**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DENTÁRIOS E PRÓTESE**

JULIANA BARCHELLI PINHEIRO

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES DE SILICONES PARA PRÓTESE
FACIAL – EFEITOS DA PIGMENTAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO**

RIBEIRÃO PRETO

2012

JULIANA BARCHELLI PINHEIRO

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES DE SILICONES PARA PRÓTESE
FACIAL – EFEITOS DA PIGMENTAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre, junto ao Departamento de Materiais Dentários e Prótese.

Área de Concentração: Reabilitação Oral.

Orientadora: Profa. Dra. Cláudia Helena Lovato da Silva.

RIBEIRÃO PRETO

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Prótese Maxilofacial, elastômeros de silicone, envelhecimento, pigmentação, propriedades físicas.

FICHA CATALOGRÁFICA

Pinheiro, Juliana Barchelli

Correlação estrutura-propriedades de silicones para prótese facial – Efeitos da pigmentação e do envelhecimento. Ribeirão Preto, 2012.

110p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Reabilitação Oral.

Orientadora: Silva-Lovato, Cláudia Helena

1. Prótese Maxilofacial. 2. Elastômeros de silicone.
3. Envelhecimento. 4. Pigmentação. 5. Propriedades físicas.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Juliana Barchelli Pinheiro

Correlação estrutura-propriedades de silicões para prótese facial – Efeitos da pigmentação e do envelhecimento.

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre, junto ao Departamento de Materiais Dentários e Prótese.

Área de Concentração: Reabilitação Oral.

Data da defesa: ____/____/2012.

Banca Examinadora

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

*À **Deus**, por sua presença constante em minha vida e por guiar sempre os meus passos, dando segurança para caminhar em busca dos meus sonhos.*

*Aos meus queridos pais, **Samuel** e **Luzia**, por estarem ao meu lado em todos os momentos de minha vida. Agradeço o carinho, a dedicação, o incentivo, o respeito e a amizade que sempre dedicaram a mim. Suas atitudes e forma de encarar a vida sempre me deram forças para lutar pelos meus sonhos e objetivos. Dedicarei sempre a vocês cada conquista de minha vida!*

À minha irmã Aline, pelos nossos 28 anos de amizade, companheirismo, amor e cumplicidade em todos os momentos. Mesmo sem você saber, me espelho em você em muitas atitudes e sua presença sempre alegra minha caminhada.

Ao meu noivo Alan, companheiro de todas as horas e grande incentivador. Obrigada por estar ao meu lado durante esta jornada e em tantas outras de nossas vidas. É muito bom compartilhar sonhos com uma pessoa amorosa, atenciosa e presente como você.

A todos os meus familiares que, de forma direta ou indireta, sempre estão me incentivando e torcendo por mim. Apesar da distância, sempre tenho vocês em meu coração.

A vocês, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

*À minha orientadora, **Profa. Dra. Cláudia Helena Lovato da Silva**. Não conseguirei expressar nessas poucas palavras todo o carinho e admiração que tenho pela sra. e por seu trabalho. Obrigada por estar ao meu lado nessa longa jornada onde tanto aprendi e por acreditar em mim e em meu trabalho. Nossas reuniões sempre foram fonte de inspiração e seu entusiasmo e dedicação à profissão sempre foram meu maior incentivo. Espero que no doutorado esta parceria continue rendendo bons frutos e que eu possa compartilhar ainda mais de seus ensinamentos, humildade e amizade.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Andréa Cândido dos Reis pela valiosa contribuição na realização deste trabalho e pela oportunidade de convivência e amizade.

Ao Prof. Dr. Raphael Freitas de Souza e Profa. Dra. Helena de Freitas Oliveira Paranhos, pelos ensinamentos e pela oportunidade da convivência.

Aos professores do Departamento de Materiais Dentários e Prótese, pelos ensinamentos e colaboração na minha formação profissional.

À Coordenadora da Pós-Graduação na área de Reabilitação Oral, Profa. Dra. Fernanda de Carvalho Panzeri Pires de Souza, por toda atenção e colaboração.

À Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – USP, representada pelo diretor Valdemar Mallet da Rocha Barros, pela oportunidade da realização do curso de mestrado nesta instituição.

Aos colegas de Pós-Graduação Vanessa, Lourdes, Nathalia, Milena, Marcelo, Maria Paula, Thatiane, Lourenço, Rafael, Isabela, Karina, Camilo, Carla, Brahim e Danilo pelos momentos de descontração, amizade e excelente convívio.

À funcionária da FORP – USP Viviane de Cássia Oliveira, meu agradecimento especial pela valiosa ajuda na realização deste trabalho e por nossa amizade.

Um agradecimento especial aos amigos Diogo, Ana Paula Godoi, Ana Carolina Fragoso Motta e Vanessa Maria Fagundes Leite por toda amizade, contribuição e trabalhos desenvolvidos.

Às funcionárias da FORP – USP Regiane de Cássia Tirado Damasceno, Ana Paula Xavier, Fernanda Talita de Freitas, Regiane Moi e Isabel Cristina Galino Sola por toda competência e ajuda.

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida, que foi de fundamental importância para a realização desse estudo.

A FAPESP pela concessão do auxílio regular a pesquisa, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho.

Aos funcionários do Lipen, Edson Volta e Ricardo de Souza Antunes, pelo auxílio na realização dos ensaios físico-mecânicos e por toda disponibilidade e colaboração.

À engenheira Ana Paula Macedo, funcionária do Departamento de Materiais Dentários e Prótese, pela ajuda na execução dos ensaios físico-mecânicos e pela valiosa contribuição científica.

Aos meus sogros Antônio Batista Lourenço e Maria de Lourdes Grupioni Lourenço pela agradável convivência e por toda ajuda, sempre.

Aos meus cunhados Lucas, Luana, Jéssica, Rafael e Stefen pela amizade e agradável convivência.

Às alunas de iniciação científica Marina Peris Vomero, Camila Daher e Ana Flávia Polici Maida. Agradeço pela oportunidade de participação na execução do trabalho de vocês. Foi uma experiência de extrema valia na minha formação profissional.

Aos funcionários do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM – UFSCar), pela colaboração na realização da análise micro estrutural dos materiais avaliados nesse estudo.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Shimano, docente da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto FMRP – USP, por disponibilizar o microscópio para realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ao Paulo Donato Frighetto pela valiosa contribuição na análise microscópica das amostras.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Muito obrigada.

RESUMO

Pinheiro, J.B. **Correlação estrutura-propriedades de silicones para prótese facial – Efeitos da pigmentação e do envelhecimento**. 2012. 110f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

Este estudo avaliou a dureza Shore A, alteração de cor, recuperação elástica e resistência ao rasgamento de um silicone experimental (Ortho Pauher - O), quando comparado a um silicone usado em reabilitações faciais (MDX 4-4210 - MDX), quando submetidos à pigmentação e envelhecimento e ainda, analisou a micro estrutura desses materiais. Para análise da alteração de cor e dureza foram obtidos 160 espécimes circulares (80/material); para os ensaios de recuperação elástica foram obtidos 200 espécimes cilíndricos (100/material) e para o ensaio de resistência ao rasgamento, foram confeccionados 200 espécimes em forma de calça (100/material). Metade dos espécimes recebeu pigmentação intrínseca e a outra metade, pigmentação intrínseca e extrínseca, por meio da adição de pó de maquiagem. Em seguida, foram distribuídos aleatoriamente em três grupos de envelhecimento: 1 – termociclagem (T), 2 - luz ultravioleta (UV) e 3 - luz natural (LN). O envelhecimento simulou um período de uso de um ano. Como controle (C), os espécimes foram mantidos em um recipiente fechado e na ausência total de luz por um ano. Para as análises micro estruturais, três espécimes de cada grupo foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho (EI), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). Os dados foram submetidos à Análise de variância e Teste Complementar de Tukey ($p < 0,05$). Os resultados das análises micro estruturais foram apresentados em tabelas e gráficos. Para alteração de cor, não houve diferença entre os materiais e pigmentação. Os envelhecimentos por UV, LN e T promoveram a maior alteração. O MDX apresentou alterações em função da PIE, T e UV e o Ortho Pauher, em função da PI/UV e PIE/T e UV. Para a dureza, o silicone Ortho e a PI apresentaram as maiores alterações, bem como a LN e a UV. Ambos os materiais variaram em função das pigmentações e envelhecimento. Para resistência ao rasgamento houve diferença para todos os fatores e para a interação. O silicone O e a PI promoveram as menores médias. O MDX sofreu alteração em função da pigmentação e do envelhecimento. Na recuperação elástica, o material M apresentou a maior média, bem como o grupo PIE. Para o envelhecimento, a UV resultou em menor recuperação e os maiores valores foram encontrados no C e LN. Os dois materiais variaram em função da pigmentação e envelhecimento. As análises micro estruturais demonstraram que a polimerização dos materiais foi completa e que os pigmentos adicionados, nas proporções utilizadas, não influenciaram na estabilidade dos materiais. O resultado do estudo sugere que as alterações encontradas nas propriedades físico-mecânicas, em função da exposição às diferentes pigmentações e envelhecimento não representam diferenças estruturais importantes e que o silicone experimental merece estudos com vistas em sua aplicabilidade clínica e que o silicone experimental precisa ser estudado com vistas em sua aplicabilidade clínica.

Palavras-chaves: Prótese Maxilofacial, elastômeros de silicone, envelhecimento, pigmentação, propriedades físicas.

ABSTRACT

Pinheiro, J.B. **Correlation structure-properties of silicones for facial prosthesis - Effects of pigmentation and aging.** 2012. 110f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

This study evaluated the color change, Shore A hardness, tear resistance and elastic recovery of an experimental silicone (Ortho Pauher - O), compared to a silicone used in facial rehabilitation (MDX 4-4210 - MDX), when submitted to pigmentation and accelerated aging and also examined the microstructure of these materials. To analyze the color change and hardness, we were obtained 160 circular specimens (80/material); for the elastic recovery, 200 cylindrical specimens were obtained (100/material) and for the tear strength, 200 specimens were fabricated in the form of pants (100/material). Half of the samples received intrinsic pigmentation and the other half received intrinsic and extrinsic pigmentation, also by applying makeup powder. Subsequently, the specimens were randomly distributed into three groups of aging: 1 - thermocycling (T), 2 - ultraviolet light (UV) and 3 - natural light (NL). All of the aging steps simulated a period of 1-year. As a control (C), the specimens were kept in a closed container in total absence of light for 1-year. For the micro structural analysis, three specimens of each group were subjected to Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (EI), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG). For statistical analysis tests were used ANOVA and Tukey's test ($p < 0.05$). For the micro structural analysis, the results were presented in tables and graphs. For color change, there was no difference between the materials and pigmentation. The UV, LN and T aging, promoted the greatest change. MDX was altered in function of the IEP, T and UV and Ortho Pauher, according to the PI/UV and IEP/T and UV. For hardness, Ortho Pauher silicone and IP showed the greatest changes, as well as the LN and UV. Both materials varied depending on the pigmentation and aging. For tear strength, difference was found for all factors and interaction. The Silicone Ortho Pauher and IP promoted the lowest averages. The MDX was altered depending of the pigmentation and aging. In the elastic recovery, the material M and the PIE group showed the highest average. For aging, UV resulted in lower recovery and higher values were found in the C and LN. The two materials were changed according to pigmentation and aging. The micro structural analyzes showed that the polymerization was completed and the material and the pigments added, in the proportions used, do not influence the stability of the materials. The study results suggest that the changes found in physical-mechanical properties, depending on exposure to different pigmentation and aging, do not represent important structural alterations and the experimental silicone needs to be studied with a view to its clinical applicability.

Keywords: Maxillofacial Prosthesis, silicone elastomers, aging, pigmentation, physical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Silicone experimental Ortho Pauher.....	44
Figura 2: Silicone MDX 4-4210.....	44
Figura 3: Pó de maquiagem para pigmentação intrínseca.	44
Figura 4: Pó de maquiagem para pigmentação extrínseca.	44
Figura 5: Organograma da formação dos grupos.....	45
Figura 6: Matriz pré-fabricada para o ensaio de dureza Shore A.	46
Figura 7: Aspecto final do corpo de prova obtido para o ensaio de dureza Shore A.....	46
Figura 8: Matriz pré-fabricada para o ensaio de resistência ao rasgamento.....	47
Figura 9: Esquema representativo das demarcações feitas nos corpos de prova para propagação das forças.....	47
Figura 10: Aspecto final do corpo de prova obtido para o ensaio de resistência ao rasgamento.	47
Figura 11: Matriz pré-fabricada de latão.....	48
Figura 12: Matriz adaptada no molde de borracha.....	48
Figura 13: Aspecto final do corpo de prova obtido para o ensaio de recuperação elástica.	48
Figura 14: Balança analítica de precisão.	49
Figura 15: Colocação do pigmento no silicone.....	49
Figura 16: Silicone incorporado ao pó de maquiagem.	49
Figura 17: Espatulador á vácuo.....	50
Figura 18: Pigmentação extrínseca dos espécimes.	50
Figura 19: Máquina de envelhecimento artificial acelerado por termociclagem.	51
Figura 20: Câmera de envelhecimento artificial acelerado por luz ultravioleta.....	51
Figura 21: Corpos de prova mantidos no parapeito de uma janela.	51
Figura 22: Espectrocolorímetro portátil modelo Color Guide 45/0.....	52
Figura 23: Durômetro Shore A.	53

Figura 24: Máquina Universal de Ensaio EMI.	54
Figura 25: Momento exato de ruptura do corpo de prova.	54
Figura 26: Corpo de prova posicionado no marcador dial-relógio reológico.	55
Figura 27: Corpo de prova sendo submetido à força compressiva.	55
Figura 28: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PI, controle.	67
Figura 29: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PIE, controle.	67
Figura 30: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PI, luz natural.	67
Figura 31: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PIE, luz natural.	67
Figura 32: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PI, termociclagem.	68
Figura 33: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PIE, termociclagem.	68
Figura 34: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PI, luz ultravioleta.	68
Figura 35: MEV, silicone MDX 4-4210, grupo PIE, luz ultravioleta.	68
Figura 36: MEV, silicone Ortho Pauher, grupo PI, controle.	69
Figura 37: MEV, silicone Ortho Pauher, grupo PIE, controle.	69
Figura 38: MEV, silicone Ortho Pauher, grupo PI, luz natural.	69
Figura 39: MEV, silicone Ortho Pauher, grupo PIE, luz natural.	69
Figura 40: MEV, silicone Ortho Pauher, grupo PI, termociclagem.	70
Figura 41: MEV, Silicone Ortho Pauher, grupo PIE, termociclagem.	70
Figura 42: MEV, Silicone Ortho Pauher, grupo PI, luz ultravioleta.	70
Figura 43: MEV, Silicone Ortho Pauher, grupo PIE, luz ultravioleta.	70
Figura 44: Gráfico de Espectroscopia de infravermelho do Silicone Ortho Pauher, grupo PIE, após termociclagem.	71
Figura 45: Curvas de Espectros de absorção.	72
Figura 46: Curvas de Espectros de absorção.	72
Figura 47: Curvas de Espectros de absorção.	72
Figura 48: Curvas de Espectros de absorção.	73
Figura 49: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone Ortho Pauher, T, PI e T, PIE, respectivamente.	74

Figura 50: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone MDX 4-4210, T, PI e T, PIE, respectivamente.	74
Figura 51: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone Ortho Pauher, C PI e C, PIE, respectivamente.	75
Figura 52: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone MDX 4-4210, C PI e C, PIE, respectivamente.	75
Figura 53: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone Ortho Pauher, UV PI e UV, PIE, respectivamente.	75
Figura 54: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone MDX 4-4210, UV PI e UV, PIE, respectivamente.	76
Figura 55: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone Ortho Pauher, LN PI e LN, PIE, respectivamente.....	76
Figura 56: Gráficos de Entalpia de Fusão para o Silicone MDX 4-4210, LN PI e LN, PIE, respectivamente.....	76
Figura 57: Gráfico de TG para o Silicone Ortho Pauher, T, PI e T, PIE, respectivamente.	78
Figura 58: Gráfico de TG para o Silicone MDX 4-4210, T, PI e T, PIE, respectivamente.	78
Figura 59: Gráfico de TG para o Silicone Ortho Pauher, LN PI e LN, PIE, respectivamente.	79
Figura 60: Gráfico de TG para o Silicone MDX 4-4210, LN PI e LN, PIE, respectivamente.	79
Figura 61: Gráfico de TG para o Silicone Ortho Pauher, C PI e C, PIE, respectivamente.	80
Figura 62: Gráfico de TG para o Silicone MDX 4-4210, C PI e C, PIE, respectivamente.	81
Figura 63: Gráfico de TG para o Silicone Ortho Pauher, UV PI e UV, PIE, respectivamente.	81
Figura 64: Gráfico de TG para o Silicone MDX 4-4210, UV PI e UV, PIE, respectivamente.	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais avaliados no presente estudo.	44
Tabela 2: Análise de variância dos dados de alteração de cor.	60
Tabela 3: Comparação das médias (DP) da alteração de cor.	61
Tabela 4: Análise de variância dos dados de dureza.	62
Tabela 5: Comparação das médias (DP) da variação de dureza.	62
Tabela 6: Análise de variância dos dados de resistência ao rasgamento.	63
Tabela 7: Comparação das médias (DP) da resistência ao rasgamento.	64
Tabela 8: Análise de variância dos dados de recuperação elástica.	65
Tabela 9: Comparação das médias (DP) da recuperação elástica.	66
Tabela 10: Identificação do grupamento químico.	71
Tabela 11: Temperatura e Entalpia de Fusão das amostras.	74
Tabela 12: Resultados da análise termogravimétrica.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADA: American Dental Association.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

ASTMG 53: American Society for Testing Materials, Norma 53.

C: Controle.

CCDM: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais.

CIE-LAB: Standart Commission Internationale de L Eclairage.

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial.

FTIR: Espectrômetro de Infravermelho por Transformadas de Fourier.

g: gramas.

HTV: Silicone Vulcanizado pelo Calor.

ISO: International Standadization Organization.

Kgf : Kilograma força.

LN: Luz Natural.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

min : minuto.

mm: Milímetro.

PI: Pigmentação Intrínseca.

PIE: Pigmentação Intrínseca e Extrínseca.

RTV: Silicone Vulcanizado à Temperatura ambiente.

T: Termociclagem.

TG: Termogravimetria.

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos.

UV: Luz Ultravioleta.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
3 PROPOSIÇÃO	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 Materiais utilizados.....	44
4.2 Delineamento Experimental	45
4.3 Confecção dos corpos de prova.....	45
4.3.1 Para os ensaios de Alteração de Cor e Dureza Shore A	45
4.3.2 Para o ensaio de Resistência ao Rasgamento	46
4.3.3 Para o ensaio de Recuperação Elástica	48
4.4 Pigmentação dos silicones.....	48
4.5 Envelhecimento dos corpos de prova	50
4.6 Realização dos ensaios físicos e mecânicos	52
4.6.1 Ensaio de alteração de cor.....	52
4.6.2 Ensaio de dureza Shore A	52
4.6.3 Ensaio de resistência ao rasgamento	53
4.6.4 Ensaio de recuperação elástica	54
4.7 Realização dos ensaios de caracterização micro estrutural.....	55
4.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.7.2 Espectroscopia no Infravermelho (EI)	56
4.7.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
4.7.4 Termogravimetria (TG).....	57
4.8 Análise dos dados.....	58
5 RESULTADOS	59
6 DISCUSSÃO	82
7 CONCLUSÃO	93
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICES	106

A Prótese Bucomaxilofacial é uma especialidade odontológica que atua na região de cabeça e pescoço e tem como objetivo restaurar a estética e as funções perdidas ou alteradas por problemas congênitos, traumas ou onco-cirurgias (AZAMBUJA et al., 1994). Na maioria dos casos essas mutilações são extensas e constrangedoras e acabam levando os pacientes ao afastamento de um convívio social normal (GOIATO et al., 2009a).

A reconstrução cirúrgica plástica seria a primeira escolha de tratamento (GUIOTTI; GOIATO; SANTOS, 2010), entretanto, quando contra indicada em virtude de mutilações muito extensas ou tratamento radioterápico, a reabilitação por meio de próteses maxilofaciais apresenta-se como uma boa opção para a reintegração social do paciente (GOIATO et al., 2009b).

Ao longo do tempo, materiais como madeira, marfim e metais foram utilizados na confecção de próteses bucomaxilofaciais (ANDRÉS et al., 1992a), e, atualmente, os mais comumente empregados incluem a resina termicamente ativada e os silicones (POLYZOIS, 1999).

Embora a resina acrílica apresente elevada resistência, baixo custo, biocompatibilidade e propriedades mecânicas satisfatórias (KARACAER et al., 2003; POLYZOIS et al., 2001; SMITH; POWERS; LADD, 1992; RUFFINO, 1985), próteses faciais confeccionadas em materiais rígidos não acompanham os movimentos musculares das zonas em que se produz a mímica facial e são de adaptação inferior sobre os tecidos que a circundam (BENOIST, 1962). Os silicones apresentam como principal vantagem a melhor simulação dos tecidos perdidos (GUIOTTI; GOIATO; SANTOS, 2010), uma vez que acompanham a movimentação muscular e aproximam-se da textura facial por tratar-se de um material borrachóide (HATAMLEH et al., 2011; POLYZOIS, 1995), o que clinicamente contribui para o conforto, adaptação e melhor qualidade de vida dos pacientes (ALLEN et al., 2000; CHUNG et al., 2003; DOOTZ; KORAN; CRAIG, 1994; GUIOTTI; GOIATO; SANTOS, 2010).

Comercialmente, os silicones foram disponibilizados após a Segunda Guerra Mundial (REZENDE, 1997) e foram empregados na confecção de próteses maxilofaciais pela primeira vez por Barnhart, em 1960. São constituídos por uma repetição de unidades básicas que formam longas cadeias cíclicas gerando moléculas de alto peso molecular (BELL; CHALIAN; MOORE, 1985). Podem ser classificados, segundo a forma de polimerização, em silicones do tipo HTV,

vulcanizados pelo calor, e do tipo RTV, vulcanizados à temperatura ambiente. São bem tolerados pela mucosa e pele e não condutores de calor. O HTV é mais durável, flexível e resistente do que o RTV, mas exige uma técnica mais sofisticada (BELL; CHALIAN; MOORE, 1985; HATAMLEH et al., 2011).

