UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto

RESINA INDUSTRIAL DE POLIURETANO
MODIFICADA COM TERRA DIATOMÁCEA PARA SER
EMPREGADA NA MODELAGEM ODONTOLÓGICA

TESE APRESENTADA A FACULDADE DE
ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO
(FORP-USP) DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTORA EM REABILITAÇÃO ORAL

Gisseli Bertozzi Ávila

Orientador: *Prof. Dr. Heitor Panzeri*

Ribeirão Preto

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Ávila, Gisseli Bertozzi

Resina Industrial de Poliuretano Modificada com Terra Diatomácea para ser empregada na Modelagem Odontológica. Ribeirão Preto, 2009.

206 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Materiais Dentários e Prótese

Orientador: Panzeri, Heitor.

1. Materiais de Modelagem.
2. Gessos.
3. Resina de Poliuretano.
4. Terra Diatomácea.

DEDICATÓRIA

DEDICATÓRIA

Ao meu Querido Pai José Nivaldo de Ávila, saudade imensa, orgulho de ser sua filha, são algumas palavras que tentam ocupar o espaço que ficou com sua partida... Quero dedicar o meu sucesso profissional, e cada conquista do dia a dia a você início de minha árvore, que me ensinou que devemos passar por aqui e fazer a diferença.

Até seus momentos de dificuldade no final de sua carreira, me ensinou a amadurecer de tal forma, que hoje posso dizer que alcancei coisas que jamais teria alcançado se não tivesse aprendido a cada dia com sua doença e com sua ausência... Não gostaria que fosse deste jeito, mas a única forma que acreditei que tinha que ser assim para conformar e não perder a razão de viver foi me espelhando na sua batalha para sobreviver...

Querido Pai, sei que em cada conquista revigoro forças em você, de seu exemplo de homem, de pai, de esposo, de político, de pessoa... Obrigada por ter feito parte de minha árvore, mesmo que por pouco tempo, mas intensamente...

Hoje deixo escrito para muitos lerem o quanto foi fundamental em minha vida.

Sei que a cada conquista você vibra de orgulho igual era quando criança...

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Existem pessoas em nossas vidas que nos deixam felizes pelo simples fato de terem cruzado o nosso caminho. Algumas percorrem ao nosso lado, vendo muitas luas passarem, mas outras apenas vemos entre um passo e outro. A todas elas chamamos de amigo. Há muitos tipos de amigos. Talvez cada folha de uma árvore caracterize um deles. Os primeiros que nascem do broto é o amigo pai e a amiga mãe. Mostram o que é ter vida.

Depois vem os amigos irmãos, com quem dividimos o nosso espaço para que ele floresça como nós. Passamos a conhecer toda a família de folhas, a qual respeitamos e desejamos o bem. O destino ainda nos apresenta outros amigos, os quais não sabíamos que iam cruzar o nosso caminho. Muitos desses são designados amigos do peito, do coração. São sinceros, são verdadeiros. Sabem quando não estamos bem, sabem o que nos faz feliz...

Mas também há aqueles amigos por um tempo, talvez umas férias ou mesmo um dia ou uma hora. Esses costumam colocar muitos sorrisos na face, durante o tempo que estamos por perto.

Falando em perto, não podemos nos esquecer dos amigos distantes, que ficam nas pontas dos galhos, mas que quando o vento sopra, aparecem novamente entre uma folha e outra.

O tempo passa, o verão se vai, o outono se aproxima, e perdemos algumas de nossas folhas. Algumas nascem num outro verão e outras permanecem por muitas estações. O que nos deixa mais felizes é quando as folhas que caíram continuam por perto, continuam alimentando as nossas raízes com alegria. Lembranças de momentos maravilhosos enquanto cruzavam o nosso caminho.

Mas também existem folhas que são arrancadas de nós árvores e o vento leva para algum lugar que jamais compreendemos pra onde... Nós árvores sentimos muito a falta desta folha especial, que jamais será ocupada por outra, mas quem conforta um pouco a saudade, são as outras folhas que nos cercam...

Agradeço a você, folha da minha árvore, por fazer parte direta ou indiretamente desta fase de minha história.

Simplesmente porque cada pessoa que passa em nossa vida é única. Sempre deixa um pouco de si e leva um pouco de nós. Há os que levaram muito, mas não há os que não deixaram nada. Esta é a maior responsabilidade de nossa vida e a prova evidente de que duas almas não se encontram por acaso.

Obrigada por fazer parte de minha árvore nesta importante etapa

Clarice Bertozzi Ávila – mãe, amiga, exemplo de mulher –
obrigada por existir;

Sérgio C. Dias – querido esposo, grande amigo, grande exemplo de
superação, sua inteligência contagia,
sou eternamente grata pelo seu apoio;

Viviane Bertozzi Ávila – irmã, amiga, obrigada por existir;

Ricardo Bertozzi Ávila – irmão, amigo querido, você é especial demais;

Maria Barzagli Bertozzi – avó querida, obrigada por tudo que fez por mim;

Prof. Dr. Heitor Panzeri – orientador, grande mestre e amigo,
sou eternamente grata por sua amizade,
pelos sábios conselhos que mudaram minha trajetória
Admiro demais sua sabedoria e sua brilhante carreira
Muito obrigada por tudo;

Prof. Dr. Osvaldo Bezzon – co-orientador, professor da FORP-USP, muito
obrigada pelo apoio;

Prof. Dr. Fabiano Perez – colega de profissão e grande amigo, uma pessoa
ímpar, seu humor nos contagia, obrigada por tudo que fez por mim;

Prof. Ms. Juliano Alencar – colega de profissão e grande amigo, obrigada por
tudo que fez por mim;

Ubirajara, Adriana, Luciene, Sabrina, Emily, Sílvia, Rafaela e Valéria -
Equipe Implar colegas de trabalho, pessoas que dia a dia me apoiaram,
obrigada por fazerem parte de minha equipe;

Professores da FORP- USP

Regiane de C. Tirado Damasceno - Secretária do Departamento de Materiais e
Prótese - FORP USP

Isabel Cristina G. Sola - Secretária da Pós Graduação - FORP USP

Regiane Cristina Moi Sacilotto - Secretária da
Pós Graduação - FORP USP

Ana Paula – Laboratório de Ensaios da FORP- USP

Ana Paula- Secretaria do Departamento de Materiais e Prótese - FORP USP

Funcionários da FORP- USP

Funcionárias dos departamentos de prótese, materiais dentários e periodontia -
FORP- USP

Funcionários da clínica da pós-graduação da FORP- USP

Funcionários do laboratório de prótese e laboratório de ensaios

- Obrigada por tudo que fizeram -

Sérgio Jayme, Abílio, Ronaldo, Sérgio Bernardes, Marquinhos, Natércia,
Humberto, Ana, e demais colegas e amigos de doutorado e do mestrado
FORP USP – vocês marcaram esta fase de minha vida;

Prof. Dr. José Carlos Rabelo Ribeiro – Professor da UNINCOR

Prof. Dr. Marcos Ribeiro Moysés - Coordenador do Mestrado da UNINCOR

Professores da Odontologia UNINCOR

- Obrigada por todo apoio -

Prof. Dr. José Augusto Agnelli - DEMA - UFSCar

José Luís - Ensaaios mecânicos DEMA - UFSCar

Helena - Microscopia do DEMA - UFSCar

- Obrigada por todo apoio -

SUMÁRIO

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiv
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxiv
INTRODUÇÃO	28
RETROSPECTO DA LITERATURA	33
PROPOSIÇÃO	118
MATERIAL E MÉTODO	120
RESULTADO E DISCUSSÃO	137
CONCLUSÃO	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
APÊNDICE - Artigo Internacional encaminhado ao Periódico General	
Dentistry	190

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA (1) Projeto da matriz (1) empregada na obtenção de corpos de prova para análise de compatibilidade entre materiais de modelagem e moldagem.	122
FIGURA (2) Projeto da matriz (2) empregada na obtenção de corpos de prova para o ensaio de análise da rugosidade superficial Ra.	124
FIGURA (3) Projeto da matriz (3) que atende a ASTM D 695 2(a) para o ensaio de resistência a compressão e resistência a tração por compressão diametral.	126
FIGURA (4) Projeto da matriz (4) que atende a ISO 1567:1999 para o ensaio de resistência a flexão três pontos.	127
FIGURA (5) Projeto da matriz (5) que atende a ISO 179-1: 2000 para o ensaio de resistência a fratura por impacto.	128
FIGURA (6) Projeto da matriz (6) empregada na confecção de corpos de prova para o ensaio de dureza superficial.	130
FIGURA (7) Esquema representativo para o ensaio de dureza.	130

FIGURA (8) Projeto da moldeira da matriz (7) empregada no ensaio de comportamento dimensional.	132
FIGURA (9) Projeto da matriz (8) empregada na obtenção dos corpos de prova para análise do comportamento dimensional.	133
FIGURA (10) Terra diatomácea (Diatomita).	140
FIGURA (11) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 250vezes em MEV.	140
FIGURA (12) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 2000 vezes em MEV.	141
FIGURA (13) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 4000 vezes em MEV.	141
FIGURA (14) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 9000 vezes em MEV.	142
FIGURA (15) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 16000 vezes em MEV.	142
GÁFICO (1) Capacidade de cópia – Kruskal-Wallis – Diferença entre as Médias dos Postos.....	150
GRÁFICO (2) Resistência a Abrasão – Kruskal-Wallis – Diferença entre as Médias dos Postos.....	154

GRÁFICO (3) Dureza Superficial Rockwell.....	156
GRÁFICO (4) Resistência a Fratura por Impacto.....	162
GRÁFICO (5) Resistência a Compressão.....	164
GRÁFICO (6) Resistência a Tração.....	165
GRÁFICO (7) Resistência Flexural.....	168
GRÁFICO (8) Estabilidade Dimensional.....	171
TABELA(1) Compatibilidade com materiais de moldagem. Aderência (A); ausência de aderência (B), alteração na coloração (C); ausência de alteração na coloração (D).	145
TABELA (2) Rugosidade superficial, valores em µm para Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3).	148
TABELA (3) Avaliação da capacidade de cópia de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3).	149
TABELA (4) Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), perda de massa em gramas.....	153

TABELA (5) Avaliação da dureza superficial de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos em HRR.	155
TABELA (6) Avaliação resistência a fratura por impacto de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos joules/metro.	159
TABELA (7) Avaliação da resistência a compressão de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.	163
TABELA (8) Avaliação da resistência a tração por compressão diametral de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.	164

TABELA (9) Avaliação da resistência a flexão três pontos de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.....	165
TABELA (10) Avaliação do comportamento dimensional, aferições da matriz metálica padrão valores em (mm ³).....	169
TABELA (11) Avaliação do comportamento dimensional, aferições do gesso tipo IV (G1) valores em (mm ³).....	169
TABELA (12) Avaliação do comportamento dimensional, aferições da resina de poliuretano (G2) valores em (mm ³).....	169
TABELA (13) Avaliação do comportamento dimensional, aferições da resina de poliuretano modificada com diatomita (G3) valores em (mm ³).....	170

RESUMO

RESUMO

Este estudo avaliou a resina de poliuretano de alto desempenho 6470 e endurecedor Dt 082 (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., fornecido pela Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brasil) carregada com 30 % diatomita para ser empregada na modelagem odontológica. O material foi manipulado na proporção de 1 / 8 entre resina e endurecedor, com acréscimo de acelerador de poliuretano na proporção de uma gota para cada 200gramas de resina. Foram obtidas amostras de resina pura, modificada com diatomita e gesso tipo IV(Fuji Rock EP), GC America Inc-USA para os ensaios de resistência a compressão e tração por compressão diametral ASTM D 695 2(a), resistência a fratura por impacto ISO 179-1: 2000., resistência a flexão três pontos (ISO 1567:1999), resistência ao desgaste por abrasão norma ASTM D 4060. Amostras foram analisadas quanto ao comportamento dimensional em um projetor de perfil (Mitutoyo – PJ-A3000 – Japão), a rugosidade superficial Ra, e capacidade de copia de detalhes foram analisadas em Rugosímetro (Mitutoyo – Surf test SJ-301 - Japão), a dureza superficial foi analisada em durômetro Sussen Wolpert, tipo Testor – HT1 com método de Dureza Rockwell. A compatibilidade da resina com elastômeros de moldagem foi analisada com os criterios aderência do material de modelagem no molde e alteração na coloração do modelo obtido.

O ensaio de resistência a compressão e tração por compressão diametral foram realizados na Máquina Universal de Ensaio DL2000 EMIC, com célula de carga de 2000 Kgf e velocidade de 1,3 mm/min. O ensaio de flexão foi realizado no mesmo equipamento com distância entre os apoios de 52 mm, célula de carga de 2000 Kgf e velocidade de 5 mm/min. O ensaio de resistência a fratura por impacto foi realizado na Máquina de Impacto CEAST modelo Resil 25 utilizando ensaio tipo Charpy. O ensaio de resistência ao desgaste por abrasão foi realizado em abrasímetro TABER, que determina a perda de massa por 1000 ciclos, utilizando o rebolo padrão CS-17 com 1000g de carga, ASTM D 4060. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente variância e tukey com significância de 95%, e verificou-se que: A resina de poliuretano pura ou modificada com diatomita sobre os dois critérios adotados é compatível com silicone de condensação e adição; a capacidade de cópia da resina foi reduzida com a adição de diatomita mas permaneceu superior ao gesso tipo IV; a diatomita interferiu na rugosidade superficial da resina de poliuretano mas os valores foram menores que os apresentados pelo gesso tipo IV; a diatomita adicionada na resina de poliuretano aumentou a dureza superficial, a resistência a compressão, a tração por compressão diametral, a resistência ao desgaste por abrasão, ao impacto, e a flexão três pontos. A resina pura e a modificada com diatomita foram superiores ao gesso tipo IV para resistir a compressão, a tração por compressão diametral, a

resistência ao desgaste por abrasão, ao impacto e a flexão três pontos. Verificou-se comportamento dimensional semelhante para o gesso tipo IV e a resina de poliuretano modificada com diatomita, a resina pura contraiu, a diatomita reduziu a contração da resina de poliuretano. Com a realização desse estudo concluiu-se que: A resina de poliuretano pura ou modificada com diatomita é compatível com os elastômeros silicone de condensação e adição; a carga diatomita no percentual de 30% aumenta a dureza superficial, a resistência a compressão, a resistência a tração por compressão diametral, a resistência a fratura por impacto, a resistência a flexão três pontos, e a resistência ao desgaste por abrasão da resina de poliuretano; a resina de poliuretano quando modificada com 30% de diatomita apresenta comportamento dimensional semelhante ao gesso tipo IV; a diatomita reduziu a capacidade de cópia da resina de poliuretano e aumentou sua rugosidade superficial, mas a resina carregada apresentou menor rugosidade superficial e maior capacidade de cópia que o gesso tipo IV; diante dos resultados encontrados com a modificação da resina de poliuretano com 30% de diatomita existe a viabilidade do uso desse material na modelagem odontológica.

ABSTRACT

ABSTRACT

This study evaluated the high performance polyurethane resin 6470 and hardener Dt 082 (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., supplied by Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brazil) loaded with 30 % diatomite, for use in dental modeling. The material was manipulated in the ratio of 1:8 between resin and hardener, with the addition of the polyurethane accelerator in the proportion of one drop for each 200 grams of resin. Samples of pure resin, modified with diatomite type IV plaster (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA, were obtained for the following tests: resistance to compression; diametral compression test ASTM D 695 2(a) to obtain tensile strength, and resistance to fracture by impact ISO 179-1: 2000., three point bending flexural test (ISO 1567:1999); resistance to wear by abrasion, Standard ASTM D 4060. Samples were analyzed with regard to dimensional behavior in a profile projector (Mitutoyo – PJ-A3000 – Japan); surface roughness Ra, and capacity to copy details were analyzed in a Roughness meter (Mitutoyo – Surftest SJ-301 - Japan), surface hardness was analyzed in a Sussen Wolpert durometer Type Tester – HT1, with the Rockwell Hardness method. The compatibility of the resin with molding elastomers was analyzed by the criteria of modeling material adherence to the mold and color alteration of the model obtained. The resistance to

compression test and diametral compression test for tensile strength were performed in a Universal Test Machine EMIC DL2000, with a 2000 Kgf load cell and speed of 1.3 mm/min. The bending flexural test was performed in the same equipment with a distance of 52 mm between the supports, 2000 Kgf load cell and speed of 5 mm/min. The resistance to fracture by impact was tested in a CEAST Impact Machine model Resil 25 using the Charpy type test. The test for resistance to wear by abrasion was performed in a TABER abrasimeter, which determines the loss of mass per 1000 cycles, using the standard CS-17 abrasive wheel (grindstone) with a 1000g load, ASTM D 4060. The data obtained were statistically analyzed by the analysis of variance and Tukey tests at the level of significance of 95%, and it was verified that: The pure or diatomite-modified polyurethane resin, considering the two criteria adopted, is compatible with condensation and addition silicone; the copying capacity of the resin was reduced with the addition of diatomite, but remained superior to that of type IV plaster; the diatomite interfered in the surface roughness of the polyurethane resin, but the values were lower than those presented by the type IV plaster; diatomite added to the polyurethane resin increased the surface hardness, resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to wear by abrasion, impact, and to three point bending flexure. The pure and diatomite-modified polyurethane resin were superior to type IV plaster for resistance to

compression, traction resistance to diametral compression, resistance to wear by abrasion, impact and three point bending flexure. Similar dimensional behavior was verified for type IV plaster and diatomite-modified polyurethane resin; the pure resin contracted, and the diatomite reduced polyurethane resin contraction. Conducting this study enabled the following conclusions to be drawn: The pure or diatomite-modified polyurethane resin is compatible with the condensation and addition silicone elastomers; the diatomite load of silicone percent increases the surface hardness, resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to fracture by impact, resistance to three point bending flexure, and resistance to wear by abrasion of polyurethane resin; when polyurethane resin is modified with 30% diatomite it has a dimensional behavior similar to that of type IV plaster; the diatomite reduced the polyurethane resin capacity to copy and increased its surface roughness, but the loaded resin presented less surface roughness and greater capacity to copy than the type IV plaster; in view of the results found by modifying the polyurethane resin with 30% diatomite, it is feasible to use this material in dental modeling.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A reabilitação oral constitui uma modalidade de tratamento em que são realizados vários procedimentos clínicos diretos e indiretos. Isso significa que várias etapas do tratamento serão realizadas com a presença do paciente, caracterizando a fase clínica do tratamento, enquanto que outras etapas serão realizadas sem a presença do paciente, o que caracteriza a fase laboratorial do tratamento.

Todas as etapas envolvidas na sequência de execução dos procedimentos reabilitadores caracterizam-se por terem grande potencial de erro. Em particular, a fase que envolve moldagens e obtenção de modelos pode ser considerada, segundo WISKOTT (1987) uma etapa extremamente crítica, já que constitui exatamente o momento de transição da fase clínica para a fase laboratorial do tratamento. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais e técnicas que aprimorem cada vez mais, tanto as moldagens, como também a obtenção de modelos, torna-se essencial, para que se alcance o sucesso clínico do tratamento.

A obtenção de modelos odontológicos constitui-se em um dos passos mais importantes da reabilitação oral, já que essa etapa determina o momento em que as restaurações indiretas serão confeccionadas sem a presença do paciente RUDD et al., (1969). Dessa forma é essencial que esses

modelos possam reproduzir com a máxima precisão, a situação clínica real STOLF et al., (2004).

Na odontologia, o gesso tem sido utilizado há anos na obtenção dos modelos de trabalho e como auxiliar nos procedimentos laboratoriais que envolvem a confecção de próteses dentárias. Os produtos de gesso têm ampla aceitação na prótese dentária, apesar de algumas limitações STOLF et al., (2004). Essas limitações foram descritas por LINDQUIST et al., (2003) que encontraram baixa resistência à fratura, instabilidade dimensional, sensibilidade técnica e baixa resistência ao desgaste por abrasão. Além disso, de acordo com CAMPBELL et al., (1985) e ainda MAZZETO et al., (1990), os gessos odontológicos não possuem a mesma capacidade de reprodução de detalhes observada nos elastômeros. Isso faz com que o modelo obtido não seja tão preciso quanto poderia ser.

Segundo ALMEIDA et al., (2002), a pesquisa por outros materiais de modelagem odontológica resultou em uma geração de produtos à base de polímeros alternativos para os gessos, utilizados na confecção de modelos de precisão. A resina epóxica foi explorada pela primeira vez na modelagem odontológica por ÖSTLUND E AKESSON (1960). Segundo os autores este material foi sintetizado pelo químico Pierre Castan, que buscava um material plástico polimerizável para ser empregado na odontologia. Vários estudos foram realizados analisando o comportamento da resina epóxica

quando empregada na modelagem odontológica, destacando os estudos realizados por NOMURA et al., (1980); STEVENS e SPRATLEY (1987); PHILIPS (1991); DIAS (2000)b. Em 2003, DIAS apresentou as vantagens do enriquecimento da resina epóxica com diatomita, o que proporcionou maior lisura dos modelos obtidos, além de aumento à resistência a abrasão e maior reprodução de detalhes em comparação com os gessos avaliados nesse mesmo estudo.

De acordo com VILAR (1999), os poliuretanos são polímeros de alta performance industrial, normalmente produzidos pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol ou outros reagentes (agentes de cura ou extensores de cadeia) contendo dois ou mais grupos reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes pode ser escolhida de acordo com as propriedades desejadas. Esta flexibilidade de escolha de reagentes possibilita a obtenção de ampla variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, o que permite aos poliuretanos ocupar uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Esse material é considerado uma inovação em termos de materiais para a obtenção de modelos e troquéis, o que faz com que os trabalhos que avaliam suas propriedades sejam ainda escassos ALMEIDA et al., (2002).

Diante disso, esse estudo tem como objetivo avaliar o desempenho de três materiais utilizados para a confecção de modelos odontológicos sendo estes, gesso odontológico, a resina de poliuretano e a resina de poliuretano modificada com diatomita.

RETROSPECTO DA LITERATURA

RETROSPECTO DA LITERATURA

DIATOMITA

HOFFMANN MAF em (1948), realizou um estudo com diatomita descrevendo esse mineral e destacando sua ocorrência e produção. No estudo foram apresentadas propriedades físicas e químicas do material. A autora enfatizou as aplicações usuais e apresentou uma descrição de superfície através de fotomicrografias.

SOUZA CL em (1955), realizou um estudo em que avaliou o emprego da diatomita na composição da borracha. A diatomita nesse estudo foi utilizada como possibilidade de carga, e na oportunidade, também foi avaliado o caulim como agente de carga. O autor verificou que a diatomita aumentava a resistência à ruptura e ao rasgamento da borracha.

As seguintes informações referentes a diatomita procedem de HOFFMANN MAF (1948), SOUZA CL (1955), SOUZA JA & CIMINELLI RR (1973).

O uso da diatomita remonta ao ano 532 D.C., quando o imperador Romano Justiniano I usou tijolos desse material para tornar mais leve a construção de uma cúpula de 107 pés (32,63m) de diâmetro, na igreja de Santa Sofia, em Constantinopla.

Estudos científicos referentes à acumulação de algas diatomáceas, entretanto, datam do século XVIII, quando F. Muller estudou as principais formas acumuladas.

No Brasil os primeiros estudos com este material foram realizados no século XIX (1880), quando foram classificadas algas diatomáceas em ambientes lacustres, como exemplo a *Actinella Brasiliensis*.

