) ^{B,c}
VITTRA	105,6 (15,5) ^{A,b}	83,8 (7,2) ^{BC,b}	94,8 (8,6) ^{AB,a}	81,6 (4,3) ^{BC,b}	67,8 (9,1) ^{C,bc}

Fonte: O autor

De modo geral, o pré-aquecimento (PA) produziu redução da espessura de película nas resinas experimentais, enquanto as resinas comerciais apresentaram respostas marca-dependentes. A figura 5.1 ilustra estes resultados.

O PA em 45°C reduziu a espessura de película de todas as resinas experimentais, exceto para a EXP B (50B/50T) que não apresentou redução das espessuras em qualquer temperatura. A resina EXP A (75B/25T) teve sua espessura reduzida com o pré-aquecimento a partir de 30°C, com o menor valor m 45°C. A temperatura de 45°C reduziu a espessura a valores abaixo do controle apenas nas resinas EXP A (75B/25T), EXP C (30B/30T/30E/10U) e EXP D (20B/60T/10E/10U). Para a resina EXP D (20B/60T/10E/10U), o PA em 75°C levou a espessura de película semelhante ao do controle. Para a resina EXP E (75U/25T), a espessura de película mostrou-se estatisticamente inferior à do controle, a partir de 60°C. Apenas a resina EXP B (50B/50T) aquecida a 45°C alcançou valores de espessura semelhantes a indicada pela ISO 4049.

Figura 5.1 - Espessura de película (μm) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de temperatura. Letras distintas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) para análise dentro do mesmo material. Não há

comparação entre materiais. Linha vermelha indica espessura de película máxima indicada para materiais de cimentação resinosos – ISO 4049

Fonte: O autor

Considerando as resinas comerciais, o PA não alterou a espessura de película da resina Estelite em qualquer temperatura. A resina Z 350 apresentou redução da espessura quando pré-aquecida aos 45°C, enquanto a Z100 apresentou espessura semelhante a espessura do controle (24°C); nas demais temperaturas, a espessura da foi superior. A resina Empress apresentou espessura menor que a do controle a partir de 45°C. A resina Vittra apresentou espessura menor que a do controle nas temperaturas de 30°C, 60°C e 75°C.

Nenhuma das resinas comerciais alcançou espessura de película igual ou menor que 50 µm (ISO 4049).

Quando se analisa o comportamento dos diversos materiais numa mesma temperatura, verifica-se que as resinas experimentais apresentaram espessuras de película semelhantes em cada temperatura (Figura. 5.2). Em todas as temperaturas o material EXP E se destacou sempre com as maiores espessuras. Entre as resinas comerciais, a resina Z 350 apresentou os maiores valores de espessura de película em todas as temperaturas.

Figura 5.2 - Espessura de película (μm) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais. Letras distintas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) para análise dentro da mesma temperatura. Não há comparação entre temperaturas diferentes. Não há comparação entre materiais experimentais e comerciais. Linha vermelha indica espessura de película máxima indicada para materiais de cimentação resinosos – ISO 4049

Fonte: O autor

Entre os materiais comerciais, as resinas Estelite e Vittra apresentaram semelhança estatística e, em 45°C, foram semelhantes à resina Z 350. Na temperatura controle, a resina Z 100 mostrou a menor espessura de película. Em todas as temperaturas de PA, a resina Empress apresentou as menores espessuras, sendo estatisticamente semelhante à da Z 100 em 45°C e 75°C.

5.2 GRAU DE CONVERSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.2.1 Grau de conversão

O grau de conversão foi medido 1 hora (1h) e 24 horas (24h) após a fotoativação. As médias e desvios padrão do grau de conversão (%) após 1h e 24h estão apresentados na tabela 5.2 e com o contraste estatístico entre as médias na figura 5.3.

Tabela 5.2 – Grau de conversão (GC) – média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais. Letras distintas indicam diferença estatística para análise dentro do mesmo material e do mesmo momento de leitura (1 hora, 24 horas). Não há comparação entre materiais ou tempos de leitura após a fotoativação

	1 HORA					24 HORAS				
	24°C	30°C	45°C	60°C	75°C	24°C	30°C	45°C	60°C	75°C
EXP A	66,0 (2,0) ^D	72,2 (1,5) ^C	76,9 (0,4) ^B	72,9 (1,2) ^C	81,4 (1,1) ^A	75,5 (0,6) ^c	75,3 (1,1) ^c	78,1 (0,5) ^b	78,5 (1,6) ^b	82,2 (1,0) ^a
EXP B	75,3 (1,0) ^B	75,5 (1,8) ^B	79,1 (1,8) ^{AB}	79,8 (0,9) ^A	82,5 (0,8) ^A	81,5 (0,8) ^b	80,1 (2,0) ^b	81,9 (1,4) ^{ab}	84,9 (2,2) ^a	84,2 (0,8) ^a
EXP C	75,4 (0,2) ^C	76,7 (0,6) ^C	81,1 (0,3) ^B	77,9 (3,0) ^{BC}	88,8 (0,8) ^A	88,2 (0,4) ^a	79,7 (0,2) ^c	82,8 (0,5) ^b	82,5 (1,2) ^b	89,3 (0,6) ^a
EXP D	70,8 (2,2) ^B	73,1 (2,3) ^B	76,9 (2,4) ^{AB}	72,8 (1,3) ^B	81,9 (2,3) ^A	84,1 (1,8) ^a	77,1 (2,2) ^b	78,9 (2,3) ^{ab}	79,6 (0,9) ^{ab}	83,0 (2,1) ^a
EXP E	72,6 (0,2) ^B	73,0 (1,2) ^B	76,6 (1,4) ^{AB}	75,5 (3,0) ^{AB}	78,5 (1,5) ^A	79,9 (0,2) ^a	77,6 (1,2) ^a	80,0 (2,8) ^a	80,0 (1,0) ^a	80,5 (1,0) ^a
ESTELITE	58,5 (0,6) ^B	58,3 (1,1) ^B	61,6 (2,5) ^{AB}	61,5 (0,2) ^{AB}	62,5 (0,7) ^A	65,7 (0,1) ^{ab}	63,4 (1,1) ^b	64,7 (2,9) ^{ab}	68,1 (1,6) ^a	65,8 (1,2) ^{ab}
Z 100	63,7 (0,4) ^A	65,1 (2,0) ^A	66,4 (1,4) ^A	65,7 (4,9) ^A	68,7 (2,0) ^A	72,3 (1,6) ^a	70,2 (1,8) ^a	70,1 (1,7) ^a	73,8 (2,2) ^a	72 (1,8) ^a
Z 350	64,6 (3,3) ^A	63,6 (2,3) ^A	65,1 (1,8) ^A	67,2 (4,2) ^A	67,6 (3,3) ^A	72,8 (0,6) ^a	69,1 (1,6) ^a	69,9 (1,6) ^a	73,7 (2,8) ^a	71,7 (3,3) ^a
EMPRESS	44,8 (5,8) ^A	46,7 (4,8) ^A	42,8 (9,1) ^A	49,7 (4,3) ^A	49,6 (4,1) ^A	55,4 (4,8) ^a	53,8 (4,3) ^a	49,2 (7,9) ^a	57,4 (3,8) ^a	54,1 (4,7) ^a
VITTRA	67,8 (3,6) ^A	66,4 (1,3) ^A	65,8 (0,8) ^A	69,7 (1,7) ^A	65,2 (3,6) ^A	75,8 (1,6) ^{ab}	70,4 (1,8) ^b	71,0 (0,2) ^b	78,0 (0,1) ^a	67,3 (5,2) ^b

Fonte: O autor

O PA de resinas experimentais promoveu um aumento do GC na leitura de 1h a partir de 30°C para a resina EXP A (75B/25T). Para a resina EXP B (50B/50T), o GC foi estatisticamente superior ao do controle a partir de 60°C. A resina EXP C (30B/30T/30E/10U) apresentou GC estatisticamente superior a partir de 45°C e, para as resinas EXP D (20B/60T/10E/10U) e EXP E (75U/25T) apenas em 75°C. Com exceção da resina EXP A (75B/25T), todos os materiais apresentaram semelhança estatística ao controle (24°C) no PA 30°C.

Para as resinas comerciais, não houve influência do PA no GC na leitura de 1h, exceto para a resina Estelite que apresentou aumento do GC em 75°C se comparado ao controle (24°C).

Figura 5.3 - Grau de conversão (GC). Média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais após 1 hora da fotoativação e aumento em fase de escuro (leitura após 24 horas)

Fonte: O autor

Após 24h, o PA influenciou o GC das resinas experimentais que variou para cada material.

Para todas as resinas comerciais na leitura de 24h, verificou-se que em todas as temperaturas de PA não houve efeito no GC se comparados aos respectivos grupos controle (24°C). Nesta leitura, o GC da resina Estelite em 60°C foi estatisticamente maior do que em 30°C. A resina Vittra apresentou o GC no PA de 60°C superior ao GC em 30°C, 45°C e 75°C.

O gráfico representado na figura 5.4 foi idealizado para ilustra as diferenças de GC (saldo), em unidades percentuais, entre a leitura 1h do grupo controle e as leituras de 1h (coluna cinza) e 24h (coluna verde) para cada temperatura, considerando cada resina separadamente.

Figura 5.4 – saldo das médias do GC das resinas experimentais e comerciais em relação ao controle (24°C) nas leituras após 1 hora e após 24 horas

Fonte: O autor

Se considerarmos a reação de escuro (coluna verde), tanto as resinas experimentais quanto as resinas comerciais apresentaram saldo positivo. O maior saldo da reação de escuro foi apresentado pelas resinas dos grupos controle (24°C). Os grupos de PA a 75°C apresentaram menor reação de escuro, exceto para a Estelite que em 45°C apresentou reação de escuro inferior à de 75°C. Ressalta-se que não foi realizado tratamento estatístico para a avaliação da reação de escuro e que as afirmações apresentadas referem-se a diferenças numéricas.

5.2.2 Resistência à flexão biaxial (RFB)

Os dados de resistência à flexão biaxial foram normais e homocedásticos ($p>0,05$). A análise de variância demonstrou diferenças estatisticamente significantes ($p<0,001$). O teste de Bonferroni identificou as diferenças de médias - tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio-padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e comerciais. Letras maiúsculas distintas indicam diferença estatística entre as temperaturas em um mesmo material (mesma linha). Letras minúsculas distintas indicam diferença estatística entre os materiais em uma mesma temperatura (comparação na coluna). Não há comparação entre materiais experimentais e comerciais

RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAxIAL (RFB)					
	24°C	30°C	45°C	60°C	75°C
EXP A	132,9 (6,3) ^{B,a}	139,2 (12,5) ^{B,a}	145,7 (33,9) ^{AB,a}	148,9 (13,6) ^{AB,ab}	178,8 (20,9) ^{A,a}
EXP B	132,9 (19,3) ^{A,a}	144,7 (18,5) ^{A,a}	129,8 (30) ^{A,a}	150,4 (6,3) ^{A,ab}	163,3 (28,6) ^{A,ab}
EXP C	145,6 (29,3) ^{AB,a}	119,3 (27,1) ^{B,a}	156,7 (8,4) ^{AB,a}	159,0 (9,1) ^{A,a}	161,4 (18,9) ^{A,ab}
EXP D	139,9 (19,9) ^{AB,a}	141,0 (15,1) ^{AB,a}	129,7 (35,7) ^{B,a}	151,2 (8,3) ^{AB,ab}	171,2 (8,9) ^{A,ab}
EXP E	105,5 (21,9) ^{B,a}	130,7 (34,3) ^{AB,a}	152,2 (20,8) ^{A,a}	140,5 (6,3) ^{AB,b}	135,5 (11,2) ^{AB,b}
ESTELITE	133,2 (12,6) ^{A,bc}	123,3 (13,2) ^{A,a}	114,0 (13,6) ^{A,c}	121,5 (6,0) ^{A,c}	130,4 (21,0) ^{A,b}
Z 100	167,4 (12,5) ^{B,ab}	158,8 (14,4) ^{B,a}	203,7 (15,3) ^{A,a}	174,0 (14,7) ^{B,ab}	187,6 (19,8) ^{B,a}
Z 350	182,6 (29,5) ^{A,a}	164,7 (51,9) ^{A,a}	159,1 (21,5) ^{A,b}	183,7 (11,3) ^{A,a}	164,5 (25,3) ^{A,ab}
EMPRESS	114,1 (16) ^{A,c}	112,7 (18,6) ^{A,a}	110,3 (10,0) ^{A,c}	120,3 (8,9) ^{A,c}	131,0 (11,4) ^{A,b}
VITTRA	102,2 (23,5) ^{B,c}	125,6 (42,4) ^{AB,a}	112,1 (27,7) ^{AB,c}	154,3 (9,3) ^{A,b}	156,0 (13,6) ^{A,ab}

Fonte: O autor

O PA das resinas experimentais e comerciais resultou em aumento da RFB em poucas resinas e em temperaturas específicas. A figura 5.5 ilustra as médias, desvios padrão e diferenças estatísticas.