No entanto, na prática clínica com a utilização dos silicones, alguns problemas são encontrados, entre os quais podem ser citados a descoloração da prótese, a degradação das propriedades físicas e mecânicas, a dificuldade de reparo e o pequeno tempo de vida útil, frequentemente menor do que um ano (LEMON et al., 1995).

Uma prótese facial esteticamente agradável deve reproduzir forma, volume, posição, textura, translucidez e cor da pele perdida, sendo quase imperceptível àqueles que a observam (NEVES; VILLELA, 1998). Entretanto, a correta correlação das próteses faciais com a pele do paciente tem sido um desafio para os protesistas (PESQUEIRA et al., 2011) e, em função disso, vários estudos que avaliam a estabilidade de cor podem ser encontrados na literatura (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003; BELL; CHALIAN; MOORE, 1985; HULTERSTROM; RUYTER, 1999; JOHNSTON; MA; KIENLE, 1995; KIAT-AMNUAY et al., 2006; MANCUSO; GOIATO; DEKON, 2009; MANCUSO; GOIATO; SANTOS, 2009).

Segundo Rezende (1997), a coloração de uma prótese facial é formada por um conjunto de meios técnicos e artísticos empregados no sentido de reproduzir uma cor mais condizente com o matiz e tonalidade de pele do paciente, podendo ser a coloração intrínseca ou extrínseca. A coloração intrínseca é aquela que se obtém pelo acréscimo de pigmentos corantes ao material durante a fase de polimerização, enquanto a extrínseca consiste na pintura da superfície da prótese após conclusão da polimerização (JOHNSTON; MA; KIENLE, 1995).

Os pigmentos utilizados podem ser classificados de acordo com a sua cor, origem e elemento de seu componente principal. O termo “orgânico” refere-se a pigmentos de origem animal ou vegetal, enquanto o termo “inorgânico” refere-se a pigmentos de terra natural, de terra natural calcinada ou de origem sintética (MAYER, 1991).

Embora a confecção de próteses com características estéticas seja de extrema importância, não se pode minimizar a relevância da obtenção de uma prótese facial resistente, durável e que mantenha suas características ao longo do tempo (SABOYA et al., 1997).

Sendo assim, uma hipótese a ser levantada refere-se à possibilidade de alterações em propriedades importantes do material, após a incorporação de pigmentos (GOIATO et al., 2004; GOIATO et al. 2009a, PINHEIRO et al., 2011; YU; KORAN; CRAIG, 1980), as quais ainda são exacerbadas em função da ação de agentes externos, como clima, iluminação, cuidados pessoais dos pacientes no que se refere ao controle e manutenção de suas próteses e até mesmo por descuido no momento de sua manipulação, devido a presença de impurezas quando em contato com muflas sujas de poeira, gordura ou com excesso de isolantes (GOIATO et al., 2009b; LAI; HODGES, 1999; LEMON et al., 1995; LEWIS; CASTLEBERRY, 1980; LU et al., 2005).

Dentre algumas das propriedades importantes do silicone, podem-se citar a dureza, recuperação elástica e resistência ao rasgamento. A dureza é indicativa da textura e mede a flexibilidade do material (GOIATO et al., 2010; GUIOTTI; GOIATO; SANTOS, 2010; SABOYA et al., 1997) e deve situar-se entre 25 a 35 unidades SHORE A, para um material utilizado em prótese facial (GOIATO et al., 2009c; GUIOTTI; GOIATO; SANTOS, 2010). Já a resistência ao rasgamento é indicativa da integridade marginal e durabilidade clínica do material (ROWE; FORREST, 1978; SABOYA et al., 1997). Esta propriedade é de extrema importância, principalmente para a integridade das margens da prótese, as quais devem ser finas o suficiente para favorecer o término perfeito entre prótese e pele. A recuperação elástica é necessária para evitar distorções durante a demuflagem da peça protética ou manuseio da prótese facial nos atos diários de instalação, remoção e limpeza (GOIATO et al., 2004; GOIATO et al., 2007; MUENCH; JANSEN, 1997).

As propriedades físicas e mecânicas são as principais características que os profissionais requerem na escolha de um material para a confecção de próteses faciais. Vários estudos foram propostos para obtenção de um material ideal, estudos estes que avaliaram materiais experimentais (BELLAMY et al., 2003; LAI et al., 2002; TURNER et al., 1984; WOLFAARDT; CHANDLER; SMITH, 1985) e silicones modificados (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003; KARAYAZGAN; GUNAY; EVLIOGLU, 2003; LU et al., 2005; UDAGAMA; DRANE, 1982), e, ainda, não se encontrou o material ideal.

Assim, pelo fato dos silicones pigmentados utilizados na reabilitação de pacientes portadores de defeitos faciais apresentarem alterações em suas propriedades com o decorrer do tempo na experiência clínica (CARDIM, 2007) e,

pela escassez na literatura de trabalhos relacionados ao tema, faz-se necessário estudar o comportamento desses materiais frente a agentes pigmentadores e frente às intempéries do meio ambiente, por meio de ensaios de envelhecimento (BAL et al., 2009; HULTERSTRÖM; RUYTER, 1999; KIAT-AMNUAY et al., 2006).

Como métodos de envelhecimento para o silicone, a literatura cita termociclagem (AL-ATHEL; JAGGER; JAGGER, 2002; HERMAN et al., 2008; KULAK-OZKAN; SERTGOZ; GEDIK, 2003; RIBEIRO PINTO et al., 2004), envelhecimento por luz artificial (CRAIG et al., 1978; SELUK; YU; KORAN, 1987; TURNER et al., 1984a; TURNER et al., 1984b; YU; KORAN; CRAIG, 1980) e envelhecimento por luz natural (ANDRES et al., 1992b; ELENI et al., 2011; HATAMLEH et al., 2011; TAKAMATA; MOORE; CHALIAN, 1989). Para uma prótese facial, acredita-se que todos esses métodos de avaliação sejam pertinentes, uma vez que estará sob a ação da temperatura e sob a ação do meio ambiente (luz do sol e orvalho noturno).

Ainda, com o intuito de um maior conhecimento das alterações sofridas pelos materiais frente aos fatores propostos, cabe a realização de ensaios de análise estrutural, os quais permitem a caracterização do material, gerando assim, indícios de possíveis modificações necessárias em sua composição básica. Para essa análise, são indicadas metodologias que incluem a microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) (AGNELLI, 1992; AGNELLI, 1993; REIS, 2003). Estas análises permitem a caracterização comparativa dos corpos de prova em silicone antes e após uma intervenção, seja esta por adição de pigmentos e/ou pela realização de envelhecimento acelerado, constatando similaridade ou detectando diferenças estruturais provenientes da ação desses fatores.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada com a finalidade de observar a fragmentação da matriz, para complementar os resultados de ensaios mecânicos tais como dureza superficial, resistência ao rasgamento, recuperação elástica, rugosidade superficial, entre outros. A Espectroscopia no Infravermelho é considerada uma das técnicas experimentais mais importantes para a caracterização de polímeros. Permite a obtenção rápida de dados que podem comprovar se o programa de envelhecimento imposto aos corpos de prova influenciou na constituição química final do silicone polimerizado. Esta técnica, associada a diferentes métodos experimentais aumenta a confiabilidade do

experimento realizado. A Calorimetria Exploratória Diferencial tem como objetivo fornecer informações sobre a eficiência da polimerização, fator de extrema relevância para a correlação estrutura-propriedades, uma vez que qualquer falha na polimerização leva invariavelmente ao fracasso no desempenho clínico do material (ELENÍ et al., 2007). A Termogravimetria é importante para obtenção de informações sobre os teores inorgânicos contidos nas amostras poliméricas, permitindo concluir qual componente presente no material sofre maior influência da degradação do polímero (AGNELLI, 1992; AGNELLI, 1993).

Considerando os efeitos psicológicos e sociais das falhas das próteses maxilofaciais aos pacientes que delas necessitam, é de extrema necessidade o desenvolvimento de estudos que visem à obtenção de materiais mais estáveis com relação às suas propriedades físicas e mecânicas. Além disso, a análise comparativa da metodologia de envelhecimento é importante para obtenção de parâmetros para discussão, bem como a análise micro estrutural do material, que pode de forma objetiva e precisa indicar quais alterações estas metodologias podem causar.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Desde os tempos remotos criam-se formas que possibilitem a reabilitação dos defeitos faciais (DIAS et al., 2005; CARDIM, 2007). No Egito foram encontrados narizes e orelhas artificiais em múmias. Os antigos hindus confeccionavam narizes artificiais em madeira e marfim e, por sua vez, os chineses usavam resinas, jade e ceras na confecção de próteses faciais (CARDIM, 2007). Por volta do século XVI, metais preciosos como prata e ouro foram utilizados nestas aloplastias. Ambroíse Paré (1510-1590), por muitos chamados de “O Pai da Prótese Bucomaxilofacial”, empregava tais materiais em suas próteses, além de confeccionar próteses nasais em tela, papel e linho, na cor da pele do paciente (DIAS et al., 2005), confirmando que, desde épocas remotas, a estética e a correlação da cor da prótese com a pele do paciente já era uma preocupação frequente.

O sucesso de uma reconstrução protética depende de diversos fatores, dentre os quais podemos citar o conhecimento completo dos princípios de harmonia facial, mistura de cores, sistemas de ancoragem e retenção, peso da prótese, durabilidade dos materiais existentes no mercado, manutenção das propriedades físicas e mecânicas, tolerância tecidual (GOIATO; MURAKAWA; MANCUSO, 2008) e, principalmente, da fácil aquisição do material reabilitador (NITCHAUSER; SÁ-LIMA, 1996).

Tashma (1976) afirmou que a obtenção de próteses faciais com uma tonalidade de cor condizente com a pele do paciente é tão difícil quanto a sua confecção propriamente dita. Nesse estudo, ao invés de usar pigmentos ou corantes diretamente sobre o material da prótese, o autor preconizou uma diluição prévia dos diversos pigmentos. Para isso, foi feita uma dispersão uniforme dos corantes em grande quantidade, até a obtenção de uma massa de pó seca e inerte. O pó de resina acrílica foi utilizado como veículo de dispersão. Os resultados do estudo indicaram que, ao final, a quantidade de pó concentrado era pequena, permitindo uma coloração satisfatória, o que satisfaz a necessidade de diferentes tonalidades e diminui também o risco de possível toxicidade.

Drane (1977) afirmou que a coloração intrínseca, que é aquela que se obtém pelo acréscimo de pigmentos corantes ao material durante a fase de polimerização, é a melhor maneira de pigmentar uma prótese facial. No entanto, como esse método de pigmentação deixa a desejar na precisão de combinação das cores, nesse estudo o autor sugeriu que a prótese fosse processada numa tonalidade ligeiramente mais clara, para que, em seguida, fosse realizada uma caracterização

extrínseca com pigmentos corantes diluídos em xilol. Ao final, para remoção do brilho excessivo da prótese, o autor sugeriu a aplicação de um spray fosco à base de xilol e selante de silicone, associados a um grama de carbonato de magnésio. O estudo apresentou resultados satisfatórios em próteses pigmentadas dessa maneira.

Fine (1978) afirmou que o desenvolvimento de novos materiais visando a melhoria em propriedades mecânicas como resistência e flexibilidade, não aumenta a longevidade das próteses faciais se a estabilidade de cor não for adequada. Segundo o autor, o conhecimento empírico não pode ser impedimento à pesquisa de corantes que melhorem a estabilidade e propriedades ópticas das simulações da pele humana.

Koran et al. (1979) avaliaram a estabilidade cromática de 11 pigmentos minerais usados em próteses maxilofaciais. Os corpos de prova confeccionados com o silicone MDX 4-4210 (Dow Corning, USA), contendo os diferentes pigmentos, foram submetidos ao envelhecimento acelerado por 900 horas, com umidade e temperatura controlada. Um espectrômetro de reflexão foi utilizado para as mensurações e todos os pigmentos demonstraram alterações significantes em ao menos um parâmetro de cor. Sete pigmentos (sombra escura, marrom médio, marrom leve, marrom vermelho, preto, vermelho e azul) apresentaram pequenas alterações de cor; um pigmento (laranja leve) demonstrou alteração moderada de cor após envelhecimento e, por fim, três pigmentos (branco, amarelo e laranja-amarelo) apresentaram pouca estabilidade cromática. Os autores concluíram que os dados não foram correspondentes às observações clínicas de alteração de cor observadas ao longo do tempo de uso das próteses.

Jebreil (1980) avaliou por meio de questionários a satisfação de pacientes usuários de próteses óculo-palpebral atendidos no período de 1969 a 1978, no Roswell Park Memorial Institute (Nova Iorque, EUA). Através da análise dos questionários, os autores concluíram que as razões de troca de próteses pelos pacientes foram, em sua maioria, causadas por alterações cromáticas das mesmas, seguido da deterioração da borda marginal e, por fim, por alterações na área do defeito cirúrgico, que levava a desconfortos.

Turner et al. (1984a) avaliaram a alteração de cor do poliuretano quando submetidos a quatro sistemas de coloração: pigmentos de terra seca, Kaolin, pigmentos da Duro e tinta óleo. As amostras confeccionadas foram submetidas à câmara de envelhecimento acelerado (Weather Ometer) por 900 horas e a análise

foi feita pelo método visual e por espectrofotômetro de reflexão. Os autores concluíram que os espécimes pigmentados com pigmentos de terra seca, tinta a óleo e Daro mostraram-se similares na estabilidade de cor, podendo ser recomendados para uso clínico. Os espécimes pigmentados com Kaolin apresentaram a maior alteração de cor.

Seluk, Yu e Koran (1987) avaliaram experimentalmente a estabilidade de cor de pigmentos cerâmicos para uso em próteses maxilofaciais. Para isso, compararam a alteração de cor de pigmentos sinterizados (aquecimento a uma temperatura inferior a fusão) em matriz de porcelana, em temperaturas de 430, 930 e 1093 °C, com pigmentos não sinterizados, quando submetidos ao envelhecimento acelerado. Após o envelhecimento acelerado e análise espectrofotométrica das amostras, os autores concluíram que os pigmentos sinterizados possuem boa estabilidade de cor, sendo seu uso recomendado para pigmentação de próteses maxilofaciais.

Takamata, Moore e Chalian (1989) avaliaram a estabilidade de cor de um silicone HTV e de um RTV, para uso em prótese facial, quando não pigmentado. Foram comparados os efeitos de seis meses de exposição à temperatura ambiente em um quarto escuro e seco com seis meses de exposição ambiental. Os resultados do estudo indicaram que a luz do sol e o meio ambiente podem não ser os responsáveis pela alteração de cor e necessidade da troca da prótese.

Carl et al. (1992) realizaram um levantamento para verificar quais são os materiais usados com maior frequência por especialistas na confecção de próteses bucomaxilofaciais. A pesquisa abordou informações relativas a vantagens e desvantagens dos materiais utilizados, métodos para caracterização das próteses e quais seriam as características de um material considerado ideal. Os resultados do estudo indicaram que a maioria dos profissionais que atuam na especialidade prefere trabalhar com os silicones do tipo RTV, que são os vulcanizados a temperatura ambiente, associados à caracterização do tipo intrínseca, com pigmentos vegetais secos e pigmentos utilizados por artistas plásticos. Os autores concluíram também que há necessidade de pesquisas adicionais, visando o desenvolvimento de novos materiais bem como a melhoria dos já existentes.

Sanchez et al. (1992) compararam as propriedades de dois tipos de silicones comumente usados em reabilitações faciais (polidimetilsiloxano e MDX 4-4210), quando comparados a um novo material (A-2186). As propriedades analisadas foram: alongamento de ruptura, resistência à tração, resistência ao rasgamento e

dureza Shore A. Segundo os autores, essas propriedades foram selecionadas para análise pela sua importância clínica. Os resultados mostraram que o novo material apresentou maior resistência ao rasgamento, maior resistência à tração e uma porcentagem maior de alongamento de ruptura. Os autores concluíram que a superioridade das propriedades apresentadas pelo material proposto (A-2186) faz dele uma melhor escolha quando comparado aos silicones polidimetilsiloxano e MDX 4-4210.

Polyzois et al. (1995) avaliaram a resistência a tração, alongamento percentual, deformação permanente, resistência ao rasgamento, dureza Shore A e biocompatibilidade de dois silicones vulcanizados em temperatura ambiente (A-2186 e 71556) e de um silicone vulcanizado pelo calor (Mollomed). O potencial de citotoxicidade foi avaliado por meio do teste de sobreposição de agarose. Para cada variável de resposta, foram confeccionados quatro corpos de prova com cada material. Os resultados deste estudo indicaram que o material A-2186 teve uma melhor combinação de alta resistência ao rasgamento e alongamento com uma superfície mais macia em comparação com silicone Mollomed e o silicone 71.556 provou ser o material mais fraco. Todos os materiais demonstraram a ausência de citotoxicidade nos testes de cultura de células.

Saboya et al. (1997) estudaram três marcas comerciais de silicone acéticos de fabricação nacional (Silastic 732, Rhodiastic 151, TH 213), com o objetivo de verificar qual proporção desses materiais misturados ao silicone Silastic MDX 4-4210 mais se aproximaria de valores considerados ideais para as propriedades mecânicas de dureza Shore A e resistência ao rasgamento de silicones. As misturas individuais de cada um dos silicones acéticos com o Silastic MDX 4-4210 foram feitas nas seguintes proporções em volume: 75% de silicone acético e 25% de MDX 4-4210; 50% de silicone acético e 50% de MDX 4-4210; 25% de silicone acético e 75% de MDX 4-4210. Foram confeccionados quatro corpos de prova para cada um dos três silicones avaliados em estado original e quatro corpos de prova para cada uma das três misturas dos silicones acéticos com o MDX 4-4210. Os materiais foram manipulados segundo instruções dos fabricantes. Os autores concluíram que o aumento da proporção do silicone acético ao MDX 4-4210 produziu uma redução nas propriedades de dureza Shore A e da resistência ao rasgamento dos silicones estudados.

Neves e Vilella (1998) desenvolveram uma escala de tonalidades de pele humana em silicone acético (Silastic 732 RTV) visando facilitar o processo de pigmentação dos silicones e melhorar a correlação das próteses com a pele dos pacientes. Foram confeccionados 27 corpos de prova pigmentados com óxidos de ferro e dióxido de titânio. A quantidade de silicone manteve-se constante (dois gramas) em todos os corpos de prova e os pigmentos foram misturados em várias proporções, até a obtenção de vinte e sete tonalidades. Através da comparação da cor dos corpos de prova com a cor da pele de quarenta e um pacientes, foram selecionados os cinco corpos de prova com as tonalidades que mais se igualavam à cor da pele dos pacientes, compondo, assim, um guia de tonalidades. Os autores concluíram que, com a metodologia empregada, foi possível desenvolver uma escala de tonalidades de pele que facilita a pigmentação quando da confecção de próteses faciais em silicone, permitindo economia de tempo e de material no momento da seleção da cor.

Polyzois e Pettersen (1998) investigaram as propriedades físico-mecânicas e citotoxicidade de dois silicones protéticos vulcanizados a temperatura ambiente (Silskin 2000 e Elastosil M3500). As propriedades investigadas foram a resistência a tração, alongamento de ruptura, módulo elástico, resistência ao rasgamento, dureza Shore A e estabilidade de cor. Os resultados demonstraram que o silicone Elastosil M3500 apresentou alta resistência à tração e ao rasgamento, alta taxa de alongamento de ruptura e baixa dureza Shore A, quando comparado ao silicone Silskin 2000. Os dois materiais apresentaram baixo índice de toxicidade.

Haug et al. (1999) avaliaram a estabilidade de cor de três elastômeros (Silastic Adesivo Médico tipo A, Silastic MDX 4-4210 e silicone A-2186) quando pigmentados com seis diferentes pigmentos (pigmentos de terra seca, fibras de raiom, tintas a óleo, Kaolin, cosméticos líquidos e sem pigmentação), quando expostos a três situações: controle (avaliação das amostras após 1 mês de fabricação); envelhecimento 1 (avaliação das amostras após 6 meses de armazenamento em recipiente de vidro no escuro); envelhecimento 2 (avaliação das amostras após 6 meses da manutenção das amostras sobre um telhado, expostas ao sol e intempéries ambientais). Foram confeccionados 15 corpos de prova com cada um dos elastômeros e pigmento, totalizando 270 espécimes. Os autores concluíram que a adição de corantes nos silicones alterou o efeito do tempo tanto na coloração como nas propriedades do material, pois os pigmentos tendem a proteger

os silicones da ação do tempo, possivelmente por bloquear a radiação de luz. Os autores concluíram também que os pigmentos inorgânicos (pigmentos de terra secos, Kaolin, tintas a óleo e cosméticos líquidos) são mais estáveis quando expostos a ação do tempo, quando comparado aos corantes orgânicos (fibras de raíom).

Lai et al. (1999) realizaram um estudo para avaliar as propriedades mecânicas (dureza, resistência a tração e alongamento percentual) de um silicone (A-2186) quando polimerizado em moldes de aço inoxidável e em moldes de gesso. Os efeitos de pigmentos e condições de cura também foram estudados. Os autores concluíram que as propriedades de dureza, resistência à tração e alongamento percentual do silicone A-2186 polimerizado em moldes de aço inoxidável foi significante maior que o polimerizado em molde de gesso. Concluíram também que a adição de pequena quantidade de pigmento foi responsável pela redução dos valores das propriedades avaliadas. A resistência a tração do material não foi afetada pelas condições de cura nem pela adição de aditivos.