A produção de diatomita, no Brasil, teve início em 1937, quando um grupo de mineradores de Pernambuco fundou a Mineração e Industrias de Kieselguhr Nacional, com a finalidade de lavrar os depósitos de diatomita descobertos em Dois Irmãos – Recife. Atualmente, tais depósitos estão com reservas esgotadas.

Em janeiro de 1938 um grupo de empresários cearenses organizou a Diatomita Industrial Ltda. para explorar os depósitos de lagoas existentes nos arredores de Fortaleza-CE, empresa esta que continua em atividade até os dias atuais.

Na década de 1940 surgiu o grupo Sinval Duarte Pereira S.A. Agroindústria e Mineração – RN, constituindo-se no maior produtor isolado de diatomita do Brasil, apresentando produtos de melhor qualidade (filtração), graças às grandes reservas existentes nos arredores de Natal-RN, bem como ao método de beneficiamento utilizado pela empresa.

A diatomita, terra diatomácea ou Kieselguhr, é um material pulverulento, muito leve, formado pelo acúmulo de frústulas silicosas de algas diatomáceas mortas. Pode ser de origem antiga, do período terciário, principalmente, sendo neste caso material fossilizado, ou de origem mais recente.

Deve ser grafado diatomito se considerado, em seu conjunto, como rocha; diatomite, se considerado como fóssil; e diatomita, se considerado como mineral.

A diatomita é, às vezes, chamada impropriamente de terra de infusórios, que são animais unicelulares da divisão dos protozoários. A diatomita também é freqüentemente confundida com o Trípoli ou farinha fóssil, que é um material abrasivo, finamente pulverulento, formado de quartzo ou “chert” residual, e resultante da lixiviação de calcáreos silicosos. As partículas individuais de Trípoli não têm as formas caprichosas das diatomitas e com simples observação no microscópio, com aumento de 100 vezes, pode-se distinguir umas das outras.

Juntamente com as diatomitas, encontra-se em alguns depósitos, grande quantidade de espículas de esponjas formando agulhas silicosas que ocasionam coceira e irritação da pele. Quando predominam as espículas, como no Maranhão, e em alguns pontos da Amazônia, o material toma o nome de espongilito. Essas espículas formam o que se conhece por

cauchi, nos lagos e igarapés da Amazônia; são colônias de espongiários que provocam terrível irritação da pele.

Propriedades

Cor: Frequentemente a diatomita, no estado bruto, apresenta cor escura pela presença de matéria orgânica. Quando calcinada, torna-se branca, ou levemente colorida em rósea quando está presente óxido férrico.

Peso específico aparente: O peso específico aparente é obtido colocando-se o material em pó num cilindro graduado e deixando-o acalmar pela queda do cilindro certo numero de vezes, de acordo com a especificação. O peso específico aparente da diatomita é da ordem de 0,2 a 0,5 kg/l.

Peso específico real: O peso específico real da diatomita varia de 1,9 a 2,2 kg/l, correspondendo ao peso específico real da opala.

Porosidade: A porosidade da diatomita é da ordem de 80 a 90% para o material acamado sem compressão. A alta porosidade aliada à inércia química torna a terra diatomácea um produto de variada aplicação.

Sistema cristalino: Geralmente amorfo (isotrópico por difração de raios-X).

Ponto de fusão: 1400° a 1650° graus Celsius.

Brilho: Opaco ou terroso.

Clivagem: Nenhuma

Fratura - Conchoidal ou irregular.

Tenacidade - Quebradiço

Permeabilidade: A permeabilidade da diatomita é alta devido ao entrelaçamento das partículas individuais das diatomáceas e ao fato de cada uma por si mesma dispor de poros e canais finíssimos que permitem a passagem dos fluidos. A permeabilidade é propriedade essencial quando o material se destina à filtração de líquidos e gases. A presença de argila nas terras diatomáceas diminui muito sua permeabilidade.

Dureza: A diatomita tem dureza moderada e por causa disso as terras diatomáceas são usadas como abrasivo em pós e pastas para limpeza de metais, em polidores de unhas, em pastas dentifrícias, etc.

Condutibilidade Térmica: Devido ao fato de a diatomita ser constituída de minúsculas partículas porosas contendo ar, sua condutibilidade térmica é bastante baixa.

Composição: Os esqueletos são, essencialmente, de sílica amorfa hidratada ou opalina, mas, ocasionalmente, contêm um composto de alumina e impurezas, tais como, argila, sílica cristalizada, cloreto de sódio, óxido de ferro, alumínio, calcário, titânio, magnésio, álcalis, substâncias orgânicas. Entretanto, a análise química da diatomita mostra uma variação de

silica de 58% a 91%, com variação de combinação de óxidos e água de cerca 3,5% a 8,5%. Em resumo a diatomita é composta principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO .

Aplicações:

Como Isolante Térmico: A possibilidade de utilização da diatomita como isolante térmico deriva da baixa condutibilidade térmica, devido a sua grande porosidade. Nesta aplicação, a diatomita é usada em pastas, em tijolos, ou em pó solto enchendo espaços vazios.

Como Abrasivo Moderado: Esta aplicação é consequência da moderada dureza da diatomita. Pode ser usadas em pó e pastas, na limpeza e polimento de objetos de prata, vidraria, jóias, unhas, dentes, etc. A diatomita usada para esta finalidade deve ser isenta de grãos de quartzo, que poderiam arranhar os objetos devido a sua maior dureza.

Como Absorvente: A diatomita é usada para absorver ácidos, óleos, etc., em decorrência de sua grande porosidade. Ela é muito usada em embalagens de frascos contendo líquidos corrosivos, para absorve-los no caso de ruptura de vasilhames. Como absorvente, é usada também na preparação da dinamite. A nitroglicerina é um explosivo de grande sensibilidade, detonando violentamente ao menor choque. Em 1866, o químico sueco Alfredo Nobel (1833-1896) descobriu que empapando a

nitroglicerina com material poroso, ela perde sua sensibilidade. O material poroso pode ser serragem de madeira, mas o mais empregado é a diatomita. A mistura de nitroglicerina e material poroso, que serve de estabilizador, recebe o nome dinamite.

Como Suporte: A Diatomita é usada como material suporte de inseticidas sólidos ou líquidos, em decorrência de sua grande capacidade de absorção e seu grande poder de dispersão.

Como Auxiliar de Filtração: A diatomita é o material mais empregado como auxiliar de filtração em consequência de sua elevada permeabilidade associada à capacidade de retenção de materiais sólidos entre as finas partículas que a compõem e a sua inércia química. A diatomita prestasse à filtração rápida e eficiente de água, óleo, xaropes, soluções de açúcares, líquidos corrosivos, etc.

Agente de carga: Empregada na fabricação de papel, borracha, tintas, sabões, sabonetes, massas de fósforos, secantes, plásticos diversos etc.

Impurezas: A diatomita apresenta, no estado bruto, diversas impurezas, entre as quais, as mais freqüentes são: matéria orgânica, areia, argila e impregnação de águas ferruginosas.

A presença de argila é prejudicial porque diminui consideravelmente o poder filtrante; sua preparação é difícil e geralmente a

diatomita argilosa é destinada a usos nos quais a presença de argila não constitui fator de grande influência nociva, como é o caso da fabricação de tijolos e outras peças isolantes térmicas.

Quando as águas do solo no local da jazida são ferruginosas, as terras diatomáceas podem impregnar-se dessas águas. Nesse caso, a diatomita proveniente da jazida, quando calcinada, adquire cor rósea devido à presença de óxido férrico.

Freqüentemente a diatomita, no estado bruto, contém matéria orgânica, e é por isso que, em geral, as terras diatomáceas brutas apresentam cor escura.

Beneficiamento: O esquema de beneficiamento da diatomita depende do tipo de diatomita, das impurezas presentes e dos usos pretendidos. Em geral, o beneficiamento é realizado através das seguintes operações:

extração;

secagem;

calcinação;

seleção do material;

pulverização;

separação dos grãos de areia;

separação em tipos de diversos tamanhos de partículas.

A diatomita é comercializada, principalmente, sob três principais formas: natural, calcinada e fluxo-calcinada. O beneficiamento necessário para adequar o produto ao mercado depende, então, da forma escolhida para a sua venda ao consumidor.

O produto natural é utilizado após secagem, moagem e classificação pneumática. O produto calcinado é obtido pela calcinação do material seco e pulverizado, com eliminação do seu conteúdo de matéria orgânica e unidade, sendo, então, classificado pneumaticamente. O produto fluxo-calcinado é obtido pela adição, quando da calcinação, de 3 a 10% de um sal alcalino, normalmente carbonato de sódio ("barrilha"), sendo o material depois classificado pneumaticamente. O processo de calcinação ou fluxo-calcinação produz alteração nas propriedades filtrantes da diatomita e algumas impurezas são convertidas em escória fundida, posteriormente removida do produto.

A diatomita proveniente de baixadas alagadas contém, ao ser extraídas, cerca de 80% de água e, portanto, a primeira operação a ser feita é submetê-la à secagem. A secagem natural ao sol é a mais praticada, pois a eliminação artificial de grandes quantidades de água é processo bastante oneroso.

Após a secagem, o material é calcinado em temperatura moderada para a eliminação da matéria orgânica.

A seleção do material calcinado e a pulverização são realizadas a seguir.

Depois, os grãos de areia são separados por meio de correntes de ar e, finalmente, é feita a separação pneumática em tipos de diversos tamanhos de partículas.

CARGA

“Cargas”, de um modo geral, são usualmente definidas como aditivos sólidos, não-solúveis na matriz polimérica, as quais são adicionados aos polímeros para abaixar o custo, podendo em alguns casos melhorar as propriedades da matriz polimérica TROTIGNON JP (1991). Em relação às cargas minerais, uma outra definição pode ser feita. ROSSI RA em 1991 redefiniu-as como sendo material sólido, apresentado na forma finamente dividida e que é empregado em proporções acima de 5%.

As cargas podem ser classificadas de acordo com sua natureza e origem. Assim, as cargas podem ser inorgânicas e, menos frequentemente, orgânicas. Outro tipo de classificação também pode ser feito baseando-se na ação das cargas na matriz polimérica, principalmente utilizando como critério propriedades mecânicas do composto formado. Assim, de acordo com a eficiência do reforçamento mecânico, as cargas podem ser, segundo SOUZA JA & CIMINELLI RR Apud GONÇALVES IN

(1995), classificadas em: 1- *cargas inertes ou cargas de enchimento*: funcionam principalmente como um “extensor” de baixo custo para as resinas poliméricas. Em adição, elas reduzem o coeficiente de expansão térmica e o encolhimento do moldado, além de controlar a viscosidade da resina durante o processamento. Estas partículas são essencialmente de formato esferoidal como, por exemplo, carbonato de cálcio natural e precipitado, talco, caulim, sílica, quartzo, alumina trihidratada, feldspato e esferas de vidro. 2- *cargas reforçantes*: produzem melhoramentos específicos em certas propriedades mecânicas e/ou físicas, e são de estrutura fibrosa ou lamelar tais como mica, wolastonita e alguns tipos de talco e caulim, além de flocos de vidro. Estes termos deverão ser diferenciados do termo “reforço” propriamente dito, onde este será aplicado aos produtos que irão interferir numa escala maior sobre as propriedades mecânicas, notadamente resistência ao impacto e módulo de flexão. Neste caso, temos as fibras de reforço (vidro, carbono, aramida e grafite).

Além das características óbvias, tais como disponibilidade, custo e constituição mineralógica, a seleção de cargas minerais para termoplásticos evoluiu para o estudo das características físico-químicas. Tais características físico-químicas são essenciais no desempenho do material, segundo ROSSI RA (1991) e SHLUMPF H (1983) principalmente:

- Razão de aspecto;
- Tamanho e distribuição de tamanho de partículas;
- Área superficial específica;
- Natureza Química da Superfície;
- Fração volumétrica máxima de empacotamento;
- Pureza química;
- Tratamento superficial.

A razão de aspecto, ou seja, a relação comprimento/diâmetro da partícula é usualmente o parâmetro mais importante para promover uma característica de reforço. Quanto maior a razão de aspecto, maior é a probabilidade da carga mineral atuar como uma carga reforçante. Geralmente as cargas de enchimento (ou extensores) e, com exceção de um aumento na tenacidade usualmente não causam incrementos nas propriedades mecânicas. Se usadas com agentes de acoplagem, um melhor desempenho nestas propriedades é observado. As partículas na forma de placas com alta razão de aspecto e as fibras, normalmente reforçam os polímeros.

O tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanho de partículas influenciam tanto as propriedades mecânicas como reológicas do composto, devendo assim ser bem controladas. Excesso de partículas grosseiras ou excesso de partículas finas podem prejudicar as

propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto de dispersabilidade da carga como de processabilidade dos materiais carregados. Partículas grosseiras são também locais de maior concentração de tensão, o que pode ocasionar fraturas sob aplicação de tensões.

Além da razão de aspecto e da distribuição de tamanho de partículas, a área superficial, medida em m^2/g , é outro parâmetro decisivo para melhorar a adesão entre carga/matriz. Este parâmetro determina pontos de adesão entre a carga e as moléculas poliméricas. Uma grande superfície dá origem à muitos sítios de adesão melhorando as propriedades mecânicas. Entretanto, cargas com alta carga superficial causam problemas de dispersão ou viscosidade incontrolável. Aglomerados de partículas finas agem como partículas grosseiras diminuindo a resistência ao impacto. Conseqüentemente, um balanço nas vantagens e desvantagens deverá ser feito para que se tenha um nível de propriedades satisfatórias.

O conhecimento da natureza química da superfície também dá uma idéia da compatibilidade química entre a carga mineral e sua matriz polimérica. A composição química da camada superior da carga determinará a sua energia superficial (mJ/m^2), que determinará por sua vez, a interação das forças entre a carga e o polímero, afetando as propriedades mecânicas. Cargas com energia superficial causam problemas de dispersão em polímeros. Revestimentos das cargas variam a sua energia superficial,

melhorando a sua dispersão. Normalmente, cargas minerais com uma natureza polar tendem a ser mais compatíveis com as resinas polares.

A fração volumétrica máxima de empacotamento, P_f , relacionada à distribuição de tamanho de partículas também depende da área superficial das mesmas. Tal parâmetro é um valor teórico que controla a máxima concentração de carga que pode ser incorporada ao polímero fundido, supondo que esteja presente apenas molhando a superfície e ocupando os vazios entre as partículas.

A pureza química de uma carga mineral deverá ser conhecida principalmente quanto à presença de contaminantes na forma de íons metálicos ativos, os quais participam efetivamente nos processos de degradação dos tipos termooxidativos e fotooxidativos na maioria dos polímeros.

Tratamento superficial: As propriedades mecânicas de polímeros reforçados com minerais são largamente dependentes da qualidade da interface entre o mineral e o polímero. Esta boa adesividade pode ser conseguida com agentes de acoplagem como os silanos, titanatos, entre outros. Além de melhorar a afinidade do polímero à superfície da carga, outras vantagens são adquiridas, como impermeabilização à água da interface polímero/carga, redução na viscosidade, melhoria na processabilidade, etc.

Embora a *adesão* seja o fenômeno principal para quaisquer mecanismos de acoplagem, a modificação da interface polímero/carga através destes agentes produz alterações em outras propriedades que às vezes, podem ser mais importantes que a adesão final através da interface. Sob condições ideais, o silano permite um maior molhamento da carga pela matriz polimérica e uma melhor dispersão das partículas no polímero, diminuindo a viscosidade do sistema. Além disso, esse tipo de tratamento superficial protege a carga contra abrasão e clivagem durante a mistura e moldagem do composto, MARK HF et al. (1989).

O uso de cargas minerais tratadas superficialmente com agentes de acoplagem silano em matrizes termoplásticas, também promove uma otimização no processamento do composto e nas propriedades sob condições ambientais como temperatura e umidade por longos períodos de tempo; melhor processabilidade, mostrada pela redução da viscosidade; menor pressão de moldagem ou extrusão, além de melhor aparência superficial, MARK HF et al. (1989).

Geralmente a presença de carga mineral em um polímero diminui a resistência ao impacto do sistema em relação à resina virgem. Isso pode ser explicado pelo fato de que inclusões presentes em uma matriz polimérica atuam como concentradores de tensão, reduzindo a energia requerida para a indução e propagação de trincas. Além disto, inclusões

diferem substancialmente da matriz em ductilidade, possuindo alto módulo, pouca elongação e portanto, fragilizam o composto. Entretanto, as cargas rígidas poderiam servir para desviar trincas e dissipar a energia associada ao seu crescimento, aumentando a resistência ao impacto do composto. Este fenômeno poderia ser enfatizado pela presença de agente de acoplagem, silanos e titanatos, que possuam o lado orgânico de maior peso molecular, reforçando os mecanismos de dissipação de energia do crescimento e de propagação da trinca, KATS HS & MILEWSKI JV (1987); NIELSEN L (1974).

Também cabe ressaltar aqui que novamente a fração de empacotamento da carga (Pf) é um fator muito importante. Cargas pobremente empacotadas ocupam volumes maiores e portanto, contribuem com números maiores de concentradores de tensões, ou analisando o composto como um todo, elas reduzem mais efetivamente a continuidade da matriz. Já que é a matriz quem mais absorve o choque do impacto, aquelas cargas que têm altas frações de empacotamento tenderão a reduzir a resistência ao impacto muito menos, para o mesmo volume relativo de carga.

As cargas geralmente utilizadas são muito mais rígidas do que os plásticos e, portanto, é fato bem conhecido que tais cargas aumentam a dureza do composto em relação à resina virgem KATS HS & MILEWSKI JV (1987); NIELSEN L (1974). A dureza é função do volume relativo de carga

(Vf) e do módulo de carga. Outros fatores que podem influenciar a dureza de sistemas carregados são: grau de dispersão da carga na matriz polimérica; distribuição de carga; ligação interfacial; ligações cruzadas em aditivos; e provavelmente muitos outros fatores. DIAS SC em 2000, realizou estudo onde verificou aumento da dureza de modelos confeccionados em resina epóxica quando esta foi carregada com diatomita.

Poliuretano

As informações descritas a seguir, a respeito da resina de poliuretano foram retiradas de VILAR 1999.

Em 1848 Wurtz descobriu que os grupos isocianatos reagem quantitativamente com os grupos hidroxilas primários originando grupos uretanos.

Os poliuretanos foram descobertos por Otto Bayer e colaboradores em 1937. Eles são normalmente produzidos pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) e um poliol ou outros reagentes, contendo dois ou mais grupos reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos

poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

O desenvolvimenro comercial dos poliuretanos começou na Alemanha no final da década de 30, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de PU tiveram a sua origem no início da década de 40, na Alemanha e Inglaterra. A década de 50 registrou o grande desenvolvimento comercial dos PUs em espumas flexíveis. O crescimento recente de importância comercial no campo de PU é a moldagem por injeção e reação (RIM) que deu ímpeto aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos poliuretanos.

As principais matérias-primas empregadas na fabricação dos poliuretanos são os di ou poliisocianatos e os polímeros hidroxilados de baixo peso molecular (polióis). Além dessas matérias-primas são comumente usados os agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas etc.

Isocianatos

Diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos são encontrados no mercado, porém, cerca de 95% são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). Atualmente o MDI é o isocianato de maior consumo no mundo.

Tolueno Diisocianato (TDI)

Tolueno diisocianato é normalmente utilizado como mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80/20 (TDI 80/20), sendo também comercializado nas proporções de isômeros 65/35 (TDI 65/35), ou puro (TDI-100).

O TDI é um diisocianato com funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$) e apresenta maior reatividade do grupamento NCO localizado na posição quatro do anel aromático em relação aos grupamentos NCO nas posições dois e seis, devido ao impedimento estérico do grupamento metila vizinho.

O processo de fabricação do TDI consiste em sua primeira etapa na nitração do tolueno e obtenção da mistura dos isômeros orto, meta e para-nitrotolueno. A separação dos isômeros é feita industrialmente por destilação fracionada. Se somente o para-nitrotolueno é utilizado na segunda etapa da nitração, obtemos o 2,4 dinitrotolueno, sendo esta a rota para a obtenção do TDI-100. A nitração do orto-nitrotolueno leva a obtenção de 65% do 2,4 e 35% do 2,6 - dinitrotolueno (Processo TDI-65/35). Se a mistura original é nitrada diretamente ou após a remoção do meta-nitrotolueno, obtém-se 2,4 e 2,6 - dinitrotolueno na proporção 80:20 (Processo TDI-80/20).

Os dinitrotoluenos (DNT) são hidrogenados às toluenodiaminas (TDA) correspondentes, as quais por sua vez reagem com fosgênio (COCl_2) dando origem aos toluenos diisocianatos (TDI) correspondentes.

Difenilmetano Diisocianato (MDI)

Difenilmetano diisocianato (MDI) é fabricado a partir da difenilmetano dianilina (MDA) que é obtida pela reação de condensação da anilina com o formaldeído.

O aumento da relação anilina / formaldeído aumenta a proporção de produto difuncional.

O MDI puro é um sólido branco ou amarelado de ponto de fusão de cerca de 38-39°C. que apresenta a tendência de formar o dímero insolúvel, quando estocado acima de 40°C. Esta tendência do MDI puro levou ao desenvolvimento de MDI's puro modificados que são líquidos à temperatura ambiente e apresentam pequena tendência a dimerizar. Dois métodos são utilizados, o primeiro consiste em reagir o MDI Puro com um diol na proporção de 2:1.

Desta forma, obtém-se um diisocianato líquido de funcionalidade igual a 2. O segundo método consiste na conversão de parte do isocianato em carbodiimida, a qual reage com o excesso do isocianato para

formar uretonimina. O MDI uretonimina modificado é um líquido estável, pouco viscoso, com funcionalidade média aproximada de 2,2 e ponto de congelamento abaixo de 20°C.

Isocianatos Alifáticos

Os diisocianatos alifáticos são obtidos a partir da fosgenação das diaminas, alifáticas correspondentes.

O hexametileno diisocianato (HDI) é fabricado a partir da hexametileno diamina (HDA) que é obtida pela redução catalítica da adiponitrila.

O MDI-hidrogenado (HMDI) (1,1-metilenobisciclohexano 4-isocianato) é obtido a partir da fosgenação da diciclohexilmetano diamina (HMDA) que é fabricada pela hidrogenação catalítica da difenilmetano diamina (MDA).

O isoforona diisocianato (IPDI) é fabricado a partir da isoforonadiamina (IPDA) que é produzida a partir da acetona, ácido cianídrico e amônia. O isoforona diisocianato apresenta grupamentos isocianatos com reatividades diferentes devido ao impedimento estérico em sua estrutura molecular.

Isocianatos Bloqueados

A maioria das reações dos isocianatos são reversíveis. Este fenômeno permite a obtenção de isocianatos bloqueados, que regeneram a função isocianato por aquecimento (120°C a 160°C). Os isocianatos bloqueados são fabricados a partir de compostos que contenham hidrogênio ácido como o fenol, acetoacetato de etila e ϵ -caprolactana. São empregados principalmente em revestimentos poliuretânicos.

Sistemas estáveis de um componente, curáveis por aquecimento, podem ser preparados pela mistura de isocianatos bloqueados e polióis e têm sido empregados no revestimento de fios e bobinas. As faixas de temperatura e tempo necessários para o desbloqueio dependem da estrutura do isocianato e do agente bloqueador, e normalmente situam-se entre 120°C a 250°C e 10 a 30 minutos. Os isocianatos aromáticos desbloqueiam-se em temperaturas inferiores a dos isocianatos alifáticos. A temperatura de dissociação decresce na seguinte ordem de agentes bloqueadores: álcoois > lactamas > Ketoximas > compostos metileno ativos.