Figura 5.5 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de temperatura. Letras distintas indicam diferença estatística para análise dentro do mesmo material. Não há comparação entre materiais

Fonte: O autor

Para as resinas experimentais apenas a EXP A (75B/25T) em 75°C e a EXP E (75U/25T) em 45°C tiveram RFB maiores que a do controle (24°C). As demais resinas experimentais, em todas as temperaturas de PA, apresentaram RFB semelhante à do controle (24°C).

Entre as resinas comerciais, as resinas Estelite, Z 350 e Empress não apresentaram diferenças na RFB com o PA. A resina Z 100 apresentou RFB superior em 45°C e a resina Vittra teve aumento da RFB a partir de 60°C.

Na comparação entre as resinas em cada temperatura, as experimentais em 24°C, 30°C e 45°C foram todas semelhantes entre si; e as comerciais, somente em 30°C houve semelhança estatística entre todas as resinas (Figura 5.6).

Nas temperaturas de 60°C e 75°C houve redução da RFB para a resina EXP E (75U/25T). Para todas as resinas comerciais na temperatura de 30°C, observou-se valores estatisticamente semelhantes. As resinas Z 100 e Z 350 apresentaram semelhança estatística em todas as temperaturas, exceto em 45°C, em que a Z 350 foi menor. As resinas Estelite e Empress foram semelhantes em todas as temperaturas. A resina Vittra, com exceção da temperatura de 60°C, foi estatisticamente semelhante às resinas Empress e Estelite em todas as temperaturas.

Figura 5.6 - Resistência à flexão biaxial (RFB) - Média e desvio padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e resinas comerciais com variação o de material. Letras distintas indicam diferença estatística para análise dentro da mesma temperatura. Não há comparação entre temperaturas

Fonte: O autor

Para cada material foram feitos cálculos das diferenças percentuais da RFB em relação à temperatura de controle (24°C). Aumentos e reduções percentuais e diferenças estatísticas em relação ao controle foram apresentados na figura 5.7

O PA não produziu alterações na RFB das resinas experimentais, exceto para a resina EXP A (75B/25T) em 75°C e EXP E (75U/25T) em 45°C. Para as resinas comerciais, apenas as resinas Z 100 pré-aquecida em 45°C e Vittra em 60° e 75°C apresentaram RFB estatisticamente maiores que o controle (24°C).

Figura 5.7 – Resistência à flexão biaxial (RFB) - variações percentuais de resinas experimentais e comerciais em relação à temperatura controle (24°C)

Fonte: O autor

5.2.3 Microdureza (KHN)

Os dados de microdureza apresentaram distribuição normal ($p > 0,05$) e homocedástica e apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre as médias ($p < 0,001$). As médias, desvios padrão e comparações estatísticas estão apresentados na tabela 5.4.

Todos os materiais apresentaram aumento do KHN com o PA (Figura 5.8). O aumento do KHN nas resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) ocorreu a partir de 45°C. A partir de 60°C, a KHN das resinas EXP C (30B/30T/30E/10U) e EXP D (20B/60T/10E/10U) foi maior que a do controle (24°C) e, apenas em 75°C, a KHN da resina EXP E (75U/25T) superou estatisticamente a do controle (24°C). Para as resinas experimentais EXP C (30B/30T/30E/10U) e EXP E (75U/25T), a temperatura de 30°C resultou em KHN menor que a do controle (24°C).

Tabela 5.4 - Microdureza Knoop (KHN) - Média e desvio-padrão (entre parênteses) de resinas experimentais e comerciais. Letras maiúsculas distintas indicam diferença estatística entre as temperaturas em um mesmo material (mesma linha). Letras minúsculas distintas indicam diferença estatística entre os materiais em uma mesma temperatura (comparação na coluna). Não há comparação entre materiais experimentais e comerciais.

MICRODUREZA KNOOP (KHN)					
	24°C	30°C	45°C	60°C	75°C
EXP A	47,0 (1,3) ^{B,bc}	47,9 (0,7) ^{B,a}	53,8 (2,0) ^{A,a}	54,6 (1,1) ^{A,a}	53,4 (1,9) ^{A,a}
EXP B	46,8 (1,2) ^{C,bc}	45,9 (1,6) ^{C,a}	51,7 (0,6) ^{B,a}	50,7 (1,2) ^{B,bc}	55,5 (2,3) ^{A,a}
EXP C	44,8 (1,0) ^{B,c}	42,0 (0,8) ^{C,b}	46,2 (2,0) ^{B,b}	48,9 (0,6) ^{A,c}	49,1 (0,7) ^{A,b}
EXP D	47,6 (1,8) ^{B,b}	45,4 (1,7) ^{B,a}	50,6 (2,2) ^{AB,a}	54,1 (2,3) ^{A,a}	53,8 (1,3) ^{A,a}
EXP E	51,0 (0,8) ^{B,a}	46,6 (1,3) ^{C,a}	52,1 (2,1) ^{B,a}	53,3 (2,1) ^{AB,ab}	57,2 (3,5) ^{A,a}
ESTELITE	39,2 (1,5) ^{B,d}	38,4 (1,6) ^{B,d}	40,9 (2,2) ^{B,d}	45,1 (1,2) ^{A,c}	48,3 (1,8) ^{A,c}
Z 100	89,4 (4,3) ^{B,a}	102,6 (5,5) ^{A,a}	99,3 (2,8) ^{A,a}	98,9 (3,4) ^{A,a}	96,3 (3,0) ^{AB,a}
Z 350	64,4 (2,1) ^{C,b}	68,3 (2,3) ^{BC,b}	72,4 (1,8) ^{AB,b}	72,2 (2,9) ^{A,b}	74,1 (1,2) ^{A,b}
EMPRESS	36,2 (1,0) ^{C,d}	39,2 (1,6) ^{C,cd}	44,8 (2,9) ^{B,d}	47,1 (1,1) ^{B,c}	54,3 (2,6) ^{A,c}
VITTRA	52,3 (1,6) ^{C,c}	44,7 (2,4) ^{D,c}	63,9 (3,5) ^{B,b}	76,6 (2,3) ^{A,b}	76,1 (4,0) ^{A,b}

Fonte: O autor

Para todos os materiais comerciais o PA aumentou a KHN em relação a do controle (24°C). Apenas a resina Vittra apresentou uma redução de KHN em 30°C em relação ao controle. A resina Z 100 mostrou KHN semelhante à do controle na temperatura de 75°C. As resinas Z 350, Empress e Vittra apresentaram KHN superior à dos respectivos grupos controle a partir de 60°C; a resina Estelite a partir de 45°C e a resina Z 100 a partir de 30°C.

Quando se compara o KHN das resinas experimentais numa mesma temperatura (Figura 5.9), verificou-se que, para a temperatura controle (24°C), a

resina EXP E (75U/25T) mostrou KHN superior à das demais resinas; EXP A (75B/25T), EXP B (50B/50T) e EXP C (30B/30T/30E/10U) apresentaram KHN estatisticamente semelhantes e o da EXP C (30B/30T/30E/10U) foi menor que o da EXP D (20B/60T/10E/10U). Nas demais temperaturas, a resina EXP C (30B/30T/30E/10U) apresentou o menor valor de KHN, exceto em 60°C que foi estatisticamente semelhante ao da EXP B (50B/50T).

Figura 5.8 – microdureza Knoop (KHN) - médias e desvios-padrões de resinas experimentais e resinas comerciais. Letras distintas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) para análise dentro do mesmo material. Não há comparação entre materiais.

Fonte: O autor

Em todas as temperaturas, a resina EXP C (30B/30T/30E/10U) apresentou o menor valor de KHN, exceto na temperatura de 60°C que foi estatisticamente semelhante à EXP B (50B/50T) em 24°C que foi semelhante a EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T).

Quando se compara o KHN das resinas comerciais numa mesma temperatura, verificou-se que a resina Z 100 apresentou os maiores valores de KHN, enquanto os menores valores foram apresentados pelas resinas Estelite e Empress, estatisticamente semelhantes entre si.

A figura 5.10 mostra a diferença percentual do KHN em cada temperatura de PA em relação ao da temperatura controle para cada uma das resinas. A variação percentual indicou uma redução no KHN no PA em 30°C para EXP C (30B/30T/30E/10U) e EXP E (75U/25T). As resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) apresentaram aumento do KHN a partir do PA em 45°C. As resinas EXP C (30B/30T/30E/10U) e EXP D (20B/60T/10E/10U) apresentaram KHN maior que o do controle a partir de 60°C.

A resina EXP E (75U/25T), apenas em 75°C, produziu KHN maior do que o do controle (24°C).

Figura 5.9 – microdureza Knoop (KHN) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais com variação de material. Letras distintas indicam diferença estatística para análise dentro da mesma temperatura. Não há comparação entre temperaturas

Fonte: O autor

Figura 5.10 – diferença percentual da microdureza Knoop (KHN) de resinas experimentais e resinas comerciais em relação à temperatura controle (24°C).

Fonte: O autor

Para as resinas comerciais, apenas a Vittra pré-aquecida em 30°C apresentou redução do KHN em relação ao do controle (24°C). Para a Estelite, o PA a partir de 60°C conduziu a um aumento do KHN em relação ao controle (24°C). A resina Z 100 teve KHN maior em relação ao do controle, no PA em 30°C, 45°C e 60°C. As resinas Z 350, Empress e Vittra apresentaram KHN maior que o do controle (24°C) no PA a partir de 45°C.

5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.3.1 Diferença de cor (ΔE_{ab} e ΔE_{00})

O ΔE_{ab} e o ΔE_{00} (com base nos métodos CIELab e CIEDE 2000, respectivamente) foram calculados a partir da diferença dos dados de cor dos materiais na temperatura controle (24°C) e nas temperaturas de PA.

Os dados foram normais ($p > 0,05$), homocedásticos e apresentaram diferenças estatisticamente significantes na análise de variância ($p < 0,001$). O teste de Bonferroni foi aplicado para identificar as diferenças entre as médias.

Tabela 5.5 – Diferenças de cor (CIELab e CIEDE00) - média e desvio padrão de resinas experimentais e resinas comerciais. Letras distintas indicam diferenças estatísticas entre as temperaturas em um mesmo material e mesmo método (mesma linha). Não há comparação entre materiais e nem entre métodos. Correlação de Pearson comparando os resultados do mesmo material nos dois métodos

	CIELab				CIEDE				CORRELAÇÃO DE PEARSON
	30°C	45°C	60°C	75°C	30°C	45°C	60°C	75°C	
EXP A	1,7 (0,8) ^A	2,6 (0,3) ^A	1,6 (0,5) ^A	2,3 (0,6) ^A	1,1 (0,5) ^c	2,3 (0,1) ^a	1,5 (0,2) ^{bc}	1,9 (0,3) ^b	r = 0,94
EXP B	0,9 (0,1) ^C	1,2 (0,1) ^C	3,3 (0,3) ^A	2,9 (0,2) ^B	0,8 (0,1) ^b	0,9 (0,0) ^b	2,3 (0,2) ^a	2,2 (0,1) ^a	r = 0,99
EXP C	1,1 (0,2) ^B	1,0 (0,2) ^B	3,6 (0,5) ^A	3,5 (0,5) ^A	0,8 (0,1) ^b	0,8 (0,1) ^b	2,4 (0,3) ^a	2,4 (0,3) ^a	r = 0,99
EXP D	1,1 (0,4) ^D	7,4 (0,6) ^A	3,3 (0,1) ^C	4,1 (0,2) ^B	0,8 (0,3) ^d	5,2 (0,4) ^a	2,4 (0,1) ^c	3,0 (0,1) ^b	r = 0,99
EXP E	1,7 (0,6) ^C	6,4 (0,7) ^A	4,4 (0,5) ^B	4,3 (0,4) ^B	1,3 (0,4) ^c	4,5 (0,4) ^a	3,2 (0,3) ^b	3,2 (0,3) ^b	r = 0,99
ESTELITE	3,2 (0,4) ^A	3,8 (0,4) ^A	2,2 (0,3) ^B	3,0 (0,4) ^A	2,3 (0,3) ^{ab}	2,7 (0,3) ^a	1,5 (0,2) ^b	1,7 (1,0) ^{ab}	r = 0,93
Z 100	2,8 (0,2) ^A	0,4 (0,2) ^B	0,4 (0,2) ^B	0,5 (0,1) ^B	2,3 (0,2) ^a	0,3 (0,1) ^b	0,3 (0,1) ^b	0,4 (0,1) ^b	r = 0,99
Z 350	3,8 (0,2) ^B	3,2 (0,2) ^C	4,8 (0,1) ^A	3,4 (0,2) ^C	3,3 (0,2) ^b	3,4 (0,1) ^b	5,0 (0,1) ^a	3,5 (0,1) ^b	r = 0,93
EMPRESS	1,5 (0,3) ^A	1,7 (0,1) ^A	1,9 (1,0) ^A	2,0 (0,2) ^A	1,3 (0,2) ^a	1,5 (0,1) ^a	1,5 (0,6) ^a	1,8 (0,1) ^a	r = 0,83
VITTRA	1,7 (1,0) ^C	4,0 (1,0) ^B	6,6 (1,0) ^A	3,2 (0,4) ^B	1,2 (0,7) ^b	2,0 (0,5) ^b	5,0 (0,8) ^a	2,1 (0,3) ^b	r = 0,94

Fonte: O autor

A tabela 5.5 e as figuras 5.11 e 5.12 apresentam os dados de médias, desvios-padrão e comparações estatísticas para cada material. As comparações estatísticas foram feitas somente entre as diferentes temperaturas de pré-aquecimento em um mesmo material, não comparando materiais diferentes e nem as duas metodologias. O teste de correlação de Pearson foi aplicado para comparação dos dois métodos.