Polyzois et al. (2000) investigaram a dureza Shore A e a alteração de cor do silicone facial Epsil, quando imerso por seis meses em um simulador de sebo e suor, em temperatura de 37°C. Um silicone de adição foi introduzido no estudo, como material de comparação. As leituras foram realizadas uma semana após a confecção dos corpos de prova e ao final do tempo de exposição (seis meses). Os autores concluíram que a alteração de cor variou entre 2,03 (medida inicial) e 3,53 (após seis meses), e a dureza Shore A variou entre 24 e 29,9, respectivamente, sugerindo que a imersão no simulador de sebo e suor foi responsável pela variação nas propriedades físico-mecânicas.

Gary, Huget e Powell (2001) avaliaram um silicone do tipo RTV quando pigmentado com dois pigmentos sintéticos e submetido à exposição ao meio ambiente, em diferentes lugares como Flórida e Arizona. Antes e após a exposição, o parâmetro de cor de cada espécime foi determinado espectrofotometricamente. Os autores concluíram que tanto os grupos pigmentados quanto os não pigmentados apresentaram alteração de cor estatisticamente significante e, além disso, afirmaram que a alteração de cor ocorreu em consequência à radiação solar associada a fatores como temperatura, umidade relativa do ar e possíveis poluentes do ar.

Kiat-Amnuay et al. (2002) avaliaram o efeito da adição de opacificadores em diferentes quantidades, na estabilidade de cor do silicone A-2186, antes e após

envelhecimento acelerado. Foram confeccionados 60 corpos de prova em silicone com várias concentrações (5%, 10%, 15%) de três diferentes opacificadores (pó calcinado, pó branco e pigmento seco de titânio branco) com um dos cinco diferentes pigmentos cosméticos de terra secos (controle – sem pigmentação, vermelho, amarelo ocre, siena queimada e uma mistura de todos esses pigmentos). Todos os espécimes foram colocados em uma câmara de envelhecimento artificial e expostos à luz, spray de água, temperaturas flutuantes e umidade. Os autores concluíram que a mistura de pigmentos cosméticos de terra seca com opacificadores não protegem o silicone A-2186 dos efeitos da degradação de cor, especialmente no caso de pigmentos vermelhos.

Lai et al. (2002) avaliaram as propriedades de um novo material protético baseado em metacrilasopropil-polidimetilsiloxano (MPDS-MF) quando comparado com as propriedades do silicone A-2186, comumente utilizado em reabilitações faciais. Foram avaliadas as propriedades de dureza, resistência à tração, alongamento percentual, resistência ao rasgamento e resistência de união adesiva. Os autores concluíram que a dureza do MPDS-MF foi similar à do A-2186, entretanto, a resistência à tração, alongamento percentual, resistência ao rasgamento e resistência de união adesiva do MPDS-MF foram mais altas que do A-2186.

Leow et al. (2002) avaliaram vinte e um diferentes pigmentos em diferentes apresentações (suspensão, pasta ou seco) quando expostos a nove meses de envelhecimento por luz ultravioleta, diferentes temperaturas (ambiente, 35°C e 50°C) e diferentes soluções salinas (0,15M e 5,0M). Ao final do experimento, os autores concluíram que a descoloração dos pigmentos foi significativa quando os pigmentos foram expostos à luz ultravioleta; em relação à temperatura, os pigmentos expostos a uma temperatura elevada de 50°C, mostraram a maior alteração de cor; por sua vez, a imersão dos pigmentos em solução salina não provocou alteração de cor significativa, e por fim, os pigmentos em suspensão apresentaram a menor alteração de cor quando comparados aos pigmentos em pasta ou secos.

Aziz, Waters e Jagger (2003) avaliaram as propriedades de cinco materiais à base de silicone para confecção de próteses bucomaxilofaciais disponíveis no mercado: Cosmesil St, Cosmesil HC, Factor II, Prestige e Nusil. Espécimes foram preparados de acordo com as instruções do fabricante e as propriedades de resistência ao rasgamento, resistência à tração, dureza Shore A e capacidade de

absorção de água foram avaliadas. Os resultados obtidos mostraram maior resistência à tração para os silicones Cosmesil HC, Factor II e Nusil, que, por sua vez, apresentou também maiores valores para resistência ao rasgamento. Os maiores valores de dureza Shore A foram apresentados pelos silicones Cosmesil HC e Cosmesil St. Por fim, na capacidade de absorção de água, os melhores resultados foram atribuídos aos silicones Cosmesil St e Prestige. Os autores concluíram que são necessários outros testes que avaliem o comportamento dos materiais destinados à confecção de próteses bucomaxilofaciais.

Guiotti e Goiato (2003) avaliaram o efeito do tempo de exposição ao meio ambiente e da adição de pigmentos, sobre a estabilidade dimensional e a manutenção de detalhes de dois silicones para uso facial (Brascoved e Silastic 732 RTV). Os espécimes foram distribuídos em três grupos para cada silicone utilizado: controle (incolor), pigmentação com maquiagem ou com óxido de ferro. Para a análise da alteração dimensional foi empregado microscópio comparador e para a análise da reprodução de detalhes, lupa estereoscópica. As leituras foram realizadas imediatamente, 30 e 60 dias após a polimerização dos corpos de prova. Os dados foram analisados pelo Teste ANOVA e Tukey, em nível de 5% de probabilidade. Os dois silicones apresentaram contração; o fator tempo influenciou estatisticamente a estabilidade dimensional do Silastic, após 60 dias, em todos os grupos; para o Brascoved, o fator tempo influenciou em todos os períodos e em todos os grupos. O uso de pigmentos contribuiu para a melhor estabilidade dimensional do Silastic, quando comparado com o grupo incolor. Para o Brascoved, o grupo pigmentado com óxido de ferro sofreu o maior grau de contração. Os detalhes foram mantidos para ambos os silicones. Os autores concluíram que o silicone Silastic 732 RTV é um bom material para prótese facial, não sendo afetado significativamente pelo tempo de exposição ao meio ambiente e que a pigmentação melhora o seu comportamento.

Karayazgan, Gunay e Evlioglu (2003) avaliaram o uso de reforços de sílica (tule) em silicones para confecção de próteses faciais, visando o aumento da resistência ao rasgamento das próteses. O silicone avaliado foi reforçado com frações crescentes de sílica, até 35%. Os autores observaram que conforme o volume de sílica era aumentado, a resistência ao rasgamento também aumentava consideravelmente, concluindo que a incorporação de tule aos materiais de confecção de próteses faciais resulta em margens mais estáveis, mais resistentes ao

rasgamento e diminui a possibilidade de deformação quando da aplicação de adesivos, cosméticos ou agentes de limpeza.

Goiato et al. (2004) analisaram o efeito da pigmentação e da desinfecção química sobre a recuperação elástica e a resistência ao rasgamento de um silicone para uso em prótese facial. Para mensuração das variáveis, dez amostras foram pigmentadas com pó de maquiagem, dez com óxido de ferro e dez foram confeccionadas sem pigmentação. Cinco amostras de cada grupo foram expostas à desinfecção com clorexidina a 2% por aspersão. Nos intervalos de desinfecção, as amostras foram imersas em soro fisiológico e armazenadas em uma estufa a $35^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$. As amostras foram submetidas aos ensaios de rasgamento, em máquina de ensaio universal (EMIC); e de recuperação elástica, em relógio indicador, após 60 dias. Os dados foram analisados por meio do Teste ANOVA seguido pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). As amostras pigmentadas com pó de maquiagem, com e sem desinfecção, apresentaram médias mais altas de resistência ao rasgamento. A desinfecção química diminuiu os valores da recuperação elástica independente da pigmentação ($p < 0,5$). Os autores concluíram que o silicone pigmentado com pó de maquiagem apresenta propriedades físicas satisfatórias para uso em prótese maxilofacial.

Tran, Scarbecz e Gary (2004) avaliaram a estabilidade de cor de amostras de silicone do tipo RTV, pigmentados ou não, quando misturados a dois protetores dermatológicos contra a ação de raios ultravioletas. Todas as amostras confeccionadas foram expostas ao meio ambiente por três meses consecutivos e foram analisadas por meio de espectrofotômetro imediatamente após a confecção e após o envelhecimento natural (três meses). Os autores concluíram que os protetores dermatológicos adicionados às amostras retardaram a alteração cromática das amostras, nas circunstâncias experimentais do estudo.

Mancuso et al. (2005) realizaram uma revisão de literatura sobre estudos que avaliaram a alteração da cor dos materiais utilizados em próteses bucomaxilofaciais em função da pigmentação e do envelhecimento. Dentre os materiais estudados, o silicone Silastic MDX 4-4210 apresentou os melhores resultados, sendo considerado como um ótimo material. A pigmentação intrínseca resultou em menor alteração de cor bem como o envelhecimento ao ar livre quando comparado ao envelhecimento acelerado. Segundo os autores, novas pesquisas sobre as propriedades dos

materiais são necessárias em função da diversidade de materiais e pigmentos disponíveis nos diferentes países e da falta de padronização dos ensaios.

Kiat-Amnuay et al. (2006) avaliaram a influência da adição de pigmentos a base de óleo opacificadores secos em 5%, 10% e 15% em volume, na estabilização da cor do silicone MDX 4-4210, antes e após envelhecimento artificial. Em uma primeira etapa, cada um dos cinco opacificadores (georgia caulim em pó neutro, caulim calcinado em pó, artskin branco, pigmento seco de titânio seco branco (Ti) ou Ti branco à base de óleo) em concentrações de 10%, foram combinados com cinco tipos de pigmento a óleo (cádmio, bário vermelho escuro, amarelo ocre, siena queimada e uma mistura dos três pigmentos). Um grupo sem pigmento foi empregado como controle. Nesta fase foram formados vinte e cinco grupos experimentais. Na segunda etapa do estudo, cinquenta grupos experimentais foram obtidos através da combinação de um dos cinco opacificadores em concentrações 5% e de 15% com um dos cinco pigmentos como na Parte 1. Cinco amostras de cada elastômero foram testadas, para um total de 375 espécimes. Em cada parte do estudo, todos os espécimes foram envelhecidos em câmara de envelhecimento artificial e a alteração de cor foi avaliada por espectrofotômetro. Os dados foram submetidos à análise de variância e os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey-Kramer ($p=0,05$). Na primeira etapa, quando os opacificadores foram testados na concentração de 10%, Ti branco a base de óleo teve a maior alteração de cor se comparado ao pigmento Ti seco branco. Todos os outros opacificadores não promoveram alteração significativamente diferente uns dos outros. Na segunda etapa, o Ti branco a base de óleo a 5%, apresentou maior alteração de cor. Em 15%, Ti branco também promoveu maior alteração de cor, seguido por Artskin branca, caulim pó calcinado, caulim da Geórgia; pigmento branco de Ti seco promoveu a menor alteração de cor. Em geral, o pigmento Artskin branco a 5% apresentou menor variação de cor do que a 15%, enquanto o pigmento seco branco de Ti a 15% apresentou menor variação de cor do que a 5% ($p=0,001$). Os demais opacificadores a 5% e 15% não foram significativamente diferentes. Nas três concentrações avaliadas os pigmentos a base de óleo, quando misturados com opacificadores, ajudaram a minimizar a degradação de cor do MDX 4-4210 ao longo do tempo. Pigmento branco seco de Ti permaneceu mais estável ao longo do tempo, seguido pelos pigmentos misturados com pó de caulim calcinado, caulim da Geórgia, branco Artskin e Ti cor branca.

Cardim (2007) avaliou o comportamento de três tipos de silicones após pigmentação com pó para maquiagem facial, usados rotineiramente na confecção de próteses faciais. Os silicones utilizados foram um de cura por calor (HTV) para finalidades médicas, um de cura acética (RTV) para fins industriais com especificações de normas alimentícias e outro também de cura acética (RTV), porém somente com indicação de uso industrial. Um grupo de espécimes foi submetido ao envelhecimento em exposição ambiental e um grupo, controle, foi acondicionado em ambiente totalmente escuro em temperatura ambiente. A análise foi realizada em um espectrofotômetro após 90 dias. Concluiu-se que todos os silicones expostos apresentaram alteração de cor clinicamente inaceitável, sendo que no grupo controle somente o silicone de cura acética (RTV) industrial com especificações de normas alimentícias, apresentou alterações cromáticas clinicamente aceitáveis, enquanto os outros dois se mantiveram estáveis.

Eleni et al. (2007) avaliaram quatro diferentes biomateriais sintetizados industrialmente. Espécimes de Episil Europe 1, Europa 2, Europa 3 e África 3 foram expostos à radiação solar (UVA, UVB) por oito diferentes períodos de tempo (8-168 h). Danos estruturais devido a exposição à irradiação foram investigados por ensaios mecânicos de compressão e análise térmica de calorimetria exploratória (DSC). Modelos matemáticos simples foram desenvolvidos, contendo parâmetros com significado físico para o teste de compressão como: máximo stress (r_{max}), máxima deformação (e), parâmetro de elasticidade (E), parâmetro de viscoelasticidade (p). Para o DSC foi utilizada a temperatura de fusão (T_m) e entalpia em ponto de fusão (calor). Com o aumento do tempo de irradiação, seu stress e tensão máximos diminuíram significativamente. Os materiais perderam sua elasticidade e estabilidade molecular. A diminuição nos seus pontos de fusão e aquecimento foi observada em função do tempo de irradiação crescente. Os resultados demonstraram que a radiação solar tem um efeito grave na estabilidade estrutural dos biomateriais examinados.

Guiotti e Goiato (2008) avaliaram a deterioração marginal e a dureza Shore A de um silicone nacional para uso em prótese facial (Silastic 732 RTV) sob a influência do tempo de armazenagem, da desinfecção diária e de dois tipos de pigmentação. Foram confeccionados 30 corpos de prova, divididos em três grupos: incolor, pigmentados com maquiagem e pigmentados com óxido de ferro. A análise da deterioração marginal foi realizada em microscópio eletrônico de varredura e o

teste de dureza do material foi realizado em durômetro Shore A, imediatamente, seis meses e um ano após a confecção dos corpos de prova, seguindo as especificações da ASTM. Por meio dos resultados obtidos e analisados, os autores concluíram que o silicone Silastic 732 RTV apresentou um aumento da sua dureza Shore A com o passar do tempo, apresentando diferença estatisticamente significativa somente entre o período inicial e seis meses. Pode-se dizer que o silicone analisado está de acordo com os valores de dureza Shore A encontrados na literatura, independentemente do tempo de armazenagem, da pigmentação e da desinfecção química. Após a análise visual das imagens em MEV, foi possível perceber que todos os grupos sofreram deterioração marginal com o passar do tempo. O uso da desinfecção química não contribuiu para a deterioração marginal do silicone, independentemente do tipo de pigmentação.

Gunay et al. (2008) investigaram o efeito da incorporação de um reforço de tule sobre as propriedades físicas de um elastômero de silicone (A-2186). O grupo de estudo foi constituído por vinte amostras de elastômero com tule incorporado em sua massa durante a fabricação seguindo normas ASTM D412 e padrões D624. O grupo controle consistiu de vinte amostras de elastômeros fabricados sem tule. Resistência ao alongamento por tensão e resistência ao rasgamento de todos os espécimes foram mensuradas como variáveis de resposta. Para análise dos dados foi empregado o teste de Mann-Whitney com significância estatística ao nível 5%. As forças de alongamento e de rasgamento nos espécimes com incorporação de tule foram maiores se comparadas às do grupo controle ($p < 0,05$). Os resultados deste estudo sugerem que a incorporação de tule reforçou o silicone avaliado, resultando em melhores propriedades mecânicas.

Han et al. (2008) avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações (0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, ou 3,0% em peso) de óxidos nanométricos (Ti, Zn, ou Ce) nas propriedades mecânicas de um elastômero de silicone disponível no mercado (A-2186), comumente usado para a fabricação de próteses maxilofaciais. Espécimes do silicone sem a adição dos óxidos serviram como grupo controle. A resistência a tração (ASTM D142) e a resistência ao rasgamento (ASTM D 624) foram avaliadas em uma máquina universal de ensaios. A uniformidade da dispersão das partículas nanométricas na massa do silicone foi avaliada por meio de imagens de microscopia eletrônica. Os dados foram analisados por teste ANOVA 2-way avaliando o efeito do tipo óxido e força e para análise das comparações foi

utilizado o teste de Tukey ($\alpha = .05$). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou que todos os três óxidos nanométricos tiveram distribuição uniforme por todos os espécimes, exceto para os do grupo de 3,0%, onde permaneceram parcialmente aglomerados. Nos grupos de 2,0% e 2,5% de todos os óxidos nanométricos, os valores de tração e resistência ao rasgamento foram significativamente mais altos ($p < 0,001$) quando comparados ao grupo controle. O óxido de CeO_2 apresentou resistência à tração significativamente menor do que TiO_2 e ZnO ($P < 0,05$). O grupo com ZnO apresentou resistência significativamente maior do que os grupos com TiO_2 e CeO_2 ($P < 0,05$). De modo geral, a incorporação de nano-óxidos com concentrações de 2,0% e 2,5% de Ti, Zn, ou Ce promoveram melhora nas propriedades mecânicas do silicone A-2186.

Mancuso et al. (2009) avaliaram a estabilidade de cor dos silicones Silastic 732 RTV e Silastic MDX 4-4210. Os espécimes foram distribuídos aleatoriamente em quatro grupos: 1. incolor, 2. pigmentação intrínseca com cerâmica, 3. pigmentação com cosmético e 4. pigmentação com óxido de ferro e, na sequência, foram submetidos a um sistema acelerado de 1000 horas de envelhecimento para materiais não metálicos. Os resultados demonstraram que, independente do período de tempo analisado, todos os materiais sofreram algum tipo de alteração cromática. As amostras feitas com Silastic 732 RTV e MDX 4-4210, sem pigmentação, apresentaram os menores valores de alteração de cor após o envelhecimento. Dos pigmentos, o cerâmico promoveu os menores valores de alteração de cor, enquanto que o cosmético promoveu os maiores valores. Os autores concluíram que a pigmentação por meio de pigmento cerâmico seria uma boa alternativa na caracterização de próteses faciais.

Mancuso, Goiato e Santos (2009) avaliaram a estabilidade de cor de dois tipos de silicones, um acético e um específico para prótese facial, em função da pigmentação. Vinte e quatro amostras de cada material foram distribuídas em quatro grupos: incolor; pigmentados intrinsecamente com cerâmica, cosméticos ou óxido de ferro. Os espécimes foram submetidos a um sistema acelerado de envelhecimento para materiais não metálicos. As leituras de cor foram realizadas em um espectrofotômetro após a obtenção dos espécimes e após 163, 351, 692 e 1.000 horas de envelhecimento. A variação de cor foi calculada pelo sistema CIE Lab. Os dados foram submetidos à análise de variância e teste de Tukey ($p < 0,05$) e, independentemente do período de tempo analisado, os materiais apresentaram

alteração cromática. Os espécimes de Silastic 732 e MDX 4- 4210, sem pigmentação, apresentaram os menores valores de alteração de cor após 1000 horas de envelhecimento. O pigmento cerâmico promoveu menor alteração de cor, quando comparado ao pó de maquiagem. Os materiais sem a incorporação de pigmentos apresentaram valores similares de alteração de cor. O pó cosmético foi o pigmento que promoveu a maior alteração.

Goiato et al. (2009c) realizaram um trabalho com objetivo de avaliar a dureza SHORE A e rugosidade superficial de dois silicones para prótese maxilofacial, após a desinfecção química e armazenamento. Foram obtidos vinte e oito espécimes, os quais foram distribuídos aleatoriamente em quatro grupos, sendo Grupo 1 - Silastic MDX 4-4210 desinfetado com comprimidos efervescentes; Grupo 2 - Silastic MDX 4-4210 desinfetado com sabão neutro; Grupo 3 - Silastic 732 RTV desinfetado com comprimidos efervescentes; Grupo 4 - Silastic 732 RTV desinfetado com sabão neutro. Para avaliação da dureza SHORE A, um durômetro digital (GSD 709 Teclock, Osaka, Japan) foi usado com carga de 1,25 Kp (12,5 N) e o ensaio foi realizado segundo a especificação ASTM D22401. Para o teste de rugosidade superficial, foi empregado um rugosímetro portátil digital (modelo RP100, Tonka Sul Americana Ltda., Amparo, SP, Brasil). Os autores concluíram que o tempo de armazenamento influenciou na dureza e rugosidade dos materiais, onde o silicone MDX 4-4210 apresentou valores mais elevados do que o Silastic 732 RTV, em ambas as propriedades. Com relação ao método de desinfecção, não foi encontrada diferença significativamente para nenhum dos materiais.

Montgomery e Kiat-Amnuay (2010) analisaram materiais atualmente utilizados para confecção de próteses maxilofaciais bem como as suas vantagens e desvantagens, tendo como objetivos reforçar o conhecimento científico, gerar ideias de pesquisa e, possivelmente, levar à produção de novos materiais alternativos. Um questionário com 47 questões foram entregues via e-mail a 260 membros da Associação Americana de Anaplastologia (AAA) e Academia Americana de Próteses Maxilofaciais (AAPM), para avaliação das preferências pessoais envolvendo os materiais protéticos em relação a: silicones pigmentados intrínseca e extrinsecamente, corante/pigmento utilizado, processo de polimerização, vantagens e desvantagens do material mais frequentemente utilizado, característica mais importante do material e técnica utilizada. A opinião de 43 (16%) participantes que responderam ao questionário indicou que o material mais comumente utilizado é

silicone vulcanizado à temperatura ambiente (RTV). Pigmentos de silicone para pigmentação intrínseca e pastas de silicone para pigmentação extrínseca foram mais indicados que os pigmentos à base de óleo ou pigmentos de terra seca. O processo de polimerização e/ou tempo de cura e temperatura para o mesmo material variou entre os usuários. As cinco principais vantagens dos materiais mais frequentemente utilizados foram boa estética, facilidade de coloração, fácil manipulação, margens finas e compatibilidade com adesivos. As cinco principais desvantagens citadas foram a descoloração ao longo do tempo, sensibilidade da técnica, dificuldade de reparo, falta de corantes extrínsecos e baixa longevidade. Materiais não tóxicos e não alérgicos, com alta resistência e estabilidade de cor foram as características mais importantes na escolha de um material protético. As respostas obtidas neste estudo indicam que a maioria dos membros da AAA e AAPM usa ou usou uma variedade de silicones RTV, pigmentos e corantes que contribuem para o melhor resultado possível no que diz respeito à confecção de próteses faciais. Outras pesquisas são necessárias para aperfeiçoar e melhorar os materiais para a confecção dessas próteses extraorais.