Polióis

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação de poliuretanos, como os polióis poliéteres, polióis poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica etc. Os produtos

que possuem peso molecular (PM) entre 1000 e 6000, funcionalidade entre 1,8 e 3,0 dão origem às espumas flexíveis e aos elastômeros. Os polióis de cadeia curta ($250 < \text{PM} < 1000$) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alta performance.

1-Polióis Poliéteres

Cerca de 90% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanos são poliéteres hidroxilados. Destes, a grande maioria consiste de derivados dos polipropilenos glicóis e copolímeros polipropileno/etileno glicóis.

Encontramos ainda polióis poliéteres, como o politetrametileno glicol, utilizado em elastômeros de poliuretano, e os polióis poliéteres modificados, utilizados em espumas flexíveis de alta resiliência.

1.1 Polipropileno / Etileno Glicóis

Estes polióis são obtidos principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno (EO).

A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um composto que contenha hidroxila com uma base

forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização. A funcionalidade do composto hidroxilado utilizado corresponde à funcionalidade do poliol poliéter resultante.

Os polióis di e trifuncionais, com peso molecular entre 1000 e 5000, número de 30 a 100 (mg de KOH/g) e viscosidade de 100 a 1000 cP a 25°C, são comumente utilizados na fabricação de elastômeros (difuncionais) e espumas flexíveis (trifuncionais). Os polióis polifuncionais, com peso molecular menor do que 1000, com número de hidroxilas elevado (300 a 800) e viscosidade em alguns casos elevada (até 17.000 cP a 25°C) dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas. Aminas primárias também podem ser usadas como iniciadores da reação de obtenção de polióis poliéteres. Devido à sua grande nucleofilicidade em relação as hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador (KOH). Cada hidrogênio amínico é capaz de reagir com uma unidade alcoxi.

A adição de KOH pode ser necessária para o prosseguimento da polimerização. Etileno diamina e tolueno diamina são exemplos de iniciadores, os quais conduzem a obtenção de polióis poliéteres de funcionalidade igual a quatro. A basicidade destes polióis tornam mais reativos com os grupamentos isocianatos.

O polipropileno glicol (PPG), devido ao seu processo de obtenção, apresenta distribuição estreita de pesos moleculares. O mecanismo mostra a formação de hidroxila secundária resultante do ataque nucleofílico ao átomo de carbono menos impedido do anel oxirânico. Para a obtenção de hidroxilas primárias, na etapa final da polimerização do PPG, procede-se a reação com óxido de etileno (EO).

Normalmente o bloco de EO representa menos de 20% da cadeia polimérica. Estes polióis poliéteres com hidroxilas mais reativas são principalmente empregados em espumas de poliuretano preparadas a frio.

1.2 Polióis Poliéteres Modificados

Os polióis poliéteres modificados são utilizados em espumas flexíveis e semi-rígidas com a finalidade de aumentar as propriedades de suporte de carga e resiliência.

Existem dois tipos de polióis poliéteres modificados. O primeiro, conhecido como polioliol polimérico, é obtido pela polimerização via radicais livres de estireno e acrilonitrila na presença de um polioliol poliéter. O polioliol polimérico contém três tipos de polímeros: o polioliol poliéter, o polímero vinílico e o polímero vinílico grafitizado no polioliol poliéter que atua como estabilizador da suspensão polimérica. O segundo tipo, chamado de polióis PHD (polióis modificados com poliuréias), consiste de polióis poliéteres

convencionais contendo partículas de poliuréia formadas pela reação de TDI e uma diamina. A reação entre o excesso de isocianato e o poliól poliéter forma uma poli(uréia/uretano) que age como estabilizante da dispersão de poliuréia no poliál poliéter. Estas poliuréias, presentes em 20% do poliál PHD, reagem com o isocianato durante a manufatura do poliuretano aumentando o teor de ligações cruzadas no polímero final.

1.3 Politetrametileno Glicol

O PTMEG é fabricado pela polimerização catiônica do tetrahidrofurano (THF). O THF é fabricado na Europa pela desidratação catalítica do 1,4-Butanodiol, nos EUA pela descarbonilação do furfural seguida da hidrogenação do furano e mais recentemente pelo processo de hidrogenação catalítica do anidrido maleico obtido pela oxidação do benzeno. O PTMEG, de peso molecular de 1000 a 2000, é utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho.

2. Polióis Poliésteres

No início do desenvolvimento dos poliuretanos os polióis poliésteres foram os mais utilizados. Os polióis poliésteres são fabricados pela reação da policondensação de um diácido com excesso de um diol.

Quando se utilizam monômeros bifuncionais obtêm-se polímeros lineares. Monômeros com funcionalidade maior do que dois dão origem a cadeias ramificadas. Trimetilol propano e glicerina são exemplos típicos deste caso. Os diácidos mais utilizados são o ácido adípico, em aplicações nas quais se queira flexibilidade (espumas flexíveis e elastômeros); e os ácidos ftálicos (ou anidrido) que introduzem rigidez na cadeia polimérica (tintas de alta performance). Os dióis mais utilizados são o etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol. Aumentando-se o tamanho da cadeia do diol, aumenta-se a estabilidade hidrolítica e a flexibilidade, e reduz-se a polaridade e a temperatura de transição vítrea do poliuretano final.

O processo de fabricação dos poliésteres consiste inicialmente em aquecer o diol ou triol a uma temperatura de 50°C-90°C. Adiciona-se, a seguir, o ácido dicarboxílico e inicia-se a remoção da água formada. A proporção diol/diácido é tal que o excesso de diol é calculado para obter-se o peso molecular desejado. Normalmente a reação é completada na temperatura de 200°C utilizando-se nitrogênio, gás carbônico ou vácuo para remover a água, e assim atingir o grau de conversão desejado. Este grau de conversão é necessário para minimizar a presença de carboxilas residuais que retardariam a velocidade da reação de obtenção dos poliuretanos finais, tendo

em vista que as carboxilas reagem mais lentamente com o grupamento isocianato do que as hidroxilas.

O desenvolvimento mais recente nesta área é o poliol poliéster de baixo custo para espumas rígidas, obtido de resíduos de resina poliéster de alto peso molecular à base de polietileno tereftalato (PET). A reação de transesterificação usada para a conversão do PET em poliol de baixo peso molecular consiste em reação do PET com polipropileno glicol ou mistura de etileno/propileno glicóis em temperatura de 216°C, por cerca de 6 horas.

2.1 Óleo de Mamona

O óleo de mamona é obtido da semente da planta "Ricinus Communis" que é encontrada em regiões tropicais e sub-tropicais, sendo muito abundante no Brasil. O óleo de mamona é um líquido viscoso (viscosidade/gardner U-V a 25°C), obtido pela compressão das sementes ou por extração com solvente. O óleo de mamona é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico.

Cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula é o ácido ricinoléico (Ác. 12-hidroxioléico) sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos e linoléicos.

Portanto, a funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7.0 seu valor de hidroxilas é de 163 (mg KOH/g), para o produto com grande pureza, recomendado para emprego em poliuretanos.

2.2 Polibutadieno Líquido Hidroxilado

O polibutadieno líquido com terminação hidroxilica (PBLH) é obtido pela polimerização do butadieno, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, utilizando o etanol como solvente.

Devido ao processo de fabricação, por mecanismo de radicais livres, o PBLH apresenta ramificações na cadeia polimérica, sendo a sua funcionalidade ligeiramente superior a dois.

O PBLH possui peso molecular de 2800 e número de hidroxila de 46 mg KOH/g. As hidroxilas são primárias alílicas, o que o torna mais reativo que os polióis poliéteres e polióis poliésteres. Sua cadeia polimérica hidrófoba dota o poliuretano, com ele preparado, de excepcional resistência à hidrólise. Possui, ainda, grande capacidade de receber carga o que barateia o PU final.

Aditivos

Além dos diisocianatos e polióis, que são as matérias-primas básicas dos poliuretanos uma grande variedade de produtos químicos

pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos PUs quanto as suas propriedades finais. Estes aditivos incluem: os catalisadores; inibidores; extensores de cadeia formadores de ligações cruzadas; agentes de expansão; surfactantes; retardantes de chama; corantes/pigmentos e cargas.

Catalisadores

Uma variedade de catalisadores pode ser usada para a reação do isocianato com água e com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. Basicamente o catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato.

As aminas terciárias são os catalisadores mais usados na manufatura de espuma de poliuretano. O mecanismo de catálise envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um complexo intermediário. O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. As espumas flexíveis expandidas com água são usualmente catalisadas por uma mistura de uma ou mais aminas terciárias e compostos organometálicos. A mistura catalítica é necessária para manter o

balanço entre a reação do isocianato com o poliól e com água (desprendendo gás carbônico).

Os catalisadores de organometais são usados para acelerar a reação de formação de uretano. Os mais utilizados são octoato de estanho e dilaurato de dibutil estanho. O octoato de estanho é o mais usado em espumas flexíveis. Os elastômeros microcelulares, os sistemas de RIM e os elastômeros moldados por vazamento são catalisados pelo dilaurato de dibutil estanho ou dibutil estanho mercaptídio. Os catalisadores organometálicos formam um complexo com o grupo isocianato e a hidroxila do poliól. A formação deste complexo é inibida pelo impedimento estérico. Este efeito estérico é utilizado num tipo de catalisador de ação retardada, isto é, catalisadores pouco ativos na temperatura ambiente, mas efetivos em temperaturas mais altas.

Inibidores

São ácidos de Brønstedt ou Lewis, que retardam a transferência do próton para o grupo isocianato. Os inibidores mais comuns são: HCl, cloreto de benzoila e ácido p-tolueno sulfônico, que são usados em p.p.m. em relação ao grupamento isocianato. Estes materiais são importantes na tecnologia de prepolímeros.

Extensores de Cadeia / Formadores de Ligações Cruzadas

São polióis ou poliaminas de baixo peso molecular, também conhecidos como agentes de cura. Os extensores de cadeia são substâncias difuncionais, como: glicóis diaminas ou hidroxiaminas. Os formadores de ligações cruzadas são tri ou polifuncionais. Os extensores de cadeia são usados em poliuretanos flexíveis, como: espumas flexíveis; elastômeros microcelulares, elastômeros moldados por vazamento e sistemas RIM. Extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de poliuretanos (álcoois) ou de poliuréia (aminas). Estes segmentos rígidos podem segregar-se, resultando em aumento no módulo e da temperatura de transição vítrea (T_g) do segmento rígido do polímero.

Formadores de ligações cruzadas são usados para aumentar o número de ligações covalentes em poliuretanos rígidos como as espumas rígidas e também nas semi-rígidas. Os agentes de cura são utilizados tanto na obtenção de poliuretano pelo processo de uma etapa quanto no de prepolímero. As diaminas aromáticas são as mais utilizadas por serem menos reativas que as alifáticas, resultando num tempo de cura maior, fator importante na tecnologia de prepolímeros. Os segmentos rígidos da poliuréia formada apresentam grande densidade de ligações secundárias, que são responsáveis pelas melhores propriedades do poliuretano.

Agentes de Expansão

Os poliuretanos celulares são fabricados com a utilização de agentes de expansão para formar bolhas de gás na mistura reacional. As espumas flexíveis são normalmente feitas usando gás carbônico, resultante da reação do isocianato com água; ou ainda, em associação com outro agente de expansão, como o cloreto de metileno ou o tricloro-monofluor-metano (CFM-11). A reação água/isocianato além de produzir os segmentos rígidos de poliuréia, importante para as propriedades do poliuretano, libera grande quantidade de calor para a vaporização dos agentes de expansão não reativos.

O agente de expansão mais utilizado em espumas rígidas é o CFM-11. Em alguns casos é misturado com dicloro-difluor-metano (CFM-12), que tem menor ponto de ebulição. A baixa condutividade térmica do vapor de CFM-11, o qual fica retido nas células fechadas das espumas rígidas, é fator importante para aumentar suas propriedades isolantes.

Devido às evidências de que os clorofluorcarbonos (CFC's) são os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio na estratosfera, sua substituição está sendo bastante estudada. Os agentes de expansão alternativos são o HCFC-141b (CH_3CFCl_2), HCFC-123 (CF_3CHCl_2) e o HCFC-22 (CHF_2Cl). Nas espumas rígidas, ainda não foi encontrada outra solução além da substituição dos CFC's pelos HCFC's (clorofluorcarbonos hidrogenados), pois, no caso da utilização de água como

agente de expansão, a capacidade isolante das espumas rígidas é reduzida à metade, aproximadamente. Para as demais espumas a água pode ser usada sozinha ou em combinação HCFC's.

Surfactantes

Os surfactantes são materiais essenciais na manufatura da maioria dos poliuretanos, pois auxiliam à mistura de reagentes pouco miscíveis. São particularmente usados em espumas, onde auxiliam no controle do tamanho das células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação.

A maioria das espumas rígidas ou flexíveis utiliza organosiloxanos ou surfactantes à base de silicone. Os primeiros polímeros de silicone usados na produção de espumas foram o poli(dimetilsiloxano)(PDMS) e o poli(fenilmetilsiloxano), que ainda são utilizados em sistemas flexíveis e semi-rígidos.

As espumas de baixa densidade utilizam o PDMS-grafitizado com poliéter desenvolvido especialmente para esta finalidade.

Os surfactantes para espumas rígidas têm uma maior atividade superficial do que os usados em espumas flexíveis, possuindo predominantemente cadeias hidrofílicas de poliéter, como o polioxietileno, ligadas na estrutura hidrofóbica do PDMS.

Nas espumas flexíveis, à base de poliálcool polietéico, são utilizados surfactantes com longas cadeias de polioxipropileno, porém, nas espumas feitas com poliálcool poliéster, usa-se surfactantes de baixa atividade, grafítico com cadeias curtas de poliéter.

Cargas

Cargas, sob a forma de partículas ou fibras, são usadas na maior parte dos poliuretanos para reduzir custos e melhorar propriedades.

Quantitativamente os carbonatos e as fibras de vidro são as de maior significado, além deles são também utilizadas: as cargas orgânicas (madeira, palha etc.); alumina; sílica; negro de fumo; asfalto etc.

Nas espumas flexíveis, usadas em assentos, as cargas são utilizadas para aumentar a densidade e a resistência à compressão. Nas espumas rígidas são utilizadas para aumentar a resistência à compressão, principalmente em painéis. As cargas fibrosas são reforçantes e aumentam a dureza e a faixa de temperatura de operação nas espumas rígidas; nas de pele integral; e em produtos obtidos por moldagem por injeção e reação (RIM).

Agentes Antienvelhecimento

A maioria dos poliuretanos tende a amarelar quando expostos à luz, sem nenhuma perda mensurável das propriedades mecânicas.

A causa deste amarelecimento é a oxidação fotoquímica das ligações uretânicas dos isocianatos aromáticos. Este fenômeno pode ser evitado pela utilização de agentes antienvelhecimento, ou pelo uso de isocianatos alifáticos. Os agentes anti-envelhecimento mais utilizados são os antioxidantes e os foto-protetores.

Corantes e Pigmentos

Para a produção de poliuretanos coloridos, corantes ou pigmentos são misturados ao poliol ou ao plastificante formando uma pasta que é adicionada à formulação utilizada. Dispersibilidade e a estabilidade à: variação de temperatura; migração; luz e intempéries são os critérios mais importantes na escolha dos corantes ou pigmentos. Os pigmentos mais utilizados são o dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de cromo, sulfeto de cádmio, negro de fumo etc. Os corantes são derivados da série dos azo-compostos, ftalocianinas e dioxazinas.

O outro processo para colorir os PUs consiste em recobrir a sua superfície com uma tinta. Esta pintura pode ser feita diretamente na superfície dos poliuretanos ou pela pintura das paredes dos moldes, no caso dos poliuretanos moldados.

Retardantes de Chama

Os poliuretanos como todos os materiais orgânicos pegam fogo sob a ação da oxigênio e do calor. A estrutura do polímero é muito importante e as espumas flexíveis de baixa densidade e células abertas têm uma grande área superficial exposta ao ar e conseqüentemente queimam com maior facilidade.

Para minimizar este fenômeno são usados os retardantes de chama e os mais utilizados são os compostos de halogênios e fósforo. Durante a queima, os composto halogenados atuam na fase gasosa. Os compostos fosforados têm um efeito catalítico de quebra do poliuretano e, através de reações de desidrogenação e desidratação, levam à formação de uma superfície protetora carbonizada.

O hidróxido de alumínio é também um importante retardante de chama, pois perdendo água, entre 180°C e 2000°C, ele rouba calor do sistema e forma, através do óxido de alumínio resultante, uma camada protetora.

Os métodos de fabricação dos PUs, dependendo da ordem de adição do reagentes, podem ser classificados em processo de uma ou de duas etapas (prepolímero). Quanto ao tipo de processo de cura existem sistemas de um e de dois componentes. Finalmente, quanto ao meio de

preparação, empregam-se os processos: em solução; em sistemas aquosos e o processo sem solvente, o mais utilizado.

1 Processo Sem Solvente

A fabricação de PUs em massa é o processo utilizado na preparação das espumas flexíveis e rígidas, e nos elastômeros de PU.

1.1 Processo em Uma Etapa

Este processo, conduzido sem solvente, geralmente é muito rápido e utiliza catalisadores. Materiais espumados, por exemplo, são fabricados, em uma etapa, pela mistura simultânea dos reagentes e aditivos. As propriedades finais do PU, contudo somente são atingidas após a pós-cura, durante algumas horas a 100°C. Este processo, requer reatividades semelhantes dos diferentes compostos hidroxilados como poliisocianato.

1.2 Processo Prepolímero

Na nomenclatura da química dos PUs, os prepolímeros são um intermediário da reação de poliadição dos isocianatos. Muitos elastômeros de PU e a quase totalidade dos elastômeros de poliuretano/uréia são fabricados por este processo. Se são utilizados diisocianatos, como grupos NCO de diferentes reatividades (como o 2,4-Tolueno diisocianato e o

isoforona diisocianato), são obtidos prepolímeros com distribuição estreita de pesos moleculares. Se a relação NCO/OH utilizada for muito maior que a estequiométrica o produto resultante chama-se quasi ou semi-prepolímero. Alguns isocianatos modificados são semi-prepolímeros.

A extensão da cadeia polimérica, dos prepolímeros terminados em NCO, com diaminas é de grande importância devido às propriedades do poliuretano/uréia resultante. Geralmente são utilizadas diaminas aromáticas, estericamente impedidas, de baixa reatividade, devido à grande reatividade do NCO/NH₂. Quando se utiliza reagentes difuncionais obtém-se polímero linear, de alto peso molecular, cujo caráter elastomérico é dado pelas forças intermoleculares. Um excesso estequiométrico de NCO leva a formação de ligações cruzadas biureto, e o polímero torna-se mais rígido e menos solúvel. A extensão da cadeia dos prepolímeros terminadas em NCO com a umidade do ar também leva a formação de poliuretano/uréia e a ligações cruzadas de biureto, sendo muito utilizada em selantes e revestimentos.

2 Reações em Solução

As reações em solução podem ser divididas em três sistemas diferentes:

2.1 Sistema de um Componente Completamente Reagido

Este sistema contém um PU de alto peso molecular, preparado pelo processo de prepolímero e diaminas como extensor de cadeia, dissolvido em um solvente polar (dimetilformamida) ou mistura de solventes que solvatem os segmentos rígidos e flexíveis.

Existem dois tipos de sistemas de um componente, os quais consistem de elastômeros de PU dissolvidos em solventes polares, ou dispersões aquosas de elastômeros reticuláveis. Os primeiros são quimicamente similares aos elastômeros termoplásticos de PU, de peso molecular de 40000. Os sistemas de um componente curados pela evaporação do solvente, obviamente, resultam em revestimentos com baixa resistência aos solventes e inferior a dos revestimentos obtidos com os sistemas de dois componentes e com os látices aquosos de PU. Os sistemas aquosos de PU são mais seguros e baratos por não utilizarem solventes, e podem formar ligações cruzadas com dispersões de resinas melamina/formaldeído ou epoxi.

2.2 Sistema Reativo de um Componente

Consiste de prepolímeros terminados em NCO, de baixo peso molecular, dissolvidos em pequenas quantidades de solventes pouco polares (ex. 75% em acetato de etila), curados com a umidade do ar. São

utilizados em revestimentos, pouco espessos, onde o CO formado é liberado sem formar bolhas.

2.3 Sistema de Dois Componentes

São usados em revestimentos como couro e aplicações têxteis. Consistem de um componente polihidroxiado e de um diisocianato, não volátil, como segundo componente.

Os sistemas de dois componentes mais usados em revestimentos utilizam polióis poliésteres do ácido adípico ou policaprolactonas dióis, aos quais são misturados com poliisocianato antes do recobrimento. Os poliisocianatos utilizados como agentes de cura são normalmente derivados trifuncionais do TDI ou do MDI. Embora os revestimentos baseados em isocianatos aromáticos, tenham a tendência ao amarelecimento quando expostos à luz solar. A adição de determinadas cargas, pigmentos e estabilizantes produz um grau de resistência à luz que é suficiente para muitas aplicações. Revestimentos com alta resistência à luz são obtidos com o uso de diisocianato alifáticos como o IPDI, o HMDI (MDI-hidrogenado) e o HDI. Os sistemas de um, bem como os de dois componentes são produzidos com polióis poliésteres ou poliésteres, e quais reagem com um ou mais poliisocianatos, dependendo das características desejadas para o revestimento. Em geral os sistemas que utilizam poliol poliéster são mais

duros e resistentes à abrasão e podem ser usados numa faixa de temperatura de -50°C a 120°C. Os revestimentos à base de poliol poliéter têm maior resistência à hidrólise ao ataque microbiológico.

3 Sistemas Aquosos

Consiste na emulsão aquosa de prepolímeros, curados com diaminas solúveis em água.

Molde / Modelo

PEYTON et al. em (1952), investigaram as propriedades de dureza, durabilidade e resistência à abrasão de vários produtos de gesso, em função da manipulação e quando eram submetidos a tratamentos de imersão; foram utilizados nessa pesquisa dois gessos convencionais (Castone, Albastone) e três gessos melhorados (Duroc, Vel-Mix, Diolite). Dentre as conclusões dos autores destacamos que: com relação à dureza os gessos convencionais apresentavam valores similares sendo inferiores aos gessos melhorados avaliados; os gessos melhorados atingem a sua dureza máxima num intervalo de tempo menor quando comparado com os gessos convencionais, chegando a seu valor máximo num intervalo de três dias. A resistência compressiva seca foi superior à úmida. Os valores para a resistência compressiva nos gessos melhorados foram semelhantes, nos

gessos convencionais também foram similares, sendo superiores os valores expressos pelos gessos melhorados; os gessos melhorados apresentaram superior resistência à abrasão quando comparado com os gessos convencionais; o tratamento de superfície realizado não aumentou a resistência à abrasão dos gessos avaliados.

BOWEN em (1956), descreveu uma resina relativamente nova, a resina epóxica. Seus estudos experimentais buscavam um material restaurador que apresentasse coeficiente de expansão térmica semelhante ao da estrutura dental; adesão; estabilidade de cor; insolubilidade quando na presença dos fluidos bucais. Atualmente esse material apresenta largo emprego industrial, sendo inclusive utilizado na obtenção de modelos odontológicos.