Considerando o valor de $\Delta E \leq 3,3$ como aceitável pelo método CIELab (20, 94), o ΔE das resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) em todas as temperaturas de PA, EXP C (30B/30T/30E/10U) nas temperaturas de PA de 30°C e 45°C, EXP D (20B/60T/10E/10U) em 30°C e 60°C e EXP E (75U/25T) em 30°C, apresentaram valores aceitáveis. Entre as comerciais, apresentaram valores abaixo da referência: as resinas Z 100 e Empress em todas as temperaturas; as resinas Estelite pré-aquecidas em 30°C, 60° e 75°C, Z 350 em 45°C, e Vittra em 30°C e 75°C.

Para o método CIEDE 2000, o valor foi considerado aceitável quando o $\Delta E_{00} \leq 1,8$. A resina EXP A (75B/25T) apresentou maior ΔE_{00} em 45°C e, tanto em 45°C como em 75°C, os valores de ΔE_{00} ficaram acima do valor de referência. Para as resinas EXP B (50B/50T) e EXP C (30B/30T/30E/10U), o ΔE_{00} ficou acima de 1,8 a partir de 60°C; para as resinas EXP D (20B/60T/10E/10U) e EXP E (75U/25T), o PA, a partir de 45°C, levou a valores de ΔE_{00} acima do limite aceitável, embora tenham sido estatisticamente diferentes entre as temperaturas de PA.

Tanto pelo método CIELab e CIEDE 2000, a resina Empress apresentou ΔE estatisticamente semelhante em todas as temperaturas de PA. Para esta resina em 75°C, o valor do ΔE_{00} foi igual ao limite de aceitabilidade.

Figura 5.11 – Diferença de cor (CIELab e CIEDE00) - média e desvio padrão de resinas experimentais. Comparação estatística entre as temperaturas dentro de um mesmo material. Não há comparação entre materiais nem entre métodos. Letras distintas indicam diferenças estatísticas entre as temperaturas em um mesmo material e mesmo método. Referência de valor considerado aceitável (linha verde)

Fonte: O autor

Para a resina Estelite o PA em 60°C resultou na menor ΔE ; no método CIELab o PA resultou em ΔE acima do aceitável e, em 30°C e 45°C, o ΔE_{00} foi maior que o aceitável. Para a resina Z 100 nas temperaturas de 45°C, 60°C e 75°C, os valores de ΔE foram estatisticamente semelhantes e menores que o ΔE em 30°C, em ambos os métodos. Em 30°C o valor de ΔE_{00} ficou acima do aceitável.

Para as resinas Z 350 e Vittra, os maiores valores de ΔE foram obtidos na temperatura de 60°C para ambos os métodos. Para a resina Z 350, apenas em 45°C, o ΔE_{ab} ficou dentro do limite aceitável, e todos os valores de ΔE_{00} foram maiores que o aceitável. Para a Vittra, os valores de ΔE_{ab} em PA de 45°C e 60°C, e os valores de ΔE_{00} no PA a partir de 45°C, ficaram acima do aceitável.

Figura 5.12 – Diferença de cor (CIELab e CIEDE00) - média e desvio padrão da de resinas experimentais. Comparação estatística entre as temperaturas dentro de um mesmo material. Não há comparação entre materiais nem entre métodos. Letras distintas indicam diferenças estatísticas entre as temperaturas em um mesmo material e mesmo método. Referência de valor considerado aceitável (linha verde).

A figura 5.13 ilustra os efeitos de deslocamento nos eixos L^* , a^* e b^* das resinas experimentais nas medidas de ΔE em resposta ao PA.

Figura 5.13 – Diferença dos eixos L^* , a^* e b^* de resinas experimentais pré-aquecidas

Fonte: O autor

As resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) a partir de 45°C apresentaram deslocamento negativo dos eixos a^* e b^* , para o verde e azul, respectivamente. Entre as resinas EXP A (75B/25T), EXP B (50B/50T), EXP C (30B/30T/30E/10U), e EXP D (20B/60T/10E/10U), há um aumento do deslocamento negativo do eixo b^* (amarelo). A resina EXP E (75U/25T) apresenta deslocamento negativo do eixo b^* em todas as temperaturas de PA, e deslocamento positivo do eixo L^* .

Figura 5.14 - Diferença dos eixos L^* , a^* e b^* de resinas comerciais pré-aquecidas

Fonte: O autor

A figura 5.14 indica que a resina Estelite foi a única a apresentar deslocamento negativo do eixo L^* em todas as temperaturas de PA. Já a resina Vittra apresentou deslocamento positivo do eixo L^* em todas as temperaturas de PA.

Para as resinas Estelite e Empress o eixo a^* apresentou deslocamento negativo em todas as temperaturas de PA. Para a resina Z 350, o deslocamento no eixo a^* foi positivo. A resina Vittra em 60°C apresentou os maiores deslocamentos positivos dos três eixos, coincidindo com o maior valor de ΔE .

5.3.2 Razão de contraste (RC)

Os dados de razão de contraste foram normais e homocedásticos e a análise de variância apresentou diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,001$). As diferenças entre as médias foram indicadas pelo teste de Bonferroni. As médias, desvios-padrão e comparação estatística estão apresentados na figura 5.15.

Figura 5.15 - Razão de contraste (RC) - média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais. Comparação entre as variações de temperatura de um mesmo material. Letras iguais significam semelhança estatística. Não há comparação entre materiais.

Fonte: O autor

O PA não produziu efeito na RC das resinas EXP D (30B/30T/30E/10U), e EXP E (20B/60T/10E/10U). A redução na RC foi observada para a resina EXP A (75B/25T) em 30°C, quando comparada ao respectivo grupo controle. A EXP B (50B/50T) em 75°C e a EXP C (30B/30T/30E/10U), em 45°C apresentaram aumento da RC.

O PA não produziu efeito na RC das resinas Estelite e Empress. A redução na RC foi observada para a resina Z 100 em 60°C e para a Vittra em 45°C. Houve aumento na RC para a Z350 e Vittra, ambas em 60°C.

5.3.3 Parâmetro de translucidez (PT)

Os dados de PT foram normais e homocedásticos e a análise de variância apresentou significância estatística ($p < 0,001$). As diferenças entre as médias foram indicadas pelo teste de Tukey. As médias, desvios-padrão e comparação estatística estão apresentados na figura 5.16.

Figura 5.16 – Parâmetro de translucidez (PT) - média e desvio padrão de resinas experimentais e comerciais. Comparação entre as variações de temperatura de um mesmo material. Letras iguais significam semelhança estatística. Não há comparação entre materiais.

Fonte: O autor

O PA não produziu mudanças no PT da maioria das resinas experimentais e comerciais (Figura 5.17). Houve redução na PT para a resina EXP A (75B/25T) em 75°C e para as resinas Vittra e Z350 em 60°C. O aumento da PT foi observado somente para a resina Z 350 em 45°C e 75°C.

Figura 5.17 – Δ Parâmetro de translucidez – limite de perceptibilidade e limite de aceitabilidade de Δ

Fonte: O autor

6 DISCUSSÃO

6.1 ESPESSURA DE PELÍCULA

A hipótese experimental de que o PA é capaz de reduzir a espessura de película das resinas foi parcialmente aceita. Algumas resinas não foram influenciadas pelo PA e outras apresentaram aumento ou redução da espessura de película em temperaturas específicas.

O PA de resinas restauradoras foi estudado por diversos autores como uma maneira de reduzir a viscosidade em consequência do aumento da vibração molecular (13, 16, 43, 55, 64). Com a viscosidade reduzida, seria possível um manuseio mais fácil do material, maior adaptação e molhabilidade das paredes do preparo cavitário (2, 6).

O uso de resinas restauradoras pré-aquecidas como agente de cimentação em substituição ao cimento resinoso fotoativado foi proposto por outros estudos (5, 9, 13, 43, 60). Para isto, seria desejado que as resinas restauradoras tivessem a viscosidade reduzida pelo PA para que fossem capazes de formar películas de cimentação menos espessas. Porém, muitas resinas não apresentam esta diminuição, sugerindo que a resposta ao PA pode ser influenciada por fatores como a composição monomérica, grau de reticulação polimérica, conteúdo e forma de partículas de carga, presença de aditivos para tratamento de superfície, entre outros (21, 57, 64).

No presente trabalho, a medida da espessura de película de resinas restauradoras pré-aquecidas foi utilizada como uma referência indireta da viscosidade do material (22). Todavia, as devidas diferenças entre os conceitos foram guardadas. A viscosidade é definida como uma medida da resistência das moléculas ao fluxo e um alto valor de viscosidade é indicativo da presença de interações intermoleculares mais fortes (23). A espessura de película é a medida da menor espessura alcançada pelo material interposto entre placas de vidro e depende da magnitude e tempo de aplicação da força e da composição e estrutura do material (43).

Em temperatura ambiente, a viscosidade dos monômeros das resinas restauradoras depende do tamanho e flexibilidade da cadeia (presença ou ausência

de anéis) e da existência de grupos laterais que possam estabelecer ligações com cadeias vizinhas (48). Por esta razão, diversas combinações monoméricas de resinas restauradoras, tal como usado neste trabalho, existem com o fim de ajustar a viscosidade da matriz orgânica (57). Em temperatura ambiente, o Bis-GMA apresenta viscosidade de 1200 Pa s, o TEGDMA de 0,011 Pa s, o UDMA de 23,1 Pa s e o Bis-EMA de 0,9 Pa s (23).

As resinas experimentais usadas no trabalho atual foram produzidas com a mesma quantidade, tamanho e tipos de cargas e variaram nos tipos e proporções de monômero ([quadro 4.1](#)). Assim, consideramos que as alterações de espessura de película nestas resinas devem se relacionar principalmente com o efeito do PA sobre a composição monomérica. Ainda é importante dizer que os efeitos do PA em condição de isoterminia podem não corresponder ao PA em condições clínicas.

Com exceção da resina EXP B (50B/50T), as demais resinas experimentais contendo Bis-GMA (EXP A, EXP C e EXP D) apresentaram redução da espessura de película com o PA. O Bis-GMA possui estrutura molecular rígida com dois anéis aromáticos, duas hidroxilas, alto peso molecular e capacidade de formar ligação de hidrogênio, levando-o a apresentar maior viscosidade (21, 48, 57). A resina EXP A (75B/25T) apresenta maior proporção de Bis-GMA em relação à EXP B (50B/50T) e formou uma película com maior espessura em temperatura ambiente. Porém, com aumento de temperatura, o Bis-GMA apresenta maior redução da viscosidade justificando a maior redução de espessura de película da resina EXP A em resposta ao PA.

Assim, como o Bis-GMA tem viscosidade mais alta, espera-se que as resinas com maior quantidade de Bis-GMA apresentem maior diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (48), em razão do aumento da mobilidade das cadeias que permite, inclusive, a ocorrência de mais reações de polimerização ao formar um ambiente menos restrito (38).

Quando as espessuras de película das resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) foram comparadas em cada temperatura ([figura 5.2](#)), observou-se que as diferenças não foram estatisticamente significantes, apesar de se esperar uma viscosidade menor na resina de maior concentração de TEGDMA conforme relatado pela literatura (51).

A resina experimental à base de UDMA (EXP E – 75U/25T), em todas as temperaturas, apresentou as maiores espessuras de película ([figura 5.1](#) e [figura 5.2](#)),

de acordo com estudos anteriores (37). Comparando as resinas EXP A (75B/25T) e EXP E (75U/25T), que diferem apenas no monômero base, a espessura de película da resina de UDMA reduziu somente a partir de temperaturas de PA maiores (60°C), o que sugere a necessidade de maior energia térmica para a redução de sua espessura em relação à resina que contém o Bis-GMA (48).