Segundo Guiotti et al. (2010) as maiores falhas das próteses faciais são causadas pelas limitações nas propriedades dos materiais existentes, especialmente a flexibilidade e durabilidade. Neste estudo, os autores avaliaram a dureza Shore A do silicone Silastic MDX 4-4210, usado na fabricação de próteses faciais em função do período de estocagem, desinfecção diária e dois tipos de pigmentação. Trinta espécimes foram fabricados e distribuídos em três grupos: sem pigmentação, pigmentados com maquiagem e pigmentados com óxido de ferro. A dureza Shore A foi mensurada imediatamente, seis meses e um ano após a obtenção dos espécimes, seguindo as normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais. Os valores de dureza foram analisados pelo Teste de Tukey e o silicone apresentou um aumento na dureza com o tempo, sendo que se estabilizou entre seis meses e um ano. O silicone avaliado apresentou valores de dureza Shore A dentro dos padrões relatados na literatura, independentemente do período de armazenagem, pigmentação e desinfecção química.

Hatamleh e Watts (2010) investigaram as propriedades mecânicas de elastômeros de silicone utilizados na confecção de próteses maxilofaciais. Espécimes de três silicones (TechSil S25, Cosmesil M511 e Cosmesil Z004) foram preparados de acordo com as instruções de cada fabricante. Força de união (por

cisalhamento) dos silicones a substrato de resina acrílica, porcentagem de alongamento, módulo de elasticidade e dureza foram avaliados e os dados foram analisados com teste Anova, Bonferroni e Dunnett's T3 ($p < 0,05$). A força de união e a porcentagem de alongamento do S25 foram maiores que a do M511 e Z004 ($p < 0,05$). Z004 e S25 tornaram-se mais rígidos que o M511 ($p < 0,05$). Os materiais apresentaram resistência ao rasgamento e módulos de elasticidade semelhantes ($p > 0,05$). Z004 apresentou maior resistência ao rasgamento se comparado ao S25 ($p < 0,05$). Houve uma correlação linear positiva entre a resistência ao rasgamento, resistência ao cisalhamento e dureza Shore A ($r = 0,717$). Todos os materiais apresentaram propriedades desejáveis, sendo que o TechSil S25 apresentou a melhor combinação entre resistência à tração, alongamento, resistência ao rasgamento e dureza, entretanto, Cosmesil Z004 foi mais resistente ao cisalhamento que os demais materiais estudados.

Hu, Johnston e Seghi (2010) compararam a exatidão e precisão nas medições de pigmentação de espécimes de elastômero para prótese maxilofacial utilizando um sistema de mensuração de cor sem contato quando comparado a quatro mensuradores de contato. Na primeira fase do estudo, as comparações foram realizadas sobre amostras padrão de cores opacas. Na segunda fase, o sistema com a melhor precisão foi utilizado como instrumento de referência e comparações na exatidão e precisão em amostras confeccionadas em elastômeros. A fórmula CIEDE2000 de diferença de cor foi usada. Teste ANOVA, teste de Tukey e análise de regressão linear foram empregados na análise dos dados. Os sistemas de medição por contato apresentou diferença na precisão da mensuração da cor. Os autores concluíram que o sistema por não contato é recomendado para medição de cor de materiais para prótese maxilofacial.

Tamae et al. (2010) avaliaram a estabilidade cromática de materiais para confecção de próteses faciais sob a influência do envelhecimento acelerado. Foram avaliadas resinas acrílicas (Lentaflex, Rapidaflex e Resina Acrílica Termopolimerizável Incolor) e um silicone incolor (Silastic MDX 4-4210), sendo que apenas o silicone e a resina termopolimerizável foram pigmentados com pigmentos orgânicos. Os corpos de prova foram submetidos a períodos alternados de luz ultravioleta e condensação com água destilada saturada de oxigênio, sob condições de calor e umidade de 100%, sendo expostos a 1008 horas de envelhecimento acelerado. Os autores concluíram que, tanto a resina quanto o silicone,

apresentaram instabilidade de cor, sendo que os materiais sem a incorporação de pigmentos apresentaram os menores valores de alteração cromática.

Eleni, Krokida e Polyzois et al. (2011) avaliaram os efeitos do envelhecimento natural sobre a degradação das propriedades físicas de quatro silicones pigmentados para prótese facial. Ainda foram desenvolvidos modelos matemáticos simples para correlacionar as propriedades avaliadas com o tempo de irradiação, incluindo os parâmetros com significado físico. Três diferentes polydimethylsiloxanos (PDMSs) e um polietileno clorado experimental (CPE) foram examinados. As amostras foram expostas à radiação solar durante um ano em Atenas, Grécia. Ensaio mecânicos de compressão e tração foram realizados usando máquina universal e mensurações de dureza foram obtidas com uma durômetro Shore A. Uma análise térmica por calorimetria diferencial de varredura também foi realizada. Alterações observadas nas propriedades dos materiais examinados, antes e depois da exposição, refletiram o efeito do intemperismo. Mais especificamente, dois dos silicones (elastômero 42, TechSIL 25) apresentaram-se mais duros e mais frágeis, se comparados às amostras de M511 e CPE, os quais se apresentaram mais macios e mais dúcteis. Os modelos matemáticos correlacionaram às propriedades analisadas com o tempo de irradiação e suas constantes indicaram que a duração da exposição parece aumentar a degradação dos materiais. Mudanças significativas nas propriedades mecânicas e térmicas dos materiais examinados foram observadas, como resultado da exposição ao ar livre.

Pinheiro et al. (2011) avaliaram a alteração de cor do silicone Ortho Pauher, tendo como padrão ouro o silicone MDX 4 - 4210, frente ao envelhecimento e à pigmentação. Foram obtidos sessenta espécimes para cada material, os quais receberam pigmentação intrínseca ou pigmentação intrínseca e extrínseca. Como pigmento, foi utilizado pó de maquiagem. Os espécimes foram distribuídos aleatoriamente em três grupos e submetidos ao envelhecimento ou por termociclagem, luz ultravioleta ou para compor o grupo controle. Como controle, espécimes foram mantidos em um recipiente hermeticamente fechado na ausência de luz. O envelhecimento simulou um período de uso de 12 meses. Os testes ANOVA e Tukey ($p < 0,05$) indicaram diferença significativa entre o grupo controle e os grupos envelhecidos por termociclagem e luz ultravioleta, sendo que estes se mostraram iguais. Em relação aos materiais, não houve diferença entre eles. Houve diferença entre as pigmentações. Na interação, o Ortho Pauher sofreu maior

variação de cor causada pela luz ultravioleta, enquanto o MDX, pela termociclagem. Comparando-se os materiais com pigmentação intrínseca, nos três grupos de envelhecimento houve diferença entre o controle e a luz ultravioleta, sendo que a maior alteração foi encontrada para o Ortho Pauher. Para os materiais com pigmentação intrínseca e extrínseca, houve diferença nos três grupos de envelhecimento, com maior variação para o MDX. Notam-se comportamentos distintos dos materiais em função da pigmentação e do envelhecimento, devendo-se considerar a associação entre material, tipo de pigmento e tipo de exposição para que se faça a indicação clínica corretamente, podendo-se considerar o Ortho Pauher na confecção de próteses maxilofaciais.

Com base na revisão de literatura, nota-se que ainda são necessárias mais pesquisas que consigam prevenir as alterações provocadas em consequência da pigmentação, exposição ao meio ambiente, mudanças de temperatura e condições de uso e manutenção das próteses, garantindo maior qualidade de vida aos pacientes (ELENÍ; KROKIDA; POLYZOIS, 2011).

Os objetivos do presente estudo foram:

1. Comparar um silicone médico experimental, com potencial de uso em próteses maxilofaciais, com um silicone comumente utilizado para esse fim, frente às seguintes situações:

- 1.1 Pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE);

- 1.2 Envelhecimento por termociclagem (T), luz ultravioleta (UV) e ambiente natural (LN);

As variáveis quantitativas de resposta foram à alteração de cor, dureza Shore A, resistência ao rasgamento e recuperação elástica.

2. Analisar as características micro estruturais dos materiais após a pigmentação e o envelhecimento, com o intuito de correlacionar as possíveis alterações estruturais ocorridas com as propriedades físico-mecânicas dos materiais. Para isso, foram empregados:

- 2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- 2.2 Espectroscopia no Infravermelho (EI);

- 2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

- 2.4 Termogravimetria (TG).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se na tabela 1 e figuras 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1 – Materiais utilizados no estudo.

Material	Fabricante	Cidade / Estado/País	Lote
Silicone Ortho Pauher (experimental)	Ortho Pauher Ind. Com. e Dist. Ltda.	São Paulo/SP/Brasil	1002 / 05302
Silicone MDX 4 - 4210 (padrão ouro)	Dow Corning do Brasil Ltda.	São Paulo/SP/Brasil	5324394
Pigmento intrínseco para maquiagem (COR 07)	Marchetti Cosméticos Ltda	Carazinho/RS/Brasil	020309
Pigmento extrínseco para maquiagem (COR 01)	Koloss Cosméticos Ltda - ME	Jaú/SP/Brasil	01-L: 014

Figura 1 – Silicone experimental Ortho Pauher.

Figura 2 – Silicone MDX 4-4210.

Figura 3 – Pó de maquiagem para pigmentação intrínseca (PI).

Figura 4 – Pó de maquiagem para pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE).

4.2 Delineamento Experimental

A formação dos grupos, para cada material (silicone Ortho Pauher e silicone MDX 4-4210), pigmentação (intrínseca e extrínseca), envelhecimento (termociclagem, luz natural, luz ultravioleta e grupo controle) e análise micro estrutural (microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria), para cada variável de resposta quantitativa (alteração de cor, dureza Shore A, resistência ao rasgamento e recuperação elástica), foi realizada segundo organograma abaixo (Figura 5):

Figura 5 – Organograma da formação dos grupos estudados, sendo: PI: Pigmentação Intrínseca; PIE: Pigmentação Intrínseca e Extrínseca; T: Envelhecimento por Termociclagem; UV: Envelhecimento por Luz Ultravioleta; LN: Envelhecimento por Luz Natural; C: Controle; MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura; EI: Espectroscopia no Infravermelho; DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial; TG: Termogravimetria.

4.3 Confeção dos corpos de prova

4.3.1 Para os ensaios de Alteração de Cor e Dureza Shore A

Foram confeccionados 80 corpos de prova circulares com cada material, totalizando 160 espécimes, a partir de uma matriz pré-fabricada de plex-glass

(polimetilmetacrilato), contendo seis orifícios moldes do mesmo tamanho (15 mm de diâmetro x 3 mm de espessura) (Figura 6). Os materiais foram preparados e manipulados segundo as instruções do fabricante, em temperatura ambiente monitorada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$), inseridos na matriz e levados para vulcanização em estufa. O aspecto final dos corpos de prova confeccionados está representado na Figura 7.

Figura 6 – Matriz de plex-glass pré-fabricada para obtenção dos corpos de prova para os ensaios de alteração de cor e dureza Shore A.

Figura 7 – Aspecto final dos corpos de prova obtidos para os ensaios de alteração de cor e dureza Shore A.

4.3.2 Para o ensaio de Resistência ao Rasgamento

Foram confeccionados 100 corpos de prova em formato de “calça” (PHILLIPS, 1993) para cada material, totalizando 200 espécimes. Para a confecção desses espécimes foi utilizada uma matriz pré-fabricada de plex-glass (polimetilmetacrilato), contendo seis moldes do mesmo tamanho (70 mm x 25 mm x 0,5 mm) (Figura 8). Para facilitar a propagação da força exercida nos corpos de prova, um ponto foi demarcado entre as maiores extremidades com o auxílio de um bisturi centralizado e distando 50 mm da primeira extremidade. Outros dois pontos foram demarcados a 15 mm e 25 mm dessa mesma extremidade (Figura 9) (GOIATO et al., 2004). Os materiais foram preparados e manipulados segundo as instruções do fabricante, em temperatura ambiente monitorada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$), inseridos na matriz e levados para

vulcanização em estufa. O aspecto final dos corpos de prova confeccionados está representado na Figura 10.

Figura 8 – Matriz de plex-glass pré-fabricada para obtenção dos corpos de prova para o ensaio de resistência ao rasgamento.

Figura 9 – Esquema representativo das demarcações feitas nos corpos de prova para propagação das forças.

Figura 10 – Aspecto final dos corpos de prova para o ensaio de Resistência ao Rasgamento.

4.3.3 Para o ensaio de Recuperação Elástica

Foram confeccionados 100 corpos de prova cilíndricos para cada material, totalizando 200 espécimes. Para a confecção desses espécimes, uma matriz pré-fabricada em latão (20 mm x 12,5 mm) (Figura 11) foi inserida em moldes de borracha, onde permaneceu por 24 horas consecutivas (Figura 12), para que esses ficassem com o mesmo padrão da matriz. Em seguida, os moldes foram fixados sobre uma placa de vidro e os materiais foram preparados e manipulados segundo as instruções do fabricante, em temperatura ambiente monitorada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$), inseridos nos moldes e levados para vulcanização em estufa. O aspecto final dos corpos de prova confeccionados está representado na Figura 13.

Figura 11 – Matriz pré-fabricada de latão.

Figura 12 – Matriz adaptada no molde de borracha.

Figura 13 – Aspecto final dos corpos de prova para o ensaio de recuperação elástica.

Uma vez que foram feitas mensurações imediatamente após a obtenção dos espécimes e após os processos de envelhecimento para os ensaios de resistência ao rasgamento e recuperação elástica, por serem ensaios destrutivos, foram confeccionados 100 corpos de prova com cada material, totalizando 200 espécimes para cada ensaio, ou seja, 20 a mais que para os demais ensaios.

4.4 Pigmentação dos silicones

Todos os corpos de prova confeccionados com cada um dos materiais receberam pigmentação intrínseca. Para isso, o pigmento foi pesado em balança analítica de precisão (Metle Toledo GmbH, Laboratório e Tecnologias de Pesagem, Greifensee, Suíça) (Figura 14) e incorporado à massa na proporção de 2:100 (YU; KORAN; CRAIG, 1980), antes de serem vazados nos moldes (Figura 15). Os

materiais foram preparados e manipulados segundo instruções dos fabricantes, em temperatura monitora ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$). Na sequência, o silicone incorporado ao pó de maquiagem (Figura 16) foi levado para espatulação em um espatulador a vácuo (Figura 17) (Turbomix, EDG, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil) para prevenir a incorporação de bolhas e, posteriormente, a mistura obtida foi levada às respectivas matrizes para vulcanização em estufa (Odontobrás Ind. e Comércio Equip. Med. Odont. Ltda, EL-11, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil). A vulcanização dos silicones foi realizada em estufa por 30 minutos, empregando temperatura de 100°C para o MDX 4-4210 e 50°C para o silicone experimental Ortho Pauher, conforme instruções dos fabricantes.

Após o processo de vulcanização dos materiais, metade da amostra recebeu uma camada uniforme de dois gramas do pigmento extrínseco dissolvido em vinte gramas de silicone (2:20) (YU; KORAN; CRAIG, 1980). Essa pigmentação foi realizada com o auxílio de um pincel (pincel Kolibri Flat, tamanho 06, Feure e Sohn, Alemanha) (Figura 18) em uma das superfícies dos espécimes. Após a pigmentação extrínseca, os espécimes foram levados novamente em estufa seguindo protocolo acima descrito. Finalizada a vulcanização da camada extrínseca, cada espécime foi cuidadosamente separado de sua matriz, os excessos foram removidos com lâmina de bisturi e as dimensões foram checadas com o auxílio de um paquímetro digital (CD-6 CSX-B, Mitutoyo Sul Americana Ltda., Suzano, São Paulo, Brasil).

Figura 14 – Pesagem do pigmento em balança analítica de precisão.

Figura 15 – Colocação do pigmento no silicone previamente proporcionado.

Figura 16 – Silicone incorporado ao pó de maquiagem.

Figura 17 – Espatulador a vácuo, utilizado.

Figura 18 – Pigmentação extrínseca dos espécimes com o auxílio de um pincel.

4.5 Envelhecimento dos corpos de prova

Para o envelhecimento por termociclagem, os corpos de prova foram submetidos a 1000 ciclos (Máquina de envelhecimento acelerado, MSCT-3, São Carlos, São Paulo, Brasil) (Figura 19), com temperatura alternada de 5°C/1min e 65°C/1min, de forma a simular um período de 12 meses de uso do material.

O envelhecimento por luz ultravioleta foi realizado em câmara de envelhecimento acelerado (Comexim Mat. Primas Ind. e Com. Ltda., São Paulo, São Paulo, Brasil) (Figura 20), segundo a norma ASTM G 154 para envelhecimento de materiais não metálicos. Os espécimes foram mantidos sob luz ultravioleta B (Lâmpada TL 40W/12RS UV-B medical, Phillips, Holanda) e condensação por 480 horas, sendo 240 horas de luz ultravioleta-B e 240 horas de condensação, à temperatura constante de 50°C, simulando assim 12 meses de uso do material.

Para o envelhecimento por luz natural, os corpos de prova foram mantidos expostos ao meio ambiente, no parapeito de uma janela (Figura 21), a qual permaneceu aberta 24 horas por dia, por 12 meses consecutivos.

Como grupo controle, os espécimes foram mantidos em um recipiente hermeticamente fechado e na ausência total de luz por 12 meses consecutivos.

Figura 19 – Máquina de envelhecimento artificial acelerado por termociclagem (Máquina de envelhecimento acelerado, MSCT-3, São Carlos, São Paulo, Brasil).

Figura 20 – Câmara de envelhecimento artificial acelerado por luz ultravioleta (Máquina de envelhecimento acelerado, MSCT-3, São Carlos, São Paulo, Brasil).

Figura 21 – Corpos de prova mantidos no parapeito de uma janela, para envelhecimento por luz natural.

4.6 Realização dos ensaios físicos e mecânicos

4.6.1 Ensaio de alteração de cor

Os mesmos corpos de prova utilizados no ensaio de dureza Shore A foram utilizados no ensaio de alteração de cor (ΔE), a qual foi determinada com o auxílio do espectrocolorímetro portátil modelo Color Guide 45/0 (Figura 22), utilizando o sistema de cores Standart Commission Internationale de L Eclairage (CIE LAB), recomendado pela American Dental Association. Esse sistema representa um espaço tridimensional de cor tendo componentes de clareza (L), vermelho-verde (a) e amarelo-azul (b). Um aspecto importante do sistema CIE-LAB é que a diferença de cor entre os tempos pode ser dada usando um parâmetro, ΔE_{ab} . A alteração de cor entre cada corpo de prova, cada uma dada em termos de L, a e b, foi realizada imediatamente após a obtenção dos espécimes e após os processos de envelhecimento e calculada pela seguinte fórmula:

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

Figura 22 - Espectrocolorímetro portátil modelo Color Guide 45/0.

4.6.2 Ensaio de dureza Shore A

O ensaio de dureza foi realizado com o auxílio de um durômetro Shore A (Figura 23) (Instrument and Manufacturing Co Inc, Frieport, Nova York, Estados Unidos). Para a realização do ensaio, os corpos de prova foram posicionados sob a haste vertical do durômetro a uma distância de aproximadamente 2,0 mm da ponta de penetração e submetidos à força constante de 1 Kg (ASTM 2240-64). Um

operador previamente calibrado realizou cinco mensurações de dureza em cada espécime para obtenção de um valor médio e os resultados foram fornecidos em unidades Shore A (ASTMD2240-81, 1983). A dureza foi mensurada imediatamente após a obtenção dos espécimes e após os processos de envelhecimento, e a variação obtida foi utilizada na análise estatística.

Figura 23 – Durômetro Shore A utilizado no ensaio de dureza Shore A.

4.6.3 Ensaio de resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado tendo como base as normas descritas pela Associação Americana para Testes e Materiais (ASTM), designação D 1938-67. As extremidades maiores das amostras foram aprisionadas à máquina universal de ensaio (Máquina Universal de Ensaio, modelo MEM 2000, EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil) (Figura 24). A máquina foi acionada com velocidade constante de 25 mm/min e força de 17 Kgf e o valor da resistência máxima foi registrado quando houve a ruptura do corpo de prova (Figura 25). O ensaio foi realizado com um grupo de espécimes pigmentados (PI e PIE) de cada material sem a exposição ao envelhecimento e nos demais grupos após os procedimentos de envelhecimento.

Figura 24 – Máquina Universal de Ensaio (Máquina Universal de Ensaio, modelo MEM 2000, EMIC).

Figura 25 – Momento exato de ruptura do corpo de prova, com o valor de resistência máxima.

4.6.4 Ensaio de recuperação elástica

O ensaio de recuperação elástica foi realizado segundo as normas descritas pela American Dental Association (ADA, 1968), especificação nº 18. O ensaio foi realizado com o auxílio de um marcador dial-relógio reológico (Figura 26). O espécime foi posicionado sobre uma plataforma horizontal e sobre ele, foi posicionada a ponta deformadora. Verificada a marca zero do relógio, o espécime foi submetido a uma carga de 1 Kg (Figura 27). Após 01 minuto de compressão a força foi removida e a mensuração de deformação inicial (A) foi registrada. Passado mais um minuto, nova leitura foi realizada e o valor indicado no relógio foi novamente registrado (B). Para o cálculo da deformação permanente (DP), foi empregada a seguinte fórmula:

$$DP\% = \frac{A - B}{\text{Comprimento do espécime}} \times 100$$

Sendo,

A= deformação inicial após compressão (1 Kg) por 1 minuto;

B= Taxa de recuperação elástica (leitura feita 1 minuto após a remoção da força);

X 100 = para obtenção dos valores em %.

Para determinação do valor de recuperação elástica (RE), empregou-se:

$$RE = DP\% - 100\%$$

Figura 26 – Corpo de prova posicionado no marcador dial-relógio reológico, para realização de ensaio de recuperação elástica.