KYDD & WYKHUIS em (1958), apresentaram o desenvolvimento de um novo material para base de dentaduras à base de resina epóxica; relataram testes realizados na Faculdade de Odontologia da Universidade de Washington, com relação a uma resina epóxica termo fixa. Os autores consideraram como propriedade positiva da resina sua condição líquida no momento da inclusão da prótese total na mufla, tendo conseqüências positivas na exatidão da prótese. Utilizando pontos fixos em metal processados na região de fossa central dos primeiros molares da prótese total, fizeram a mensuração da contração linear. A contração exibida pelas

próteses totais processadas com a resina epóxica foi de $-0,05\%$, menor que as apresentadas pelas próteses processadas com metacrilato de metila, que foi em torno de $-0,99\%$.

HOSODA & FUSAYAMA em (1959), observaram a fidelidade de reprodução dos materiais de moldagem e modelagem. Utilizaram nesse estudo uma placa metálica retangular com ranhuras que variavam de 8 a $10\mu\text{m}$. Observaram ser os alginatos e as mercaptanas dentre os materiais testados, os que apresentavam melhor comportamento, porém, os modelos de gesso não reproduziam adequadamente as ranhuras de $8\mu\text{m}$ para ambos os materiais.

ÖSTLUND & AKESSON em (1960), exploraram o uso da resina epóxica para confecção de modelos. Esse material foi sintetizado em 1936 pelo químico suíço Pierre Castan, que buscava um material plástico polimerizável para ser empregado na Odontologia. Os autores consideraram a importância do comportamento dimensional a ser apresentado pelos materiais para modelos. Com o advento dos materiais de moldagem à base de borracha o amálgama deixou de ser utilizado na obtenção de troqueis, pois não havia compatibilidade entre a condensação do amálgama e a elasticidade dos materiais de moldagem à base de borracha. Os autores também citaram a pobre resistência superficial do gesso odontológico e a desvantagem que as resinas epóxicas não podem ser utilizadas com materiais de moldagem

hidrofílicos (alginatos e hidrocolóide reversível), pois a umidade interfere com a polimerização do material. As alterações dimensionais observadas pelos autores ficaram entre $-0,03$ a $-0,14\%$.

TORESKOG et al. em (1966), realizaram um estudo onde compararam oito materiais para obtenção de troquel, e afirmaram que nenhum dos materiais analisados foi claramente superior. Consideraram a baixa resistência marginal e à abrasão apresentada pelos gessos odontológicos e enfatizaram a sua compatibilidade com todos os materiais de moldagem. Quando utilizaram uma resina epóxica modificada com sílica observaram alteração dimensional no sentido oclusal de $-0,15\%$ e no sentido gengival de $-0,26\%$; utilizando uma resina epóxica modificada industrialmente verificaram $-0,14\%$ no sentido oclusal e $-0,19\%$ no sentido gengival.

HOLLENBACK & SMITH em (1967), investigaram propriedades de 18 marcas comerciais de gessos melhorados. Avaliaram a resistência à compressão; tempos de presa; alterações dimensionais na presa normal, na higroscópica, e alterando a relação água/pó. Os autores ressaltaram ser indispensável uma correta relação água/pó, e que a água destilada deve ser utilizada, já que em muitos locais a água de consumo está contaminada por produtos químicos que podem ter efeito deletério sobre o gesso. Enfatizaram o emprego do vácuo e da vibração mecânica para melhorar as propriedades dos materiais. Ressaltaram a necessidade da vibração devido à variação no

tamanho das partículas do gesso, o que possibilita que ocorra uma acomodação das partículas menores nos espaços entre as partículas maiores. A expansão normal de presa após 24 horas variou entre 0,07 a 0,27%, sendo que na maior parte das amostras avaliadas a expansão ficou abaixo de 0,12%.

NEWMAN & WILLIAMS em (1969), consideram as seguintes propriedades como desejáveis de um material para obtenção de troquel: precisão dimensional; habilidade para reproduzir detalhes minuciosos e margens bem delineadas; resistência suficiente para suportar todo o trabalho necessário a ser feito sobre o material; dureza superficial para resistir às arranhaduras; facilidade de manipulação e habilidade para fluir para dentro da impressão; produção rápida do troquel; não ser nocivo à saúde, seja pelo toque ou inalação; bom contraste de cor com outros materiais a serem utilizados; adequado para todos os tipos de materiais de impressão. Os autores descrevem cada grupo de material para obtenção de troquel.

ATIZ & LORENCKI em (1969), realizaram um trabalho onde avaliaram o comportamento dimensional de oito materiais utilizados na obtenção de modelos. Foram realizadas moldagens com silicona de um padrão metálico com medidas previamente determinadas; os moldes obtidos foram vazados com os materiais em análise. O gesso tipo IV apresentou uma expansão média de 0,15% e a resina epóxica uma contração média de - 0,14%. Os autores afirmaram que os gessos odontológicos não apresentavam

capacidade de reproduzir detalhes fornecidos pelos novos materiais de moldagem.

RUDD et al., em (1969), fizeram considerações com relação à necessidade em se medir cuidadosamente a água destilada a ser utilizada na manipulação do gesso, e que o pó deveria ser pesado em balanças precisas, sendo os melhores resultados obtidos quando se utilizava a espatulação mecânica por 15 segundos. Os autores salientaram que os modelos devem ser separados da moldagem não mais que uma hora após o vazamento, e que quando ficam expostos à secagem por 10 a 12 horas, desenvolvem dureza superficial e resistência à compressão adicional.

GETTLEMAN & RYGE em (1970), analisaram três formas de obtenção de troquel: utilização de gesso pedra, metalização e resina epóxica. Nesse estudo foram analisadas a precisão dimensional dos troquéis e a capacidade dos materiais em reproduzir detalhes de superfície. Os troquéis obtidos em gesso pedra apresentaram uma expansão de presa entre 0,05 e 0,27%, os metalizados por prata contraíram-se de -0,10 a -0,20%, e os obtidos em resina epóxica apresentaram uma contração entre -0,03 a -0,14%. Os materiais de moldagem reproduzem detalhes de superfície com mensuração inferior a 25µm; os autores descreveram que diferenças de detalhes da ordem de 35µm a 75µm podem não influenciar na aceitação ou rejeição de restaurações clínicas. Observaram definição bastante ruim para os

detalhes produzidos pelos produtos de gesso; o tamanho das partículas do pó de prata parece limitar a reprodutibilidade sobre o modelo metalizado; uma superfície com bons detalhes, mas microscopicamente ruins no modelo de resina epóxica.

MASON em (1970), fez considerações com relação à fragilidade à fratura e ao desgaste por abrasão a que estão sujeitos os troquéis obtidos em gesso durante as fases laboratoriais. Sugeriu uma técnica em que os modelos seriam impregnados com resina acrílica fluida (metacrilato de metila). O autor indicou o procedimento para troquéis de inlay com ângulos agudos e para troquéis de coroas de porcelana sobre os quais o metal poderia ser polido.

PALMQVIST em (1970), avaliou o comportamento dimensional de troquéis obtidos com metal pulverizado (ligas de estanho e bismuto), gesso e resina epóxica. Segundo o autor, Friend e Barret, em 1965, descreveram um método para obtenção de troquel por pulverização de impressões com metal fundido. Para realização da pesquisa foi utilizado como padrão um troquel metálico preparado para coroa total com ombro cervical. Os moldes foram obtidos com mercaptana (Permlastic), e os modelos com gesso melhorado, resina epóxica e metal pulverizado. A mensuração foi realizada no sentido oclusal e cervical. O autor observou respectivamente uma expansão de 0,17 e 0,05% para o metal pulverizado, expansão de 0,18 e

0,13% para o gesso e contração de $-0,26\%$ para os troquéis em resina epóxica.

ROXBY & ANDERSON em (1972), revisaram algumas das aplicações das resinas epóxicas: duplicação de próteses totais; confecção de modelos; material para troquel. Segundo os autores quando comparada aos produtos de gesso, as resinas epóxicas mostraram maiores resistências à tração e compressão. Nesse estudo as resinas epóxicas apresentaram pequena contração de polimerização, o que não foi de significância prática. Obtiveram boa reprodução de detalhes e verificaram boa compatibilidade com os materiais elastoméricos para moldagem.

SPRATLEY & COMBE em (1973), avaliaram três resinas epóxicas para confecção de troquel, e compararam os resultados obtidos com gesso empregado para essa finalidade. Foram avaliadas as seguintes propriedades: capacidade em reproduzir detalhes; resistência à abrasão; comportamento dimensional. As resinas apresentaram superior capacidade em reproduzir detalhes e superior resistência à abrasão. A resina Diemet contraiu $-0,85\%$, Goldex $-1,02\%$ e Impredur $-0,55\%$, o gesso expandiu $0,45\%$.

MOSER et al. em (1975), avaliaram propriedades e desempenho clínico de uma resina epóxica para confecção de troquel, (Epoxydent). O tempo de endurecimento não ultrapassava 2 horas, e o tempo

de trabalho ficou acima de 20 minutos. A resina epóxica foi capaz de reproduzir com clareza uma linha de $25\mu\text{m}$, o que não ocorreu com o gesso. Com relação ao comportamento dimensional, a resina epóxica apresentou uma contração de $-0,095\%$ e o gesso expandiu $0,09\%$. Os autores constataram que a resina epóxica era compatível com a maioria dos materiais de moldagem, não sendo excessivamente cara, e seria mais favorável ainda quando comparada com a metalização e outros métodos que consomem mais tempo. Descreveram uma série de experiências clínicas conduzidas para testar a confecção e o ajuste de trabalhos em ouro sobre troquéis epóxicos, nos quais obtiveram excelente e constante adaptação marginal nos padrões testados.

PRICE et al. em (1976), publicaram os resultados de um estudo comparativo de vários materiais para troquel. As resinas epóxicas apresentaram contração de $-0,24\%$, enquanto que o gesso expandiu $0,06\%$. Sugeriram que além do material, o tipo de preparo tem um papel diretamente relacionado com alterações dimensionais dos materiais de moldagem e de vazamento.

LOMBARDO et al. em (1978), realizaram um estudo onde compararam as alterações dimensionais de três tipos de materiais para moldagem, (siliconas, mercaptanas e alginato) e para modelos, (gesso tipo III e IV). Utilizaram dois modelos padrão metalizados com preparos para coroa total e restauração do tipo MOD conjugado a espaço edêntulo, o que simulava

uma condição encontrada na prótese fixa. Realizaram as moldagens para obtenção dos modelos em condição ambiente. As impressões e modelos obtidos foram mensurados para verificação do comportamento dimensional, e os autores concluíram que: todos os moldes sofreram alterações, tendo a mercaptana e a silicona comportamento semelhante, sendo mais estável que o alginato; o gesso tipo IV demonstrou alterações dimensionais menores em termos de expansão que o tipo III; os preparos com maiores retenções (M.O.D.) sofreram maiores alterações dimensionais; as variações apresentadas pelos materiais de moldagem e de modelo indicaram que todos os materiais estudados são satisfatórios quando se trata da obtenção de modelos com as características do modelo padrão empregado na pesquisa.

VERMILYEA et al. em (1979), realizaram um estudo onde analisaram o comportamento de quatro materiais para obtenção de troquel, sendo três resinas epóxicas (Epoxydent, Epoxi-Die, Pri-Die) e um gesso tipo IV (Vel-Mix). O estudo foi efetuado sob condições clínicas simuladas, avaliando o comportamento dimensional, capacidade de cópia de detalhes, comportamento marginal através de adaptação de fundições, dureza superficial, resistência à tração, e resistência à compressão. Utilizou-se modelo mestre metálico padrão, um dente plástico incluído em resina acrílica e preparado para receber uma cora total, e também matrizes para obtenção de corpos de prova a serem utilizados nos ensaios de compressão, tração e

dureza. As impressões foram feitas com os seguintes elastômeros: polissulfeto (Permlastic); poliéter (Polyjel) e três siliconas (Xantropren, Citricon, President) que polimerizaram a 37°C e com umidade relativa de 100%. A contração foi característica típica das resinas. As propriedades aparentes das resinas testadas foram similares. As diferenças pequenas, porém, mensuráveis, não são clinicamente significantes. Os autores concluíram que fatores como variação do lote, condições de armazenamento, idade ou mudanças na formulação do produto, poderia explicar as discrepâncias.

FUKUI et al. em (1980), estudaram quatro produtos endurecedores da superfície do troquel; adesivo dental cianoacrilato Eastman 910; cianoacrilato super Glue; Krazy Glue; Stone Die; Plaster Hardener. Foi estudada a influência na dureza, na topografia superficial, na resistência à abrasão e aumento de espessura nos troquéis tratados. Concluíram que: resinas do tipo cianoacrilato e endurecedores resinosos de troquel melhoravam efetivamente a dureza e a resistência à abrasão dos troquéis de gesso; a aplicação de resina líquida, seguido de secagem com papel absorvente ou com jatos de ar comprimido produziram uma melhor superfície; a aplicação de várias camadas ou o fato de não tomar cuidado na remoção de excessos, resultou numa camada que cobriu detalhes superficiais.

NOMURA et al. em (1980), realizaram um estudo no qual avaliaram três sistemas de resinas epóxicas centrifugadas para troquéis

(Pudent, Epoxydent, Precision), os resultados foram comparados com o gesso melhorado (Vel-mix). Para realização das moldagens foi utilizado um poliéster (Impregum). A capacidade em reproduzir detalhes foi avaliada pelo vazamento de impressões de um cilindro metálico com 20mm de diâmetro, que apresentava quatro círculos concêntricos gravados na superfície. Cada sulco tinha o formato de um “V” na sua profundidade, num ângulo de 60 graus. As larguras dos sulcos variavam, sendo o mais externo 0,114mm, e os internos seguidos 0,084; 0,058 e 0,018mm. Os autores salientam que as deficiências dimensionais dos troquéis podem ser superadas através de técnicas compensatórias no processo de moldagem ou pelo uso de materiais espaçadores. Os autores chegaram às seguintes conclusões: os modelos obtidos em resina epóxica de preparos para coroa total apresentaram-se menores; os modelos obtidos em resina epóxica para restauração MOD apresentaram-se exatos; a capacidade em reproduzir detalhes da resina epóxica foi comparável com os gessos; os valores de dureza da resina epóxica geralmente são inferiores aos esperados para o gesso; a dureza da resina epóxica Epoxydent aproximou-se bastante à do gesso.

FAN et al. em (1981), realizaram uma pesquisa onde avaliaram dureza, resistência à abrasão, textura e rugosidade superficial dos seguintes materiais: gesso tipo IV (Duroc e Silky Rock) manipulados com água e com endurecedor; resina epóxica (Epoxydent e Die-Met); metalização

por prata e cobre. Os troquéis confeccionados por metalização apresentaram os maiores valores para dureza Knoop. A maior dureza foi encontrada para os troquéis obtidos com a metalização por cobre, sendo cinco vezes mais duros que os de resina. Os troquéis de gesso foram duas a três vezes mais duros que os de resina. A utilização de endurecedor para manipulação do gesso não aumentou significativamente a sua dureza. Os gessos apresentaram os maiores valores para a rugosidade de superfície, e quando se utilizou o endurecedor em substituição à água para manipulação a rugosidade diminuiu de 0,57 para 0,36 μm para o gesso (Duroc) e de 0,40 para 0,27 μm para o (Silky Rock). Os troquéis de epóxica apresentaram rugosidade de 0,05 μm , os metalizados por prata 0,06 μm e por cobre 0,03 μm . A textura das superfícies analisadas em MEV mostrou: para as resinas e para os metalizados, superfícies lisas com ocasionais imperfeições; para os gessos manipulados com água, cristais abundantes e irregulares; para os manipulados com solução endurecedora cristais mais uniformes e com menor tamanho. Os gessos apresentaram-se quebradiços no teste de abrasão e os resultados encontrados mostraram ser o material com menor resistência à abrasão. Os troquéis em resina epóxica apresentaram menor resistência à abrasão quando comparados com os metalizados, mas não quebradiços como os de gesso.

SCHWARTZ et al. em (1981), avaliaram a estabilidade dimensional linear de troquéis obtidos em gesso tipo IV (Silky Rock) e resina

epóxica (Epoxodent). Foi utilizado um modelo padrão, que foi moldado com poliéter (Impregum), o molde foi centrifugado por 2 minutos e 30 segundos para a resina epóxica. Três dimensões lineares foram utilizadas na medição, distância mesio-distal, vestibulo-lingual, e incisivo-gengival. A análise dos resultados mostrou que as maiorias dos troquéis de resina e de gesso ficaram menores que o padrão, exceto nas distâncias vestibulo-lingual. Os autores concluíram que clinicamente obtêm-se bons resultados com troquel de gesso e resina epóxica, e que devido a superior resistência à abrasão e durabilidade apresentada pelas resinas epóxicas, torna-se desejável a sua utilização em restaurações extensas.

ROSELINO et al. em (1982), realizaram uma pesquisa onde avaliaram a alteração linear de presa do gesso comum, manipulado com água e com soluções de sais inorgânicos. Utilizaram um Rugosímetro (Talysurf, modelo 10) operado em condições especiais para realização das análises. Os resultados mostraram que o tempo de endurecimento, bem como as alterações lineares variaram conforme o tipo de líquido usado na manipulação do gesso.

KOZONO et al. em (1983), avaliaram a reprodução de detalhes de superfície da resina epóxica Rock Model (Sohfu) e do gesso Fujirock (G-C Dental). Blocos de metal, simulando dentes, com sulcos de 16 e 30,2µm de profundidade foram usados como padrão. Uma placa de vidro foi

empregada como modelo de superfície lisa. A resina epóxica foi vazada por centrifugação. Os testes de rugosidade foram feitos com um medidor perfilométrico de rugosidade. O gesso apresentou rugosidade de $1,2\mu\text{m}$ e na resina epóxica foi quase inexistente quando polimerizada em contato com o vidro. A resina epóxica mostrou uma rugosidade muito menor que o gesso quando os corpos foram obtidos a partir de moldagem com elastômeros, a superfície tornou-se bastante lisa, especialmente quando o material de moldagem era a silicona de adição, as diferenças em profundidade dos sulcos na resina epóxica e o padrão foram de menos de $2\mu\text{m}$. A profundidade dos sulcos duplicados nos troquéis de resina estava mais próxima, ou era ocasionalmente menor do que a dos originais, sendo significativamente diferente da profundidade maior dos sulcos nos troquéis de gesso. A diferença poderia ter resultado da superior reprodutibilidade de detalhes bem como da contração da resina em contraste com a expansão do gesso.

RIBAS & MACCHI em (1983), realizaram uma pesquisa onde analisaram uma resina epóxica (Epoxydie), comparando os resultados obtidos com um gesso tipo IV para troquel (Vel-mix). A resina epóxica apresentou superior lisura de superfície, já a superfície do gesso melhorado foi alterada pela presença de cristais de sulfato de cálcio diidratados entrecruzados. A estabilidade dimensional da resina epóxica não foi significativamente diferente do padrão, mas o gesso apresentou uma pequena

expansão. Os autores consideraram que apesar da limitação de compatibilidade com os materiais de moldagem e endurecimento lento, as resinas apresentaram vantagens sobre o gesso, principalmente pela resistência de superfície que apresenta no momento do enceramento, prova e acabamento da restauração.

ULLO & WHIST em (1983), publicaram um trabalho onde descreveram uma técnica para obtenção de modelos; utilizaram a resina epóxica Epoxydent, e o vazamento dos modelos foi realizado com auxílio um vibrador, com aplicação de pequenos incrementos do material. Os autores ressaltaram que devido à viscosidade do material epóxico, deve-se tomar o cuidado para que não ocorra aprisionamento de ar em áreas críticas do preparo. Sugeriram a utilização de uma centrífuga durante 1 a 2 minutos, o que impulsiona a resina para reproduzir todos os detalhes da impressão.

GULKER em (1983), apresentou uma série de requisitos para obtenção de uma boa moldagem, que incluía: a saúde dos tecidos e uma completa visão do término cervical; as moldeiras estáveis, firmes e apropriadas; a precisão dos materiais de moldagem e os materiais dos troquéis duráveis e precisos. Sugeriu o uso de afastamento gengival, com fios retratores sem epinefrina e o emprego de moldeiras individuais, com alívios de 2 a 4 mm, para o material de moldagem. Destacou, como elastômeros de sua preferência, as siliconas de adição (polivinilsiloxanos) e os poliéteres, por

apresentaram uma boa estabilidade dimensional. Alertou a respeito do uso das siliconas de adição, com a eliminação de gases de hidrogênio, pois estes materiais não devem ser vazados imediatamente, e sim após ter decorrido a primeira hora. Deste modo poder-se-ia evitar o aparecimento de bolhas, na superfície do modelo de gesso.

Segundo KEMPLER et al. (1983), os materiais de moldagem, à base de silicona, foram empregados pelos dentistas extensivamente nas duas últimas décadas. Com a introdução no mercado das siliconas de polimerização por adição, estas se tornaram de grande aceitação para o clínico. Fatores relacionados com a manipulação, tais como: facilidade de mistura, tempo de trabalho e de polimerização e o modelo resultante são de importância primordial. Nesta pesquisa, três siliconas de condensação e uma de adição foram comparadas por cinco professores clínicos, em suas propriedades de manipulação e manuseamento e, a compatibilidade dos materiais de moldagem com os gessos para troquel, também foram testados. Executaram moldagens de um troquel de metal, com os materiais sendo dosados e manipulados de acordo com as orientações dos fabricantes. Empregaram moldeiras de estoque metálicas, perfuradas, juntamente com o adesivo indicado pelos fabricantes. Todas as moldagens foram realizadas pela técnica de dupla moldagem, sendo vazadas, imediatamente, três minutos e duas horas, após a separação do molde do troquel. As leituras dos modelos

foram feitas em micrometros, em um microscópio. Concluíram que o sistema “pasta-pasta” é o preferido, ressaltando que a coloração diferente, dos materiais, permite uma melhor visualização, depois do reembasamento. Relataram que, para as siliconas de condensação, os moldes deveriam ser vazados nos primeiros minutos e que as siliconas de adição podem ser armazenadas, para posterior vazamento, pois apresentaram maior estabilidade dimensional.

AIACH et al. (1984), avaliaram a estabilidade dimensional e a compatibilidade com os elastômeros de resinas epóxicas (Rock Model, Coe Die, Epoxy Die, Pri-Die). Foi utilizado um modelo padrão metálico que apresentava duas linhas verticais para análise da precisão dimensional e três linhas horizontais para análise da reprodução de detalhes. As moldagens foram feitas com poliéter (Impregum), polissulfeto (Ominiflex Fast Set), e silicona de adição (Reflect). Para o vazamento dos moldes foi utilizado vibração mecânica por um minuto, e centrifugação por mais um minuto. Os corpos de prova obtidos foram analisados nos intervalos de tempo de 18, 48, 72 horas e uma semana. As resinas apresentaram contração, o grau variou com o tipo de material de impressão: para o poliéter $-0,10$ a $-0,15\%$, para a silicona de adição $-0,10$ a $-0,18\%$ e para o polissulfeto entre $-0,20$ a $0,27\%$. Todas as resinas epóxicas mostraram excelente reprodução de detalhes e melhor estabilidade dimensional após uma semana quando vazadas

em poliéter e em silicona de adição. Quando a impressão foi realizada com polissulfeto foram observadas diferenças entre os materiais para modelo.