As resinas EXP C (30B/30U/30E/10T) e EXP D (20B/60U/10E/10T) formadas pela combinação de quatro tipos de monômeros, têm menor proporção de Bis-GMA associada a diferentes quantidades de Bis-EMA, UDMA e TEGDMA e apresentaram redução somente em temperaturas específicas. Este comportamento ocorre possivelmente pela interação dos diferentes monômeros em resposta ao PA, dificultando uma correlação precisa com a composição a partir dos testes feitos.

As resinas comerciais foram escolhidas com base na composição monomérica informada pelos fabricantes de modo que correspondessem, ainda que de forma não precisa, a cada uma das composições monoméricas das resinas experimentais. O objetivo não foi o de comparar resinas experimentais com as comerciais, mas apenas verificar se o comportamento das resinas experimentais poderia prever o comportamento da resina comercial de composição monomérica correspondente.

Resinas comerciais são materiais complexos compostos por cargas inorgânicas, monômeros, corantes, fotoiniciadores e co-iniciadores, cujas proporções entre os componentes variam amplamente e não são claramente informadas pelos fabricantes. As diferenças nas quantidades relativas desses constituintes, juntamente com o tipo e o tamanho das partículas, certamente afetam as propriedades de manipulação dos compósitos dentários (6, 17, 60, 95).

Independentemente da composição monomérica e inorgânica de cargas, observamos neste trabalho que as resinas comerciais testadas não apresentaram um padrão de resposta da espessura de película ao PA. Diversos trabalhos que mediram a espessura de película de resinas comerciais pré-aquecidas encontraram respostas que variaram em função da temperatura do PA e da composição da resina, concluindo que a resposta ao PA é marca dependente e não conseguiram estabelecer relação entre o percentual de carga, distribuição de tamanho, consistência da resina e a espessura de película (1, 16, 21, 22, 43, 55).

Quando a viscosidade de resinas restauradoras comerciais e experimentais em função da temperatura de PA é medida por ensaios dinâmicos de cisalhamento, evidencia-se a redução de viscosidade com aumento da temperatura (4, 17, 56, 60,

95). Silikas e Watts (56) observaram que a concentração de monômero diluente e a temperatura do pré-aquecimento são inversamente proporcionais à viscosidade de resinas experimentais. Apesar disso, a diferença entre os resultados obtidos com ensaio de espessura de película e com métodos dinâmicos de cisalhamento sugere que a relação entre viscosidade e espessura de película deve ser realizada com ressalvas.

Ainda que a composição monomérica promova influência no comportamento reológico dos materiais, a combinação do tipo, tamanho e conteúdo de partículas de carga (96) também afetam a espessura de película, como evidenciado por Tomaselli e col. (1). Como são inúmeras as combinações entre composição monomérica e fração, tamanho e tipos de carga, é improvável que uma mesma temperatura produza alterações de viscosidade e espessura de película semelhantes em todas as resinas comerciais (21, 22, 60).

Alguns trabalhos vêm avaliando o uso de resinas restauradoras pré-aquecidas para cimentação de peças estéticas indiretas como facetas e inlays/onlays de cerâmica (13, 17). De acordo com a norma ISO 4049 (66), um agente de cimentação resinoso deve ser capaz de produzir uma película cimentação de até 50 μm de espessura. Camadas de cimento muito espessas podem levar ao desajuste interno dessas restaurações indiretas e a desadaptações marginais que podem favorecer o formação de biofilme e sobrecontorno com comprometimento estético (67).

No presente estudo, todas resinas experimentais e comerciais apresentaram espessura de película acima de 50 μm . Este resultado está em acordo com o de outros trabalhos que propuseram o pré-aquecimento de resinas restauradoras comerciais e indicaram que, independentemente da temperatura de PA, as resinas restauradoras não reduziam a espessura de película suficientemente para alcançar a espessura obtida com resinas fluidas ou cimentos resinosos (21, 22, 43).

Por outro lado, restaurações indiretas de cerâmica podem apresentar desadaptações internas de até 340 μm (± 143 μm) (70) e desajustes marginais da ordem de 132 μm (97). Estes espaços internos formados pelos desajustes requerem um preenchimento com o agente de cimentação que irão formar uma interface mais espessa que aquela determinada pela norma ISO 4049 (66). Assim, embora o cimento deva produzir espessura de película menor que 50 μm , a desadaptação interna das peças protéticas, resultado do processo de moldagem/aquisição de imagem e

produção da peça, podem demandar uma maior espessura de material de cimentação.

6.2 GRAU DE CONVERSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.2.1 Grau de conversão

A hipótese experimental referente ao GC foi parcialmente aceita, já que somente para algumas resinas comerciais o PA alterou significativamente o GC.

Neste trabalho, as medidas de GC foram realizadas em dois momentos, 1 hora e 24 horas após a fotoativação, para identificar o aumento do GC alcançado com a reação de escuro em todas as condições de pré-aquecimento. Além disto, importa alertar que os dados deste trabalho foram obtidos em isoterminia e podem não corresponder aos resultados obtidos em pré-aquecimento realizado em condições clínicas devido à perda de calor.

A reação de polimerização depende da temperatura e a taxa de conversão aumenta com o aumento da temperatura (43). Medir a conversão de ligações duplas $C=C$ em ligações simples é considerado um importante indicador para as propriedades físicas prospectivas de um determinado sistema de resina (37) e, geralmente, um GC elevado está associado a características mecânicas superiores (23, 98).

A composição monomérica é responsável por boa parte das características de viscosidade e mobilidade molecular durante a polimerização, influenciando o GC e a reticulação da matriz polimérica (23, 33, 39). A viscosidade dos monômeros afeta os movimentos segmentares dos radicais nos estágios iniciais da polimerização, antes que a mobilidade do meio se torne restrita devido à formação da rede (51). Com o aumento da temperatura, pode-se esperar uma alteração sobre a viscosidade, mobilidade molecular e segmentar da cadeia polimérica, com aumento da frequência de colisões de espécies reativas e adiamento da fase de autodesaceleração (7, 8, 27, 32, 38, 54). Assim, é possível que o GC aumente significativamente quando uma resina comercial fotoativada é aquecida antes da polimerização já que a conversão

final é controlada pelas limitações de difusão do meio de reação e não pela quantidade de monômero não reagido no sistema (38).

Pela análise dos resultados de GC na leitura de 1h ([tabela 5.2](#)), observa-se que o GC de todas as resinas experimentais aumentou em pelo menos uma temperatura de PA, tal como encontrado em alguns estudos (1, 15, 21, 55, 99). Porém, entre as resinas comerciais não foi observado o mesmo comportamento, onde somente a resina Estelite no PA a 75°C teve aumento do GC na leitura de 1h, não ocorrendo alteração para as demais resinas, resultado também corroborado por estudos anteriores (5, 64, 99).

As resinas experimentais EXP A, EXP B e EXP E são compostas por dois tipos de monômeros: um monômero base (Bis-GMA ou UDMA) e o TEGDMA como diluente. As resinas EXP A (75B/25T) e EXP B (50B/50T) à base de Bis-GMA, diferem entre si apenas nas proporções dos monômeros e foi observado que em todas as temperaturas de PA a resina EXP B (com maior conteúdo de TEGDMA) apresentou valores de GC superiores aos da EXP A ([tabela 5.2](#)), como encontrado por Atai e col. (100). Este comportamento possivelmente é em função da maior mobilidade que o TEGDMA é capaz de proporcionar ao meio e a sua maior concentração de ligações duplas (6,99 mol/kg) comparadas às do Bis-GMA que aumentam a reatividade do sistema. Além disso, a taxa de polimerização (R_p) do TEGDMA aumenta mais tardiamente que a do Bis-GMA, levando a uma maior conversão do monômero diluente em relação ao monômero base (23, 37, 38, 42, 50, 95, 101).

As resinas EXP A (75B/25T) e EXP E (75U/25T), ambas sistemas binários de monômeros, apresentam o mesmo percentual de monômero diluente e diferem no monômero base. Entre estas, pode-se observar que em temperatura ambiente a resina à base de UDMA apresenta maior GC, contudo a resina à base de Bis-GMA tem melhor desempenho quando pré-aquecida, sugerindo uma maior sensibilidade deste monômero ao calor, possivelmente com maior redução da viscosidade e melhora na reatividade do material.

Embora o GC seja indicado por alguns estudos com preditor do desempenho mecânico, importa esclarecer que o aumento do GC em sistemas que contêm TEGDMA nem sempre se traduz em melhora das propriedades mecânicas do polímero, pois este monômero em razão da sua estrutura molecular, além da própria reticulação, está mais sujeito ao fenômeno da ciclização do que moléculas mais rígidas como o Bis-GMA (8, 27, 36). Os monômeros diluentes tornam o sistema mais

reativo, porém podem produzir ligações que formam ciclos primários que aumentam o GC, mas não contribuem para a formação da reticulação (34, 37). Logo, a ciclização embora compute um aumento no GC não favorece o aumento da resistência mecânica do material, além de apresentar efeito análogo ao de plastificantes (38, 51, 102).

Polímeros que apresentam um alto grau de conversão e também um alto grau de reticulação, em geral, resultam em material com desempenho mecânico superior e menor susceptibilidade à ação de enzimas na degradação hidrolítica de monômeros (34, 98, 103). Durante a fase de propagação da polimerização ocorre uma ligação de segmentos interpenetrantes da cadeia linear que formam o reticulado polimérico, cuja totalidade determina as propriedades do material (31). Ainda neste sentido, polímeros com valores de conversão semelhante podem ter diferentes densidades de ligações cruzadas (reticulação) (34, 98). Em razão disto, a avaliação do GC isoladamente pode não ser o melhor preditor de desempenho mecânico da restauração (8). No trabalho atual não foram feitos testes para avaliar o grau de reticulação das resinas. A avaliação do GC juntamente com a dureza pode ser utilizado como um indicativo do grau de reticulação (102).

O aumento do GC observado entre 1h e 24h é causado pela reação de polimerização que continua na ausência de luz, chamada de “reação de escuro”. Na reação de escuro os radicais que foram previamente formados enquanto havia oferta de luz, continuam a se propagar até a terminação da reação (38). No presente estudo, foi possível observar que os maiores aumentos de GC que ocorreram na reação de escuro, ao qual chamamos de saldo do GC ([figura 5.4](#)), foram obtidos para as resinas fotoativadas na temperatura ambiente (24°C), exceto para a Vittra em 60°C. Além disso, observamos que, na leitura de 24h, algumas resinas pré-aquecidas apresentaram GC menor que o do grupo controle (24°C).

Em consideração à comparação dos resultados obtidos nos dois momentos de leitura do GC, é possível supor que o PA proporcionou uma maior polimerização em menor tempo. Assim, maiores quantidades de monômeros residuais e radicais potencialmente polimerizáveis na reação de escuro ficaram precocemente aprisionados na matriz polimérica, impedidos de continuarem a reação, restando poucos espécimes reativos viáveis para conversão na reação de escuro pela restrição de mobilidade dada pela vitrificação da resina (104). Em um trabalho anterior identificou-se que resinas que foram expostas a um maior tempo de exposição à luz, um maior GC foi obtido em 1h com um menor o aumento do GC na reação de escuro

(após 24h), sugerindo que a reação entra na etapa de autodesaceleração precocemente (52). De maneira análoga, o PA favoreceu o aumento do GC durante o período de exposição à luz do fotoativador, com uma aceleração na conversão de ligações duplas em ligações simples.

Os presentes resultados são apoiados por trabalhos prévios que observaram que o GC de resinas pré-aquecida comparado à de resinas mantidas em temperatura eram inicialmente diferentes e que as diferenças de GC após 24h a 72h tendem a cair e tornam-se potencialmente nulas (1, 99).

Comparando as resinas comerciais, não foi possível relacionar a resposta do GC ao PA exclusivamente com a composição monomérica. Outros fatores influenciam o GC, como o índice de refração da matriz e das cargas, fração, tamanho e tipos de carga, além do sistema de iniciação de polimerização, pela interferência no processo de ativação-iniciação e pelos eventuais prejuízos na transmissão de luz dentro do material (1, 105, 106). Vários autores também observaram que as respostas das resinas comerciais ao PA variam entre marcas (5, 107). Provavelmente estas diferenças estão relacionadas com as formulações distintas dos materiais que não é informada de maneira precisa pelos fabricantes, dificultando a análise mais minuciosa pelo pesquisador (24).

Assim, a busca deste trabalho se concentrou em compreender os padrões gerais de comportamento de resinas compostas pré-aquecidas. Porém, sugerimos que havendo o interesse particular por algum material comercial, este deve ser analisado exclusivamente.