Figura 27 – Corpo de prova posicionado no marcador dial-relógio reológico, sendo submetido à força compressiva de 1 kg, por 1 minuto.

O ensaio foi realizado com um grupo de espécimes pigmentados de cada material sem a exposição ao envelhecimento e nos demais grupos após os procedimentos de envelhecimento.

4.7 Realização dos ensaios de caracterização micro estrutural

A realização dos ensaios de caracterização micro estrutural permite a análise e quantificação dos teores inorgânicos presentes nas amostras, além da variação das reações químicas dos componentes de cada um dos materiais quando expostos a altas e baixas temperaturas. A associação dessas técnicas, somada à análise do comportamento mecânico dos materiais, permite classificar os silicões

com relação à sua susceptibilidade à degradação. Para tais experimentos foram utilizadas 03 amostras de cada grupo e efetuado o acompanhamento visual dos ensaios por meio da monitoração dos equipamentos.

4.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura modelo 10A (ZEISS, Alemanha). Um fragmento de 1x1 cm de cada espécime de cada grupo foi metalizado em ouro e três leituras foram realizadas em cada espécime, a fim de detectar diferenças sob aumentos de 500x, 2000x e 5000x.

4.7.2 Espectroscopia no Infravermelho (EI)

A Espectroscopia no Infravermelho é uma técnica que consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente a faixa do infravermelho de 4000 – 400 cm^{-1} na amostra polimérica com resolução igual a 4 cm^{-1} . A energia associada a estes comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, converte-se em energia de rotação-vibração molecular, o que permite identificar os grupamentos químicos presentes na estrutura dos materiais através da interpretação do espectro obtido no infravermelho.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro Nexus 4700 FTIR (Thermo Nicolet, Berkeley, Califórnia, EUA). Cada amostra analisada foi raspada sobre um suporte de carbetto de silício e este foi colocado no acessório Thunder Dome para Refletância Interna Difusa (DRIFT) e levado ao Espectrofotômetro de Infravermelho. Os espectros foram obtidos com 32 repetições. Para comparação dos resultados obtidos para os silicones avaliados no presente estudo, um silicone padrão foi utilizado. Curvas de avaliação foram obtidas para a análise e interpretação.

4.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica termo analítica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura. O material que está sendo avaliado e a

substância padrão são submetidos a uma programação controlada de temperatura com o objetivo de identificar as transições térmicas tais como, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, temperatura de cristalização, temperatura de oxidação, entre outras.

O ensaio foi realizado com o auxílio do equipamento DSC 882 (Mettler-Toledo Ind. e Com. Ltda., Barueri, São Paulo, Brasil). Três corpos de prova de cada grupo foram seccionados em pedaços com massa de aproximadamente 10 mg e colocados em um cadinho de alumínio, o qual, juntamente a um cadinho de referência (vazio), foi colocado no compartimento de aquecimento do Aparelho de DSC. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio gasoso e o programa de aquecimento consistiu em aquecer a amostra a partir de -70°C a 150°C . Terminado o ensaio, os resultados foram dispostos em planilhas resultantes de um programa oriundo do próprio equipamento.

Como as transações térmicas de polímeros ocorrem liberando (processos exotérmicos) ou absorvendo calor (processos endotérmicos), a Calorimetria Exploratória Diferencial têm se mostrado como uma das técnicas mais importantes na caracterização e identificação de polímeros.

4.7.4 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria é uma técnica termo analítica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, em uma programação controlada de temperatura.

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas em função da temperatura (DTG) foram obtidas em um Analisador Térmico TGA Q500 (TA Instruments, Du Pont 2000, USA), utilizando razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras foram seccionadas em pedaços com massa de aproximadamente 10 mg, colocadas no suporte da termo balança e levadas ao equipamento. A amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente (23°C) até 550°C , em atmosfera de N_2 . Após atingir 550°C , passou-se a utilizar atmosfera de oxigênio, com fluxo médio de 50 mL min^{-1} até 850°C . Esta alteração de atmosfera a 550°C permite obter o teor de materiais pirolisáveis presentes nas amostras, caso existam.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria foram baseadas no procedimento interno do CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais) elaboradas a partir das seguintes normas: ASTM (American Society for Testing and Materials); ISO (International Standardization Organization); DIN (Deutsche Industrie Normen) German Industrial Standards, Federal Republic of Germany, West Germany.

4.8 Análise dos dados

Verificada a distribuição normal (Teste de Shapiro-Wilks) e homogênea (Teste de Levene) dos dados das variáveis quantitativas (alteração de cor, dureza Shore A, resistência ao rasgamento e recuperação elástica), empregou-se Análise de variância (Three-way ANOVA) e Teste Complementar de Tukey ($p < 0,05$) para comparação das médias. Os resultados das análises micro estruturais foram apresentados em tabelas e gráficos, interpretados e discutidos.

5.1 Resultados para as propriedades físico-mecânicas

5.1.1 Alteração de Cor

A tabela A1 (Apêndice) apresenta os valores de alteração de cor dos espécimes confeccionados com o silicone MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE), após os processos de envelhecimento e do controle, a partir da qual foi realizada a Análise de Variância (Tabela 2).

Tabela 2 – Análise de variância dos dados de alteração de cor.

Fatores de variação	Soma dos quadrados	G.L.	Quadrados Médios	F	Sig.
Material	,002	1	,002	,003	,955
Pigmento	1,771	1	1,771	3,647	,058
Tratamento	6,744	3	2,248	4,629	,004
Material * Pigmento	35,414	1	35,414	72,924	,000
Material * Tratamento	11,512	3	3,837	7,902	,000
Pigmento * Tratamento	5,954	3	1,985	4,086	,008
Material * Pigmento * Tratamento	9,900	2	4,950	10,193	,000
Erro	65,561	135	,486		
Total	420,598	150			

Não houve diferença significativa para alteração de cor entre os materiais ($O = 1,4 \pm 0,8$; $M = 1,23 \pm 1,6$) e pigmentação ($IP = 1,3 \pm 0,6$; $IEP = 1,4 \pm 0,8$). Para o envelhecimento, a luz UV ($UV = 1,7 \pm 1,3$) e o controle ($C = 1,2 \pm 0,5$) foram significativamente diferentes. Não houve diferença entre luz UV e os outros processos de envelhecimento ($T = 1,3 \pm 1,9$; $LN = 1,3 \pm 0,5$). Quando da interação entre os fatores (Tabela 3), para o silicone MDX 4-4210 no grupo PI, não houve alteração de cor em função de nenhum dos processos de envelhecimento, enquanto no grupo PIE, as maiores alterações foram promovidas com a termociclagem e a luz UV. Para o Ortho Pauher do grupo PI, a maior alteração ocorreu em função da luz UV e para o grupo PIE, em função da termociclagem e luz ultravioleta. Comparando os materiais do grupo PI, o Ortho Pauher foi diferente do MDX 4-4210 somente após o envelhecimento por luz UV e no grupo PIE, após termociclagem e luz UV.

Tabela 3 – Comparação das médias (DP) da alteração de cor dos silicones avaliados dos grupos PI e PIE, após os processos de envelhecimento.

	PI				PIE			
	C	T	UV	LN	C	T	UV	LN
MDX 4-4210	0,783 ±0,29 Aa ^o	0,895 ±0,76 Aa ^o	0,291 ±0,12 Aa ^o	0,922 ±0,30 Aa ^o	1,322 ±0,41 Aa ^o	2,525 ±1,25 BA●	2,524 ±1,38 BA●	1,324 ±0,20 Aa ^o
Ortho Pauher	1,07 ±0,53 Aa ^o	0,91 ±0,62 Aa ^o	1,36 ±1,35 Bb ^o	1,32 ±0,68 Aa ^o	1,18 ±0,48 Aa ^o	1,62 ±1,26 Bb ^o	1,88 ±1,15 Bb●	1,20 ±0,37 Aa ^o

Letras iguais = igualdade estatística. Letra maiúscula: comparação entre colunas de um mesmo bloco. Letra minúscula: comparação entre linhas. Símbolo: comparação entre colunas de blocos diferentes.

5.1.2 Dureza Shore A

A tabela A2 (Apêndice) apresenta os valores de dureza dos silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos PI e PIE, imediatamente após a obtenção dos espécimes (Ti) e após os processos de envelhecimento (Tf), bem como a diferença entre Tf e Ti.

A partir da variação entre Tf e Ti, aplicou-se a análise de variância (Tabela 4) que indicou diferença entre os materiais, pigmentação e processos de envelhecimento. O silicone Ortho Pauher (O= 4,57 ± 4,25) e a pigmentação extrínseca (PIE= 2,21 ± 6,12) apresentaram as maiores variações se comparado ao MDX 4-4210 (M= -1,12 ± 4,80) e IP (IP= 1,23 ± 4,42), respectivamente. A luz natural (LN= 3,34 ± 3,17) e a luz ultravioleta (UV= 3,81 ± 3,94) promoveram as maiores variações, quando comparado a termociclagem (T= -2,19 ± 3,51). O teste estatístico indicou também interação entre os três fatores de variação (Tabela 5).

Tabela 4 – Análise de variância dos dados de dureza.

Fatores de variação	Soma dos quadrados	G.L	Quadrados médios	F	Sig.
Material	1298,460	1	1298,460	220,821	,000
Pigmento	38,612	1	38,612	6,567	,011
Tratamento	893,991	3	297,997	50,679	,000
Material * Pigmento	35,910	1	35,910	6,107	,015
Material * Tratamento	907,957	3	302,652	51,470	,000
Pigmento * tratamento	309,737	3	103,246	17,558	,000
Material * Pigmento * Tratamento	222,163	3	74,054	12,594	,000
Erro	846,740	144	5,880		
Total	5030,360	160			

Tabela 5 – Comparação das médias (DP) da variação de dureza dos silicones avaliados dos grupos PI e PIE após os processos de envelhecimento.

	PI				PIE			
	C	T	UV	LN	C	T	UV	LN
MDX 4-4210	-2,24 ±2,0 ABa ^a	-3,46 ±2,48 Aa ^a	1,62 ±3,11 Ca ^a	-0,48 ±2,49 BCa ^a	-7,68 ±1,98 Aa ^o	-5,76 ±2,32 Aa ^o	4,02 ±2,74 Ca ^o	4,92 ±1,79 ACa ^o
Ortho Pauher	8,68 ±2,12 Cb ^a	-0,34 ±2,72 Ab ^a	1,26 ±2,88 Aa ^a	4,84 ±1,73 Bb ^a	8,92 ±1,88 Cb ^a	0,80 ±1,92 Ab ^a	8,36 ±2,23 Cb ^o	4,08 ±2,81 Ba ^a

Letras iguais = igualdade estatística. Letra maiúscula: comparação entre colunas de um mesmo bloco. Letra minúscula: comparação entre linhas. Símbolo: comparação entre colunas de blocos diferentes.

Para o silicone MDX 4-4210 com pigmentação intrínseca, a maior variação da dureza foi promovida pela termociclagem e a menor pela luz natural. Quando pigmentado intrínseca e extrinsecamente, o material sofreu maior variação da dureza quando mantido no escuro (controle) e quando submetido à termociclagem. O Ortho Pauher com pigmentação intrínseca apresentou maior variação da dureza no grupo controle e luz natural enquanto que com PIE, a maior variação ocorreu no grupo controle e no grupo envelhecido por luz ultravioleta. Avaliando o fator pigmentação, no grupo PI os materiais apresentaram-se diferentes em função do controle, termociclagem e luz natural enquanto no grupo PIE a diferença entre os materiais ocorreu no grupo controle, termociclagem e luz ultravioleta. A variação da dureza do MDX 4-4210 foi diferente entre todos os processos de envelhecimento

correspondentes do grupo PI e PIE enquanto para o Ortho Pauher, foi encontrada diferença somente entre o envelhecimento por ultravioleta dos grupos PI e PIE.

5.1.3 Resistência ao Rasgamento

A tabela A3 (Apêndice) apresenta os resultados de resistência ao rasgamento para os silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE), após os processos de envelhecimento por termociclagem (T), luz ultravioleta (UV), luz natural (LN), bem como dos grupos controle (C) e sem tratamento (ST).

A análise de variância dos dados (Tabela 6) indicou diferença significativa para todos os fatores isolados e para a interação entre eles. A resistência ao rasgamento do MDX 4-4210 ($M = 4,67 \pm 0,70$) foi superior à do Ortho Pauher ($O = 1,54 \pm 0,27$), bem como a do grupo PIE ($PIE = 3,35 \pm 1,70$) se comparado ao PI ($PI = 2,86 \pm 1,57$). Para o envelhecimento, o grupo controle ($C = 3,37 \pm 1,9$) e os envelhecimentos por termociclagem ($T = 3,19 \pm 1,8$) e por luz natural ($LN = 3,19 \pm 1,6$) apresentaram os maiores valores se comparados ao grupo sem tratamento ($ST = 2,82 \pm 1,5$) e ao envelhecimento por luz ultravioleta ($UV = 2,95 \pm 1,5$). A comparação das médias (DP) para a interação encontra-se na tabela 7.

Tabela 6 – Análise de variância dos dados de resistência ao rasgamento.

Fatores de variação	Soma dos quadrados	G.L.	Quadrados médios	F	Sig.
Material	489,282	1	489,282	3230,796	,000
Pigmento	11,966	1	11,966	79,012	,000
Tratamento	7,759	4	1,940	12,808	,000
Material * Pigmento	,720	1	,720	4,754	,031
Material * Tratamento	4,895	4	1,224	8,080	,000
Pigmento * Tratamento	1,868	4	,467	3,083	,017
Material * Pigmento * Tratamento	1,804	4	,451	2,978	,021
Erro	27,260	180	,151		
Total	2478,853	200			

Tabela 7 – Comparação das médias (DP) da resistência ao rasgamento dos silicones avaliados dos grupos PI e PIE após os processos de envelhecimento, do controle e do grupo sem tratamento.

	PI					PIE				
	C	T	UV	LN	ST	C	T	UV	LN	ST
MDX 4-4210	5,05 ±0,3 Aa°	4,27 ±0,4 BCa°	4,36 ±0,6 Ba°	4,31 ±0,6 BCa°	3,84 ±0,4 Ca°	5,36 ±0,3 Aa°	5,41 ±0,8 Aa•	4,42 ±0,3 Ca°	5,07 ±0,6 Aba•	4,6 ±0,6 Ca•
Ortho Pauher	1,4 ±0,3 Ab°	1,36 ±0,2 Ab°	1,3 ±0,2 Ab°	1,49 ±0,2 Ab°	1,24 ±0,2 Ab°	1,69 ±0,2 Ab°	1,73 ±0,2 Ab•	1,71 ±0,13 Ab•	1,89 ±0,15 Ab•	1,59 ±0,15 Ab•

Letras iguais = igualdade estatística. Letra maiúscula: comparação entre colunas de um mesmo bloco. Letra minúscula: comparação entre linhas. Símbolo: comparação entre colunas de blocos diferentes.

O silicone MDX4-4210 com pigmentação intrínseca apresentou maior média de resistência ao rasgamento para o controle e menor para o grupo sem tratamento. Os processos de envelhecimento não apresentaram diferença entre si, com valores intermediários. Com a pigmentação intrínseca e extrínseca, as maiores médias foram encontradas no controle e termociclagem e luz natural. As menores médias ocorreram em função da luz UV e do grupo sem tratamento. Para o Ortho Pauher, não houve diferença entre as médias dos grupos PI e PIE em função dos envelhecimentos, controle ou grupo sem tratamento.

Comparando os materiais entre si, houve diferença entre os dois grupos de pigmentação em função de todos os tratamentos, com o Ortho Pauher apresentando médias sempre inferiores às do silicone MDX 4-4210.

Quando da análise dos tratamentos entre si nos grupos de pigmentação, para o silicone MDX 4-4210, houve diferença entre a termociclagem, luz natural e grupo sem tratamento. Para o Ortho Pauher, somente o grupo controle apresentou médias semelhantes para as duas pigmentações, sendo que a T, UV, LN e grupo ST apresentaram médias superiores aos seus correspondentes no grupo PI.

5.1.4 Recuperação Elástica

A tabela A4 apresenta os resultados de recuperação elástica para os silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE), após os processos de envelhecimento

por termociclagem (T), luz ultravioleta (UV), luz natural (LN), controle (C) e do grupo sem tratamento (T).

A análise dos dados (Tabela 8) indicou diferença significativa para todos os fatores isolados e para a interação entre eles.

Tabela 8 – Análise de variância dos dados de recuperação elástica.

Fatores de variação	Soma dos quadrados	G.L.	Quadrados médios	F	Sig.
Material	9649,383	1	9649,383	7502,387	,000
Pigmento	8,820	1	8,820	6,858	,010
Tratamento	89,457	4	22,364	17,388	,000
Material * Pigmento	,065	1	,065	,050	,823
Material * Tratamento	202,540	4	50,635	39,369	,000
Pigmento * Tratamento	28,802	4	7,200	5,598	,000
Material * Pigmento * Tratamento	15,611	4	3,903	3,034	,019
Erro	231,511	180	1,286		
Total	1149581,695	200			

O silicone MDX 4-4210 ($M = 82,42 \pm 2,15$) apresentou maior média de recuperação elástica quando comparado ao Ortho Pauher ($O = 68,53 \pm 1,09$), bem como o grupo PIE ($PIE = 75,7 \pm 7,2$) em relação ao grupo PI ($PI = 75,2 \pm 7,2$). Dentre os processos de envelhecimento, a luz ultravioleta ($UV = 74,29 \pm 6,1$) resultou em menor valor de recuperação elástica. Os maiores valores foram encontrados no grupo controle ($C = 76,03 \pm 6,5$) e luz natural ($LN = 76,01 \pm 8,2$), sem diferença entre si. O envelhecimento por termociclagem ($T = 75,8 \pm 6,6$) e o grupo sem tratamento ($ST = 75,2 \pm 8,4$) apresentaram valores intermediários.

A comparação das médias (DP) para a interação entre os fatores encontra-se na tabela 9.

Tabela 9 – Comparação das médias (DP) da recuperação elástica dos silicões avaliados dos grupos PI e PIE após envelhecimento, controle e sem tratamento (ST).

	PI					PIE				
	C	T	UV	LN	ST	C	T	UV	LN	ST
MDX 4-4210	84,05 ±0,49 Aa°	81,76 ±1,82 Ba°	80,06 ±2,85 Ca°	83,59 ±1,28 Aa°	81,51 ±1,41 BCa°	84,55 ±0,38 Aa°	82,63 ±0,71 Ca°	80,04 ±2,09 Ba°	84,47 ±0,58 Aa°	81,55 ±1,15 BCa°
Ortho Pauher	67,81 ±0,75 Ab°	68,09 ±0,52 Ab°	68,33 ±0,71 Ab°	68,17 ±0,32 Ab°	68,87 ±0,53 Ab°	67,7 ±0,38 Ab°	71,01 ±0,33 Bb•	68,35 ±0,91 Ab°	67,81 ±0,63 Ab°	68,73 ±0,54 Ab°

Letras iguais = igualdade estatística. Letra maiúscula: comparação entre colunas de um mesmo bloco. Letra minúscula: comparação entre linhas. Símbolo: comparação entre colunas de blocos diferentes.

O silicone MDX 4-4210 com pigmentação intrínseca apresentou maior média de recuperação elástica após o envelhecimento por luz natural, o qual foi estatisticamente igual ao controle. A luz ultravioleta promoveu o menor valor para a propriedade. Os espécimes envelhecidos por Termociclagem e do grupo sem tratamento apresentaram valores intermediários. Com a pigmentação intrínseca e extrínseca, o silicone MDX 4-4210 apresentou o mesmo comportamento.

Avaliando o Ortho Pauher quanto aos grupos de pigmentação, pode-se verificar diferença estatística somente para o grupo PIE em função da termociclagem, com a maior média de recuperação elástica.

Comparando os materiais entre si, houve diferença entre eles para os dois grupos de pigmentação em função de todos os tratamentos, com o Ortho Pauher apresentando médias sempre inferiores às do silicone MDX 4-4210.

Quando da análise dos tratamentos entre si, nos grupos de pigmentação, para cada material, houve diferença somente entre o processo de envelhecimento por termociclagem do grupo PIE para o silicone Ortho Pauher.

5.2 Resultados para as análises micro estruturais

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras abaixo (Figura 28 a 43) representam as imagens dos silicões MDX 4-4210 e Ortho Pauher com pigmentação intrínseca (PI) e intrínseca e extrínseca (PIE), obtidas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), após os processos de envelhecimento.

Figura 28 - Silicone MDX 4-4210, grupo PI - controle.

Figura 29 - Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – controle.

Figura 30 - Silicone MDX 4-4210, grupo PI – luz natural.

Figura 31 - Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – luz natural.

Figura 32 - Silicone MDX 4-4210, grupo PI – termociclagem.

Figura 33 - Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – termociclagem.

Figura 34 - Silicone MDX 4-4210, grupo PI – luz ultravioleta.

Figura 35 - Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – luz ultravioleta.

Figura 36 - Silicone Ortho Pauher, grupo PI – Controle.

Figura 37 - Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – Controle.

Figura 38 - Silicone Ortho Pauher, grupo PI – Luz natural.

Figura 39 - Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – Luz natural.

Figura 40 - Silicone Ortho Pauher, grupo PI – Termociclagem.

Figura 41 - Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – Termociclagem.

Figura 42 - Silicone Ortho Pauher, grupo PI – Luz ultravioleta.

Figura 43 - Silicone Ortho Pauher, grupo PIE– Luz ultravioleta.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (EI)

A figura 44 representa o gráfico de uma amostra de silicone onde, por meio do número de picos e número de onda dos picos, é possível realizar a identificação do material. A tabela 10 apresenta a identificação do grupamento químico para cada pico, segundo seu número de onda.

Figura 44 - Gráfico de Espectroscopia de infravermelho do Silicone Ortho Pauher, grupo PIE, após envelhecimento por Termociclagem.