CAMPBELL et al. (1985), avaliaram o efeito do tratamento térmico sobre o comportamento dimensional da resina epóxica (Cerestone). Com utilização de um poliéter (Impregum) realizaram moldagens de um modelo metálico padrão simulando uma prótese fixa de três elementos que apresentava áreas usinadas específicas para mensuração. A resina após a manipulação foi submetida a vácuo de 28psi de mercúrio. O endurecimento da resina ocorreu em temperatura ambiente por 6 a 24 horas. Os modelos após terem sido separados dos moldes foram tratados termicamente a 140, 145, 150, 155 e 160°C. As medições feitas antes do tratamento térmico indicaram uma contração de -0,4%. Nas temperaturas de 155 e 160°C a resina apresentou uma expansão de 0,14 e 0,43% respectivamente. Os autores concluíram que: para a resina avaliada não foi necessário centrifugação para obtenção de troquéis livres de poros; tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 150°C resultaram em dimensões menores que as correspondentes expressas pelo modelo mestre; tratamentos térmicos com temperaturas acima de 150°C resultaram em dimensões superiores às expressas pelo modelo mestre; uma expansão linear para a resina epóxica semelhante a que ocorre com o gesso melhorado pode ser obtido com uma temperatura de 151°C.

McCROSSON et al. (1987), verificaram que as siliconas de adição têm largamente superado as siliconas de condensação não apresentam ótima estabilidade dimensional, pelo desprendimento de subprodutos álcoois, não sua reação de cura; as de adição, além de não apresentarem subprodutos, têm melhor precisão. Porém, experiências clínicas têm indicado que modelos vazados nos moldes dos polivinilsiloxanos podem exibir imperfeições que parecem advir de subprodutos, que não podem ser comparadas ao número e forma das porosidades, advinhas de seu pobre umedecimento superficial, pelo gesso. As superfícies de modelos vazados de várias moldagens, empregando polivinilsiloxanos, tem resultado em vários defeitos que impedem o uso do modelo resultante. Quando os modelos vazados para cada tipo de gesso foram seccionados, não apresentaram nenhuma evidencia da porosidade similar na massa dos troquéis. Todavia, das observações nas superfícies dos modelos, fica claro que uma reação ocorre ou com o material da moldagem entre si, ou este e a presa do gesso, resultando em áreas de porosidades na superfície do modelo, que esta em contato com o material de moldagem. Nota-se, também, que os defeitos variam em número; que a ocorrência dos defeitos se deu no intervalo de tempo da polimerização, do material de moldagem e devido ao vazamento do modelo. OS defeitos foram associados aos tipos de siliconas de densidade fluida; contudo, nenhum defeito foi observado no contato da massa com o gesso. Os autores

pesquisaram o desprendimento de hidrogênio nos polivinilsiloxanos, visando estabelecer uma relação entre as indicações para o vazamento fornecidas pelos fabricantes e as situações laboratoriais. Os moldes foram vazados com quatro tipos de gesso para troquel, usando as mesmas series de materiais de moldagem e intervalos de tempo similares. Os materiais empregados no teste foram manipulados, de conformidade com as orientações do fabricante. Ao's a mistura, 1ml foi injetado dentro de um frasco de amostra de 5ml e deixado polimerizar na temperatura ambiente, por 10 minutos. Este intervalo de tempo foi adicionado para o regime de teste, a fim de simular o tempo de presa do gesso em contato com o material de moldagem. Depois de decorridos 0,10, 15,30 minutos e 1,2,4 e 6 horas da polimerização dos materiais de moldagem, as amostras foram purificadas, analiticamente, com gás hélio puro. A quantidade de hidrogênio presente foi analisada por um Espectômetro. Dos resultados obtidos, concluíram que; a quantidade de hidrogênio desprendido foi maior, imediatamente após a mistura ter sido completada e diminuído a seguir, o fato do material empregado, ser um polivinilsiloxano, não pode ser assumido que este estará completamente livre de subprodutos, advindos da polimerização e eu as sugestões dos fabricantes, sobre o tempo de vazamento deveriam ser seguidas.

SCHLUB et al. em (1987), avaliaram a compatibilidade existente entre os materiais de impressão à base de vinilpolissiloxano e 10

tipos de gesso tipo IV (APL, Diekeen, Duroc, Glastone, Primarock, Silkyrock, Supercal, Vel-mix, Fujirock e Blue Diestone). Os materiais de impressão e os gessos analisados reproduziram uma linha de 20 μ m de espessura. Os autores concluíram que todos os materiais de impressão mostraram grande fidelidade de reprodução de detalhes.

STEVENS & SPRATLEY em (1987), estudaram o comportamento dimensional de modelos obtidos em gesso tipo IV (Fujirock), resina epóxica (Blue Star) e metalizados por prata reforçados com resina acrílica. Utilizaram um modelo padrão metálico, o qual foi moldado com silicona de adição (Baysilex), o molde com o modelo padrão ainda em posição foi colocado em um recipiente com pressão de ar (Pneupress-T) de 413,5 Kpa. Após preenchimento dos moldes com gesso ou resina, o conjunto retornou ao recipiente para que o endurecimento dos materiais ocorresse sob pressão. Todos os modelos apresentaram dimensões alteradas quando comparados ao padrão metálico. Os modelos eletrodepositados por prata e reforçados com resina acrílica não foram tão exatos quanto os obtidos com resina epóxica e gesso, entre os quais não houve diferenças significativas. Os autores salientam que, na necessidade em se obter modelos metalizados reforçados com resina acrílica para confecção de próteses parciais removíveis, medidas adicionais são necessárias para melhorar sua precisão, uma

alternativa seria o forramento do eletrodepósito com material que apresente alteração dimensional mínima no local.

BAILEY et al. em (1988), realizaram um estudo onde avaliaram o comportamento dimensional de troquéis obtidos em gesso tipo IV, em resina epóxica, e metalizados por prata. Utilizando-se de silicona de adição, moldou-se um modelo mestre metálico que apresentava marcações específicas para avaliação dimensional. Os moldes foram preenchidos com gesso sob vibração mecânica, com resina epóxica após ter sido manipulada e submetida a vácuo de 30 lb/pol², e metalizados por prata. Os troquéis em resina epóxica polimerizaram por 12 horas em temperatura ambiente e então foram tratados termicamente por 2 horas a uma temperatura de 160°C. Os troquéis metalizados por prata sofreram uma variação média de 0,42%, seguido pela resina epóxica 0.60% e gesso 0.78%. Os autores concluíram que: os modelos obtidos com gesso melhorado apresentaram a maior variação dimensional dos três sistemas avaliados, seguidos pelos modelos obtidos em resina epóxica, os modelos metalizados por prata mostraram-se mais precisos; não houve diferença estatisticamente significativa na precisão dimensional entre os sistemas avaliados; modelos metalizados e obtidos com resina epóxica são formas alternativas aceitáveis à obtenção de modelos quando utilizados conforme indica o estudo.

GREER & STEVENS em (1988), pesquisaram o comportamento dimensional de troquéis obtidos em gesso tipo IV, resina epóxica, e metalizados por prata reforçados com resina acrílica. Foi utilizado um modelo mestre metálico apresentando dois cones, fixados em uma base que simulava uma prótese parcial fixa. Linhas confeccionadas no modelo proporcionavam a mensuração em microscópio das alterações dimensionais. Quinze moldes foram obtidos do modelo mestre utilizando moldeira em acrílico preenchidas com uma silicona de adição (President). Os moldes foram obtidos em temperatura ambiente, e os modelos com os materiais em análise. Os autores concluíram que modelos metalizados por prata reforçados por resina acrílica foram insatisfatórios quando comparados com modelos em gesso e resina epóxica, que foram equivalentes.

BLOEM et al. em (1989), realizaram uma pesquisa onde avaliaram o comportamento dimensional de modelos obtidos em resina epóxica Epoxydent, Epoxyresin, resina de poliuretano, e metalizados por prata. Quando os três sistemas resinosos foram comparados com o modelo mestre apresentaram respectivamente as seguintes variações dimensionais para resina epóxica Epoxydente, Epoxyresin e resina poliuretana: 28-48, 12-45, 53-91 microns/mm². Os autores concluíram que os modelos metalizados foram mais precisos que os obtidos em resina epóxica e poliuretano.

OMANA et al. em (1990), fizeram um estudo piloto, testando a compatibilidade de 4 materiais de moldagem: polivinilsiloxanos, com 11 diferentes gessos para modelos. As diferentes combinações foram comparadas umas às outras, quanto a sua habilidade de reprodução de sulcos de 6 μm e 17 μm , inscritos em um bloco de aço inoxidável. O grau de compatibilidade das várias combinações de material de moldagem/gesso foram diferenciados, pelo uso de um analisador de traçados, que media a profundidade e reprodução dos sulcos nos modelos de gesso. Estes dados foram, então, comparados com os do bloco metálico, observando se havia alguma vantagem no uso de combinação de material de moldagem /gesso sobre outra. Baseados neste estudo piloto, os clínicos podem acreditar que todos os polivinilsiloxanos, analisados, mostraram um resultado aceitável na reprodução de um preparo. Maiores precisões podem ser conseguidas, quando há uma seleção cuidadosa de uma combinação material de moldagem/gesso. Outros fatores tais como: características de trabalho, de cor, e sistema de emprego destes materiais devem ser meramente uma preferência pessoal.

MAZZETO et al. (1990), realizaram um estudo onde compararam a capacidade de elastômeros na reprodução e transferência de detalhes para os modelos de gesso. Foi utilizado um modelo padrão de aço inoxidável, com sulcos de 17, 21 e 25 micrômetros de largura, a fim de avaliar quantitativamente a capacidade de reprodução de três elastômeros

(polissulfeto, poliéter, silicona), e sua afinidade com seis produtos de gipsita (dois gessos pedra melhorados tipo IV, dois gessos pedra tipo III, dois gessos comum tipo II). Além disso, foram comentadas as possíveis causas responsáveis por falhas na reprodução de alguns dos detalhes na superfície dos corpos de prova, tais como a granulometria do pó de gesso, a plasticidade da mistura e a relação água/pó. Os resultados mostraram que os materiais de moldagem copiaram todos os sulcos do modelo padrão, quando considerado apenas o molde. Em relação aos modelos de gesso, estes não demonstraram uma capacidade uniforme de reprodução dos sulcos moldados, tendo a silicona apresentado melhor compatibilidade com o gesso na reprodução de detalhes, seguido da mercaptana e poliéter. Os gessos também mostraram diferenças nos níveis de reprodução, com melhores resultados para os gessos tipo IV e III, em relação ao gesso comum tipo II.

ZANIQUELLI em (1991), apresentou o uso de formulações a base de resina epóxica para o uso alternativo do gesso tipo IV usado como material para modelo. As resinas estudadas foram: Araldite MY 750 da Ciba Geigy Química S. A. e a LB 129 da Reforplás S.A.IND. E Comércio. A polimerização foi propiciada pelo uso de poliaminas como agente de cura. O material foi melhorado pelo uso de carga: óxidos de zinco e alumínio, carbonato de cálcio e sílica. As misturas foram feitas manualmente e vertidas num molde. A polimerização foi acompanhada por medidas de

dureza superficial ao longo do tempo. Obteve-se como formulação mais adequada aquela de proporção 10/3.5 (Ciba); 10/2.3 (Reforplás) em termos de resina, e como material de carga, 20% de SiO_2 , 30% ZnO e de CaCO_3 . A variação dimensional para o material formulado foi -0,042% (contração) comparada com 0.09% (expansão) para o gesso tipo IV. A resina epóxica apresentou fidelidade de cópia superior ao gesso em bordas finas. Apresentou-se não friável e resistente satisfatoriamente ao impacto, podendo ser manuseado sem risco de quebrar-se. Apresentou em média 0.11% de absorção de água que é uma característica superior ao gesso que chega a absorver aproximadamente 18%.

SCHELB et al. em (1991), investigaram a reprodução dos detalhes das superfícies de 4 siliconas de adição (Absolute, Reprosil, cinch-Vinil e Express), com 14 marcas de gesso dental Tipo IV (APL, Fuji Rock, Die Keen, Indic Die Stone, Diestone, Vel-Mix, Supra Stone, Duroc, Glasstone, UTK Blue, Yellow Prima Rock, Jade Stone, Violet Silky Rock e Supercal). Cada combinação de material de moldagem e gesso dental foram usados para duplicar, através de um dispositivo especial uma linha de 20 μm . Os autores concluíram que : 1) A capacidade de reproduzir uma linha de 20 μm , variou entre as combinações das siliconas e gessos; 2) A combinação de Absolute/Jade Stone Reproduziu a linha 100% das vezes, enquanto 21% das combinações silicona/gesso não reproduziram as linhas todas as vezes; 3)

as linhas foram reproduzidas em todas as moldagens, mas somente em 32% dos modelos de gesso; 4) 12 combinações não reproduziram, de algum modo, as linhas.

ZANI em (1993), avaliou o comportamento dimensional das resinas epóxicas, Sikadur 32, Epoxy-Die e Trok-Dente e do gesso tipo IV (Polirock). Para realização dessa pesquisa utilizou um modelo padrão metálico e dois modelos com dentes humanos extraídos (canino e primeiro molar superior) preparados para coroa total. Para obtenção dos moldes foi utilizado silicona de adição (Provil P e L). Um umidificador e uma estufa foram empregados para manter temperatura e umidade constantes, simulando condições clínicas. As mensurações foram realizadas na cervical, oclusal e altura vestibular. As resinas epóxicas apresentaram contração. A resina Epoxy Die contraiu menos que a Trok Dente, que por sua vez contraiu menos que a Sika Dur 32. Cada grupo apresentou contração linear de $-0,15\%$; $-0,37\%$, $-0,41\%$ respectivamente. Os troquéis resultantes do padrão de aço apresentaram alterações dimensionais maiores do que as observadas nos molares e caninos. As maiores alterações foram observadas na região cervical.

SCOTTI et al. em (1994), realizaram um estudo onde avaliaram o comportamento superficial de 11 materiais para obtenção de modelos odontológicos. Foram utilizados seis materiais a base de gesso (Fuji Rock, Prima Rock, Silky Rock, Bluejey, Titanit, Vel-Mix), duas resinas

epóxicas (Ivoclar Epoxy Resin Die Material, Diemet), e três resinas de poliuretano (Purofit, Pink Topp, Steady Plast). Foi utilizado um bloco de teste padrão que atendia a especificação N°19 da ADA para elastômeros. O estudo foi realizado em três etapas: análise macroscópica, análise microscópica, e análise perfilométrica. A análise macroscópica não evidenciou diferenças entre os materiais testados. A análise microscópica utilizando aumento de 40 vezes revelou que as resinas apresentaram uma superfície mais lisa quando comparado aos gessos. Os gessos tiveram sua superfície melhorada com a utilização de solução endurecedora preconizada pelo fabricante. Os gesso apresentaram uma excelente definição nos ângulos, o que não foi observado para as resinas. O estudo perfilométrico revelou que as resinas sempre produzem bons resultados em cópia de superfície, mas os gessos apresentaram-se superiores na reprodução de ângulos. Os autores também fazem consideração à não possibilidade de utilização da resina epóxica com hidrocolóides irreversíveis, devido a sua liberação de calor durante a polimerização.

ZANI em (1994), avaliou o comportamento dimensional e a rugosidade de materiais para vazamento (gessos pedra tipos IV e V, resina epóxica e associação do gesso tipo V com a resina epóxica) na obtenção de troquéis. Como padrões utilizou preparos para coroas totais: canino, molar e tronco cônico de aço. Em cada modelo analisou as regiões: vestibular,

cervical e oclusal. Os materiais foram vazados nas técnicas: convencional, centrifugada, e com pressão. A dimensão foi determinada comparando-se pontos de referência equivalentes, nos padrões e nas réplicas. A rugosidade foi verificada com Rugosímetro, nos padrões, nos moldes e nos modelos obtidos nas diferentes situações experimentais. As discrepâncias dimensionais transformadas em porcentagens; as médias de rugosidade foram submetidas à análise de variância e a teste de Tukey. Os modelos de gesso tipos IV e V expandiram, os de resina epóxica contraíram e os de associação resina epóxica com gesso tipo V expandiram, exceto na oclusal do canino, que contraiu. Os detalhes foram melhores reproduzidos pela resina epóxica, utilizada isoladamente ou associada ao gesso, e pelo gesso tipo IV quando vazado na técnica com pressão.

CHAFFEE et al. em (1997)a, realizaram dois estudos, divididos em partes I e II. Na primeira parte do estudo avaliaram o comportamento dimensional de modelos obtidos em gesso melhorado (Silky Rock) e resina epóxica (Ivoclar Epoxy Resin Die), considerando a obtenção de modelo único, simulando modelo de um único dente. Modelos foram fabricados a partir de moldes com silicona (Reprosil) e medidas foram feitas de três linhas de referência. As medidas foram repetidas três vezes para o modelo mestre e para os modelos das amostras avaliadas, uma medida média e alteração relativa percentual para cada dimensão foram calculadas. Os

resultados mostraram diferença significativa na alteração relativa de altura do modelo nos grupos estudados. Os autores concluíram que este sistema para obtenção de modelos em resina epóxica proporciona grau de precisão dimensional comparável aos sistemas onde se emprega produto de gipsita, quando utilizado a impressão com silicona de adição.

CHAFFEE et al. em (1997)b, em sua parte II do estudo avaliaram o comportamento dimensional de modelos obtidos em gesso melhorado (Silky Rock) e resina epóxica (Ivoclar Epoxy Resin Die), considerando a obtenção de um arco completo. Modelos foram fabricados e medidas foram feitas de marcas de referência para calcular dimensões do primeiro molar até a linha média, e entre os primeiros molares, cada medida foi repetida três vezes e a média foi obtida, sendo calculada a alteração média porcentual para cada dimensão. Os resultados revelaram que a diferença na alteração relativa das duas dimensões era estatisticamente significativa para os modelos em resina epóxica. Os autores concluíram que os materiais forneceram um grau semelhante de precisão dimensional em reproduzir um arco completo quando a impressão era obtida com silicona de adição. Salientam que a resina epóxica utilizada no estudo foi uma alternativa aceitável para obtenção de modelos de arco completo em substituição ao gesso melhorado tipo IV.

RODRIGUES et al. em (1999), objetivando avaliar o comportamento dimensional de modelos odontológicos realizaram um estudo

onde analisaram modelos produzidos em resina epóxica Sikadur 32 e gesso melhorado tipo IV Vel-mix. Foi obtido um molde de silicona de um manequim odontológico com quatro pilares metálicos sextavados fixos, simulando um arco parcialmente desdentado. A partir do molde foram produzidos modelos em resina e em gesso tipo IV, sendo o vazamento realizado somente na porção correspondente aos dentes e a base do modelo confeccionada em gesso tipo III. Utilizando um paquímetro digital foram feitas mensurações nos modelos de gesso e resina. Os dados foram analisados estatisticamente e verificou-se que não houve diferenças significantes entre os materiais analisados quanto ao comportamento dimensional.

PAQUETTE et al. em (2000), realizaram um estudo onde avaliaram o comportamento dimensional de modelos obtidos com resina epóxica submetida a retardamento de presa, a mesma resina manipulada de acordo com as recomendações do fabricante e produtos de gipsita. Foi utilizada resina epóxica da (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), gesso de alta resistência e alta expansão (Die Keen), e gesso resinado (Resin Rock). Dez modelos foram obtidos para cada material em análise, e o comportamento dimensional foi verificado com um microscópio, sendo realizado três mensurações para cada modelos. Os valores encontrados foram analisados estatisticamente (ANOVA) e encontrou-se significância ao nível de ($p < 0.0001$). Neste estudo os autores concluíram que: o retardo da reação de

cura da resina epóxica melhorou o seu comportamento dimensional; dos materiais testados a resina epóxica de reação retardada foi a que apresentou maior semelhança com o modelo padrão metálico; as resinas exibiram sutil contração e os gessos sutil expansão.

DIAS et al. em 2000, realizaram um estudo onde avaliaram o comportamento dimensional de modelos obtidos em resina epóxica e gesso tipo V de expansão modificada. Foi utilizado um padrão metálico com dois pontos hexagonais fixos, com dimensões semelhantes a um preparado para coroa total de pré-molar e um molar, estando estes separados por uma distância simulando uma prótese fixa de três elementos com um pântico central. Moldagens foram realizadas com poliéter (Impregum) e moldeira individual. Os moldes foram preenchidos com os materiais para modelo em análise e aguardou-se o endurecimento dos mesmos em temperatura ambiente. Os modelos foram separados dos moldes e analisados com paquímetro digital, as mensurações foram realizadas seguindo orientação hexagonal para os pilares e distância entre os pilares, sendo os resultados comparados com o modelo padrão. Desse estudo pode-se concluir que os modelos de resina epóxica apresentaram-se mais fiéis que os modelos obtidos em gesso tipo IV e V, que não apresentaram diferenças entre si.

DIAS SC; PANZERI H em (2000), analisaram o comportamento tênsil de modelos odontológicos, segundo os pesquisadores

modelos odontológicos durante as fases laboratoriais do tratamento protético estão sujeitos a varias tensões. Esta pesquisa avaliou modelos de gesso tipo IV, V, resina epóxica pura e modificada com zirconita, quando submetidos aos ensaios de compressão e tração na Máquina Universal de Ensaio MOD.MEM 2000. Os moldes foram obtidos em gesso Tuff Rock Fórmula 44 tipo IV, Exadur extra duro tipo V e com resina epóxica Epoxiglass 1504 manipulada com endurecedor “1603”. Esse material resinoso é de uso industrial e foi adaptado para uso odontológico com acréscimo de zirconita no endurecedor e na resina, em relação de 1/1 em peso, esta foi manipulada em relação de 35% entre resina e endurecedor, os gessos conforme recomendações dos fabricantes. Foram confeccionados 80 modelos cilíndricos com 12 mm de altura e 6 mm de diâmetro, vinte para cada material em análise, sendo 10 para o ensaio de compressão e 10 para o ensaio de tração. Os modelos foram ensaiados após 24 de sua obtenção, utilizando-se célula de carga de 2.000 Kgf e velocidade de 5mm/s. Os resultados analisados por teste de Tukey HSD com alfa 0,05 mostraram diferenças significantes entre gessos e resinas epóxicas para compressão e tração. Desta pesquisa pode-se concluir que modelos em resina epóxica Epoxiglass e modificada com zirconita apresentam melhor comportamento tênsil que modelos em gesso, e estão indicados nas reabilitações protéticas extensas quando o uso de troquéis é intenso.

ALMEIDA et al. (2002) afirmaram que o conhecimento da alteração e estabilidade dimensional de materiais para a obtenção de troquéis é imprescindível na precisão e justeza de adaptação dos trabalhos protéticos laboratoriais. Os gessos odontológicos são amplamente utilizados e uma geração a base de polímeros está sendo introduzida para esta finalidade. Os autores compararam a estabilidade dimensional linear do poliuretano (Quartz-die-Zhermack) com gessos tipo IV (Vel-mix-Kerr) e V (Exadur-Polidental). Foram confeccionados três pares de corpos-de-prova para cada material estudado, com dimensões de 3 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura, sobre uma plataforma metálica para reprodução de detalhes, seguindo a especificação número 25 da AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Medidas padronizadas dos corpos-de-prova foram realizadas em 24 horas, 3 dias e 7 dias, utilizando-se um projetor de perfis (Jones & Lamson) com ampliação de 10X. Os resultados obtidos foram comparados aos das linhas correspondentes aos da plataforma metálica e submetidos a tratamento estatístico (ANOVA) de medidas repetidas com nível de significância de 5%. Concluiu-se que não houve diferenças estatisticamente significantes para os materiais estudados e o tempo, porém a análise quantitativa da média percentual da alteração dimensional linear dos corpos-de-prova revelou que o poliuretano Quartz-die apresentou os menores valores de alteração dimensional para todos os intervalos de tempo empregados, seguido dos

gessos Vel-mix e Exadur. Entretanto, os autores sugeriram realizar maiores pesquisas avaliando e comparando outras propriedades de interesse na prática laboratorial deste poliuretano.