Embora não seja tema de pesquisa deste trabalho, vale considerar que o aumento do GC e da taxa de conversão em função do PA, pode levar ao aumento de tensões de polimerização das resinas (7, 108-110). Assim como o PA, a presença de monômeros diluentes alifáticos de baixo peso molecular aumentam a reatividade de moléculas rígidas como o Bis-GMA, mas também podem aumentar a contração de polimerização da resina, quanto maior for a sua proporção (100). Entretanto, o PA que pode aumentar a taxa de polimerização, pode também ter efeito na relaxação da cadeia polimérica e aumento do volume livre, havendo portanto um equilíbrio delicado na cinética de polimerização das resinas (110, 111). Outra questão a se considerar é que a cinética de polimerização de materiais PA e polimerizados em isoterminia não é necessariamente igual aos materiais que foram pré-aquecidos em ambiente sem

manutenção da temperatura. Portanto, a escolha do PA como meio de otimização de resinas restauradoras deve considerar todos os possíveis efeitos sobre o material.

6.2.2 Resistência à flexão biaxial (RFB)

A hipótese experimental de que o PA produz aumento na RFB das resinas foi parcialmente rejeitada. A RFB das resinas experimentais e comerciais não aumentou com o PA, com exceção para as resinas experimentais EXP A (75B/25T) em 75°C, EXP E (75U/25T) em 45°C e para as resinas comerciais Filtek Z 100 em 45°C e Vittra em 60°C e 75°C.

Diversos estudos que pesquisam o efeito do pré-aquecimento nas propriedades mecânicas de resinas restauradoras têm a resistência à flexão como um dos parâmetros de avaliação. Entre os métodos mais usados na literatura atual estão a resistência à flexão de três pontos e a biaxial, que segundo Chung e col. apresentam uma correlação de 0,72 (112).

Na pesquisa atual, foi utilizada a metodologia de resistência à flexão biaxial. Para este ensaio, o preparo e fotoativação dos espécimes foram feitos nas diferentes temperaturas de PA com a manutenção constante das temperaturas, que chamamos no presente estudo de condição de isoterminia. A geometria dos corpos de prova permitiram fotopolimerização única, com dose de energia de 20 J/cm², permitindo homogeneidade de oferta de luz (113). Trabalhos anteriores afirmam que as propriedades mecânicas são diretamente relacionadas ao GC e reticulação da matriz polimérica (37, 98, 114) e que o PA é capaz de elevar as propriedades mecânicas devido ao aumento do GC (5, 8, 65, 115, 116). Embora os valores médios tenham sido melhorados com o PA em algumas resinas, os desvios padrão foram muito grandes e inviabilizaram a distinção entre as diferentes temperaturas ([figura 5.5](#)). Comportamento semelhante foi encontrado por outros autores(43, 113).

As resinas experimentais à base de Bis-GMA e TEGDMA, na comparação entre os materiais, foram estatisticamente semelhantes em todas as temperaturas ([figura 5.6](#)). Contudo, a resina EXP A (75B/25T) que possui menor concentração de TEGDMA

que a EXP B (50B/50T), apresentou diferença estatística significativa em 75°C. A molécula de Bis-GMA que tem maior peso molecular e menor mobilidade, poderia trazer prejuízos ao GC pela maior rigidez do meio e, conseqüentemente à RFB. Entretanto, o PA além de reduzir a viscosidade, melhora a mobilidade deste sistema monomérico e tende compensar a estrutura rígida do Bis-GMA, que pela sua estrutura molecular e a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares contribuem para o aumento da resistência do polímero (48, 50). Um aumento na concentração de TEGDMA pode aumentar o efeito sinérgico com o Bis-GMA (23, 37, 38), aumentando o GC. Contudo, em concentrações maiores de TEGDMA existe o risco de um aumento de ciclização no sistema polimérico com prejuízo para a RFB da resina em função da heterogeneidade da matriz (37, 39).

A RFB da resina experimental EXP E, à base de UDMA, foi estatisticamente semelhante à daquelas baseadas em Bis-GMA/TEGDMA (EXP A e EXP B) nas diferentes temperaturas, exceto em 75°C ([figura 5.6](#)). Embora trabalhos anteriores afirmem que a reticulação produzida por resinas a base de UDMA é mais eficiente em razão de sua estrutura ser menos rígida, o Bis-GMA parece ser mais reativo que o UDMA em temperaturas elevadas (48), justificando o aumento do GC e, conseqüentemente, da RFB.

As resinas experimentais formuladas com os quatro tipos de monômeros não apresentaram diferenças significativas da RFB com a temperatura ambiente. O grande desvio padrão encontrado em todos os materiais dificultou a análise dos resultados. Além disto, as variadas características de cada monômero tornou-se provavelmente atenuada entre os componentes da matriz polimérica.

As resinas Filtek Z 100 e Filtek Z 350 apresentaram as maiores médias de RFB na maioria das temperaturas entre as resinas comerciais, embora a resina Filtek Z 350 não tenha sofrido aumento entre as diferentes temperaturas de PA em relação ao controle. Mas assim como as resinas experimentais, apresentaram um desvio padrão elevado, não sendo possível distinguir maiores diferenças.

6.2.3 Microdureza Knoop (KHN)

A hipótese experimental de que o PA produziria um aumento da microdureza foi aceita.

A dureza de uma resina é comumente relacionada com outras propriedades mecânicas como rigidez e resistência ao desgaste etc. (72, 75). O PA tem sido proposto como uma forma de aumentar a dureza das resinas sem modificar a sua composição, influenciando principalmente na viscosidade da matriz monomérica e na cinética da polimerização (2, 17, 25, 55, 64). O PA pode levar a um maior GC, um aumento na reticulação da matriz polimérica e, conseqüentemente, a um aumento das propriedades mecânicas das resinas, em especial a microdureza (8, 27, 42, 43).

No presente trabalho, todas as resinas testadas apresentaram aumento estatisticamente significativo da KHN com o PA a partir da temperatura de 45°C. Resultados similares foram encontrados por outros autores que estudaram os efeitos do PA em resinas restauradoras (9, 55, 75, 76, 107, 117). Porém, algumas pesquisas que mediram a microdureza de resinas comerciais não obtiveram aumento com o PA (118, 119). As diferenças de respostas tanto podem ser por variações no método como a condução do experimento em condição de não isoterminia, como também por particularidades da composição dos materiais comerciais. Como previamente relatado, a avaliação conjunta do GC e da dureza pode ser um indicativo mais seguro para avaliar o grau de reticulação e as demais propriedades mecânicas das resinas.

Para sistemas a base de Bis-GMA e TEGDMA, o aumento da quantidade de Bis-GMA tende a reduzir o GC (37), todavia com menor efeito sobre a resistência mecânica e a KHN do material, pois a cadeia do polímero é mais rígida e rede polimérica mais resistente (42). A redução na proporção de TEGDMA aumenta a densidade de ligações duplas remanescentes e a reticulação do polímero diminui (42). Na análise da diferença percentual da KHN em relação aos respectivos grupos controle ([figura 5.10](#)), verificou-se que as resinas experimentais a base de Bis-GMA tiveram KHN superior se comparados aos da resina a base de UDMA em todas as temperaturas de PA. Estes achados são sustentados por outros estudos que indicam que resinas a base de Bis-GMA são mais sensíveis ao PA e apresentam maior redução de viscosidade com o calor, aumentando a mobilidade do sistema e conseqüente aumento do GC (48). Entre as resinas comerciais, a mesma relação de aumento percentual de KHN pode ser visto na resina Estelite, possivelmente pela maior proporção de Bis-GMA na sua composição.

Quanto à KHN nas diferentes temperaturas de PA, para a maioria das resinas o PA em 30°C não influenciou ou reduziu o KHN das resinas. Todavia, em temperaturas acima de 45°C, todas as resinas apresentaram aumento na KHN. A resina Z 100 apresentou um padrão particular de resposta ao PA, pois à medida que a temperatura aumentava, o ganho percentual de KHN diminuía, indicando que o efeito da ciclização da cadeia polimérica pode levar a uma redução na densidade da reticulação e a um menor aumento da KHN (34).

As resinas comerciais que apresentaram maior aumento percentual da KHN foram a Empress e Vittra, ambas com as maiores proporções de UDMA, diferentemente do que ocorreu para resinas experimentais com UDMA (EXP D e EXP E). Possivelmente a razão para esta diferença esteja nos tipos, tamanho e fração de conteúdo inorgânico, uma vez que o desempenho mecânico de uma resina restauradora depende da microestrutura final produzida pela combinação sinérgica da matriz orgânica e das cargas de reforço (23, 105, 120).

A resina Estelite chamou atenção pelo aumento da KHN proporcional à temperatura de PA. Este comportamento ilustra bem a resposta favorável do Bis-GMA ao PA que parece ter possibilitado um aumento da reticulação da resina, uma vez que o GC não aumentou com a temperatura.

6.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

As medidas de diferença de cor (ΔE), razão de contraste (RC) e parâmetro de translucidez (PT) foram realizadas para cada resina separadamente, comparando as pré-aquecidas com seu respectivo grupo controle (24°C). A hipótese experimental de que o PA não altera a cor das resinas compostas foi parcialmente aceita. Observou-se que houve alteração do ΔE , da RC e do PT de algumas resinas, em temperaturas específicas de PA.

As diferenças de cor (ΔE) das resinas usadas neste estudo foram calculadas pelos métodos CIELab (ΔE_{ab}) e CIEDE 2000 (ΔE_{00}) a partir de medidas feitas em um espectrofotômetro de bancada. Para cada material, uma forte correlação de Pearson entre os dois métodos foi identificada ($r^2 \geq 0,83$), tal como encontrada por outros

autores (12, 92). Segundo a literatura, a fórmula de cálculo do CIEDE 2000 demonstrou-se mais ajustada às respostas de observadores treinados, fornecendo melhores avaliações dos limiares de perceptibilidade e aceitabilidade (92, 121).

No presente estudo, os valores de aceitabilidade adotados para o sistema CIELab foram de $\Delta E_{ab} < 3,3$ (20, 94), com os limites das diferenças cromáticas para o eixo a^* de $\Delta E_{a^*} < 1,1$ e para o eixo b^* , $\Delta E_{b^*} < 2,1$ (122); para o sistema CIEDE 2000, o limite foi de $\Delta E_{00} < 1,8$ (77). O método CIEDE 2000 difere do CIELab por usar, além dos parâmetros de L^* , a^* e b^* , funções de ponderação que envolvem luminosidade, croma e matiz (61, 93, 123). Em razão destas diferenças, os limites de aceitabilidade dos dois métodos são distintos, fazendo com que uma maior quantidade de condições experimentais avaliada pelo método CIEDE 2000 se encontrasse acima do limite de aceitabilidade.

Com exceção da EXP A (método CIELab) e da Empress nos dois métodos, todas as resinas apresentaram diferenças estatísticas significativas de ΔE entre as temperaturas de PA.

Embora em alguma medida todas as resinas experimentais tenham apresentado variação no ΔE , as maiores diferenças foram apresentadas pelas resinas com UDMA, sugerindo que as resinas que apresentam este monômero foram mais susceptíveis à alteração de cor. Com o PA de resinas com UDMA, observou-se uma tendência ao deslocamento do croma para o vermelho (positivo) e para o azul (negativo), o além de um aumento da luminosidade ([figura 5.13](#)). A partir de 45°C, estas resinas apresentaram valores de ΔE acima do limite de aceitabilidade tanto para ΔE_{ab} quanto para ΔE_{00} ; as variações do eixo b^* também ficaram acima do limite de aceitabilidade. As resinas à base de Bis GMA e Bis EMA apresentaram maior estabilidade de cor quando pré-aquecidas. Isto pode estar relacionada à estrutura polimérica de alta resistência formada e pela rigidez e alto peso molecular destes monômeros.

Outro componente das resinas que pode influenciar na cor é o sistema fotoiniciador. Muitas resinas utilizam a canforoquinona (CQ) como fotoiniciador e uma amina terciária como agente redutor (10, 20, 124, 125). Embora usado em quantidades muito pequenas, de aproximadamente 0,03 a 0,1% (m/m, percentual em massa), o sistema CQ-amina pode reagir com o oxigênio, monômeros residuais ou outros grupos aromáticos e causar um efeito de amarelamento a longo prazo (19, 29, 125). A resina Vittra é a única que possui um sistema fotoiniciador diferente da

canforoquinona. Ao se tentar relacionar o ΔE com o GC, observa-se que as resinas nas condições experimentais que conduziram a um maior GC apresentaram maiores deslocamentos negativos do eixo b^* , portanto, com uma redução do amarelamento. Este efeito pode ser relacionado a um maior consumo de CQ no processo de polimerização. As condições experimentais favoreceram o aumento do GC conduziram a menor alteração na cor do polímero, não somente pela formação de um polímero mais estável, como também possivelmente pela redução de CQ-aminas disponíveis para reação com outros componentes.

Outro aspecto relevante nas propriedades ópticas de uma resina composta refere-se à translucidez que pode ser avaliada por meio do parâmetro de translucidez (PT) e da razão de contraste (RC) (79, 82). A translucidez/opacidade compõem os atributos ópticos do material e relacionam-se à capacidade de mascaramento de um fundo de cor alterada (19, 29, 81, 82). Resinas compostas restauradoras possuem valores de PT variando entre 8 e 21 para espessuras de 1,0 a 1,5 mm (85). No dente humano, o PT do esmalte e da dentina estão na ordem de 18,7 e 16,4, respectivamente (126). As resinas avaliadas neste trabalho apresentaram, na sua maioria, valores de PT acima de 20, com exceção para as resinas EXP E e Vittra em 60°C que produziram PT abaixo de 19.