Tabela 10 - Identificação do grupamento químico segundo o número do pico e número de onda do pico, referente à figura 44.

Picos	Número de onda do pico (cm ⁻¹)	Grupamento químico
1	2962,2906	- CH ₃
2	1412	Si - CH ₃
3	1259	- Si(CH ₃) - O -
4	1081,1016	- Si - O -
5	794	Si - CH ₃
6	699	Si - C

Os resultados obtidos por meio da Espectroscopia no Infravermelho para as demais amostras estão apresentados nas Figuras 45 a 48. Como controle do ensaio, foi empregada uma amostra de material conhecido (amostra 5, silicone padrão). É possível observar picos semelhantes bem como ausência de formação de novos picos, indicando que os diferentes envelhecimentos e pigmentações não influenciaram na formação de novos produtos na composição das amostras.

Figura 45 - Curvas de EI (Espectros de absorção): 1. Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – T; 2. Silicone Ortho Pauher, grupo PI – LN; 3. Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – LN; 4. Silicone MDX 4-4210, grupo PI – LN; 5. Silicone padrão.

Figura 46 - Curvas de EI (Espectros de absorção): 1. Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – LN; 2. Silicone Ortho Pauher, grupo PI – C; 3. Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – C; 4. Silicone MDX 4-4210, grupo PI – C; 5. Silicone padrão.

Figura 47 - Curvas de EI (Espectros de absorção): 1. Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – C; 2. Silicone Ortho Pauher, grupo PI – T; 3. Silicone MDX 4-4210, grupo PI – T; 4. Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – T; 5. Silicone padrão.

Figura 48 - Curvas de EI (Espectros de absorção): 1. Silicone Ortho Pauher, grupo PI – UV; 2. Silicone Ortho Pauher, grupo PIE – UV; 2.; 3. Silicone MDX 4-4210, grupo PI – UV; 4. Silicone MDX 4-4210, grupo PIE – UV; 5. Silicone padrão.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma vez que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor da reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes nos materiais, a análise de DSC demonstrou que, para o silicone MDX 4-4210, apenas o grupo envelhecido por luz natural apresentou pico de temperatura maior quando pigmentado intrinsecamente, se comparado ao grupo envelhecido por luz natural pigmentado intrínseca e extrinsecamente. Nos demais envelhecimentos, as amostras do grupo PI apresentaram pico de temperatura menor do que as amostras do grupo PIE. De forma geral, os resultados indicaram valores de entalpia de fusão maiores para as amostras pigmentadas intrínseca e extrinsecamente (PIE) (Tabela 11).

Tabela 11 – Temperatura e Entalpia de Fusão das amostras.

Amostra	Temperatura de Fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)
MDXCPI	-38,7	-10,20
MDXCPIE	-34,7	-7,68
MDXTPI	-39,0	-8,19
MDXTPIE	-35,4	-15,73
MDXUVPI	-40,7	-12,93
MDXUVPIE	-34,1	-18,15
MDXLNPI	-39,9	-5,19
MDXLNPIE	-40,9	-2,93
OCPI	-39,3	-6,17
OCPIE	-38,6	-5,93
OTPI	-34,7	-14,72
OTPIE	-34,4	-19,61
OUVPI	-34,9	-22,98
OUVPIE	-32,4	-18,73
OLNPI	-39,2	-5,64
OLNPIE	-33,4	-12,68

M: MDX 4-4210; O: Ortho Pauher; C: controle; T: termociclagem; UV: luz ultravioleta; LN: luz natural; PI: pigmentação intrínseca; PIE: pigmentação intrínseca e extrínseca.

As figuras 49 a 56 apresentam os gráficos resultantes do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial para todas as amostras analisadas.

Figura 49 – Silicone Ortho Pauher, T, PI e T, PIE, respectivamente.

Figura 50 – Silicone MDX 4-4210, T, PI e T, PIE, respectivamente.

Figura 51 – Silicone Ortho Pauher, C PI e C, PIE, respectivamente.

Figura 52 – Silicone MDX 4-4210, C PI e C, PIE, respectivamente.

Figura 53 – Silicone Ortho Pauher, UV PI e UV, PIE, respectivamente.

Figura 54 – Silicone MDX 4-4210, UV PI e UV, PIE, respectivamente.

Figura 55 – Silicone Ortho Pauher, LN PI e LN, PIE, respectivamente.

Figura 56 – Silicone MDX 4-4210, LN PI e LN, PIE, respectivamente.

5.2.4 Termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica estão apresentados na Tabela 12.

Uma vez que a quantidade de resíduo restante ao final do ensaio está relacionada à quantidade de matéria inorgânica presente na amostra polimérica, a tabela 12 indica que os dois materiais avaliados apresentam grande quantidade de compostos inorgânicos. Pode-se observar também que o silicone MDX 4-4210 não apresenta pico de decomposição inicial, ou seja, apresenta perda constante de componente durante todo o processo, comportando-se como um material mais estável a altas temperaturas.

Tabela 12 – Resultados da análise termogravimétrica.

Material	% Material Decomposto		Pico de Decomposição		Resíduo (%)
	1ª perda	2ª perda	1ª perda	2ª perda	
M C PI	9,72%	36,78%	-----	556°C	53,50%
M C PIE	10,00%	37,48%	-----	558°C	52,55%
M T PI	8,75%	23,81%	-----	558°C	67,49%
M T PIE	9,96%	33,30%	-----	558°C	56,76%
M UV PI	10,02%	22,53%	-----	558°C	67,49%
M UV PIE	9,01%	29,81%	-----	559°C	61,18%
M LN PI	9,10%	14,30%	-----	562°C	76,56%
M LN PIE	8,83%	14,25%	-----	563°C	76,94%
O C PI	20,00%	11,36%	421°C	563°C	68,68%
O C PIE	20,18%	11,51%	420°C	562°C	68,35%
O T PI	21,79%	12,44%	434°C	560°C	65,82%
O T PIE	21,31%	12,35%	429°C	564°C	66,39%
O UV PI	24,96%	10,10%	428°C	562°C	65,00%
O UV PIE	22,23%	12,11%	431°C	562°C	65,67%
O LN PI	23,63%	8,35%	420°C	565°C	68,00%
O LN PIE	20,22%	11,09%	431°C	562°C	68,71%

M: MDX 4-4210; O: Ortho Pauher; C: controle; T: termociclagem; UV: luz ultravioleta; LN: luz natural; PI: pigmentação intrínseca; PIE: pigmentação intrínseca e extrínseca.

As figuras 57 a 64 representam os gráficos obtidos a partir o ensaio de Termogravimetria para cada amostra avaliada.

Figura 57 – Silicone Ortho Pauher, T, PI e T, PIE, respectivamente.

Figura 58 – Silicone MDX 4-4210, T, PI e T, PIE, respectivamente.

Figura 59 – Silicone Ortho Pauher, LN PI e LN, PIE, respectivamente.

Figura 60 – Silicone MDX 4-4210, LN PI e LN, PIE, respectivamente.

Figura 61 – Silicone Ortho Pauher, C PI e C, PIE, respectivamente.

Figura 62 – Silicone MDX 4-4210, C PI e C, PIE, respectivamente.

Figura 63 – Silicone Ortho Pauher, UV PI e UV, PIE, respectivamente.

Figura 64 – Silicone MDX 4-4210, UV PI e UV, PIE, respectivamente.

Segundo Andrés et al. (1992) a demanda de próteses maxilofaciais aumentaria com o envelhecimento da população, tendo em vista o aumento de diagnósticos de cânceres de cabeça e pescoço. Esta doença é responsável por uma grande incidência de óbitos, constituindo a sexta causa de morte (ALVARENGA et al., 2008). No mundo, aproximadamente 200 mil novos casos de câncer de cabeça e pescoço são diagnosticados por ano (WALKER; BOEY; MCDONALD, 2003) e no Brasil estima-se aproximadamente 13.470 novos casos para cada 100 mil habitantes (WUNSCH, 2004), o que torna importante o desenvolvimento de pesquisas e novos materiais para atender as necessidades dos pacientes e profissionais da área (MONTGOMERY et al., 2010).

O presente estudo avaliou um silicone médico experimental (Ortho Pauher) com potencial de uso para aplicação em reabilitações maxilofaciais, quando submetido a diferentes condições de envelhecimento e pigmentação e ainda correlacionou as propriedades físicas e mecânicas com suas características micro estruturais. Esse silicone experimental tem sido amplamente utilizado em reabilitações médicas devido às suas características especiais de elasticidade, resistência, fácil manuseio e por ser comprovadamente atóxico. Como material para comparação, foi selecionado o silicone MDX 4-4210 por ser um material amplamente utilizado pelos clínicos e pesquisadores em função de sua facilidade de manuseio, menor tendência à incorporação de bolhas durante manipulação e menor susceptibilidade a contaminação (GOIATO; PESQUEIRA; SANTOS, 2009). No entanto, esse material apresenta custo elevado (GOIATO et al., 2010; MANCUSO et al., 2009; PINHEIRO et al., 2011), o que limita o acesso para a maioria dos profissionais da área.

Segundo relatos da literatura, a durabilidade média de uma prótese maxilofacial é de aproximadamente um ano (HATAMLEH; WATTS, 2010; ISHIGAMI et al., 1997; LEMON et al., 1995). Sendo assim, os materiais foram submetidos a um ano de envelhecimento tanto por métodos de exposição natural quanto métodos artificiais acelerados por termociclagem e luz ultravioleta. Segundo Lemon et al. (1995) e Kiat-Amnuay et al. (2002), correlacionar dados laboratoriais relativos a envelhecimentos artificiais acelerados pode não ser tão preciso quanto às simulações de envelhecimento ao ar livre, no entanto, o envelhecimento artificial tem diversas vantagens, tais como condições controladas de exposição, permite repetitividade e comparações entre diferentes estudos e metodologias e aumenta a

velocidade de degradação, o que reduz o tempo dos ensaios, colaborando com o menor custo das pesquisas (GARY; HUGET; POWELL, 2001; TRAN; SCARBECZ; GARY, 2004; TAKAMATA; MOORE; CHALIAN, 1989).

Dentre as propriedades físico-mecânicas dos materiais, a avaliação da alteração de cor se faz importante uma vez que é um dos aspectos mais angustiantes e limitantes do tratamento com próteses faciais. O sucesso estético depende da inclusão de pigmentos aos silicones e tal procedimento, segundo relatos da literatura (HULTERSTROM; RUYTER, 1999; LEMON et al., 1995; MANCUSO; GOIATO; SANTOS, 2009), pode afetar os polímeros através da reação com sua matriz e consequentes processos degenerativos, tendo efeito direto nas propriedades dos materiais (GOIATO et al, 2009).

Os resultados deste estudo indicaram que os espécimes submetidos ao envelhecimento por termociclagem, luz ultravioleta e luz natural sofreram maior alteração de cor quando comparados aos espécimes do grupo controle, o que sugere que os métodos de envelhecimento interferiram na estabilidade de cor do material. De acordo com Joiner (2004) e Vilalta et al. (2006), os silicones sofrem alteração de cor com o envelhecimento, podendo essa alteração ser causada por fatores intrínsecos e extrínsecos. Os fatores intrínsecos envolvem a própria descoloração do material, com alteração de sua matriz polimérica (WILSON; BURKE; MJOR, 1997) enquanto os extrínsecos podem estar relacionados à absorção de substâncias, por exemplo, a água durante o ensaio de termociclagem ou também a mudanças térmicas e de umidade (ABU-BAKR et al., 2000; SATOU et al., 1989) como no ensaio de envelhecimento por UV e LN.

Entre os dois materiais e pigmentações não foram encontradas diferenças, embora tenha havido variação. Tamae et al. (2009) encontraram, tanto com resina acrílica quanto com silicone avaliados pela análise espectrofotométrica, instabilidade de cor em todos os períodos de tempo avaliados, sendo que as amostras que não foram pigmentadas apresentaram os menores valores de alteração de cor. No presente estudo, os materiais não foram avaliados sem a pigmentação, uma vez que, na prática clínica diária, sempre há necessidade de se empregar a pigmentação para obtenção de próteses com coloração semelhante à pele dos pacientes (TURNER et al., 1984).

O silicone Ortho Pauher (Tabela 3) sofreu influência da pigmentação PI e PIE em função dos processos de envelhecimento por Termociclagem e luz ultra violeta.

Por ser um material comumente empregado em reabilitações médicas ortopédicas que não necessitam de agentes pigmentadores, poderia explicar essas alterações de cor no presente estudo e sugerir a necessidade de modificações em sua formulação original para resistir aos processos de pigmentação e exposição às condições inerentes ao meio ambiente, como mudanças de temperatura, umidade e raios ultravioletas.

A pigmentação intrínseca e extrínseca promoveu maior alteração de cor no silicone MDX4-4210 (Tabela 3), sugerindo que a associação entre os tipos de pigmentos interfere negativamente na estabilidade de cor de silicones. Tal fato pode estar relacionado à origem orgânica do pigmento utilizado ou também à proporção utilizada para a caracterização. Ainda, a camada de pigmentação extrínseca é localizada externamente ao corpo de prova, sendo mais susceptível a alterações por estar mais exposta ao meio (PINHEIRO et al., 2011). Segundo alguns autores (GARY; SMITH, 1998; GOIATO et al., 2009; PESQUEIRA et al., 2011; RIBEIRO, 2009), o emprego do pó de maquiagem como pigmento pode gerar maiores alterações de cor se apresentarem, em sua composição, partículas orgânicas de grande tamanho. Pequenas partículas de pigmentos tendem a se agregar, enquanto as maiores são separadas da cadeia polimérica (ANUSAVICE, 2008). Resultados semelhantes aos do presente estudo foram encontrados por Pinheiro et al. (2011), onde a pigmentação extrínseca associada ao envelhecimento por termociclagem e luz ultravioleta promoveram a maior alteração de cor nos espécimes de silicone avaliados. Goiato et al. (2009), encontraram uma menor descoloração de espécimes com pigmentação intrínseca, quando comparado aos que foram submetidos a pigmentação extrínseca.

De acordo com Goiato et al. (2009), a liberação pequena, mas contínua de sub-produtos durante a vulcanização dos silicones, associada a fatores como a rugosidade superficial do material, absorção de água durante os processos de envelhecimento, acúmulo de manchas, desidratação, oxidação durante as reações duplas de carbono para produzir compostos de peróxido, infiltração de fluidos e degradação química (MANCUSO; GOIATO; SANTOS, 2009) também interferem na propriedade de cor.

Cabe ressaltar que, embora os dois silicones tenham apresentado alterações de cor após o envelhecimento, essas podem ser clinicamente aceitáveis em todos

os grupos avaliados, uma vez que foram menores ou iguais a 3,3 (MUTLU-SAGESEN et al. 2005; RUYTER; NILNER; MOLLER, 1987).

Polyzois (1999) afirmou em seu estudo que a exposição de silicones maxilofaciais em meio ambiente por um período de um ano resultou em alterações de cor visualmente detectáveis ($\Delta E > 3,3$), o que não corrobora com os nossos resultados. Considerando que os estudos concordam que graus variáveis de alterações de cor perceptíveis clinicamente em próteses de silicone são causados por intempéries ou envelhecimento, é difícil comparar e identificar o fator mais degradante, uma vez que as metodologias variam em relação aos pigmentos utilizados, os protocolos experimentais, o tipo de silicone testado e condições climáticas no caso de envelhecimentos em ambiente natural.

Outra propriedade de extrema importância no sucesso das reabilitações faciais é a dureza superficial do material, pois está intimamente relacionada à textura e flexibilidade do mesmo (SABOYA et al., 1997), devendo situar-se entre 25 e 35 unidades Shore A (GOIATO; PESQUEIRA; SANTOS, 2009; POLYZOIS et al., 2000). Valores satisfatórios de dureza garantem que as próteses acompanhem os movimentos faciais durante a fala, o sorriso, a mastigação e outros movimentos funcionais (GOIATO et al., 2009). Diminuição dos valores de dureza pode levar tanto a desadaptação das margens da prótese como favorecer o enrugamento da mesma (SABOYA et al., 1997). Ao contrário, aumento nos valores pode tornar a prótese muito rígida, fazendo com que a mesma não acompanhe a movimentação muscular, prejudicando a estética (REZENDE, 1997).

Os materiais destinados à confecção de próteses faciais tendem a sofrer alterações da dureza em função de fatores como tempo (ELENI; KROKIDA; POLYZOIS, 2009), pigmentação (MANCUSO; GOIATO; SANTOS, 2009; GOIATO et al, 2010) e limpeza (GOIATO et al., 2010).

O presente estudo demonstrou que os silicones avaliados apresentaram variações na dureza em consequência da pigmentação e dos envelhecimentos simulados, sendo a magnitude das variações encontradas maior para o silicone experimental (Tabela 5). No entanto, o material manteve valores satisfatórios de dureza, após os processos de envelhecimento (Tabela A1 – Apêndice), uma vez que não excederam o valor de 35 unidades Shore A, viabilizando assim, sua indicação clínica. Resultados semelhantes foram encontrados por Goiato et al. (2010), que avaliando silicones maxilofaciais encontraram alteração na dureza de todos os

silicones avaliados quando submetidos a pigmentação e envelhecimento acelerado, porém, apesar das alterações, também mantiveram valores satisfatórios de dureza superficial.

As diferenças observadas na dureza dos materiais podem ser resultantes dos diferentes componentes utilizados na formulação original de cada um e/ou devido a diferenças no sistema de ligação cruzada de cada polímero, diferenças de densidade, peso molecular e grau de concentração dos silicones (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003). Essas características, associadas ao envelhecimento levam a formação de radicais livres, reação desses com o oxigênio e formação de radicais poliméricos secundários, promovendo a cisão da cadeia e, conseqüentemente, a reticulação da cadeia polimérica (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003), o que poderia dificultar a penetração da ponta do durômetro Shore A.

Analizando a influência da pigmentação na alteração da dureza dos materiais, a pigmentação extrínseca foi responsável pelas maiores variações (Tabela 5). O pigmento adicionado pode apresentar maior degradação com o envelhecimento acelerado uma vez que se dissolvem quando expostos ao meio ambiente (MANCUSO; GOIATO; SANTOS, 2010; MANCUSO; GOIATO; DEKON, 2009). Outro fator que poderia favorecer essas alterações de dureza pode estar relacionado ao fato de que, nesse estudo, os grupos pigmentados extrinsecamente sofreram dupla polimerização, o que poderia levar a alterações na cadeia polimérica dos materiais. O processo de vulcanização contínuo, pode favorecer a formação de uma cadeia polimérica mais complexa tornando a superfície do material menos susceptível á penetração. Uma menor densidade das ligações cruzadas entre a cadeia polimérica é indicativa de menor distância entre essas ligações cruzadas, o que torna o material mais rígido e resistente a penetrações (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003; GOIATO; PESQUEIRA; SANTOS, 2009; GUIOTTO; GOIATO; SANTOS, 2010).

De modo geral, as maiores médias de variação com aumento da dureza superficial ocorreram quando os materiais foram submetidos ao envelhecimento por luz ultravioleta e luz natural (Tabela 5). Segundo Rabek (1995) e Panagiota et al. (2011) a foto exposição causa uma degradação nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais em consequência a formação de radicais livres que resulta na cisão da cadeia dos polímeros, que por sua vez, leva a alteração nas propriedades. Especificamente para o silicone MDX4-4210, nos grupos PI e PIE, a

maior variação da dureza foi promovida pela termociclagem. Segundo Aziz et al. (2003), este resultado pode ser explicado pelo fato desse processo submeter os espécimes a longos períodos de imersão em água destilada, com mudanças bruscas de temperatura (5 e 65°C), causando a absorção de água pelo corpo de prova, e alteração dos valores dureza.

Para o Ortho Pauher com pigmentação intrínseca, a maior variação da dureza ocorreu após envelhecimento por luz natural enquanto que com PIE, a maior variação ocorreu com a luz UV. Este resultado indica que o silicone MDX4-4210 apresentou maior estabilidade quando foto exposto.

A propriedade de resistência ao rasgamento é indicativa de integridade marginal e durabilidade clínica do material (ROWE; FOREST, 1978). É uma propriedade importante, principalmente pelo fato de que essas margens protéticas devem ser finas o suficiente para favorecer o término adequado entre a prótese e a pele, porém com espessura suficiente para prevenir ocorrência de rasgamentos durante a manipulação e higienização (GOIATO; SANTOS; SANTOS, 2004).

Geralmente, a degradação nas próteses maxilofaciais inicia-se pelas extremidades (GUNAY et al., 2008; XU et al., 1999). Essas delgadas bordas protéticas deformam-se em consequência da aplicação de agentes adesivos, uso de produtos de limpeza e liberação de fluidos corporais como lágrimas, suor, entre outros (KARAYAZGAN; GUNAY; EVLIOGLU, 2003). Até o presente momento não existe materiais reabilitadores faciais que apresentem resistência suficiente para não sofrer rasgamento quando submetidos às condições ambientais e procedimentos de limpeza (XU et al., 2008). Numa tentativa de melhorar esta propriedade dos materiais existentes no mercado, pesquisadores têm experimentado a adição de aditivos tais como pó de maquiagem (GOIATO et al., 2010; PINHEIRO et al., 2011), pó de sílica, fibras naturais (XU et al., 2008), pigmentos cerâmicos, entre outros (ABDELMOULEH et al., 2007; GUNAY et al., 2008), em pequenas quantidades, uma vez que a adição excessiva de aditivos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, podem acelerar o processo de degradação polimérica (DOOTZ; KORAN; CRAIG, 1994).

No presente estudo, optou-se pela adição de pó de maquiagem como aditivo, na tentativa de garantir maior reforço aos materiais avaliados e, ao mesmo tempo, obter próteses com uma estética satisfatória, uma vez que pigmentos de maquiagem

apresentam-se no mercado em diversos tipos e cores, o que poderia facilitar o processo de caracterização das próteses.