DIAS (2003) avaliou a resina epóxica Epoxiglass 1504® modificada com diatomita para confecção de modelos, comparando os resultados obtidos com gessos tipo IV e V. A adição de carga na resina foi realizada em proporção, o que proporcionou um material com bom potencial de escoamento, dispensando necessidade de vibração mecânica para obtenção dos modelos. Os gessos e a resina foram manipulados conforme recomendações dos fabricantes. Foram realizadas silanização da carga diatomita e análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a efetividade da silanização. Para obtenção dos modelos, quatro matrizes de dimensões particulares foram desenvolvidas. Modelos obtidos com gesso tipo IV, Durone®, Fuji Rock®, Rock Plus® e tipo V Durone®, como também obtidos com resina epóxica Epoxiglass 1504 pura, modificada com diatomita ,silanizada foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foi realizada análise da compatibilidade da resina com elastômeros de moldagem. Os modelos obtidos em gesso e resinas foram submetidos a ensaios de análise do comportamento dimensional, da capacidade de reproduzir e manter detalhes presentes no molde, da resistência ao desgaste por abrasão, da resistência à fratura por impacto, da resistência à

compressão, da resistência à tração por compressão diametral e da rugosidade superficial. Os resultados foram tabulados e analisados estatisticamente e possibilitaram concluir que a resina modificada com diatomita permite a obtenção de modelos precisos e duráveis.

LINDQUIST et al. (2003), verificaram se haveria ou não diferença na resistência abrasiva nos gessos tipo IV e V, com o uso de um endurecedor de superfície. Utilizaram, então, três gessos tipo IV (Vel-Mix®, Resin Rock® e Silky Rock®) e um tipo V (Die Keen®). Avaliaram também a possibilidade de reduzir a absorção de umidade do ambiente, onde utilizaram um gesso tipo III (Microstone®) e dois gessos tipo IV (Silky Rock® e Resin Rock®). Eles utilizaram como endurecedor de superfície o Permabond 910 e o Clear Coat. Os resultados mostraram que o gesso tipo IV (Vel-Mix®) sem o endurecedor de superfície mostrou significativamente menos resistência abrasiva quando comparados com espécimes do mesmo gesso revestido com endurecedor de superfície (Clear Coat®). Também a absorção de umidade (água) foi significativamente menor para o gesso tipo III (Microstone®) e tipo IV (Silky Rock®) quando um endurecedor de superfície foi aplicado.

STOLF et al. (2004), avaliaram e compararam a textura superficial de amostras de gessos especiais do tipo IV (Vel-Mix, Densite, Herostone, Durone), do tipo V (Exadur) e do reforçado com resina (Rock Plus). Seis corpos de prova para cada marca comercial foram confeccionados,

utilizando-se um dispositivo constituído de uma liga metálica. Uma base de silicona de condensação foi produzida para suportar o padrão metálico e a massa de gesso após sua espatulação até a reação de presa. O exame da superfície foi realizado com rugosímetro. Os resultados mostraram o melhor desempenho de um gesso tipo IV (Vel-Mix) e do reforçado com resina (Rock Plus).

DIAS (2005) avaliou o comportamento dimensional e superficial de diferentes materiais de modelagem. Empregando-se a técnica de impressão única, obteve-se 21 moldes com silicona de adição de uma matriz metálica, cuja base apresenta quatro cones eqüidistantes, com duas linhas esculpidas em sua extensão, distantes entre si $4,000\mu\text{m}$ (vertical) e uma linha no ápice, com margens distantes $0,467\mu\text{m}$ (horizontal). Os moldes foram preenchidos com os gessos tipo IV Durone, Rock Plus resinado, Fuji Rock, tipo V Durone, as resinas epóxicas Sikadur 32 e Epoxiglass 1504 modificada com diatomita, e resina de poliuretano Exakto-Form. Nove corpos-de-prova de cada material foram analisados no microscópio óptico Nikon (aumento de 40 vezes). As mensurações foram comparadas à obtida na matriz e as diferenças determinaram o comportamento dimensional vertical e horizontal dos materiais. Para análise da rugosidade superficial em rugosímetro (Mitutoyo SJ. 201P) os materiais foram manipulados e vertidos em matrizes metálicas hexagonais, onde 3 corpos-de-prova foram submetidos a três leituras, totalizando nove leituras

para cada material. Utilizou-se Anova, variância com significância $\alpha = 5\%$. Nas diferenças significantes, empregou-se o teste de Tukey na análise. Dentro das limitações do estudo, pode-se concluir que: os materiais analisados não apresentam diferenças significativas no seu comportamento dimensional. Os polímeros analisados não apresentam diferenças no comportamento superficial. Os polímeros analisados apresentam lisura de superfície superior aos gessos. Dentre os gessos analisados, o Fuji Rock tipo IV apresenta o melhor comportamento superficial. O gesso tipo V Durone apresentou o pior comportamento superficial.

KENYON et al. (2005) compararam a precisão dimensional linear de sete materiais para confecção de troquéis. Os autores utilizaram um troquel padrão metálico análogo a um preparo para coroa total, e realizaram 3 mensurações (1: vertical; 2 e 3 horizontal) em 3 linhas de referência. Foram obtidas 10 impressões de polivinilsiloxano para cada material e submeteram a análise estatística. Os materiais que mais se aproximaram da matriz foram o gesso tipo IV impregnado por resina e o troquel metalizado (lâmina de cobre), sem diferenças estatisticamente significante entre eles, mostrando maior precisão dimensional que os outros materiais testados. Troquéis de resina composta apresentaram excessiva contração. Os gessos convencionais IV e V exibiram expansão comparável à

contração exibida por troquéis de resina epóxica. Os troquéis de resina de poliuretano apresentaram uma combinação de expansão linear e contração.

PEREIRA (2005) avaliou o comportamento mecânico e a compatibilidade com diferentes materiais de moldagem de resina de poliuretano empregada na modelagem odontológica. A resina (Quartz-die) foi colocada em contato com hidrocolóide irreversível, godiva, pasta zinco-enólica, polissulfeto, silicona de adição, silicona de condensação e poliéter, sendo avaliada em função dos critérios aderência e alteração na coloração do modelo obtido. Trinta e dois corpos de prova obtidos a partir de matriz metálica moldada com silicona de condensação foram submetidos aos ensaios de dureza e resistência compressiva. Oito corpos de prova em resina de poliuretano e oito em gesso tipo IV(Durone) foram ensaiados na máquina de ensaios universal EMIC DL 2000, com célula de carga de 2000Kgf e velocidade de 0,05mm/min. Oito corpos de prova em resina de poliuretano e oito em gesso tipo IV foram ensaiados no Durômetro Sussen Wolpert tipo Testor HTI, empregando penetrador esférico de 12,7mm com pré-carga de 10kg e carga final de 60Kg, estabelecendo valores para dureza Rockwell. Os valores obtidos foram submetidos ao teste não-paramétrico de *Kruskall-Wallis* com $p < 0,05$. Os resultados possibilitaram concluir que: a resina de poliuretano é compatível com os materiais de moldagem empregados no estudo, com exceção do poliéter. Vale ressaltar que a não-compatibilidade do

poliéter pode ser controlada com uso de desmoldante. A resina de poliuretano apresentou inferior dureza superficial e inferior resistência compressiva quando comparado com o gesso tipo IV.

DIAS et al. em (2007) avaliaram a rugosidade superficial dos gessos Tipo IV e V e de uma resina epóxica pura e uma carregada com zirconita. Para a análise da rugosidade, os polímeros e os gessos foram vertidos em matrizes hexagonais apoiadas em lâmina de vidro, permitindo, após endurecimento dos materiais, três leituras em cada corpo-de-prova. Este estudo também avaliou a compatibilidade do polímero puro e da resina carregada com zirconita quando em contato com materiais elastoméricos utilizando dois critérios: aderência do molde e alteração na coloração do modelo. Para a análise da compatibilidade, os polímeros foram colocados em contato com quatro diferentes elastômeros e, após endurecimento dos materiais, realizou-se a inspeção com lupa de quatro aumentos. A resina foi 100% compatível com os materiais de moldagem. Com análise de variância e teste Tukey com significância 5%, verificou-se que não há diferença entre o gesso IV e o gesso V e que não há diferença entre a resina epóxica pura e a modificada com zirconita. Na comparação entre gessos e resinas, verificou-se que há diferença estatisticamente significativa. Concluiu-se que: a adição de zirconita na proporção de 1/1 em peso na resina epóxica Epoxiglass 1504 e no endurecedor Epoxiglass 1603 proporcionou um material resinoso para

obtenção de modelos compatível com os elastômeros mercaptana, poliéter, silicona de condensação e de adição; quando comparada aos gessos tipos IV e V, a resina epóxica Epoxiglass 1504 possibilitou obtenção de modelos com superior lisura superficial; a adição de zirconita na proporção de 1/1 na resina epóxica não comprometeu sua lisura superficial.

DIAS et al. (2007) avaliaram o comportamento tensil de modelos odontológicos obtidos a partir de uma resina epóxica de uso industrial modificada com zirconita. A resina Epoxiglass 1504 e o endurecedor Epoxiglass 1603 foram carregados com zirconita numa proporção de 1/1 em peso. A resina modificada foi manipulada de acordo com as especificações do fabricante, que estabelece uma relação de 35% em peso entre a resina e o endurecedor. Foram realizadas quinze moldagens de uma matriz, os moldes foram obtidos com silicone de adição e preenchidos com resina epóxica Epoxiglass 1504, resina Epoxiglass 1504 modificada e gesso tipo IV Durone, o que proporcionou 60 corpos de prova com 12mm de altura e 6mm de diâmetro. Trinta corpos de prova foram submetidos ao ensaio de compressão e trinta ao ensaio de tração por compressão diametral, empregando-se a máquina universal de ensaios DL2000 da EMIC, com célula de carga de 2000Kgf e velocidade de 0,5mm/mim. Os resultados foram analisados com Teste de Variância e Tukey com significância de 5%, e verificou-se que: Modelos obtidos em resina epóxica Epoxiglass 1504

apresentam superior resistência à tração por compressão diametral que modelos obtidos em gesso tipo IV; Modelos obtidos em resina epóxica Epoxiglass 1504 apresentam superior resistência à compressão que modelos obtidos em gesso tipo IV; A zirconita aumenta a resistência à tração por compressão diametral da resina epóxica Epoxiglass 1504. Diante dos resultados encontrados, verificou-se que a resina epóxica Epoxiglass 1504 apresenta-se como material viável para a modelagem odontológica e que a zirconita proporciona ganho mecânico para a resina epóxica.

DIAS et al. (2007) avaliaram a resistência à fratura por impacto de 3 marcas de gesso tipo IV, uma marca de gesso tipo V, uma resina epóxica, uma resina epóxica modificada com diatomita, e uma resina epóxica modificada com diatomita silanizada. Os ensaios foram realizados numa máquina de testes Ceast, e, no momento da fratura, o valor da resistência à fratura por impacto era mensurado em joules por metro. Os resultados mostraram que a diatomita pura ou silanizada aumentava a resistência à fratura por impacto da resina epóxica, com maiores valores para a diatomita silanizada. Além disso, os autores observaram ainda que modelos confeccionados com a resina epóxica apresentavam resistência à fratura por impacto maior do que a apresentada pelos gessos do tipo IV e tipo V. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre os modelos confeccionados com os diferentes tipos e marcas de gesso.

PROPOSIÇÃO

PROPOSIÇÃO

A proposta do estudo foi avaliar uma resina de poliuretano industrial modificada com diatomita para ser empregada na modelagem odontológica.

O estudo objetivou avaliar as seguintes propriedades: compatibilidade com materiais de moldagem, dureza superficial, resistência a compressão, resistência a tração por compressão diametral, resistência a fratura por impacto, resistência a flexão três pontos, resistência ao desgaste por abrasão, capacidade de cópia, rugosidade superficial, comportamento dimensional.

MATERIAL E MÉTODO

MATERIAL E MÉTODO

Preparo da resina

Para realização desse estudo, foi utilizada uma resina de poliuretano de alto desempenho 6470 e endurecedor Dt 082 (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., fornecido pela Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brasil) carregada com terra diatomácea (diatomita) na proporção de 30% em peso disponibilizada pelo Departamento de Materiais Dentários da FORP-USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil. A carga foi adicionada somente na resina utilizando pesagem de precisão a resina foi dosada na proporção estabelecida pelo fabricante 1 / 8 entre resina e endurecedor. A resina foi manipulada manualmente por 30 segundos. A resina foi modificada com acréscimo de um acelerador de poliuretano (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., fornecido pela Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brasil) na proporção de uma gota para cada 200 gramas de resina. O acelerador reduz o tempo de endurecimento do material para ± 30 minutos, sendo o tempo de trabalho ± 3 minutos. A diatomita foi analisada em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para verificar sua permeabilidade e integridade das placas que a compõem, foram empregados aumentos de 250, 2000, 4000, 16000 vezes.

Compatibilidade com materiais de moldagem

Para análise da compatibilidade, empregou-se uma matriz plástica que apresenta três perfurações em forma hemi-esferoidal com dimensões particulares FIGURA (1). A matriz foi moldada com os respectivos materiais de moldagem: poliéter (IMPREGUM F), produzido por ESPE Dental Medizin – Alemanha; silicona de adição (ELITE HD[®]), produzido por ZHERMACK – Itália; e silicona de condensação (SPEEDEX), produzido por COLTÈNE e comercializado por VIGODENT S/A Ind. Comércio.

Os doze moldes foram preenchidos com resina de poliuretano pura e modificada com diatomita. Aguardou-se o tempo de polimerização da resina, e então os modelos foram separados da impressão. Os modelos foram analisados de forma macroscópica por um único operador, adotando-se dois critérios: aderência do material de modelagem no molde e alteração na coloração do modelo obtido.

FIGURA (1) Projeto da matriz (1) empregada na obtenção de corpos de prova para análise de compatibilidade entre materiais de modelagem e moldagem.

Resistência ao desgaste por abrasão

Para obtenção de 10 corpos de prova de resina de poliuretano, 10 em resina de poliuretano modificada com diatomita e 10 em gesso tipo IV (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA. para o ensaio de resistência ao desgaste por abrasão empregou-se a matriz 1, FIGURA (1). A matriz 1 foi moldada com silicone de adição (ELITE HD[®]), produzido por ZHERMACK – Itália, os moldes foram preenchidos com os materiais de modelagem em análise. Após sete dias os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência ao desgaste por abrasão em um abrasímetro TABER,

que determina a perda de massa por 1000 ciclos, utilizando o rebolo padrão CS-17 com 1000g de carga. A maior perda de massa identificada traduz a menor resistência ao desgaste por abrasão, norma ASTM D 4060.

Rugosidade superficial

Para avaliar a textura superficial “Rugosidade” Ra, foram confeccionados 30 corpos de prova, sendo 10 para cada um dos materiais de modelagem empregados nesse estudo; resina de poliuretano, resina de poliuretano modificada com diatomita, gesso tipo IV(Fuji Rock EP), GC America Inc-USA. Os corpos de prova foram obtidos utilizando como matriz anéis metálicos sextavados com dimensões expressas na FIGURA (2), apoiado em molde de silicone de adição (ELITE HD[®]), produzido por ZHERMACK – Itália, de uma lâmina de vidro com 26x76mm. A superfície oposta ao contato com o silicone foi preparada removendo-se os excessos das bordas da matriz, utilizando uma lixa d’água, de maneira a ficar totalmente plana quando em contato com a plataforma de análise do Rugosímetro (Mitutoyo – Surf test SJ-301 - Japão). Três leituras foram realizadas em cada corpo de prova, seguindo orientação das vertentes hexagonais da matriz, totalizando 30 leituras para cada material, sendo considerado o valor médio das três leituras.

FIGURA (2) Projeto da matriz (2) empregada na obtenção de corpos de prova para o ensaio de análise da rugosidade superficial Ra.

Análise da capacidade de cópia

O Rugosímetro (Mitutoyo – Surftest SJ-301 - Japão) apresenta um padrão metálico com ranhuras calibradas para análise da rugosidade e que também pode ser utilizado para análise da capacidade de cópia. Este padrão foi moldado com silicona de polimerização por adição (ELITE HD[®]), produzido por ZHERMACK – Itália, os moldes obtidos foram preenchidos com gesso tipo IV(Fuji Rock EP), GC America Inc-USA, com resina de poliuretano e com resina de poliuretano modificada com diatomita. Os modelos foram analisados no Rugosímetro objetivando demonstrar a capacidade dos materiais de modelagem em reproduzir detalhes presentes no molde. Cada amostra foi fixada no Rugosímetro e submetida à três leituras,

sendo considerada a média aritmética (R_a) entre os picos e vales percorridos pela ponta ativa do aparelho, a qual foi acoplada a uma unidade que processa e interage a informação quantitativamente. Foram realizadas três leituras na superfície de 10 corpos-de-prova para cada material. As leituras foram registradas e comparadas ao padrão metálico para comparação da capacidade de cópia expressa pelos três diferentes materiais de modelagem.

Resistência a compressão e tração por compressão diametral

Para o ensaio de compressão e tração por compressão diametral foi confeccionado uma matriz de acordo com o procedimento da ASTM D 695 2(a) Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, FIGURA (3). Os diferentes grupos amostrais, compostos por 20 corpos de prova de resina de poliuretano, 20 de resina de poliuretano modificada com diatomita, e 20 de gesso tipo IV (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA foram submetidos à avaliação da resistência compressiva e tração por compressão diametral na Máquina Universal de Ensaio DL2000 (EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil), com célula de carga de 2000 Kgf e velocidade constante de deslocamento de 1,3 mm/min interligada ao software que registra valores de deslocamento e de força.

FIGURA (3) Projeto da matriz que atende a ASTM D 695 2(a) para o ensaio de resistência a compressão e resistência a tração por compressão diametral.

Resistência a flexão três pontos

Para obtenção de 10 corpos de prova de resina de poliuretano, 10 em resina de poliuretano modificada com diatomita e 10 em gesso tipo IV para o ensaio de flexão três pontos foi utilizada matriz metálica FIGURA (4) que atendia a especificação (ISO 1567:1999) International Organization Standardization, proporcionando corpos de prova com dimensões 65 x 10 x 2.5mm. O ensaio de flexão foi realizado na máquina de ensaios universal EMIC DL 2000 (Emic - São José dos Pinhais, PR, Brasil), com distância entre os apoios de 52 mm e célula de carga de 2000 Kgf e

velocidade de 5 mm/min. Os valores de ruptura foram utilizados para o cálculo de resistência à flexão pela fórmula:

$$S = \frac{3wl}{2bd^2}$$

Em que S=resistência à flexão (MPa)/ i=distância entre os pontos de apoio/ b=largura do corpos-de-prova/ d=espessura do corpos-de-prova/ w=carga máxima para fratura.

FIGURA (4) Projeto da matriz que atende a ISO 1567:1999 para o ensaio de resistência a flexão três pontos.

Resistência a fratura por impacto

Para obtenção de 10 corpos de prova de resina de poliuretano, 10 em resina de poliuretano modificada com diatomita e 10 em

$$RI = \frac{\text{valor obtido} - \text{valor padrão de calibragem}}{\text{Espessura do corpo} - \text{de} - \text{prova}}$$

FIGURA (5) Projeto da matriz que atende a ISO 179-1: 2000 para o ensaio de resistência a fratura por impacto.

Dureza superficial

Para o ensaio de dureza superficial, empregou-se vinte e sete matrizes metálicas com dimensões especificadas na FIGURA (6). As matrizes foram preenchidas com a resina de poliuretano pura, modificada com diatomita e com gesso tipo IV (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA. Decorridos sete dias da construção dos corpos de prova, realizou-se o ensaio nos mesmos, empregando-se um durômetro Sussen Wolpert, tipo Testor – HT1. O método de Dureza Rockwell foi baseado na profundidade de penetração de uma esfera de aço temperado de 12,7 mm, na peça a ser ensaiada, sob uma carga determinada. O processo foi realizado em três etapas, FIGURA (7):

a) submeteu-se cada corpo de prova a uma pré-carga (P1) de 10Kg e acertou-se o medidor em “zero” .

b) aplicou-se a carga de 60kg que, somada à pré-carga, resultou a carga nominal do ensaio (P1+P2) até o ponteiro do indicador ficar parado. O tempo de aplicação dessa carga foi de quinze segundos;

c) retirou-se a carga suplementar e fez-se a leitura da dureza superficial.

O resultado da dureza foi dado em HRR, em que H representa o ensaio, dureza (Hardner), R representa a técnica (Rockwell) e R que representa o método utilizado que foi o emprego da pré-carga de 10 Kg, com o penetrador esférico.

FIGURA (6) Projeto da matriz empregada na confecção de corpos de prova para o ensaio de dureza superficial.

FIGURA (7) Esquema representativo para o ensaio de dureza.

Comportamento dimensional

Para verificar o comportamento dimensional foram utilizados os corpos de prova obtidos a partir de uma matriz composta por três partes rosqueáveis entre si FIGURA (8-9) cuja base apresenta quatro cones metálicos equidistantes, com detalhes esculpidos em sua extensão e ápice. A porção inferior da base é articulada à porção que sustenta os cones metálicos através de um parafuso Allen com cabeça M6, o que permite seu desrosqueamento sem que tensões sejam transmitidas aos materiais de moldagem. A matriz foi moldada com silicone de adição, os moldes foram preenchidos com resina de poliuretano, resina de poliuretano modificada com diatomita e gesso tipo IV, possibilitando amostras com 20 corpos de prova para cada material em análise.

FIGURA (8) Projeto da moldeira da matriz empregada no ensaio de comportamento dimensional.

Detalhe A

Marcações com profundidade de 0.2 mm
1 Parafuso Allen com Cabeça M6 para Montagem

Descrição	Corpo
Item	7
Quantidade	1
Material	Latão

Identificação	Medida
A	27.1 mm
B	12mm
C	5 mm
D	10.1 mm
E	M6
F	Ø29.95 mm
G	Ø41.95 mm
H	27 mm
I	16 mm
J	4 mm
K	Ø5.2 mm
L	Ø5.7 mm
M	Ø6 mm

Descrição	Moldeira
Item	3
Quantidade	3
Material	Latão

Descrição	Arruela
Item	4
Quantidade	3
Material	Teflon

Identificação	Medida
A	M50x1.5
B	Ø42.306 mm
C (4x)	Ø3 mm
D	Ø40 mm
E	Ø45.5 mm
F	M48x1.5
G	32 mm
H	11 mm
I	9.5 mm
J	10 mm
K	8 mm
L	3 mm
M	Ø40 mm
N	Ø48 mm
O	2mm

FIGURA (9) Projeto da matriz empregada na obtenção dos corpos de prova para análise do comportamento dimensional.