A translucidez está estreitamente relacionada à diferença entre os índices de refração (IR) da matriz polimérica e das partículas (29) e pode ser influenciada pela espessura do material e pela presença de pigmentos no polímero (127, 128). De modo geral, quanto maior a diferença entre os IR dos componentes, maior a opacidade (129). Os monômeros usados nas resinas experimentais também estão presentes nas resinas comerciais e apresentam os seguintes índices de refração: Bis-GMA = 1,55; Bis-EMA = 1,53; UDMA = 1,49; TEGDMA = 1,46 e o vidro de bário, utilizado como carga nas resinas experimentais, apresenta IR de 1,55 (23).

A razão de contraste (RC) mede a opacidade do material e corresponde à razão entre a reflectância sobre um fundo preto e um fundo branco (126, 130), variando de 0, para um material perfeitamente transparente, a 1, para um material completamente opaco (83). Trabalhos anteriores que usaram os valores de RC para calcular o PT (131), identificaram uma forte correlação negativa entre estes (83, 126).

Trabalhos prévios indicam que maiores frações de Bis-GMA podem ser usadas para aumentar a translucidez de resinas compostas (81, 83, 102). O Bis-GMA e o Bis-EMA são os monômeros de IR mais próximos aos das partículas utilizadas nas resinas

experimentais (81, 82). De fato, no presente estudo as resinas com maiores concentrações de Bis-GMA e Bis-EMA apresentaram as menores RC e maiores valores de PT. Contrariamente, a resina de maior conteúdo de UDMA (EXP E) apresentou os maiores valores de RC entre as resinas experimentais, certamente devido a maior diferença entre os IR do UDMA e da carga; entre as resinas comerciais este efeito não foi tão evidente.

Além da compatibilidade entre o IR da matriz polimérica e das cargas, o tamanho, os tipos e a fração volumétrica das partículas podem levar a alterações significativas na translucidez (29, 82, 85, 127, 128, 131, 132). A resina Empress, que é composta pelo monômero UDMA e pela menor proporção carga/matriz, apresentou PT similar ao das outras resinas comerciais, que se justifica possivelmente pela relação de compensação da maior diferença de IR carga/matriz com a menor fração de conteúdo inorgânico (82).

O processo de polimerização pode alterar a translucidez da resina composta (133), pois o IR de um monômero geralmente aumenta com a cura (24, 134-137). No presente trabalho, as alterações na translucidez foram pontuais e, embora o PA tenha conduzido a um aumento do GC de resinas em 1h, não foi possível identificar qualquer correlação do GC com os valores de PT ou RC. Howard e col. (135), por sua vez, identificaram uma correlação linear forte entre GC e o IR.

Salas e col. (93) avaliaram a diferença entre o PT (ΔPT) de resinas e estabeleceram limites de perceptibilidade e aceitabilidade de 0,62 unidades e 2,62 unidades da escala CIEDE 2000, respectivamente. Todas as resinas, em pelo menos uma temperatura de PA, ultrapassou o limite de perceptibilidade e apenas a resina Vittra, no PA de 60°C, extrapolou o limite de aceitabilidade ([figura 5.17](#)).

Pelos achados de alteração de cor e translucidez, entendeu-se que o tipo, tamanho e fração volumétrico do conteúdo inorgânico, tipos e proporções de monômeros, sistema de iniciação, pigmentos e a microestrutura formada no compósito interferem sobremaneira nos efeitos ópticos (79). As propriedades ópticas são, portanto, influenciadas pela interação de todos estes fatores.

7 CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos e nas hipóteses experimentais avaliadas, o presente estudo, dentro da sua limitação, conclui que:

- o PA reduziu a espessura de película da maioria das resinas experimentais, em pelo menos uma temperatura de PA, mas não garantiu a redução da espessura de película das resinas comerciais estudadas, que tiveram respostas marca-dependentes;

- todas as resinas comerciais estudadas produziram espessura de película maiores que 50 μm , em qualquer temperatura, indicando que seu uso como agente de cimentação seria indicado para casos de peças protéticas com desadaptações internas maiores que 50 μm ;

- com exceção da resina Empress, todas as resinas mostraram aumento do GC após 24 horas, independente do PA; nas temperaturas de 24°C e 60°C as resinas comerciais alcançaram os maiores aumentos do GC com a reação de escuro;

- o PA afetou pouco a RFB enquanto a microdureza foi melhorada;

- o PA pode afetar as propriedades ópticas das resinas de forma perceptível, variando a intensidade de acordo com o material e a temperatura.

Logo, o pré-aquecimento de resinas restauradoras comerciais teve efeitos que puderam melhorar suas características e não foram observados prejuízos aos materiais. Entretanto, devido a particularidade de respostas de cada marca em diversos parâmetros, sugere-se que cada material seja previamente testado.

REFERÊNCIAS¹

1. Tomaselli LO, Oliveira DCRS, Favarão J, Silva AFD, Pires-de-Souza FCP, Geraldeli S, et al. Influence of Pre-Heating Regular Resin Composites and Flowable Composites on Luting Ceramic Veneers with Different Thicknesses. *Braz Dent J.* 2019 Oct 7;30(5):459-66. doi 10.1590/0103-6440201902513. PMID: 31596330.

2. Wagner WC, Aksu MN, Asku MN, Neme AM, Linger JB, Pink FE, et al. Effect of pre-heating resin composite on restoration microleakage. *Oper Dent.* 2008;33(1):72-8. doi: 10.2341 / 07-41.

3. Baroudi K, Mahmoud RS. Improving Composite Resin Performance Through Decreasing its Viscosity by Different Methods. *Open Dent J.* 2015 Jun 26;9:235-42. doi: 10.2174/1874210601509010235. PMID: 26312094; PMCID: PMC4541310.

4. Ahn KH, Lim S, Kum KY, Chang SW. Effect of preheating on the viscoelastic properties of dental composite under different deformation conditions. *Dent Mater J.* 2015;34(5):702-6. doi: 10.4012/dmj.2015-042. PMID: 26438995.

5. Fróes-Salgado NR, Silva LM, Kawano Y, Francci C, Reis A, Loguercio AD. Composite pre-heating: effects on marginal adaptation, degree of conversion and mechanical properties. *Dent Mater.* 2010 Sep;26(9):908-14. doi: 10.1016/j.dental.2010.03.023.

6. Yang J, Silikas N, Watts DC. Pre-heating effects on extrusion force, stickiness and packability of resin-based composite. *Dent Mater.* 2019 Nov;35(11):1594-602. doi: 10.1016/j.dental.2019.08.101.

7. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Effect of temperature on composite polymerization stress and degree of conversion. *Dent Mater.* 2014 Jun;30(6):613-8. doi: 10.1016/j.dental.2014.02.024.

8. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. *J Dent Res.* 2005 Jul;84(7):663-7. doi: 10.1177/154405910508400716.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

9. Lucey S, Lynch CD, Ray NJ, Burke FM, Hannigan A. Effect of pre-heating on the viscosity and microhardness of a resin composite. *J Oral Rehabil.* 2010 Apr;37(4):278-82. doi: 10.1111/j.1365-2842.2009.02045.x.
10. Mundim FM, Garcia LaF, Cruvinel DR, Lima FA, Bachmann L, Pires-de-Souza FeC. Color stability, opacity and degree of conversion of pre-heated composites. *J Dent.* 2011 Jul;39 Suppl 1:e25-9. doi: 10.1016/j.jdent.2010.12.001.
11. Mundim FM, Pires-de-Souza FeC, Garcia LaF, Consani S. Colour stability, opacity and cross-link density of composites submitted to accelerated artificial aging. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* 2010 Jun;18(2):89-93. PMID: 20698424.
12. Gugelmin BP, Miguel LCM, Baratto Filho F, Cunha LFD, Correr GM, Gonzaga CC. Color Stability of Ceramic Veneers Luted With Resin Cements and Pre-Heated Composites: 12 Months Follow-Up. *Braz Dent J.* 2020 Jan-Feb;31(1):69-77. doi: 10.1590/0103-6440202002842.
13. Rickman L, Padipatvuthikul P, Chee B. Clinical applications of preheated hybrid resin composite. *Br Dent J.* 2011 Jul 22;211(2):63-7. doi: 10.1038/sj.bdj.2011.571.
14. Sampaio CS, Barbosa JM, Cáceres E, Rigo LC, Coelho PG, Bonfante EA, et al. Volumetric shrinkage and film thickness of cementation materials for veneers: An in vitro 3D microcomputed tomography analysis. *J Prosthet Dent.* 2017 Jun;117(6):784-791. doi: 10.1016/j.prosdent.2016.08.029.
15. Acquaviva PA, Cerutti F, Adami G, Gagliani M, Ferrari M, Gherlone E, et al. Degree of conversion of three composite materials employed in the adhesive cementation of indirect restorations: a micro-Raman analysis. *J Dent.* 2009 Aug;37(8):610-5. doi: 10.1016/j.jdent.2009.04.001.
16. Dionysopoulos D, Tolidis K, Gerasimou P, Koliniotou-Koumpia E. Effect of preheating on the film thickness of contemporary composite restorative materials. *Journal of Dental Sciences.* 2014;9(4):313-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jds.2014.03.006>
17. Goulart M, Borges Veleza B, Damin D, Bovi Ambrosano GM, Coelho de Souza FH, Erhardt MCG. Preheated composite resin used as a luting agent for indirect restorations: effects on bond strength and resin-dentin interfaces. *Int J Esthet Dent.* 2018;13(1):86-97. PMID: 29379905.

18. Fonseca A, Moreira A, de Albuquerque P, de Menezes L, Pfeifer C, Schneider L. Effect of monomer type on the C=C degree of conversion, water sorption and solubility, and color stability of model dental composites. *Dent Mater* 2017 Apr;33(4):394-401. doi: 10.1016/j.dental.2017.01.010.
19. Archegas LR, Freire A, Vieira S, Caldas DB, Souza EM. Colour stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated ageing. *J Dent*. 2011 Nov;39(11):804-10. doi: 10.1016/j.jdent.2011.08.013.:
20. Silami FD, Mundim FM, Garcia LaF, Sinhoreti MA, Pires-de-Souza FeC. Color stability of experimental composites containing different photoinitiators. *J Dent*. 2013 Aug;41 Suppl 3:e62-6. doi: 10.1016/j.jdent.2012.10.009.
21. Blalock JS, Holmes RG, Rueggeberg FA. Effect of temperature on unpolymerized composite resin film thickness. *J Prosthet Dent*. 2006 Dec;96(6):424-32. doi: 10.1016/j.prosdent.2006.09.022.
22. da Costa J, McPharlin R, Hilton T, Ferracane J. Effect of heat on the flow of commercial composites. *Am J Dent*. 2009;22(2):92-6. PMID: 19626972.
23. 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. doi: 10.1016/s0142-9612(01)00308-8.
24. Balbinot EDCA, Pereira MFCC, Skupien JA, Balbinot CEA, da Rocha G, Vieira S. Analysis of transmittance and degree of conversion of composite resins. *Microsc Res Tech*. 2019 Nov;82(11):1953-61. doi: 10.1002/jemt.23364.
25. Daronch M, Rueggeberg FA, Moss L, de Goes MF. Clinically relevant issues related to preheating composites. *J Esthet Restor Dent*. 2006;18(6):340-50; discussion 351. doi: 10.1111/j.1708-8240.2006.00046.x.
26. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res*. 2011 Apr;90(4):402-16. doi: 10.1177/0022034510381263.
27. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. *J Dent Res*. 2006 Jan;85(1):38-43. doi: 10.1177/154405910608500106.

28. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997;105(2):97-116. doi: 10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x.
29. Salgado VE, Albuquerque PP, Cavalcante LM, Pfeifer CS, Moraes RR, Schneider LF. Influence of photoinitiator system and nanofiller size on the optical properties and cure efficiency of model composites. *Dent Mater.* 2014 Oct;30(10):e264-71. doi: 10.1016/j.dental.2014.05.019.
30. Daronch M. Avaliação *in vitro* e *in vivo* da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização [Tese de doutorado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2005.
31. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. *Phillips Materiais Dentários*. 12a ed: Elsevier Inc.; 2013. 592 p.
32. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater.* 2005 Jan;21(1):27-35. doi: 10.1016/j.dental.2004.10.003.
33. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules.* 1999;32(12):3913-21.
34. Elliott J, Lovell L, Bowman C. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater.* 2001 May;17(3):221-9. doi: 10.1016/s0109-5641(00)00075-0.
35. Lovell L, Berchtold K, Elliott J, Lu H, Bowman C. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polymers For Advanced Technologies.* 2001;12(6):335-45. doi: 10.1002/pat.115
36. Dickens S, Stansbury J, Choi K, Floyd C. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules.* 2003;36(16):6043-53. doi: 10.1021/ma021675k
37. Floyd C, Dickens S. Network structure of bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006 Dec;22(12):1143-9. doi: 10.1016/j.dental.2005.10.009.
38. Lovell L, Newman S, Bowman C. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res.* 1999 Aug;78(8):1469-76. doi: 10.1177/00220345990780081301.