De acordo com Sweeney et al. (1972), May (1978) e Lewis e Castleberry (1978) a resistência ao rasgamento deve situar-se numa faixa compreendida entre 5,5 kgf/cm e 18,0 kgf/cm. No presente estudo, para o silicone experimental, os valores de resistência ao rasgamento, em todos os grupos avaliados, foram menores que 2,0 kgf/cm (Tabela A3 – Apêndice), enquanto que para o silicone MDX 4-4210, esses valores situaram-se entre 3,0 e 6,0 kgf/cm (Tabela A3 – Apêndice), dependendo do grupo avaliado, indicando que ambos os materiais tiveram um comportamento aquém do desejável para esta propriedade. Ainda para o silicone MDX, os menores valores de resistência ao rasgamento foram apresentados pelos grupos sem tratamento (Tabela 7), ou seja, aqueles que foram submetidos ao ensaio imediatamente após a obtenção dos corpos de prova, sem a realização de nenhuma intervenção de envelhecimento, o que sugere que os processos de envelhecimento atuaram na cadeia polimérica dos materiais, aumentando a resistência ao rasgamento após mudanças de temperatura, umidade e exposição ao meio ambiente e radiação ultravioleta.

O silicone experimental Ortho Pauher apresentou valores insatisfatórios de resistência ao rasgamento em todos os grupos e, principalmente para os grupos pigmentados apenas intrinsecamente (PI) (Tabela 7). Com base nesses resultados, o material experimental deveria ser submetido a novos estudos visando alteração em sua formulação ou mesmo empregando a adição de aditivos além do pó para maquiagem, tais como fibra de vidro, reforços de tule, fragmentos de cerâmica, entre outros para sua aplicabilidade na prótese bucomaxilofacial.

Cabe salientar que aumento nos valores de resistência ao rasgamento é importante, desde que esse aumento não comprometa outras propriedades (CARVALHO; MIRACCA; MUENCH; 1992; SABOYA et al., 1997; WOLFAARDT; CHANDLER; SMITH, 1985).

No presente estudo, em relação ao processo de pigmentação, nas condições e proporções testadas, os dois silicones apresentaram valores superiores de resistência ao rasgamento nos grupos pigmentados extrinsecamente (Tabela 7). Tal fato pode estar relacionado à camada de pigmentação adicional aplicada nos grupos de pigmentação extrínseca (PIE), que pode favorecer o aumento da resistência do material pelo aumento da espessura do corpo de prova e pela dupla vulcanização.

Os resultados indicaram que, para ambos os materiais, as maiores médias de resistência ao rasgamento, foram encontradas para os espécimes dos grupos controle, termociclagem e luz natural. Isso indica que ao longo do tempo e em altas temperaturas, podem ocorrer alterações na cadeia dos materiais, tornando as ligações cruzadas mais reticuladas e próximas e o material mais rígido e resistente (AZIZ; WATERS; JAGGER, 2003; GUIOTTO; GOIATO; SANTOS, 2010).

Por fim, a propriedade de recuperação elástica é necessária para prevenir alterações ou distorções durante a demuflagem da peça protética ou no manuseio da mesma durante os atos diários de instalação, remoção e limpeza (GOIATO; SANTOS; SANTOS, 2004; MUENCH; JANSEN, 1997).

Os resultados do presente estudo indicaram que o silicone MDX4-4210 apresentou resultados superiores de recuperação elástica (Tabela A4 – Apêndice), quando comparado ao Ortho Pauher, o que pode ser explicado pela diferença de viscosidade dos dois materiais. A pigmentação extrínseca promoveu maior taxa de recuperação elástica se comparada à pigmentação intrínseca (Tabela 9). O processo de dupla vulcanização do grupo PIE pode ter promovido maior reação de polimerização dos espécimes, favorecendo reações cross-linking e consequentemente, melhorando esta propriedade. Dentre os processos de envelhecimento, a luz UV resultou em menor valor de recuperação elástica se comparado à luz natural. A foto exposição intensa, associada à temperatura constante e umidade controlada do processo de envelhecimento por luz UV podem ser responsáveis por este resultado. Quando expostos a luz natural, os espécimes ficam em função das diferentes temperaturas diárias, diferentes incidências de luz ou calor de acordo com o clima, sofrendo assim, menor estresse ambiental.

Na literatura encontramos poucos estudos específicos sobre recuperação elástica com elastômeros para próteses maxilofaciais. Nesse sentido, são necessários mais estudos para que o processo de degradação dos materiais seja compreendido e os materiais destinados a esse fim apresentem estabilidade ao longo do seu uso clínico.

Com o intuito de complementar o estudo das propriedades dos materiais quando submetidos à pigmentação e ao envelhecimento, análises micro estruturais foram realizadas (Reis, 2003).

Analisando os espécimes de cada grupo em microscópio eletrônico de varredura (Figuras 28 a 43), pode-se notar uma descontinuidade na superfície dos

materiais, principalmente para o silicone experimental. Esta característica é ainda, mais evidente nos espécimes envelhecidos por luz natural, luz UV e termociclagem, se comparado ao controle, independentemente do grupo de pigmentação. Ainda para este material, nota-se uma superfície com aspecto de enrugamento.

Na Espectroscopia no Infravermelho, as amostras foram comparadas a um polimetilsiloxano padrão e apresentaram quantidade de picos semelhantes a ele (Figuras 44 a 48; Tabela 10). Esse resultado sugere que não houve formação de novos componentes após diferentes pigmentações e envelhecimentos e que a reação de vulcanização dos materiais foi completa, não havendo reação tardia de polimerização (Reis, 2003). A inclusão de pigmentos em silicones destinados a confecção de próteses buco-maxilo-faciais é um fator de extrema importância no sucesso clínico, uma vez que permite a obtenção de próteses esteticamente satisfatórias. O presente estudo sugere que os pigmentos, nas proporções utilizadas, não alteram a reação de polimerização dos materiais. O resultado também comprova a ausência de ligações duplas, indicando a ausência de componente que sofram reações em momentos diferentes. O ensaio demonstrou também que os materiais têm grupamentos químicos semelhantes, mesmo com diferentes formas de apresentação e viscosidade.

Uma vez que o ensaio de DSC demonstra a temperatura de degradação da amostra correlacionando-a com a possibilidade de alterações químicas estruturais (ELENI et al., 2007), observa-se que tanto a pigmentação quanto os envelhecimentos, não resultaram em alterações estruturais dos materiais. A cristalinidade de um material polimérico está diretamente relacionada à quantidade de ligações cruzadas que esse polímero possui. Assim, quanto mais cristalina a amostra, maior a estabilidade das propriedades mecânicas. A medida responsável pela quantificação da cristalização é a entalpia de fusão (ELENI et al., 2007; REIS, 2003). Assim, os resultados do DSC demonstraram que a reação de vulcanização dos materiais foi completa, fato que corrobora com o verificado pelo ensaio de Espectroscopia no Infravermelho.

De forma geral, os resultados indicam que os valores de entalpia de fusão foram maiores para as amostras pigmentadas intrínseca e extrinsecamente (PIE) (Tabela 11), o que sugere maior estabilidade uma vez que valores altos de entalpia de fusão estão diretamente relacionados à presença de ligações cruzadas nos polímeros, sendo um indicativo de estabilidade.

A Termogravimetria demonstrou que o silicone MDX4-4210 apresentou baixa perda de massa de forma constante, desde o aquecimento inicial até a temperatura de aproximadamente 560°C (Tabela 12). Esta característica é apresentada por materiais com grande quantidade de ligações cruzadas em sua cadeia polimérica, o que confere estabilidade ao material (REIS, 2003), explicando sua superioridade em relação ao Ortho Pauher. Como o material experimental sofreu maior perda de massa em temperaturas inferiores (Tabela 12), a adição de aditivos inorgânicos com o objetivo de impedir a oxidação do material e aumentar sua durabilidade e estabilidade, poderia ser sugerida. No entanto, cabe ressaltar que as temperaturas necessárias para sua degradação foram muito superiores às encontradas na natureza.

Este ensaio também indicou que todos os espécimes apresentaram mais de 50% de resíduo, sugerindo que os pigmentos adicionados na amostra integraram-se ao material durante manipulação e vulcanização, sendo um resultado bastante favorável, contrariando o encontrado na literatura, onde a pigmentação com pó de maquiagem afeta os polímeros através de reação com sua matriz, causando processos degenerativos.

Por meio dos resultados encontrados, pode-se concluir que:

1. Embora o material experimental tenha apresentado propriedades mecânicas inferiores ao MDX4-4210, as análises estruturais mostraram que o Ortho Pauher apresenta características estáveis, indicando que é um material com potencial de uso clínico e que merece investimento para melhorar suas propriedades mecânicas.
2. A pigmentação intrínseca e extrínseca dos materiais favoreceu a obtenção de bons resultados para os ensaios de resistência ao rasgamento, recuperação elástica e cor quando comparada à pigmentação intrínseca.
3. Todos os processos de envelhecimento promoveram alterações nas propriedades dos materiais.

REFERÊNCIAS*

* De acordo com:
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação:
referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE, A. Short natural-fiber reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibers loading. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1627-1639, 2007.

ABU-BAKR, N.; HAN, L.; OKAMOTO, A.; IWAKER, M. Color stability of compomer after immersion in various media. **J Esthet Dent**, v. 12, p. 258-263, 2000.

AGNELLI, J.A.M.; ROSALINI, A.C. **Espectroscopia no Infra Vermelho**. Associação Brasileira de Polímeros (ABPol), São Carlos, 1992.

AGNELLI J.A.M. **Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**. Curso de Aperfeiçoamento em tecnologia de Polímeros; Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

AL-ATHEL, M.; JAGGER, R.; JAGGER, D. Effect of ageing on the bond strength of a permanent denture soft lining material. **J Oral Rehabil**, v. 29, n. 992–996, 2002.

ALLEN, P.F.; WATSON, G.; STASSEN, L.; MCMILLAN, A.S. Peri-implant soft tissue maintenance in patients with cranio facial implant retained prostheses. **Int J Oral Maxillofac Surg**, v. 29, p. 99-103, 2000.

ALVARENGA, L.M.; RUIZ, M.T.; BERTELLI-PAVARINO, E.C.; RUBACK, M.J.C.; MANIGLIA, J.V.; GOLONI-BERTOLLO, E.M. Avaliação epidemiológica de pacientes com câncer de cabeça e pescoço em um hospital universitário do noroeste do estado de São Paulo. **Rev Bras Otorrinolaringol**, v. 74, n. 1, p. 68-73, 2008.

ANDRES, C.J.; HAUG, S.P.; BROWN, D.T.; BERNAL, G. Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part II- report of survey. **J Prosthet Dent**, v. 68, p. 519-22, 1992.

ANDRES, C.J.; HAUG, S.P.; MUNOZ, C.A.; BERNAL, G. Effects of enviromental factors on maxillofacial elastomers: Part I - Literature review. **J Prosthet Dent**, v. 68, p.327-330, 1992.

ANUSAVICE KJ. **Phillips' science of dental materials**. 11th ed. St. Louis: Elsevier; p. 83-106, 2003.

AZAMBUJA, T.W.F.; PADILHA D.M.P.; BERCINI, F.; BURZLAFF, J.B.; PURICELLI, E. Face: possibilidade de reconstrução protética. **Rev Fac Odontol Porto Alegre**, v. 35, p. 18-19, 1994.

AZIZ, T.; WATERS, M.; JAGGER, R. Development of a new poly(dimethylsiloxane) maxillofacial prosthetic material. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 5, p. 252-61, 2003.

BAL, B.T.; YILMAZ, H.; AYDIN, C.; KARAKOCA, S.; YILMAZ, S. In vitro cytotoxicity of maxillofacial silicone elastomers: effect of accelerated aging. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 89, p. 122-126, 2009.

BARNHART, G.W. A new material and technic in the art of somato- prosthesis. **J Dent Res**, v. 39, p. 836-844, 1960.

BELL, W.T.; CHALIAN, V.A.; MOORE, B.K. Polydimethyl siloxane materials in maxillofacial prosthetics: Evaluation and comparison of physical properties. **J Prosthet Dent**, v. 54, n. 404-410, 1985.

BELLAMY, K.; LIMBERT, G.; WATERS, M.G.; MIDDLETON, J. An elastomeric material for facial prostheses: synthesis, experimental and numerical testing aspects. **Biomaterials**, v. 24, p. 5061-5066, 2003.

BENOIST, M. Utilisation des resins souples em prothese maxilla-faciale. **Rev Stomatol**, v. 63, p. 532-33, 1962.

CARDIM, R.H. **Alterações cromáticas de silicones utilizados na confecção de próteses faciais após envelhecimento** [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

CARL, J.A.; HAUG, S.P.; BROWN, D.T.; BERNAL, G. Effects of enviroment factors on maxillofacial elastomers: Part II – Report of survey. **J Prosthet Dent** 1992;68:519-522.

CARVALHO, J.C.M.; MIRACCA, R.; MUENCH, A. Avaliação comparative da dureza Shore A e da resistência ao rasgamento de duas siliconas nacionais para uso em prótese facial. **Rev Odontol Univ São Paulo**, v. 6, p. 141-5, 1992.

CHUNG, R.W.; SIU, A.S.; CHU, F.C.; CHOW, T.W. Magnet-retained auricular prosthesis with an implant-supported composite bar: a clinical report. **J Prosthet Dent**, v. 89, n. 5, p. 446-9, 2003.

CRAIG, R.G.; KORAN, A.; YU, R.; SPENCER, J. Color stability of elastomers for maxillofacial appliances. **J Dent Res**, v. 57, p. 866-871, 1978.

DIAS RB, CARDIM RH, PEREIRA SL, ANTONIAZZI TF, COTO NP. O uso de implantes osseointegrados na reabilitação facial. **Ver Paran Perio/ IMPL**, v. 2, p. 15-20, 2005.

DOOTZ, E.R.; KORAN, A.R.D.; CRAIG, R.G. Physical properties of three maxillofacial materials as a function of accelerated aging. **J Prosthet Dent**, v. 71, n. 4, p. 379-83, 1994.

DRANE, JB. Próteses faciais em silicona. I Simpósio latino – americano de reabilitação da face e de prótese buço-maxilo-facial, São Paulo, Brasil, p. 106-108, 1977.

ELENI PN, KROKIDA MK, FRANGOU MJ, POLYZOIS GL, MAROULIS ZB, MARINOS-KOURIS D. Structural damages of maxillofacial biopolymers unde solar aging. **J Mater Sci Mater Med**, v. 18, p. 1675-1681, 2007.

ELENI, P.N.; KROKIDA, M.; POLYZOIS, G.; GETTLEMAN, L.; BISHARAT, G.I. Effects of outdoor weathering on facial prosthetic elastomers. **Odontology**,v. 99, p. 68-76, 2011.

FINE, L. Color and its application in maxillofacial prothetics. **J Prosthet Dent**, v. 39, n. 2, p. 188-91, 1978.

GARY, J.J.; HUGET, E.F.; POWELL, L.D. Accelerated color change in a maxillofacial elastomer with and withot pigmentation. **J Prosthet Dent**, v. 85, n. 6, p. 614-620, 2001.

GOIATO, M.C.; HADDAD, M.F.; SANTOS, D.M.; PESQUEIRA, A.A.; MORENO, A. Hardness evaluation of prosthetic siliconees containing opacifiers following chemical disinfection and accelerated aging. **Braz Oral Res**, v. 24, v. 3, p. 303-308.

GOIATO, M. C.; GUIOTTI, A.M.; RIBEIRO, P.P.; DOS SANTOS, D.M.; ANTENUCCI, R.M.F. Materiais reembasadores: estudo da deformação inicial, permanente e porosidade. **Cienc Odontol Bras**, v. 10, n. 3, p. 44-52, 2007.

GOIATO MC, MURAKAWA AC, MANCUSO DN. Pigmentação de próteses bucomaxilofaciais **Revista Odonto**, n. 31, 2008.

GOIATO, M.C.; PESQUEIRA, A.A.; DOS SANTOS, D.M.; DEKON, S.F.C. Evaluation of hardness and surface roughness of two maxillofacial silicones following disinfection. **Braz Oral Res**, v. 23, n. 1, p. 49-53, 2009.

GOIATO, M.C.; PESQUEIRA, A.A.; DOS SANTOS, D.M.; ZAVANELLI, A.C.; RIBEIRO PDO, P. Color stability comparison of silicone facial prostheses following disinfection. **J Prosthodont**, v. 18, n. 3, p. 242-4, 2009

GOIATO MC, PESQUEIRA AA, RAMOS DA SILVA C, GENNARI-FILHO H, MICHELINE DOS SANTOS D. Patient satisfaction with maxillofacial prosthesis: literature review. **J Plast Reconstr Aesthet Surg**, v. 62, n. 2, p. 175-80, 2009.

GOIATO, M.C.; RIBEIRO, P.P.; SANTOS, D.M.; FERNANDES, A.U.R.; SANTOS, P.H.; PELLIZZER, E.P. Avaliacao da recuperacao elástica e da resistencia ao rasgamento de um silicone para uso em prótese facial sob a influencia da pigmentacao e da desinfecção quimica. **Rev Odontol UNESP**, v. 33, p. 189-94, 2004.

GUIOTTI, A.M.; GOIATO, M.C. Avaliação de um silicone nacional para próteses faciais em função do efeito do tempo de armazenagem, da desinfecção química e da pigmentação sobre a deterioração marginal e a dureza SHORE A. **Cienc Odontol Bras**, v. 11, p. 64-74, 2008.

GUIOTTI, A.M.; GOIATO, M.C. Silicones para próteses faciais: efeito da pigmentação e envelhecimento sobre dimensão e superfície. **Cienc Odontol Bras**, v. 6, n. 3, p. 86-97, 2003.

GUIOTTI, A.M.; GOIATO, M.C.; DOS SANTOS D.M. Evaluation of the Shore A hardness a silicone for facial prosthesis as to the effect of storage period and chemical disinfection. **J Craniofac Surg**, v. 21, n. 2, p. 323-7, 2010.

GUNAY, Y.; KURTOGLU, C.; ATAY, A.; KARAYAZGAN, B.; GURBUZ, C.C. Effect of tulle on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer. **Dent Materials J**, v. 27, n. 6, p. 775 - 779, 2008.

HAN, Y.; KIAT-AMNUAY, S.; POWERS, J.M.; ZHAO, Y. Effect of nano-oxide concentration on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer. **J Prosthet Dent**, v.100, p. 465-473, 2008.

HATAMLEH, M.M.; POLYZOIS, G.L.; SILIKAS, N.; WATTS, D.C. Effect of Extraoral Aging Conditions on Mechanical Properties of Maxillofacial Silicone Elastomer. **J Prosthodont**, v. 20, p. 439-446, 2011.

HATAMLEH, M.M.; WATTS, M.D. Effect of external aging conditions on color stability of maxillofacial silicone elastomer. **J Prosthodont**, v. 19, n. 7, p. 536-43, 2010.

HAUG, S.P.; ANDRES, C.J.; MUNOZ, C.A.; BERNAL, G. Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers part IV – optical properties. **J Prosthet Dent**, v. 68, p. 820-823, 1992.

HERMANN, C.; MESQUITA, M.F.; CONSANI, R.L.X.; HENRIQUES, G.E.P. The effect of aging by thermal cycling and mechanical brushing on resilient denture liner hardness and roughness. **J Prosthodont**, v. 17, p. 318–322, 2008

HU, X.; JOHNSTON, W.M.; SEGHI, R.R. Measuring the Color of Maxillofacial Prosthetic Material. **J Dent Res**, v. 89, n. 12, p. 1522-1527, 2010.

HULTERSTROM, A.K.; RUYTER, I.E. Changes in appearance of silicone elastomers for maxillofacial prostheses as a result of aging. **Int J Prosthodont**, v. 12, p. 498-504, 1999.

ISHIGAMI, T.; TANAKA, Y.; KISHIMOTO, Y.; OKADA, M. A facial prosthesis made of porcelain fused to metal: A clinical report. **J Prosthet Dent**, v. 77, p. 564-7, 1997.

JEBREIL K. Acceptability of orbital prostheses. **J Prosthet Dent**, v. 43, p. 82-5, 1980.

JOHNSTON, W.M. ; MA, T.; KIENLE, B.H. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses. **Int J Prosthodont**, v. 8, p. 79-86, 1995.

JOINER, A. Tooth colour: a review of the literature. **J Dent**, v. 32, p. 3-12, 2004.

KARACAER, O.; POLAT, T.N.; TEZVERGIL, A.; LASSILA, L.V.; VALLITTU, P.K. The effect of length and concentration of glass fibers on the mechanical properties of an injection- and a compression-molded denture base polymer. **J Prosthet Dent**, v. 90, p. 385-393, 2003.

KARAYAZGAN, B.; GUNAY, Y.; EVLIOGLU, G. Improved edge strength in a facial prosthesis by incorporation of tulle: a clinical report. **J Prosthet Dent**, v. 90, p. 526-529, 2003

KULAK-OZKAN, Y.; SERTGOZ, A.; GEDIK, H. Effect of thermocycling on tensile bond strength of six silicone-based, resilient denture liners. **J Prosthet Dent**, v. 89, p. 303-310, 2003.

KIAT-AMNUAY, S.; LEMON, J.; POWERS, J.M. Effect of Opacifiers on Color Stability of Pigmented Maxillofacial Silicone A-2186 Subjected to Artificial Aging. **J Prosthodont**, v. 11, n. 2, p. 109-16, 2002.

KIAT-AMNUAY, S.; MEKAYARAJJANANONTH, T.; POWERS, J.M.; CHAMBERS, M.S.; LEMON, J.C. Interactions of pigments and opacifiers on color stability of MDX4-4210/type A maxillofacial elastomers subjected to artificial aging. **J Prosthet Dent**, v. 95, p. 249-257, 2006.

KORAN A, YU R, POWERS JM, GRAIG RG. Color stability of a pigmented elastomer for maxillofacial appliances. **J Dent Res**, v. 58, n. 5, p. 1450-4, 1979.

LAI, J.H.; HODGES, J.S. Effects of processing parameters on physical properties of the silicone maxillofacial prosthetic materials. **J Prosthet Dent**, v. 15, p. 450-455, 1999.

LAI, J.H.; WANG, L.L.; KO, C.C.; DELONG, R.L.; HODGES, J.S. New organosilicon maxillofacial prosthetic materials. **Dent Mater**, v. 18, p. 281-286, 2002.