As medições procederam-se da seguinte maneira: Vinte corpos de prova de cada material sendo cinco modelos do cone 1, cinco modelos do cone 2, cinco modelos do cone 3 e cinco modelos do cone x, foram medidos no projetor de perfil (Mitutoyo – PJ-A3000 – Japão). A matriz metálica foi mensurada gerando dados para cálculo volumétrico do cone 1, 2, 3 e x, condição repetida para os modelos obtidos em gesso tipo IV (G1), resina de poliuretano (G2) e resina de poliuretano modificada com diatomita (G3). Os dados foram comparados entre si. O cálculo foi realizado fundamentado na seguinte fórmula:

Volume do Cilindro(V)

$$V = \frac{1}{4} \pi D^2 H$$

$$\pi = 3,14$$

D – Diâmetro da circunferência

H – Altura do cilindro

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTADO E DISCUSSÃO

BOWEN, em 1956, apresentou a resina epóxica como uma alternativa restauradora pois o autor buscava um material que apresentasse o mesmo coeficiente de expansão térmica do dente, podendo assim ser utilizado como material restaurados. Em 1958, KYDD & WYKHUIS já utilizaram esse material como base de dentaduras, evidenciando assim, a versatilidade que um material polimérico poderia promover dentro da odontologia. ÖSTLUND E AKESSON (1960) foram os primeiros autores a utilizar uma resina epóxica como material para confecção de modelos, na tentativa de se encontrar uma alternativa viável e clinicamente aceitável ao uso dos gessos odontológicos. Isso fez com que um grande número de autores, como NOMURA, REISBICK, PRESTON, (1980); STEVENS, SPRATLEY (1987); PHILIPS (1991); DIAS (2000)b, AIACH (1984), procurassem avaliar o desempenho desses materiais para modelagem. Esse fato nos mostra que a busca por novos materiais para confecção de modelos mais precisos ainda deve ser realizada. Nesse sentido, a resina de poliuretano caracteriza-se como um material polimérico que poderia trazer benefícios para o aprimoramento desse passo clínico fundamental que é a modelagem odontológica. AS características químicas desse material podem ser encontradas em VILAR (1999).

Diante dessas razões, esse estudo avaliou o desempenho da resina de poliuretano e da resina de poliuretano pura e enriquecida com diatomita para a confecção de modelos odontológicos, e comparou os resultados desse material com um gesso tipo IV.

CARGA EMPREGADA NA MODIFICAÇÃO DA RESINA DE POLIURETANO – DIATOMITA.

A diatomita é um mineral cujas características físicas e químicas foram descritas por HOFFMANN MAF, (1948). A possibilidade da utilização desse mineral como carga de materiais poliméricos começou a ser observada já com os estudos de SOUZA (1955) e também foram descritas por SOUZA & CIMINELLI (1973) Apud GONÇALVES IN (1995). É essencial que se conheça as características físicas e químicas do material a ser empregado como carga, para que se possa prever as possíveis melhorias que esse material de carga trará ao novo composto segundo ROSSI RA (1991) e SHLUMPF H (1983).

A microscopia eletrônica de varredura MEV revelou que foi empregada como carga uma diatomita de excelente qualidade. Observando as Figuras (10) à (15) é possível observar uma grande regularidade nas perfurações presentes nas partículas de carga, condição que atribui a diatomita analisada grande capacidade de absorção. Essa condição possibilitou que fosse realizada com facilidade a incorporação da carga na resina.

A diatomita analisada em MEV apresenta integridade das placas que a constitui, analisando os vários aumentos de 250 a 16000 vezes observa-se que a carga apresenta em cada placa perfurações múltiplas, o que confere a essa carga grande permeabilidade. A permeabilidade da diatomita facilitou sua inserção na resina de poliuretano, mesmo sendo adicionada em proporção de 30% durante o carregamento preservou potencial de escoamento da resina.

A diatomita adicionada na resina de poliuretano, nas condições que foi utilizada, é considerada como carga, pois a mesma foi utilizada buscando ganhos mecânicos e dimensionais para a resina. As cargas podem em alguns casos melhorar as propriedades da matriz polimérica como foi descrito por TROTIGNON (1991). A diatomita é uma carga mineral, e para ser considerada como tal, deve ser aplicada segundo ROSSI (1991) em proporções acima de 5%. No presente estudo foi utilizada proporção de 30%.

Apesar do estudo de MARK et al. (1989) mostrar as vantagens do processo de silanização das cargas a serem incorporadas por materiais poliméricos, e KATS & MILEWSKI (1987) descreverem os métodos de avaliação da eficiência desse procedimento, nosso estudo optou pela adição da diatomita na resina de poliuretano sem a realização desse tipo de tratamento das partículas.

FIGURA (10) Terra diatomácea (Diatomita).

FIGURA (11) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 250vezes em MEV.

FIGURA (12) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 2000 vezes em MEV.

FIGURA (13) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 4000 vezes em MEV.

FIGURA (14) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 9000 vezes em MEV.

FIGURA (15) Terra diatomácea (Diatomita) aumento 16000 vezes em MEV.

COMPATIBILIDADE DA RESINA DE POLIURETANO COM ELASTOMEROS DE MOLDAGEM.

A compatibilidade entre os materiais de moldagem e os materiais utilizados para a confecção de modelos é uma condição essencial para o sucesso clínico. Para que o modelo obtido seja uma cópia fiel do padrão moldado não devem existir interações entre os materiais envolvidos. Uma das razões para a ampla utilização do gesso na obtenção de modelos odontológicos é sua grande compatibilidade com os materiais de moldagem, condição verificada por SCHELB et al. (1987).

Segundo AIACH et al. (1984), muitas resinas epóxicas avaliadas para confecção de modelos tiveram um desempenho bastante pobre com relação à compatibilidade com os materiais de moldagem, não produzindo uma boa qualidade de superfície. Essa condição só não foi observada quando as resinas epóxicas foram utilizadas com siliconas e poliéter.

A compatibilidade do material de modelagem pode ser avaliada sobre vários aspectos, dentre eles o comportamento superficial do modelo obtido. Essa pesquisa adotou o critério da aderência da resina de poliuretano nos materiais elastoméricos de moldagem e a mudança de coloração do modelo obtido, os resultados podem ser observados na Tabela (1).

AIACH et al. em (1984), constataram a necessidade de isolante para garantir a separação do modelo de resina epóxica da impressão quando esta era obtida com mercaptana; em seu estudo utilizaram as resinas epóxicas, Rock Model, Coe Die, Pri-Die, Dentsply Epoxy Die. Também foi constatado que a presença do isolante prejudicava a capacidade de reproduzir detalhe expressa pela resina epóxica. VERMILYEA et al. em (1979), observaram que existe uma tendência em a mercaptana aderir-se aos modelos obtidos com resina epóxica.

SCHWARTZ et al. em (1981), analisando o comportamento dimensional de modelos obtidos em resina epóxica Epoxodent, verificaram que quando o isolante fornecido pelo fabricante não era utilizado na impressão com poliéter, mesmo com a utilização do adesivo para prender o material de impressão na moldeira, ocorria no momento da separação do modelo da impressão o deslocamento do conjunto, impressão e modelo, isto devido a grande aderência do material de impressão na resina epóxica utilizada.

Tabela (1): Compatibilidade com materiais de moldagem. Aderência (A); ausência de aderência (B), alteração na coloração (C); ausência de alteração na coloração (D).

	Poliuretano	Poliuretano com diatomita
Silicone de adição	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
Silicone de condensação	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
	BD	BD
Poliéter	AD	AD
	AD	AD
	AD	AD
	AD	AD
	AD	AD
	AD	AD

Como pode ser observado na Tabela (1), não houve interação da resina de poliuretano pura e enriquecida com diatomita para as siliconas de adição e de condensação. Porém, essa mesma compatibilidade não foi observada com o poliéter, pois ocorreu aderência dos dois materiais.

Esse comportamento é similar ao descrito por SCHWARTZ et al. (1981), para a resina epóxica utilizada em seu estudo. Esse fato foi observado também no estudo realizado por PEREIRA (2005) onde verificou aderência da resina de poliuretano com o poliéter. Vale ressaltar que, para o poliéter, existe a restrição da necessidade do uso de desmoldante, para que não ocorra aderência entre o material de modelagem e moldagem. Para estabelecer uma final relação de compatibilidade clínica entre a resina de poliuretano e os materiais de moldagem empregados no estudo, pondera-se a necessidade da avaliação da capacidade de cópia e do comportamento dimensional, quando em contato.

RUGOSIDADE SUPERFICIAL (R_a) EXPRESSA PELOS MATERIAIS DE MODELAGEM.

Um modelo que apresente uma superfície livre de imperfeições, (superfície lisa), proporciona ao técnico de laboratório tranquilidade na execução dos trabalhos protéticos. A lisura de superfície do modelo depende não só das características particulares dos materiais de modelagem como também de propriedades que devem ser exibidas pelos materiais de moldagem. No presente estudo a análise da rugosidade de superfície ocorreu em caráter particular para os materiais de modelagem.

KOZONO et al. em (1983) realizaram estudo da rugosidade de materiais empregados na obtenção de modelos e verificaram que, para os produtos de gesso, ocorria maior rugosidade de superfície quando comparado com modelos que foram obtidos em resina epóxica. RIBAS & MACCHI em (1983), realizaram uma pesquisa onde analisaram a rugosidade superficial de uma resina epóxica (Epoxydie), e compararam os resultados obtidos com um gesso tipo IV para troquel (Vel-mix). Os autores concluíram que a resina epóxica apresenta superior lisura de superfície, condição também verificada por FAN et al (1981). Essas mesmas observações já tinham sido feitas por GETTLEMAN & RYGE (1970), embora estes últimos descrevessem uma superfície bastante irregular da resina epóxica quando esta era observada microscopicamente.

Analisando os resultados da Tabela (2) para a rugosidade superficial, após análise de Variância (ANOVA) e test Tukey verifica-se que existem diferenças estatisticamente significantes entre os grupos sendo $G1(\text{gesso tipo IV}) > G2(\text{resina de poliuretano})$ e $G1(\text{gesso tipo IV}) > G3(\text{resina de poliuretano modificada com diatomita})$ sendo $p < 0.001$, e $G3(\text{resina modificada com diatomita}) > G2(\text{resina de poliuretano})$ para $p < 0.05$.

Tabela (2): Rugosidade superficial, valores em μm para Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3).

Gesso Fuji Rock G1	Resina de PU G2	Resina PU+Diatomita G3
0,72	0,33	0,46
0,68	0,43	0,42
0,71	0,43	0,43
0,58	0,34	0,44
0,69	0,33	0,43
0,72	0,37	0,42
0,71	0,22	0,48
0,75	0,42	0,44
0,78	0,46	0,44
0,66	0,41	0,45

Resultado semelhante quanto à rugosidade superficial (R_a), foi observado no estudo de DIAS (2005), quando avaliou a rugosidade superficial de diferentes resinas epóxicas e resina de poliuretano empregadas na modelagem odontológica, verificou que gessos tipo IV eram mais rugosos que os polímeros.

DIAS (2003) não encontrou diferença na rugosidade superficial (R_a) expressa por resina epóxica quando esta foi carregada com diatomita, o presente estudo demonstrou que a incorporação de diatomita na proporção de 30% interferiu na textura superficial da resina de poliuretano. No entanto, a rugosidade superficial (R_a) da resina de poliuretano enriquecida com diatomita ainda mostrou-se estatisticamente inferior a apresentada pelo gesso tipo IV (G1).

FIDELIDADE DE CÓPIA DOS MATERIAIS DE MODELAGEM.

Os resultados dessa análise podem ser observados na Tabela (3).

Tabela (3): Avaliação da capacidade de cópia de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3).

Padrão	Gesso Fuji Rock G1	Resina de PU G2	Resina PU+Diatomita G3
2,94	2,86	2,96	2,95
2,94	2,83	2,95	2,95
2,94	2,81	2,94	2,88
2,94	2,88	2,95	2,93
2,94	2,75	2,97	2,89
2,94	2,63	2,94	2,94
2,94	2,68	2,94	2,88
2,94	2,7	2,92	2,93
2,94	2,8	2,93	2,92
2,94	2,87	2,92	2,92

Na análise da capacidade de cópia de detalhes os resultados apresentaram dados não paramétricos e assim optou-se pela realização do teste Kruskal-Wallis para análise dos grupos estudados. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre padrão e a resina de poliuretano (G2) e a resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), verificou-se também que não há diferenças estatísticas entre a resina

pura e a modificada com diatomita (G2)=(G3), demonstrando que a incorporação de diatomita na proporção de 30% não interferiu na capacidade de cópia de detalhes do polímero. Foi observado ainda que existem diferenças estatisticamente significantes entre a resina de poliuretano (G2) e o gesso tipo IV (G1) ($P < 0,05$) condição também verificada para a resina de poliuretano modificada com diatomita (G3) e o gesso tipo IV (G1) ($P < 0,05$), demonstrando que a resina de poliuretano (G2) e a resina de poliuretano modificada com diatomita (G3) apresentam maior capacidade de cópia de detalhes quando comparado com o gesso tipo IV (G1).

GRÁFICO (1) Capacidade de cópia – Kruskal-Wallis – Diferença entre as Médias dos Postos.

A fidelidade de cópia dos materiais para modelo a base de gipsita e resina de poliuretano foi avaliada, neste estudo, pela capacidade destes em reproduzir sulcos presentes em moldes de silicona de adição obtidos do padrão de Ra de um Rugosímetro, condição descrita na metodologia. Metodologia semelhante foi utilizada de por MOSER et al.(1975); NOMURA et al. (1980) para determinar capacidade de cópia de materiais de modelagem.

Os resultados encontrados nos estudos de HOSODA & FUSAYAMA (1959) e ROSELINO & MAIA CAMPOS (1982), demonstraram que os materiais de modelagem, principalmente quando estes são à base de gipsita, não possuíam adequada capacidade de reprodução de detalhes presentes no molde. ATIZ & LORENCKI em (1969), também afirmaram que os gessos odontológicos não apresentavam capacidade em reproduzir detalhes fornecidos pelos materiais de moldagem. OMANA et al. em (1990) afirmaram que a compatibilidade do gesso e do material de moldagem estão diretamente relacionados à quantidade de detalhes reproduzidos nos troquéis (modelos), o que mostra uma inter-relação direta entre a compatibilidade dos dois materiais e sua capacidade de reprodução de detalhes. Conforme descrito na metodologia foi utilizado na confecção da amostra para análise da capacidade de cópia a silicona de adição, isto devido à

sua excelente capacidade de reproduzir detalhes o que foi referido por MAZZETO et al. (1990) e SHELBY et al. em (1991).

TORESKOG et al. em (1966), fizeram considerações para a superior capacidade das resinas epóxicas em reproduzir detalhes, o que também foi verificado por ROXBY & ANDERSON em (1972); SPRATLEY & COMBE em (1973); MOSER em (1975); FAN et al. em (1981); em KOZONO et al. em (1983); RIBAS & MACCHI em (1983); ULLO & WHIST em (1983); BAILEY et al. em (1988); e ZANI (1994). A única ressalva foi encontrada por SCOTTI (1994) que afirmou que as resinas epóxicas tinham uma melhor capacidade de reprodução de superfícies, enquanto que os gessos copiavam melhor a região de ângulos. Dessa maneira, a resina de poliuretano, por ser também um material polimérico, foi avaliada para a verificação da possível semelhança com a resina epóxica na capacidade de cópia de detalhes. A resina de poliuretano apresentou superior capacidade de cópia em relação ao gesso tipo IV (G1), de maneira semelhante à resina epóxica observada nos estudos citados acima.

RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR ABRASÃO E DUREZA SUPERFICIAL DOS MATERIAIS DE MODELAGEM.

A tabela (4) apresenta os valores de resistência ao desgaste por abrasão expressos pelos materiais para modelagem Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3).

Tabela (4): Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), perda de massa em gramas.

Fuji Rock G1	PU G2	PU+Diatomita G3
0.143	0.043	0.038
0.146	0.038	0.036
0.137	0.037	0.035
0.140	0.040	0.038
0.140	0.042	0.030
0.142	0.045	0.036
0.137	0.036	0.037
0.139	0.040	0.037
0.143	0.043	0.036
0.143	0.046	0.037

Na análise da resistência ao desgaste por abrasão os resultados apresentaram dados não paramétricos e assim optou-se pela realização do teste Kruskal-Wallis para análise dos grupos estudados. Não

foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre a resina de poliuretano (G2) e a resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), verificou-se também que há diferenças estatísticas significantes entre a resina pura (G2) o gesso tipo IV (G1) ($P < 0,05$) e também verificou-se que há diferenças estatísticas significantes entre a resina modificada (G3) e o gesso tipo IV (G1) ($P < 0,05$).

GRÁFICO (2) Resistência a Abrasão – Kruskal-Wallis – Diferença entre as Médias dos Postos.

Tabela (5): Avaliação da dureza superficial de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos em HRR.

Gesso tipo IV	Poliuretano	Poliuretano com diatomita
96	74	103
101	76	90
106	75	103
98	78	87
101	84	97
93	83	85
93	80	95
77	82	93
88	78	104

Analisando os resultados da Tabela (5) para a dureza superficial, após análise de Variância (ANOVA) e test Tukey verifica-se que existem diferenças estatisticamente significantes entre os grupos sendo $G1(\text{gesso tipo IV}) > G2(\text{resina de poliuretano})$ $p < 0,01$, $G1(\text{gesso tipo IV}) = G3(\text{resina de poliuretano modificada com diatomita})$ sendo $p > 0,05$ e $G3(\text{resina modificada com diatomita}) > G2(\text{resina de poliuretano})$ para $p < 0.01$.

GRÁFICO (3) Dureza Superficial Rockwell.

Segundo AIACH et al.; (1984) e FAN et al.; (1981), modelos odontológicos devem exibir uma dureza superficial que possibilite serem manipulados sem sofrerem danos em sua superfície. Para que isso aconteça, espera-se que os materiais de modelagem apresentem resistência ao desgaste por abrasão satisfatória.

Materiais a base de gipsita para confecção de modelos de trabalho, mais especificamente, gessos tipo IV e V, apresentam grande dureza de superfície, condição esta que foi verificado por DIAS (2000), mas por apresentarem baixa resistência à abrasão, FAN et al. (1981), modelos obtidos

com esses materiais são susceptíveis a fraturas de bordo e desgaste decorrentes da manipulação nas fases laboratoriais do processo de obtenção de restaurações indiretas.

PEYTON et al. em (1952), verificaram que os gessos apresentam seu valor máximo de dureza num intervalo de três dias. Os materiais analisados quanto à resistência ao desgaste por abrasão e dureza superficial foram analisados após 7 dias decorridos do vazamento.

Várias tentativas para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste por abrasão de modelos de gesso já foram realizadas: tratamento superficial com substâncias resinosas, uso de endurecedores, adição de lignosulfonados de cálcio e sódio ou impregnação de troquéis de gesso, empregando inclusive polímeros, TORESKOG et al. (1966); MASON (1970); COMBE & SMITH (1971); FUKUI et al (1980).

O estudo de DIAS (2000) mostrou que os gessos apresentam maior dureza superficial quando comparados com as resinas epóxicas, resultados semelhantes foram obtidos por VERMILYEA et al. (1979) e NOMURA et al. (1980), onde concluíram que a dureza superficial expressa pelas resinas epóxicas são inferiores às apresentadas pelo gesso melhorado, condição também verificada por FAN et al. (1981), que demonstrou em seu estudo a superior dureza superficial do gesso sendo de quatro a cinco vezes maior que a apresentada pela resina epóxica. Porém a

grande dureza superficial expressa pelos gessos IV ou V, não confere a modelos obtidos com esses materiais uma boa estabilidade superficial, pois segundo MOSER et al. (1975) modelos em gesso não resistem ao desgaste por abrasão, o que pode ser verificado na Tab. 4, que apresenta valores para a resistência ao desgaste por abrasão dos materiais de modelagem analisados nesse estudo.

RESISTÊNCIA A FRATURA POR IMPACTO EXPRESSA POR MATERIAIS DE MODELAGEM.

Tabela (6): Avaliação resistência a fratura por impacto de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos joules/metro.

Fuji Rock G1	PU G2	PU+Diatomita G3
14.8	56.2	65.6
14.1	57.3	66.8
15.3	55.5	64.5
16.4	56.3	67.3
13.4	57.7	63.5
14	53.6	68.3
14.8	54.6	65.7
14.1	52.4	66.8
13.9	56.5	65.6
15.2	56.6	67.1

Analisando os resultados da Tabela (6) para a resistência a fratura por impacto, após análise de Variância (ANOVA) e test Tukey verifica-se que após a incorporação de 30% de diatomita (G3) na resina de Poliuretano Pura (G2), demonstram um acréscimo na resistência ao desgaste a abrasão. Além disso, foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os grupos ($P < 0,01$), sendo que $G3 > G2 > G1$.

A incorporação de carga rígida particulada em uma matriz polimérica aumenta o módulo elástico do composto, e o efeito deste procedimento na resistência ao impacto do material pode ser considerado complexo.

Geralmente a presença de carga mineral em um polímero diminui a resistência ao impacto do sistema em relação à resina virgem. Isso pode ser explicado pelo fato de que inclusões presentes em uma matriz polimérica atuam como concentradores de tensão, reduzindo a energia requerida para a indução e propagação de trincas. Além disto, inclusões diferem substancialmente da matriz em ductilidade, possuindo alto módulo, pouca elongação e, portanto, fragilizam o composto. Entretanto, as cargas rígidas poderiam servir para desviar trincas e dissipar a energia associada ao seu crescimento, aumentando a resistência ao impacto do composto. Este fenômeno poderia ser enfatizado pela presença de agente de acoplagem, silanos e titanatos, que possuam o lado orgânico de maior peso molecular, reforçando os mecanismos de dissipação de energia do crescimento e de propagação da trinca, KATS & MILEWSKI (1987); NIELSEN (1974).

Também cabe ressaltar aqui que novamente a fração de empacotamento da carga é um fator muito importante. Cargas pobremente empacotadas ocupam volumes maiores e, portanto, contribuem com números maiores de concentradores de tensões, ou analisando o composto como um

todo, elas reduzem mais efetivamente a continuidade da matriz. Já que é a matriz quem mais absorve o choque do impacto, aquelas cargas que têm altas frações de empacotamento tenderão a reduzir a resistência ao impacto muito menos, para o mesmo volume relativo de carga.

As cargas geralmente utilizadas são muito mais rígidas do que os plásticos e, portanto, é fato bem conhecido que tais cargas aumentam a dureza do composto em relação à resina virgem KATS & MILEWSKI (1987); NIELSEN (1974). A dureza é função do volume relativo de carga e do módulo de carga. Outros fatores que podem influenciar a dureza de sistemas carregados são: grau de dispersão da carga na matriz polimérica; distribuição de carga; ligação interfacial; ligações cruzadas em aditivos; e provavelmente muitos outros fatores. DIAS em (2000), realizou estudo onde verificou aumento da dureza de modelos confeccionados em resina epóxica quando esta foi carregada com zirconita.

A Tabela (6) mostra os valores encontrados para a resistência a fratura por impacto e verificou-se que os gessos apresentam inferior resistência ao impacto quando comparados à resina de poliuretano. Analisando-se os valores expressos na tabela, verificou-se que a presença de diatomita, (carga), aumentou a resistência a fratura por impacto.

GRÁFICO (4) Resistência a Fratura por Impacto.

RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO, RESISTÊNCIA A TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL E RESISTÊNCIA A FLEXÃO TRÊS PONTOS EXPRESSAS POR MATERIAIS DE MODELAGEM.

Analisando os resultados da Tabela (7) (8) e (9) para a resistência a compressão, resistência a tração por compressão diametral e resistência a flexão três pontos e, após análise de Variância (ANOVA) e test Tukey verificou-se que após a incorporação de 30% de diatomita (G3) na resina de Poliuretano Pura (G2), observou-se um acréscimo na resistência a compressão, na resistência a tração por compressão diametral e também na resistência a flexão três pontos. Além disso, foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os grupos ($P < 0,01$), sendo que $G3 > G2 > G1$ (gesso tipo IV).