39. Pfeifer C, Silva L, Kawano Y, Braga R. 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. doi: 10.1016/j.dental.2009.03.010.
40. Habib E, Wang R, Zhu XX. Correlation of resin viscosity and monomer conversion to filler particle size in dental composites. *Dent Mater.* 2018 Oct;34(10):1501-8. doi: 10.1016/j.dental.2018.06.008.
41. Ferracane J, Moser J, Greener E. Rheology of composite restoratives. *J Dent Res.* 1981 Sep;60(9):1678-85. doi: 10.1177/00220345810600090801.
42. 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. doi: 10.1016/s0109-5641(98)00009-8.
43. Deb S, Di Silvio L, Mackler HE, Millar BJ. Pre-warming of dental composites. *Dent Mater.* 2011 Apr;27(4):e51-9. doi: 10.1016/j.dental.2010.11.009.
44. Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha HK, Taylor DF, McGrath JE. Influence of hydrogen bonding on properties of BIS-GMA analogues. *J Mater Sci Mater Med.* 1997 May;8(5):283-6. doi: 10.1023/a:1018508227774.
45. Davy KW, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials.* 1998 Nov;19(22):2007-14. doi: 10.1016/s0142-9612(98)00047-7.
46. Srivastava R, Liu J, He C, Sun Y. BisGMA analogues as monomers and diluents for dental restorative composite materials. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2018 Jul;88:25-31. doi: 10.1016/j.msec.2018.01.011.
47. Camargo FM, Della Bona A, Moraes RR, Coutinho de Souza CR, Schneider LF. Influence of viscosity and amine content on C=C conversion and color stability of experimental composites. *Dent Mater.* 2015 May;31(5):e109-15. doi: 10.1016/j.dental.2015.01.009.
48. Lemon MT, Jones MS, Stansbury JW. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. *J Biomed Mater Res A.* 2007 Dec 1;83(3):734-46. doi: 10.1002/jbm.a.31448.

49. Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent Mater*. 2012 Jan;28(1):13-22. doi: 10.1016/j.dental.2011.09.005.
50. Goncalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW, Braga RR. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci*. 2009 Aug;117(4):442-6. doi: 10.1111/j.1600-0722.2009.00636.x.
51. Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J*. 2011 Feb;47(2):162-70. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.007.
52. Lovell L, Lu H, Elliott J, Stansbury J, Bowman C. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater*. 2001 Nov;17(6):504-11. doi: 10.1016/s0109-5641(01)00010-0.
53. Fróes-Salgado NR, Gajewski V, Ornaghi BP, Pfeifer CS, Meier MM, Xavier TA, et al. Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology*. 2015 May;103(2):160-8. doi: 10.1007/s10266-014-0153-6.
54. Bausch JR, de Lange C, Davidson CL. The influence of temperature on some physical properties of dental composites. *J Oral Rehabil*. 1981 Jun;8(4):309-17. doi: 10.1111/j.1365-2842.1981.tb00505.x.
55. Ayub K, Santos G, Rizkalla A, Bohay R, Pegoraro L, Rubo J, et al. Effect of Preheating on Microhardness and Viscosity of 4 Resin Composites. *J Can Dent Assoc*. 2014;80e12.PMID:24598328.
56. Silikas N, Watts D. Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations. *Dent Mater*. 1999 Jul;15(4):257-61. doi: 10.1016/s0109-5641(99)00043-3.
57. Fugolin A, Costa A, Kono E, Quirk E, Ferracane J, Pfeifer C. Influence of the organic matrix composition on the polymerization behavior and bulk properties of resin composites containing thiourethane-functionalized fillers. *Eur Polym J*. 2020 May;130:109664 doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109664.

58. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008 Feb;84(2):503-9. doi: 10.1002/jbm.b.30897.
59. Dickson PL, Vandewalle KS, Lien W, Wajdowicz MN, Santos M. Effects of preheating on the properties of silorane- and methacrylate-based composites. *Gen Dent*. 2014 Jul-Aug;62(4):e12-7. PMID: 24983178.
60. Metalwala Z, Khoshroo K, Rasoulianboroujeni M, Tahriri M, Johnson A, Baeten J, et al. Rheological properties of contemporary nanohybrid dental resin composites: The influence of preheating. *Polymer Testing*. 2018;72:157-63. 10.1016/j.polymertesting.2018.10.013
61. Almeida JR, Schmitt GU, Kaizer MR, Boscato N, Moraes RR. Resin-based luting agents and color stability of bonded ceramic veneers. *J Prosthet Dent*. 2015 Aug;114(2):272-7. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.01.008.
62. Mounajjed R, Salinas TJ, Ingr T, Azar B. Effect of different resin luting cements on the marginal fit of lithium disilicate pressed crowns. *J Prosthet Dent*. 2018 Jun;119(6):975-980. doi: 10.1016/j.prosdent.2017.08.001.
63. D'Arcangelo C, De Angelis F, Vadini M, D'Amario M. Clinical evaluation on porcelain laminate veneers bonded with light-cured composite: results up to 7 years. *Clin Oral Investig*. 2012 Aug;16(4):1071-9. doi: 10.1007/s00784-011-0593-0.
64. Coelho NF, Barbon FJ, Machado RG, Boscato N, Moraes RR. Response of composite resins to preheating and the resulting strengthening of luted feldspar ceramic. *Dent Mater*. 2019 Oct;35(10):1430-8. doi: 10.1016/j.dental.2019.07.021.
65. Kramer MR, Edelhoff D, Stawarczyk B. Flexural Strength of Preheated Resin Composites and Bonding Properties to Glass-Ceramic and Dentin. *Materials (Basel)*. 2016 Jan;9(2):83. doi: 10.3390/ma9020083..
66. International, Standardization Of. ISO4049:2000. Dentistry — polymer-based filling, restorative and luting materials. 2000.
67. Rojpaibool T, Leevailoj C. Fracture Resistance of Lithium Disilicate Ceramics Bonded to Enamel or Dentin Using Different Resin Cement Types and Film Thicknesses. *J Prosthodont*. 2017 Feb;26(2):141-9. doi: 10.1111/jopr.12372.

68. Addi S, Hedayati-Khams A, Poya A, Sjogren G. Interface gap size of manually and CAD/CAM-manufactured ceramic inlays/onlays in vitro. *J Dent*. 2002 Jan;30(1):53-8. doi: 10.1016/s0300-5712(01)00059-8.
69. Rodrigues CDS, Guilardi LF, Follak AC, Prochnow C, May LG, Valandro LF. Internal adjustments decrease the fatigue failure load of bonded simplified lithium disilicate restorations. *Dent Mater*. 2018 Sep;34(9):e225-e235. doi: 10.1016/j.dental.2018.05.015.
70. Aboushelib MN, Elmahy WA, Ghazy MH. Internal adaptation, marginal accuracy and microleakage of a pressable versus a machinable ceramic laminate veneers. *J Dent*. 2012 Aug;40(8):670-7. doi: 10.1016/j.jdent.2012.04.019.
71. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006 Mar;22(3):211-22. doi: 10.1016/j.dental.2005.05.005.
72. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater*. 1985 Feb;1(1):11-4. doi: 10.1016/S0109-5641(85)80058-0.
73. Taylor DF, Kalachandra S, Sankarapandian M, McGrath JE. Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes. *Biomaterials*. 1998 Jan-Feb;19(1-3):197-204. doi: 10.1016/s0142-9612(98)80001-x.
74. D'Amario M, De Angelis F, Vadini M, Marchili N, Mummolo S, D'Arcangelo C. Influence of a Repeated Preheating Procedure on Mechanical Properties of Three Resin Composites. *Oper Dent*. 2015 Mar-Apr;40(2):181-9. doi: 10.2341/13-238-L. Epub 2014 Aug 1. PMID: 25084104.
75. Muñoz CA, Bond PR, Sy-Muñoz J, Tan D, Peterson J. Effect of pre-heating on depth of cure and surface hardness of light-polymerized resin composites. *Am J Dent*. 2008 Aug;21(4):215-22. PMID: 18795516.
76. Mohammadi N, Jafari-Navimipour E, Kimyai S, Ajami AA, Bahari M, Ansarin M. Effect of pre-heating on the mechanical properties of silorane-based and methacrylate-based composites. *J Clin Exp Dent*. 2016 Oct 1;8(4):e373-e378. doi: 10.4317/jced.52807.

77. Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Bona AD, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Mar-Apr;27 Suppl 1:S1-9. doi: 10.1111/jerd.12149.
78. Perez MeM, Ghinea R, Herrera LJ, Ionescu AM, Pomares H, Pulgar R, et al. Dental ceramics: a CIEDE2000 acceptability thresholds for lightness, chroma and hue differences. *J Dent*. 2011 Dec;39 Suppl 3:e37-44. 44. doi: 10.1016/j.jdent.2011.09.007.
79. Yu B, Lee YK. Influence of color parameters of resin composites on their translucency. *Dent Mater*. 2008 Sep;24(9):1236-42. doi: 10.1016/j.dental.2008.01.016.
80. Lee YK. Influence of filler on the difference between the transmitted and reflected colors of experimental resin composites. *Dent Mater*. 2008 Sep;24(9):1243-7. doi: 10.1016/j.dental.2008.01.014.
81. Azzopardi N, Moharamzadeh K, Wood DJ, Martin N, van Noort R. Effect of resin matrix composition on the translucency of experimental dental composite resins. *Dent Mater*. 2009 Dec;25(12):1564-8. doi: 10.1016/j.dental.2009.07.011.
82. Kim D, Park SH. Color and Translucency of Resin-based Composites: Comparison of A-shade Specimens Within Various Product Lines. *Oper Dent*. 2018 Nov/Dec;43(6):642-655. doi: 10.2341/17-228-L.
83. Lee Y. Translucency of human teeth and dental restorative materials and its clinical relevance. *J Biomed Opt*. 2015 Apr;20(4):045002. doi: 10.1117/1.JBO.20.4.045002.
84. Pires LA, Novais PM, Araújo VD, Pegoraro LF. Effects of the type and thickness of ceramic, substrate, and cement on the optical color of a lithium disilicate ceramic. *J Prosthet Dent*. 2017 Jan;117(1):144-149. doi: 10.1016/j.prosdent.2016.04.003.
85. Piccoli YB, Lima VP, Basso GR, Salgado VE, Lima GS, Moraes RR. Optical Stability of High-translucency Resin-based Composites. *Oper Dent*. 2019 Sep/Oct;44(5):536-544. doi: 10.2341/18-025-L.
86. Abed Kahnamouei M, Gholizadeh S, Rikhtegaran S, Daneshpooy M, Kimyai S, Alizadeh Oskoei P, et al. Effect of preheat repetition on color stability of methacrylate- and silorane-based composite resins. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects*. 2017 Fall;11(4):222-228. doi: 10.15171/joddd.2017.039.

87. Chaibabutr Y, Kois JC, Lebeau D, Nunokawa G. Effect of abutment tooth color, cement color, and ceramic thickness on the resulting optical color of a CAD/CAM glass-ceramic lithium disilicate-reinforced crown. *J Prosthet Dent*. 2011 Feb;105(2):83-90. doi: 10.1016/S0022-3913(11)60004-8.
88. Rodrigues RB, Lima E, Roscoe MG, Soares CJ, Cesar PF, Novais VR. Influence of Resin Cements on Color Stability of Different Ceramic Systems. *Braz Dent J*. 2017 Mar-Apr;28(2):191-195. doi: 10.1590/0103-644020170.
89. Turgut S, Bagis B. Colour stability of laminate veneers: an in vitro study. *J Dent*. 2011 Dec;39 Suppl 3:e57-64. doi: 10.1016/j.jdent.2011.11.006.
90. Lee SM, Choi YS. Effect of ceramic material and resin cement systems on the color stability of laminate veneers after accelerated aging. *J Prosthet Dent*. 2018;120(1):99-106. doi: 10.1016/j.prosdent.2017.09.014.
91. Rodrigues Júnior EC. Grau de conversão, propriedades ópticas e mecânicas de resinas compostas bulk-fill em função de dois aparelhos fotopolimerizadores e de tratamento térmico. São Paulo: Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo; 2019.
92. Lee Y. Comparison of CIELAB Delta E* and CIEDE2000 color-differences after polymerization and thermocycling of resin composites. *Dental Materials*. 2005 Jul;21(7):678-82. doi: 10.1016/j.dental.2004.09.005.
93. Salas M, Lucena C, Herrera LJ, Yebra A, Della Bona A, Pérez MM. Translucency thresholds for dental materials. *Dent Mater*. 2018 Aug;34(8):1168-1174. doi: 10.1016/j.dental.2018.05.001.
94. Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater*. 1987 Oct;3(5):246-51. doi: 10.1016/S0109-5641(87)80081-7.
95. Al-Ahdal K, Silikas N, Watts DC. Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. *Dent Mater*. 2014 May;30(5):517-24. doi: 10.1016/j.dental.2014.02.005.
96. Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater*. 2006 Jun;22(6):515-26. doi: 10.1016/j.dental.2005.05.008.