LEMON, J.C.; CHAMBERS, M.S.; JACOBSEN, M.L.; POWERS, J.M. Color stability of facial prostheses. **J Prosthet Dent**, v. 74, p. 613-618, 1995.

LEOW, M.E. Colourfast pigments in silicone hand and maxillofacial prostheses. **Prosthet Orthot Int**, v. 26, n. 2, p. 124-134, 2002.

LEWIS, D.H.; CASTLEBERRY, D.J. An assessment of recent advances in external maxillofacial materials. **J Prosthet Dent**, v. 43, p. 426-432, 1980.

LU, Y.; LIU, L.; TIAN, M.; GENG, H.; ZHANG, L. Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate. **Eur Polymer J**, v. 41, p. 589-598, 2005.

MAAYER R. **The artist's handbook of materials and techniques**. 5 ed. New York: Viking Penguin, 1991.

MANCUSO, D.N.; GOIATO, M.C.; DEKON, S.F.C. Evaluation visual of color stability after accelerated aging of pigmented and non pigmented silicones to be used in facial prostheses. **Indian J Dent Res**, p. 2077-80, 2009.

MANCUSO, D.N.; GOIATO, M.C.; SANTOS, D.M. Color stability after accelerated aging of two silicones, pigmented or not, for use in facial prostheses. **Braz Oral Res**, v. 23, p. 144-148, 2009.

MANCUSO, D.N.; ZUIM, P.R.J.; ROCHA, E.P. ASSUNÇÃO, W.G.; GOIATO, M.C. Color changes in maxillofacial prostheses: literature review. **Rev Odontol UNESP**, v. 34, n. 4, p. 173-78, 2005.

MAY, P.D. Maxillofacial prostheses of chlorinated polyethylene. **J Biomed Mater Res**, v. 12, n. 3, p. 421-31, 1978.

MONTGOMERY, P.C.; KIAT-AMNUAY, S. Survey of currently used materials for fabrication of extraoral maxillofacial prostheses in North America, Europe, Asia, and Australia. **J Prosthodont**, v. 19, p. 482-90, 2010.

MUENCH, A.; JANSEN, W.C. Recuperação elástica de elastômeros em função da idade e da ordem de deformação. **Rev Odontol Univ São Paulo**, v. 11, p. 49-53, 1997.

MUTLU-SAGESEN, L.; ERGUN, G.; OZKAN, Y.; SEMIZ, M. Color stability of a dental composite after imersion in various media. **Dent Mater J**, v. 24, n. 3, p. 382-90, 2005.

NEVES, A.C.C.; VILLELA, L.C. Desenvolvimento de uma escala em silicona para tons de pele humana. **Rev Odontol Univ**, v. 12, p. 57-63, 1998.

NITCHAUSER, B.; SÁ-LIMA, J.R. Desenvolvimento de uma escala cromática de tons de pele para confecção de próteses faciais em resina acrílica termopolimerizável, **Rev Odont UNESP**, v. 25, p. 41- 49, 1996.

PESQUEIRA, A.A.; GOIATO, M.C.; DOS SANTOS, D.M.; HADDAD, M.F.; RIBEIRO, P.P.; COELHO SINHORETI, M.A.; SUNDEFELD, M.L. Effect of disinfection and accelerated aging on color stability of colorless and pigmented facial silicone. **J Prosthodont**, v. 20, n. 4, p. 305-9, 2011.

PHILLIPS, R. W. - Materiais dentários de Skinner. 9a. Ed. Guanabara Koogan: São Paulo, 1993.

PINHEIRO JB, DAHER C, MAIDA AFP, LEITE VMF, PARANHOS HFO, SILVA CHL. Effects of pigmentation and accelerated aging on color stability of a medical silicone with potential for use in maxillofacial prosthetics. **Rev Odontol UNESP**, v. 40, n. 3, p. 1-6, 2011.

POLYZOIS, G.L. Color stability of facial silicone prosthetic polymers after outdoor weathing. **J Prosthet Dent**, v.82, p. 447-450, 1999.

POLYZOIS, G.L. Evaluation of a new silicone elastomer for maxillofacial prosthesis. **J Prosthodont** v. 4, n. 1, p. 38-41, 1995.

POLYZOIS, G.L.; PETTERSEN, A.H. Physicomechanical and a cytotoxic properties of room temperature vulcanizing silicone prothetic elastomers. **J Prosthet Dent**, v. 56, n. 4, p. 245-8, 1998.

POLYZOIS, G.L.; TARANTILI, P.A.; FRANGOU, M.J. et al: Fracture force, deflection at fracture, and toughness of repaired denture resin subjected to microwave polymerization or reinforced with wire or glass fiber. **J Prosthet Dent**, v. 86, p. 613-619, 2001

POLYZOIS, G.L.; TARANTILI, P.A.; FRANGOU, M.J.; ANDREOPOULOS, A.G. Physical properties of a silicone prosthetic elastomer stored in simulated skin secretions. **J Prosthet Dent**, v. 83, n. 5, p. 572-7, 2000.

RABEK, J.F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental. **Chapman and Hall: New York**, p. 24-25, 1995.

REIS, A.C. **Caracterização microestrutural de uma resina composta condensável submetida à condensação manual e mecânica.** (Dissertação de Mestrado) Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, 2003.

REZENDE J.R.V. Fundamentos da prótese buco-maxilo-facial. São Paulo: Sarvier; 1997.

RIBEIRO PINTO, J.R.; MESQUITA, M.F.; NÓBILO, M.A.A.; HENRIQUES, G.E.P. Evaluation of varying amounts of thermal cycling on bond strength and permanent deformation of two resilient denture liners. **J Prosthet Dent**, v.92, p. 288-293, 2004.

ROWE, A.H.R.; FORREST, J.O. Dental impressions. The probability of contamination and a method of disinfection. **Br Dent J**, v. 145, p. 184-186, 1978.

RUFFINO, A.R. Effect of steel strengtheners on fracture resistance of the acrylic resin complete denture base. **J Prosthet Dent**, v. 54, p. 75-78, 1985.

RUYTER IE, NILNER K, MOLLER B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. **Dent Mater**, v. 3, n.5, p. 246-51, 1987.

SABOYA, A.C.L.; CARVALHO, J.C.M.; ANDRÉ, M.; MATTOS, B.S.C.; ROSSA, R. Avaliação da dureza “Shore A” e da resistência ao rasgamento de alguns silicones acéticos modificados para uso em prótese facial. **Rev Odontol USP**, v. 11, n. 2, p. 93-97, 1997.

SANCHEZ, R.A.; MOORE, D.J.; CRUZ, D.L.; CHAPPELL, R. Comparison of the physical properties of two types of polydimethylsiloxane for fabrication of facial protheses. **J Prosthet Dent**, v. 67, n. 5, p. 679-82, 1992.

SATOU, N.; KHAN, A.M.; MATSUMAE, I.; SATOU, J.; SHINTANI, H. In vitro color change of composite-based resins. **Dent Mater**, v. 5, n. 6, p. 384-7, 1989.

SELUK, L.W.; YU, R.; KORAN, A. Stability of ceramic pigments for maxillofacial applications. **J Oral Rehabil**, v. 14, p. 309-313, 1987.

SMITH, L.T.; POWERS, J.M.; LADD, D. Mechanical properties of new denture resins polymerized by visible light, heat, and microwave energy. **Int J Prosthodont**, v. 5, p. 315-320, 1992.

SWEENEY, W.T.; FISCHER, T.E.; CASTLEBERRY, D.J.; COWPERTHWAIT, G.F. Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials. **J Prosthet Dent**, v.27, p. 297-305, 1972.

TAKAMATA, T.; MOORE, B.K.; CHALIAN, V.A. Evaluation of color changes of silicone maxillofacial materials after exposure to sunlight. **Dent Mater J**, v. 8, p. 260-270, 1989.

TAMAE, A.C.; GOIATO, M.C.; SANTOS, D.M.; MORENO, A.; PESQUEIRA, A.A. Estabilidade cromática de materiais para confecção de próteses faciais sob a influência do envelhecimento acelerado. Disponível em: http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36598426804.pdf.

TASHMA, J. Coloring Somatoprotheses. **J Prosthet Dent**, v. 17, n. 3, p. 303-305, 1967.

TRAN, N.H.; SCARBECZ, M.; GARY, J.J. In vitro evaluation of color change in maxillofacial elastomer through the use of an ultraviolet light absorber and a hindered amine light stabilizer. **J Prosthet Dent**, v. 91, p. 483-90, 2004.

TURNER, G.E.; FISCHER, T.E.; CASTLEBERRY, D.J.; LEMONS, J.E. Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part I: Physical properties. **J Prosthet Dent**, v. 51, p. 519-522, 1984.

TURNER, G.E.; FISCHER, T.E.; CASTLEBERRY, D.J.; LEMONS, J.E. Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part II: color stability. **J Prosthet Dent**, v. 51, p. 673-675, 1984.

UDAGAMA, A.; DRANE, J.B. Use of medical-grade methyl triacetoxysilane crosslinked silicone for facial prostheses. **J Prosthet Dent**, v. 48, p. 86-88, 1982.

VILLALTA, P.; LU, H.; OKTE, Z.; GARCIA-GODOY, F.; POWERS, J.M. Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resin. **J Prosthet Dent**, v. 95, p. 137-142, 2006.

XU, H.H.K.; MARTIN, T.A.; EICHMILLER, F.C.; ANTONUCCI, J.M. Ceramic whisker reinforcement of dental composite resins. **J Dent Res**, v. 78, p. 706-712, 1999.

WALKER, D.M.; BOEY, G.; MCDONALD, L.A. The pathology of oral cancer. *Pathology*, v. 35, p. 376-83, 2003.

WILSON, N.H.; BURKE, F.J.; MJOR, J.A. Reasons for placement and replacement of restorations of direct restorative materials, by a selected group of practitioners in the United Kingdom. **Quintessence Int**, v. 28, p. 245-248, 1997.

WOLFAARDT, J.F.; CHANDLER, H.D.; SMITH, B.A. Mechanical properties of a new facial prosthetic material. **J Prosthet Dent**, v. 53, p. 228-234, 1985.

WUNSCH, V. Epidemiologia do câncer de laringe no Brasil. **São Paulo Med J**, v. 122, p. 188-94, 2004.

YU, R.; KORAN, A.; CRAIG, R.G. Physical Properties of Maxillofacial Elastomers Under Conditions of Accelerated Aging. **J Dent Res**, v. 59, p. 1041-1047, 1980.

Tabela A1 – Valores de alteração de cor dos espécimes confeccionados com silicone MDX4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE) após os processos de envelhecimento e do controle.

	PI				PIE			
	Controle	Termo	UV	LN	Controle	Termo	UV	LN
MDX4-4210	0,46	0,46	0,34	0,64	1,7	2,15	5,56	1,23
	0,76	0,46	0,53	0,83	0,64	3,06	2,7	0,96
	0,74	3,05	0,16	1,14	1,5	1,7	3,04	1,37
	0,57	0,8	0,21	0,4	1,99	2,41	1,9	1,47
	0,56	0,3	0,27	0,73	1,41	1,24	0,88	1,3
	0,7	1,08	0,23	0,8	1,64	2,92	1,8	1,59
	0,98	0,96	0,15	1,26	0,66	5,24	4,17	1,62
	0,89	0,76	0,49	1,03	1,19	3,84	0,92	1,38
	1,53	0,43	0,27	1,46	1,19	0,67	1,77	1,07
	0,64	0,65	0,26	0,93	1,3	2,02	2,5	1,25
Ortho Pauher	1,24	1,3	2,08	2,75	1,04	0,45	1,16	0,86
	2,49	1,23	2,17	1,65	0,39	0,37	0,96	1,53
	1,5	1,16	3,45	2,65	0,66	0,34	1,85	1,08
	0,67	1,53	1,26	2,3	0,81	0,17	1,61	0,97
	1,54	0,19	2,7	1,24	1,01	0,8	0,97	0,91
	1,91	1,75	1,4	1,07	0,83	0,97	1,1	1,76
	1,54	1,1	3,76	1,29	1,36	0,99	1,28	1,6
	1,38	0,58	2,42	1,35	1,03	0,64	1,12	0,57
	1,45	0,6	4,08	1,95	2,08	1,14	0,93	1,6
	1,01	0,19	3,47	2,37	1,84	0,82	1,26	0,93

Tabela A2 - Valores de dureza dos silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos PI e PIE, obtidos em T_f e após envelhecimento por termociclagem, luz ultravioleta, luz natural e controle T_i e diferença entre T_f e T_i .

	Controle			Termociclagem			Luz Ultravioleta			Luz Natural		
	T_i	T_f	$T_f - T_i$	T_i	T_f	$T_f - T_i$	T_i	T_f	$T_f - T_i$	T_i	T_f	$T_f - T_i$
MDX 4-4210 PI	40,6	38	-2,6	39,8	37,4	-2,4	40	45,2	5,2	40,2	43,4	3,2
	39,6	39,8	0,2	40,4	37,8	-2,6	40,2	43,6	3,4	46,8	43	-3,8
	39	38,2	-0,8	36,4	36,4	0	44,2	44	-0,2	43,6	43,8	0,2
	45	38,6	-6,4	42,8	37	-5,8	45,6	41,6	-4	44,8	39,8	-5
	39,6	39,2	-0,4	42,8	35,4	-7,4	43,6	46,2	2,6	44,2	43,4	-0,8
	41,2	39,2	-2	40,2	37	-3,2	44,8	46,8	2	42,8	42,4	-0,4
	39,2	36,8	-2,4	39,8	32,8	-7	41	42,6	1,6	41,2	41,2	0
	43,8	39,2	-4,6	37,8	36,8	-1	42,8	41	-1,8	41,6	42,2	0,6
	40,6	39,6	-1	40	37	-3	42,6	43,6	1	45	43,8	-1,2
	41,6	39,2	-2,4	39,8	37,6	-2,2	42,6	49	6,4	41,2	43,6	2,4
MDX4-4210 PIE	37,8	27,8	-10	30,4	23,8	-6,6	30,4	31,4	1	38,8	43	4,2
	37,2	27,4	-9,8	31,6	25,8	-5,8	33,6	35,6	2	38,4	42,8	4,4
	38,8	28,4	-10,4	28,8	25	-3,8	31,4	32,4	1	38,4	41,8	3,4
	34,2	26,8	-7,4	33,6	24,4	-9,2	29,6	34,4	4,8	34,4	41,4	7
	38,8	30,8	-8	28,4	23,2	-5,2	28,8	33,2	4,4	39,6	43,6	4
	35,4	29,6	-5,8	30	27,6	-2,4	28,6	35,2	6,6	36	42,8	6,8
	36,8	29,8	-7	32,6	25	-7,6	30,2	34,2	4	37,8	41,6	3,8
	37,4	30,6	-6,8	31,4	24,8	-6,6	26,6	29,2	2,6	38,4	40,8	2,4
	35	28,4	-6,6	28,8	26,4	-2,4	24,6	34,6	10	35,4	40,6	5,2
	32,6	28,4	-4,2	32,8	24,8	-8	27,2	31	3,8	33,6	41,6	8
Ortho Pauher PI	26	33	7	23,4	20,2	-3,2	31,2	34,6	3,4	22,6	28,2	5,6
	20,4	32,8	12,4	22,6	21	-1,6	31,8	28,8	-3	25,6	28,2	2,6
	22,4	32,4	10	20,2	21,2	1	29,6	29,4	-0,2	22,2	29	6,8
	23,8	33,2	9,4	21,2	23,4	2,2	29	29,2	0,2	22,8	26,6	3,8
	21,6	32,2	10,6	25	24,6	-0,4	29,6	33	3,4	23,6	27,2	3,6
	24,2	30	5,8	21,4	25,8	4,4	31,4	32,4	1	27,4	29,4	2
	22,8	32,4	9,6	23,4	23,4	0	26,4	27,6	1,2	24,6	29	4,4
	25,4	31,4	6	26,2	22	-4,2	31,8	30	-1,8	21	28,2	7,2
	21,2	30,8	9,6	28,4	24,6	-3,8	29,8	37,6	7,8	21,6	27,4	5,8
	24,2	30,6	6,4	22	24,2	2,2	25,6	26,2	0,6	23,2	29,8	6,6
Ortho Pauher PIE	21	29,8	8,8	21,8	22	0,2	23,2	31,4	8,2	23,4	25,2	1,8
	19,8	30,6	10,8	21,6	19,4	-2,2	25,4	35,6	10,2	21,8	27,4	5,6
	18	28	10	22,8	21,8	-1	23,4	32,4	9	22,6	27	4,4
	20	28	8	21	21,8	0,8	25,8	34,4	8,6	22,6	26,2	3,6
	22,2	27,6	5,4	21	21,8	0,8	26,6	33,2	6,6	19,2	26	6,8
	17	27,6	10,6	18,8	23	4,2	25	35,2	10,2	19	26,6	7,6
	20,4	30,4	10	24,2	22,6	-1,6	26	34,2	8,2	20,4	25	4,6
	19,4	28,4	9	21,6	23,4	1,8	25	29,2	4,2	18,8	23,4	4,6
	22	27,8	5,8	21,6	24,2	2,6	22,2	34,6	12,4	27	24	-3
	20,6	31,4	10,8	20,8	23,2	2,4	25	31	6	20,2	25	4,8

Tabela A3 - Valores da resistência ao rasgamento (kgf) dos silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE), após os processos de envelhecimento (termociclagem, luz ultravioleta, luz natural) e dos grupos controle (C) e sem tratamento (ST).

	PI					PIE				
	ST	C	T	UV	LN	ST	C	T	UV	LN
MDX4-4210	3,31	5,55	4,0	3,53	5,5	4,21	4,67	5,1	4,65	4,25
	3,51	4,84	4,65	4,62	3,95	4,29	5,09	4,85	3,84	4,62
	3,63	4,88	3,47	4,56	3,89	4,13	4,66	4,51	4,69	5,75
	3,91	5,29	3,98	4,1	4,61	4,98	4,96	4,33	4,57	5,13
	3,95	5,4	4,4	3,72	4,25	4,53	6,24	5,22	4,75	5,24
	4,45	5,61	4,31	4,02	3,58	4,53	5,05	6,34	4,36	4,94
	4,38	5,37	4,78	4,5	5,02	4,88	6,06	6,24	4,41	4,45
	3,65	4,47	4,55	5,01	3,63	4,83	5,95	6,41	4,38	5,79
	3,81	4,75	4,37	5,44	4,7	5,01	5,71	6,0	4,38	5,97
	3,85	4,34	4,22	4,14	3,98	4,68	5,25	5,18	4,19	4,64
ORTHO PAUHER	1,29	1,95	1,34	1,29	1,32	1,46	1,89	2,04	1,51	1,94
	1,04	1,21	1,56	1,39	1,44	1,46	1,43	1,94	1,67	1,77
	1,23	1,74	1,41	1,51	1,38	1,7	1,9	1,64	1,86	1,99
	1,54	1,35	1,51	1,44	1,29	1,65	1,72	1,71	1,79	1,69
	1,23	1,39	1,43	1,1	1,26	1,54	1,54	1,56	1,88	1,85
	1,36	1,06	1,35	1,04	1,71	1,89	1,6	1,9	1,63	1,77
	1,04	1,56	1,08	1,17	1,49	1,63	1,71	1,4	1,54	2,11
	1,07	1,16	1,51	1,4	1,48	1,28	1,72	1,73	1,8	1,76
	1,31	1,33	1,27	1,55	1,63	1,53	1,69	1,88	1,82	2,12
	1,3	1,26	1,14	1,18	1,93	1,85	1,79	1,57	1,67	1,96

Tabela A4 – Valores de recuperação elástica para os silicones MDX 4-4210 e Ortho Pauher, dos grupos com pigmentação intrínseca (PI) e pigmentação intrínseca e extrínseca (PIE), após os processos de envelhecimento por termociclagem (T), luz ultravioleta (UV), luz natural (LN), controle (C) e do grupo sem tratamento (ST).

	PI					PIE				
	ST	C	T	UV	LN	ST	C	T	UV	LN
MDX 4-4210	82	83,7	82,65	84,05	84,7	80,4	84,95	82,95	80,3	85,1
	81,15	83,7	80	80,4	83,9	82,15	85	82,65	76,45	84,7
	80,2	83,4	82,65	77	82,75	81,95	84,6	84,3	82,05	84,6
	82,55	84,2	81,3	77,3	83,75	82,1	84,1	82,45	80,1	84,1
	78,25	84,55	83,4	83,1	80,7	82,2	84,4	81,7	81,4	83,95
	82,25	85	77,4	83,8	84,65	82,2	83,9	82,8	82,3	83,55
	82,75	83,95	82,5	77,25	82,4	82,85	84,2	82,9	82,15	84,15
	82,35	83,6	81,95	79,15	84,5	82,25	84,85	82,2	78,1	84,95
	82,6	84	82,5	77,4	84,5	79,95	84,9	82,35	80,2	85,45
	81	84,4	83,25	81,15	84,1	79,5	84,65	82,05	77,35	84,15
ORTHO PAUHER	69,5	68,35	68,45	67,7	68,25	67,85	67,4	70,95	68,7	67,15
	69,3	67	68	70,1	68	69,75	67,5	71	68,75	67,45
	68,4	67,35	68,2	68,15	68	69,25	67,95	71,4	68,75	67,65
	68,3	67	67,95	68,6	67,8	69,05	67,5	70,95	68,7	68,3
	68,3	67,85	68,7	69,45	68,15	68,65	67,35	70,85	69,35	68,05
	69,7	68,55	66,85	69,55	68,6	68,5	67,35	70,4	67,6	68,9
	68,45	69,25	67,7	69,05	68,15	68,15	68,25	70,7	68,85	67,3
	69,35	67,5	68,35	68,65	67,7	68,65	67,4	71,15	66,85	67,85
	68,8	67,1	68,25	67,75	68,75	68,9	68,25	71,6	66,85	66,95
	68,65	68,2	68,45	68,45	68,3	68,55	68,1	71,15	69,1	68,55