97. Akin A, Toksavul S, Toman M. Clinical Marginal and Internal Adaptation of Maxillary Anterior Single All-Ceramic Crowns and 2-year Randomized Controlled Clinical Trial. *J Prosthodont*. 2015 Jul;24(5):345-50. doi: 10.1111/jopr.12217.
98. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci*. 2001;109(4):282-5. doi: 10.1034/j.1600-0722.2001.00057.x.
99. Lohbauer U, Zinelis S, Rahiotis C, Petschelt A, Eliades G. The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage. *Dent Mater*. 2009 Apr;25(4):514-9. doi: 10.1016/j.dental.2008.10.006.
100. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials*. 2005 Aug;26(24):5015-20. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.022.
101. Amirouche-Korichi A, Mouzali M, Watts DC. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dent Mater*. 2009 Nov;25(11):1411-8. doi: 10.1016/j.dental.2009.06.009.
102. Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004 May;32(4):321-6. doi: 10.1016/j.jdent.2004.01.012.
103. Huang B, Cuitizouitch D, Santerre J, Finer Y. Biodegradation of resin-dentin interfaces is dependent on the restorative material, mode of adhesion, esterase or MMP inhibition. *Dent Mater*. 2018 Sep;34(9):1253-1262. doi: 10.1016/j.dental.2018.05.008.
104. Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dent Mater*. 2004 Oct;20(8):766-77. doi: 10.1016/j.dental.2004.02.003.
105. Chung KH, Greener EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil*. 1990 Sep;17(5):487-94. doi: 10.1111/j.1365-2842.1990.tb01419.x.
106. de Oliveira DC, de Menezes LR, Gatti A, Correr Sobrinho L, Ferracane JL, Sinhorette MA. Effect of Nanofiller Loading on Cure Efficiency and Potential Color Change of Model Composites. *J Esthet Restor Dent*. 2016 May;28(3):171-7. doi: 10.1111/jerd.12189.

107. Nada K, El-Mowafy O. Effect of precuring warming on mechanical properties of restorative composites. *Int J Dent*. 2011;2011:536212. doi: 10.1155/2011/536212.
108. Yang J, Silikas N, Watts DC. Pre-heating time and exposure duration: Effects on post-irradiation properties of a thermo-viscous resin-composite. *Dent Mater*. 2020 Jun;36(6):787-793. doi: 10.1016/j.dental.2020.03.025.
109. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res*. 2002 Feb;81(2):114-8.
110. Watts DC, Alnazzawi A. Temperature-dependent polymerization shrinkage stress kinetics of resin-composites. *Dent Mater*. 2014 Jun;30(6):654-60. doi: 10.1016/j.dental.2014.03.004.
111. Atai M, Watts D. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dental Materials*. 2006 Aug;22(8):785-91. doi: 10.1016/j.dental.2006.02.009.
112. Chung SM, Yap AU, Chandra SP, Lim CT. Flexural strength of dental composite restoratives: comparison of biaxial and three-point bending test. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004 Nov 15;71(2):278-83. doi: 10.1002/jbm.b.30103.
113. Palin WM, Fleming GJ, Marquis PM. The reliability of standardized flexure strength testing procedures for a light-activated resin-based composite. *Dent Mater*. 2005 Oct;21(10):911-9. doi: 10.1016/j.dental.2005.01.005.
114. Goncalves F, Boaro LC, Miyazaki CL, Kawano Y, Braga RR. Influence of polymeric matrix on the physical and chemical properties of experimental composites. *Braz Oral Res*. 2015;29(1):S1806-83242015000100307. doi: 10.1590 / 1807-3107BOR-2015.vol29.0128.
115. Abdulmajeed AA, Donovan TE, Cook R, Sulaiman TA. Effect of Preheating and Fatiguing on Mechanical Properties of Bulk-fill and Conventional Composite Resin. *Oper Dent*. 2020 Jul 1;45(4):387-395.. doi: 10.2341/19-092-L.
116. Uctasli MB, Arisu HD, Lasilla LV, Valittu PK. Effect of preheating on the mechanical properties of resin composites. *Eur J Dent*. 2008 Oct;2(4):263-8. PMID: 19212532

117. Dionysopoulos D, Papadopoulos C, Koliniotou-Koumpia E. Effect of temperature, curing time, and filler composition on surface microhardness of composite resins. *J Conserv Dent*. 2015 Mar-Apr;18(2):114-8. doi: 10.4103/0972-0707.153071.
118. Osternack FH, Caldas DB, Almeida JB, Souza EM, Mazur RF. Effects of preheating and precooling on the hardness and shrinkage of a composite resin cured with QTH and LED. *Oper Dent*. 2013 May-Jun;38(3):E1-8. doi: 10.2341/11-411-L.
119. Elkaffass AA, Eltoukhy RI, Elnegoly SA, Mahmoud SH. Influence of preheating on mechanical and surface properties of nanofilled resin composites. *J Clin Exp Dent*. 2020 May;12(5):e494-e500. doi: 10.4317/jced.56469.
120. Tantbirojn D, Chongvisal S, Augustson DG, Versluis A. Hardness and postgel shrinkage of preheated composites. *Quintessence Int*. 2011 Mar;42(3):e51-9. PMID: 21465004.
121. Ghinea R, Pérez MM, Herrera LJ, Rivas MJ, Yebra A, Paravina RD. Color difference thresholds in dental ceramics. *J Dent*. 2010;38 Suppl 2:e57-64. doi: 10.1016/j.jdent.2010.07.008.
122. Douglas RD, Brewer JD. Acceptability of shade differences in metal ceramic crowns. *J Prosthet Dent*. 1998 Mar;79(3):254-60. doi: 10.1016/s0022-3913(98)70233-1.
123. de Oliveira DC, Ayres AP, Rocha MG, Giannini M, Puppim Rontani RM, Ferracane JL, et al. Effect of Different In Vitro Aging Methods on Color Stability of a Dental Resin-Based Composite Using CIELAB and CIEDE2000 Color-Difference Formulas. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Sep-Oct;27(5):322-30. doi: 10.1111/jerd.12155.
124. de Oliveira DC, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MA. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *J Dent*. 2015 Dec;43(12):1565-72. doi: 10.1016/j.jdent.2015.08.015.
125. Albuquerque PP, Moreira AD, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LF. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *J Dent*. 2013 Aug;41 Suppl 3:e67-72. doi: 10.1016/j.jdent.2012.11.020.

126. Yu B, Ahn JS, Lee YK. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. *Acta Odontol Scand*. 2009;67(1):57-64. doi: 10.1080/00016350802577818.
127. Mikhail SS, Schricker SR, Azer SS, Brantley WA, Johnston WM. Optical characteristics of contemporary dental composite resin materials. *J Dent*. 2013 Sep;41(9):771-8. doi: 10.1016/j.jdent.2013.07.001.
128. Schmeling M, DE Andrada MA, Maia HP, DE Araújo EM. Translucency of value resin composites used to replace enamel in stratified composite restoration techniques. *J Esthet Restor Dent*. 2012 Feb;24(1):53-8. doi: 10.1111/j.1708-8240.2011.00419.x.
129. Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007 Feb;80(2):332-8. doi: 10.1002/jbm.b.30601.
130. Miyagawa Y, Powers J, Obrien W. Optical-properties of direct restorative materials. *J Dent Res*. 1981 May;60(5):890-4. doi: 10.1177/00220345810600050601.
131. Lee YK. Criteria for clinical translucency evaluation of direct esthetic restorative materials. *Restor Dent Endod*. 2016 Aug;41(3):159-66. doi: 10.5395/rde.2016.41.3.159.
132. Barbon FJ, Moraes RR, Calza JV, Perroni AP, Spazzin AO, Boscato N. Inorganic filler content of resin-based luting agents and the color of ceramic veneers. *Braz Oral Res*. 2018 Jun 7;32:e49. doi: 10.1590/1807-3107bor-2018.vol32.0049.
133. Miletic V, Jakovljevic N, Manojlovic D, Marjanovic J, Rosic AA, Dramićanin MD. Refractive indices of unfilled resin mixtures and cured composites related to color and translucency of conventional and low-shrinkage composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2017 Jan;105(1):7-13. doi: 10.1002/jbm.b.33523.
134. Shortall A, Palin W, Burtscher P. Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. *J Dent Res*. 2008 Jan;87(1):84-8. doi: 10.1177/154405910808700115.
135. Howard B, Wilson ND, Newman SM, Pfeifer CS, Stansbury JW. Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization. *Acta Biomater*. 2010 Jun;6(6):2053-9. doi: 10.1016/j.actbio.2009.11.006.

136. Fujita K, Nishiyama N, Nemoto K, Okada T, Ikemi T. Effect of base monomer's refractive index on curing depth and polymerization conversion of photo-cured resin composites. *Dent Mater J*. 2005 Sep;24(3):403-8. doi: 10.4012/dmj.24.403.
137. dos Santos RE, Lima AF, Soares GP, Ambrosano GM, Marchi GM, Lovadino JR, et al. Effect of preheating resin composite and light-curing units on the microleakage of Class II restorations submitted to thermocycling. *Oper Dent*. 2011 Jan-Feb;36(1):60-5. doi: 10.2341/10-226-LR1.

APÊNDICE A- médias ΔL , Δa e Δb de resinas experimentais e comerciais

Diferença dos eixos L^* , a^* e b^* de resinas experimentais e comerciais pré-aquecidas.

Tabela 8.1 – Média de ΔL , Δa e Δb de resinas experimentais e resinas comerciais.

		ΔL	Δa	Δb			ΔL	Δa	Δb
EXP A	$\Delta 24/30$	0,66	0,14	-1,41	ESTELITE	$\Delta 24/30$	-3,13	-0,53	0,05
	$\Delta 24/45$	-1,90	-1,47	-0,08		$\Delta 24/45$	-3,73	-0,37	-0,47
	$\Delta 24/60$	-0,22	-0,86	-0,94		$\Delta 24/60$	-1,98	-0,12	0,75
	$\Delta 24/75$	-1,19	-0,66	-1,38		$\Delta 24/75$	-2,89	-0,49	0,10
EXP B	$\Delta 24/30$	-0,14	0,43	0,30	Z 100	$\Delta 24/30$	-2,53	-1,05	0,26
	$\Delta 24/45$	-0,29	-0,33	-0,47		$\Delta 24/45$	0,02	-0,02	0,19
	$\Delta 24/60$	2,46	-0,16	-2,09		$\Delta 24/60$	-0,19	-0,11	-0,10
	$\Delta 24/75$	0,72	-0,42	-2,58		$\Delta 24/75$	-0,19	0,06	0,33
EXP C	$\Delta 24/30$	0,20	0,35	0,20	Z 350	$\Delta 24/30$	-3,04	2,02	-0,91
	$\Delta 24/45$	0,10	-0,21	-0,44		$\Delta 24/45$	-1,79	2,46	-0,67
	$\Delta 24/60$	1,84	0,50	-3,03		$\Delta 24/60$	0,50	3,55	3,21
	$\Delta 24/75$	0,95	0,29	-3,05		$\Delta 24/75$	-1,94	2,49	-0,38
EXP D	$\Delta 24/30$	-0,31	0,02	-0,08	EMPRESS	$\Delta 24/30$	-0,25	-0,70	-0,46
	$\Delta 24/45$	6,14	0,94	-3,89		$\Delta 24/45$	0,30	-0,88	-0,34
	$\Delta 24/60$	0,71	0,46	-3,04		$\Delta 24/60$	1,51	-0,68	0,71
	$\Delta 24/75$	1,35	0,65	-3,55		$\Delta 24/75$	0,44	-1,16	0,18
EXP E	$\Delta 24/30$	1,07	-0,55	-0,52	VITTRA	$\Delta 24/30$	1,39	0,05	0,00
	$\Delta 24/45$	5,18	0,34	-3,60		$\Delta 24/45$	1,76	-0,28	-2,08
	$\Delta 24/60$	2,83	0,26	-3,09		$\Delta 24/60$	6,08	1,70	2,30
	$\Delta 24/75$	2,27	0,12	-3,51		$\Delta 24/75$	0,69	-0,14	-2,67

APÊNDICE B - Dados em gráficos de resinas comerciais