Tabela (7): Avaliação da resistência a compressão de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.

Gesso Fuji Rock G1	Resina de PU G2	Resina PU+Diatomita G3
240,02	394,25	493,62
254,78	319,31	517,89
274,23	343,57	467,15
228,78	335,11	542,09
273,42	376,98	527,28
261,67	320,08	487,47
262,64	355,34	512,12
265,78	363,76	503,44
234,89	345,54	522,17
262,64	351,22	533,33

GRÁFICO (5) Resistência a Compressão.

Tabela (8): Avaliação da resistência a tração por compressão diametral de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.

Gesso Fuji Rock G1	Resina de PU G2	Resina PU+Diatomita G3
158,25	363,77	572,89
140,5	397,05	561,46
151,13	390,12	564,95
141,2	399,49	571,67
155,95	373,14	561,36
158,05	383,76	537,16
155,74	377,78	549,59
135,89	367,75	543,27
136,03	378,75	554,57
142,31	377,07	547,88

GRÁFICO (6) Resistência a Tração.

Tabela (9): Avaliação da resistência a flexão três pontos de modelos produzidos em Gesso tipo IV (G1), Resina de poliuretano (G2), Resina de poliuretano modificada com diatomita (G3), valores expressos kgf.

Gesso Fuji Rock G1	Resina de PU G2	Resina PU+DiatomitaG3
12.1	71.49	99.09
15.52	70.31	95.33
10.54	77.31	94.08
13.66	63	96.29
13.52	57.49	101.42
12.67	70.13	97.74
12.26	68.42	102.87
12.82	72.77	104.81
10.82	77.64	96.53
13.24	65.59	100.92

Os ensaios de resistência à compressão, tração por compressão diametral e flexão três pontos foram realizados decorridos 7 dias da confecção da amostra, o tempo que normalmente o modelo será manipulado nas atividades de laboratório é de 24 horas, PEYTON et al. (1952), verificaram em seu estudo realizado em 1952 que a resistência seca do gesso tipo IV, mesmo tipo empregado no presente estudo, foi atingida após três dias do vazamento dos modelos. Em análise da maioria das embalagens de gesso tipo IV para troquel constatou-se que trazem números máximos para resistência compressiva obtidos quando decorridos 7 dias do vazamento, condição que foram realizados os ensaios. RUDD et al. em (1969) afirmaram que os moldes separados da impressão e expostos a secagem por período de 12 horas desenvolvem dureza superficial e resistência compressiva adicional.

Os modelos odontológicos são intensamente manipulados durante as fases laboratoriais dos procedimentos protéticos, iniciando-se já no momento de sua separação da impressão. Sendo assim, para que não percam a sua fidelidade, necessitam ser resistente à tração e à compressão. O gesso odontológico é amplamente utilizado na obtenção de modelos, mas devido à sua baixa resistência tênsil, freqüentemente sofrem fraturas, AIACH et al. (1984); DIAS et al. (2007). Modelos que apresentem preparados longos e estreitos se confeccionados em gesso fraturam-se com facilidade durante a remoção da impressão, BAILEY et al. (1988).

O estudo de DIAS 2007 mostra valores médios superiores para a resistência à compressão para as resinas epóxicas quando comparados com os gessos; observe que tanto a resina de poliuretano pura como a modificada com adição de diatomita apresentaram valores para resistência à compressão superiores aos expressos por modelos de gesso, condição semelhante foi observada para a resistência a tração. Valores diferentes foram obtidos por VERMILYEA et al. (1979), que investigaram três materiais para confecção de modelos a base polimérica e demonstraram que sua resistência à compressão após o período de 24 horas era semelhante à apresentada por modelos confeccionados em gesso, resultados que confrontam com obtidos por ZANIQUELLI (1991), que obteve para formulações de resina epóxica valores de resistência à compressão inferiores aos obtidos com gesso tipo IV.

A fragilidade do gesso quando comparado com a resina de poliuretano pura ou modificada carregada com diatomita com relação à resistência a esforços compressivos pode ser observada na Tabela (7), condição que também pode ser observada para a resistência a esforços de tração (compressão diametral) tabela (8). A resina de poliuretano pura ou modificada com diatomita suporta melhor, esforço compressivo e de tração quando comparada com gesso tipo IV, que devido a sua constituição cristalina fraturam-se rapidamente quando submetidos a esforços compressivos ou de tração.

O ensaio de flexão apresentou-se semelhante ao ensaio de compressão e tração por compressão diametral, pois neste ensaio quando a amostra é precionada esta etá sendo submetida a compressão e tração simultaneamente. Observando os valores verifica-se que a diatomita foi efetiva no ganho mecanico do polimero.

GRÁFICO (7) Resistência Flexural.

COMPORTAMENTO DIMENSIONAL EXPRESSO POR MATERIAIS DE MODELAGEM.

Tabela (10): Avaliação do comportamento dimensional, aferições da matriz metálica padrão valores em (mm³).

						Σ
Cone 1	89.191	89.156	89.202	89.177	89.189	89.183
Cone 2	87.463	87.456	87.467	87.474	87.459	87.463
Cone 3	85.953	85.920	85.976	85.945	85.943	85.947
Cone X	89.008	89.023	88.997	88.991	89.012	89.006

Tabela (11): Avaliação do comportamento dimensional, aferições do gesso tipo IV (G1) valores em (mm³).

						Σ
Cone 1	89.314	89.333	88.987	89.154	89.289	89.215
Cone 2	87.512	87.598	87.760	87.526	87.472	87.573
Cone 3	85.988	85.956	85.143	85.719	85.875	85.762
Cone X	89.132	89.269	88.745	88.984	89.012	89.028

Tabela (12): Avaliação do comportamento dimensional, aferições da resina de poliuretano (G2) valores em (mm³).

						Σ
Cone 1	88.214	88.148	88.243	87.876	88.322	88.160
Cone 2	83.996	84.213	84.156	83.876	84.321	84.112
Cone 3	82.041	82.719	83.265	83.314	81.976	82.663
Cone X	84.923	85.342	86.098	85.392	85.747	85.500

Tabela (13): Avaliação do comportamento dimensional, aferições da resina de poliuretano modificada com diatomita (G3) valores em (mm³).

						Σ
Cone 1	89.018	88.942	88.895	89.121	89.201	89.035
Cone 2	87.892	87.615	87.780	87.438	87.019	87.548
Cone 3	85.450	84.916	85.128	85.714	85.609	85.363
Cone X	87.348	87.748	88.756	88.867	89.043	88.352

Analisando os resultados das Tabelas (10) (11) (12) e (13) referentes ao comportamento dimensional e, após análise de Variância (ANOVA) e test Tukey verificou-se que a que não existe diferença estatística entre a matriz metálica, o grupo Gesso Tipo IV ($P>0.05$) e o grupo Poliuretano + Diatomita ($P>0.05$). Não existe diferença estatística também entre os grupos Gesso Tipo IV e Poliuretano + Diatomita ($P>0.05$). Foi observado que o Poliuretano + Diatomita apresenta maior estabilidade dimensional que o Polímero Puro ($P<0.05$). O Poliuretano Puro, quando comparado com a matriz apresenta uma contração de polimerização estatisticamente significativa ($P<0.05$), no entanto o acréscimo de Diatomita como fase de reforço estabiliza o polímero, uma vez que não foram observadas diferenças estatísticas entre o este grupo e a matriz metálica ($P>0.05$)

GRÁFICO (8) Estabilidade Dimensional.

A literatura sobre a precisão dimensional dos vários materiais para obtenção de modelos é equívoca, vários trabalhos presentes na literatura apresentam análises do comportamento dimensional de materiais empregados na obtenção de modelos, porém resultados diferentes são encontrados para os mesmos materiais, isso provavelmente devido à diversidade de metodologias empregadas nos estudos. BAILEY et al. em (1988), no entanto, afirmaram que modelos precisos são necessários nos procedimentos odontológicos.

O comportamento dimensional da resina de poliuretano pura e modificada com diatomita foi verificado por mensuração volumétrica dos modelos obtidos a partir de moldes de silicone de adição. Quando se analisa comportamento dimensional dos materiais de modelagem deve-se considerar o comportamento dimensional do material de moldagem. A estabilidade dimensional da silicona de adição foi analisada por GULKER em (1983), KEMPLER et al. (1983), dentre outros, também por McCROSSON et al. (1987), esses pesquisadores verificaram que as siliconas de adição têm largamente superado as siliconas de condensação, principalmente com relação ao seu comportamento dimensional, além de apresentar a maior capacidade de cópia de detalhes dentre os elastômeros disponíveis.

PRICE et al. em (1976), publicaram os resultados de um estudo comparativo de vários materiais para troquel. As resinas epóxicas apresentaram contração de $-0,24\%$, enquanto que o gesso expandiu $0,06\%$. Sugeriram que além do material, o tipo de preparo tem um papel diretamente relacionado com alterações dimensionais dos materiais de moldagem e de vazamento. No presente estudo optou por um cálculo volumétrico, diferente da maioria dos estudos encontrados na literatura que realizam mensurações lineares.

LOMBARDO et al. (1978) observaram que os gessos tipo III e tipo IV apresentavam comportamento dimensional satisfatório em

relação a um modelo padrão, embora alguma expansão fosse observada, expansão esta que era menor no gesso tipo IV.

Os seguintes pesquisadores quando realizaram seus estudos verificaram contração para resina epóxica quando empregada na confecção de modelos, OSTLUND & AKESSON (1960); PALMQVIST (1970); ROXBY & ANDERSON (1972); SPRATLEY & COMBE (1973); PRICE et al. (1976); AIACH et al. (1984); CAMPBELL et al. (1985); BAILEY et al. (1988); ZANI (1993); comportamento dimensional semelhante foi verificada para a resina de poliuretano em nosso estudo, assim como BLOEM et al (1989) ao contrário de KENYON (2005) que afirmou que a resina de poliuretano apresentava uma combinação de expansão linear e contração; ressalta-se que, no nosso estudo, a adição de 30% de diatomita eliminou a contração da resina.

Com relação ao comportamento dimensional do gesso, existe divergência entre resultados, pois no estudo de DIAS (2003), os gessos IV e V avaliados apresentaram expansão, o que foi também verificado por HOLLENBACK & SMITH (1967); TORESKOG et al. (1966); BAILEY et al. (1988) e ATIZ & LORENCKI (1969). DIAS em (2000) verificou contração para gessos tipo IV e V, resultados semelhantes foram obtidos por STEVENS & SPRATLEY em (1987), que verificaram contração para

troquéis de gesso na região cervical e em altura, no presente estudo o gesso tipo IV avaliado apresentou-se dimensionalmente estável.

Alguns autores como CHAFFEE et al (1997), nos dois artigos publicados, compararam o comportamento dimensional do gesso tipo IV e resina epóxica e verificaram que os resultados apresentaram-se semelhantes, concluindo que a resina epóxica poderia ser utilizada como um material alternativo ao gesso tipo IV para confecção de troquéis e modelo de trabalho. Esse mesmo resultado foi obtido por GREER & STEVENS (1988).

DIAS em (2003) verificou que modelos obtidos com a resina Epoxiglass 1504 apresentaram contração em altura, e os e com gessos tipo IV e V apresentaram expansão. SCHWARTZ et al. em (1981), constataram em seu estudo existir diferenças estatisticamente significantes no comportamento dimensional de modelos obtidos em gesso e resina epóxica quando analisados no sentido inciso-gengival “altura”. No presente estudo avaliou-se o comportamento dimensional de forma mais uniforme, análise volumétrica, e verificou-se o que polímero poliuretano é estável dimensionalmente quando modificado com diatomita.

NOMURA et al. em (1980), fizeram considerações com relação às possibilidades para se superar os inconvenientes dimensionais da resina epóxica. Propuseram o uso de espaçadores. Consideraram ainda que clinicamente o material vem sendo utilizado com sucesso, a resina de

poliuretano analisada neste estudo ainda não apresenta estudos onde o material foi utilizado clinicamente, mas os resultados encontrados apontam o material como sendo estável dimensionalmente.

Fabricantes de resinas epóxicas de nova geração para confecção de modelos afirmam: ter minimizado a condição de contração expressa pela resina; a precisão dimensional pode ser obtida utilizando corretamente as proporções base e catalisador; ciclos térmicos podem ser utilizados para controle da contração. Os pesquisadores CAMPBELL et al. (1985) e BAILEY et al. (1988); PAQUETTE et al. em (2000), concluíram que: o retardo da reação de cura da resina epóxica melhora o seu comportamento dimensional; as resinas exibem sutil contração e os gessos sutis expansão, condição diferente foi encontrado no presente estudo, onde a resina de poliuretano modificada com diatomita foi manipulada sem nenhum tipo de tratamento térmico, contudo apresentou comportamento dimensional semelhante ao gesso tipo IV, e os modelos produzidos com a resina apresentaram-se estatisticamente iguais a matriz da qual foram originados, ressalta-se a relação base/catalisador foi rigorosamente seguida. Condição semelhante foi verificada por RODRIGUES et al. em (1999), onde analisaram modelos produzidos em resina epóxica Sikadur 32 e gesso melhorado tipo IV Vel-mix, e verificaram que não havia diferenças significantes entre os materiais analisados quanto ao comportamento dimensional.

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

Com a realização desse estudo concluiu-se que:

1- A resina de poliuretano pura ou modificada com diatomita é compatível com os elastômeros silicone de condensação e adição.

2- A carga diatomita no percentual de 30% aumenta a dureza superficial, a resistência a compressão, a resistência a tração por compressão diametral, a resistência a fratura por impacto, a resistência a flexão três pontos, mas não aumentou a resistência ao desgaste por abrasão da resina de poliuretano.

3- A resina de poliuretano quando modificada com 30% de diatomita apresenta comportamento dimensional semelhante ao gesso tipo IV.

4- A diatomita reduziu a capacidade de copia da resina de poliuretano e aumentou sua rugosidade superficial, mas a resina carregada apresentou menor rugosidade superficial e maior capacidade de cópia que o gesso tipo IV

5- Diante dos resultados encontrados com a modificação da resina de poliuretano com 30% de diatomita, existe a viabilidade da utilização desse material para confecção de modelos odontológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIACH D et al. Dimensional accuracy of epoxy resins and their compatibility with impression materials. **J. Prosthet. Dent.**, v.52, n.4, p.500-4, 1984.

ALMEIDA, E.E.S. et al. Análise comparativa da alteração dimensional de materiais para obtenção de troquéis. **PCL**, Curitiba, v.4, n.21, p.407-412, set./out. 2002.

ASTM D4060 - 07 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abrase. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D4060-07 .

ASTM D695-02a Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D0695-02^a.

ATIZ PH; LORENCKI SF. Comparative accuracy of commonly used dental die materials. **J. Can. Dent. Assoc.**, v.35, n.6, p.302-3, 1969.

BAILEY JH et al. The dimensional accuracy of improved dental stone, silverplated and epoxy resin die materials. **J. Prosthet. Dent.**, v.59, n.3, p.307-10, 1988.

BLOEM T et al. Determination of the accuracy of three die systems. **J. Dent. Res.**, v.68, p.389, 1989. (Spec. Issue): [Resumo nº. 1662].

BOWEN RL. Use of epoxy resins in restorative materials. **J. Dent. Res.**, v.35, n.3, p.360-9, 1956.

CAMPBELL SD et al. Evaluation of a new epoxy resin die material. **J. Prosthet. Dent.**, v.54, n.1, p.136-45, 1985.

CHAFFEE NR et al. Dimensional accuracy of improved dental stone and epoxy resin die materials. Part I: Single die. **J. Prosthet. Dent.**, v.77, n.2, p.131-5, 1997.a

CHAFFEE NR et al. Dimensional accuracy of improved dental stone and epoxy resin die materials. Part II: Complete arch form. **J. Prosthet. Dent.**, v.77, n.3, p.235-8, 1997.b

DIAS, A. L. **Avaliação do comportamento dimensional e superficial de modelos odontológicos.** 2005. 69p (Dissertação – Mestrado em Clínica Odontológica). Universidade Vale do Rio Verde – UNINCOR – Três Corações – MG.

DIAS, S.C. **O uso da resina epóxica carregada com zirconita para obtenção de modelos, a partir de moldes com elastômeros.** Ribeirão Preto, 2000b, 138p. Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

DIAS SC; PANZERI H. Comportamento tênsil de modelos odontológicos. **17 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA ODONTOLÓGICA SBPqO.** Águas de Lindóia, 2000, (SP). A-114: 74, | Abstract |.

DIAS S. C. et al. Comportamento superficial de modelos odontológicos. **17 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA ODONTOLÓGICA SBPqO**. Águas de Lindóia, 2000, (SP). I-063: 19, | Abstract |.

DIAS, S. C. **Resina epóxica carregada com diatomita para confecção de modelos odontológicos**. Ribeirão Preto, 2003, 291p. Tese (doutorado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.

DIAS, S. C. et al. Impact fracture strength applied to dental modeling materials. **Brazilian Journal of Oral Sciences**, v. 6, p. 1349-1352, 2007

DIAS, S. C. et al. Resistência compressiva y traccional exhibida por un polímero alternativo utilizado en modelos odontológicos. **Acta Odontologica Venezolana**, v. 45, p. 301-304, 2007.

DIAS, S. C. et al . Rugosidade de diferentes tipos de gesso e dois tipos de resina epóxica utilizados como materiais de vazamento e análise da compatibilidade das resinas com materiais de moldagem.. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 36, n. 1, p 1 – 8, 2007.

FAN PL et al. Surface mechanical properties of stone, resin and metal dies. **JADA**, v.103, n.3, p.408-11, 1981.

FUKUI H et al. Effectiveness of hardening films on die stone. **J. Prosthet. Dent.**, v.44, n.1, p.57-63, 1980.

GETTLEMAN L; RYGE G. Accuracy of stone, metal and plastic die materials. **J. Calif. Dent. Assoc.**, v.46, n.1 p.28-31, 1970.

GONÇALVES, I. N. **Efeito do tratamento superficial da wolastonita na modificação do polipropileno.** São Carlos, 1995. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

GREER PJ; STEVENS L. Dimensional variability of die model systems. **Dent. Mat.**, v.4, n.3, p.139-43, 1988.

GULKER I. An evaluation of impression materials. **N.Y.St.Dent. J.**, v.49, n.8, p.555-7, 1983.

HOFFMANN MAF. **Diatomita.** São Paulo, 1948, 51p. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.

HOLLENBACK GM; SMITH DD. A further investigation of the physical properties of hard gypsums. **J. Calif. Dent. Assoc.**, v.43, n.3, p.221-7, 1967.

HOSODA H; FUSAYAMA T. Surface reproduction of elastic impressions. **J. Dent. Res.**, v.38, p.932-39, Apr. 1959.

ISO 1567:1999. Dentistry -- Denture base polymers. International Organization for Standardization / 01-Feb-1999

ISO 179-1:2000. Plastics -- Determination of Charpy impact properties -- Part 1: Non-instrumented impact test. 2000.

KATS HS & MILEWSKI JV. **Handbook of Fillers for Plastics**, New York, Van Nostrand Reinhold, 1987.

KEMPLER D et al. Clinical manipulative properties of silicone impression materials. **Quintessence Int.**, v. 14 n. 9, p. 893-7, Sep. 1983.

KENYON, B.J. et al. Dimensional accuracy of 7 die materials. **Journal Prosthodontic**. 14(1): p.25-31, Mar. 2005.

KYDD WL; WYKHUIS WA. A **modified** epoxy resin as a denture base material. **JADA.**, v.56, n.3, p.385-8, 1958.

KOZONO Y et al. Surface reproducibility of resin die material with various impression materials. **Dent. Mat. J.**, v.2, n., p.169-78, 1983.

LINDQUIST, T.J.; STANFORD, C.M.; KNOX, E. Influence of surface hardener on gypsum abrasion resistance and water sorption. **J. Prosthet Dent**. 2003 Nov; 90(5): p.441-6.

LOMBARDO JG et al. Comportamento de materiais para moldes e modelos (Verificação de alteração dimensional linear). **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.**, v.32, n.2, p.110-4, 1978.

MARK HF et al. – **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** – 2 ed., New York, John Wiley and Sons, v. 4, p. 284-298, 1989.

MASON HJ. Impregnation of stone dies with acrylic resin. **J. Prosthet. Dent.**, v.23, n.1, p.96-8, 1970.

MAZZETO MO et al. Estudo comparativo da capacidade dos elastômeros na reprodução e transferência de detalhes para os modelos de gesso. **Rev. Odontol. USP**, v.4, n.2, p.144-9, abr./jun. 1990.

McCROSSON J et al. Quantification of hydrogen gas released from polyvinylsiloxane impression materials in contact die stone materials. **J. Dent.**, v. 15, n. 3, p. 129-32, June 1987.

MOSER JB et al. Properties and characteristics of a resin die material. **J. Prosthet. Dent.**, v.34, n.3, 297-313, 1975. NEWMAN A; WILLIAMS JD. Die material for inlay and bridge work. **Brit. Dent. J.**, v.127, n.9, p.415-20, 1969.

NIELSEN L. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, cap 7, v. 2, Marcel Dekker, New York, 1974.

NOMURA, G.T.; REISBICK, M.H.; PRESTON, J.D. An investigation of epoxy resin dies. **J. Prosthet. Dent.**, v.44, n.1, p.45-50, 1980.

OMANA HM et al. Compatibility of impression and die stone material. **Oper. Dent.**, v. 15, n. 3, p. 82-5, May/June 1990.

ÖSTLUND, S.G.; AKESSON, N. A. Epoxy resins as die material. **Odont. Revy.**, v.11, n.1, p.225-34, 1960.

- PALMQVIST S. Metal sprayed dies: I dimensional accuracy. Comparative study. **J. Dent. Res.**, v.49, n.3: p.475-9, 1970.
- PAQUETTE JM et al. Dimensional accuracy of an epoxy resin die material using two setting methods. **J. Prosthet. Dent.**, v.83, n.3, p.301-5, 2000.
- PEREIRA, P. H. **Avaliação do comportamento mecânico de modelos obtidos em resina de poliuretano e análise de sua compatibilidade com diferentes materiais de moldagem.** 2005. 70p. Tese (doutorado). Universidade Vale do Rio Verde – UNINCOR, Três Corações.
- PEYTON FA et al. Surface hardness, compressive strenght, and abrasion resistance of indirect die stones. **J. Prosthet. Dent.**, v.2, n.3, p.381-9, 1952.
- PHILLIPS, R.W. **Skinner's Science of Dental Materials.** 9ed. Philadelphia, Saunders, 1991. 597p.
- PRICE RB et al. The dimensional accuracy of 12 impression material and die stone combinations. **Int. J. Prosth.**, v.4, n.2, p.169-74, 1991.
- RIBAS LMT; MACCHI RL. Características y propiedades de una resina epóxica para troqueles. **Rev. Asoc. Odontol. Argent.**, v.71, n.2, p.58-60, 1983.
- RODRIGUES DM et al. Acuidade dimensional de modelos obtidos em resina epóxica e gesso. **16 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA ODONTOLÓGICA SBPqO.** Águas de São Pedro, 1999, (SP). B-305: 177, | Abstract |.

- ROSELINO RB; MAIA CAMPOS G. Textura superficial dos modelos de gesso-pedra melhorado obtidos de moldes de elastômeros. **Rev. Fac. Farm. Odontol. Ribeirão Preto**, v.19, n.1, p.35-41, 1982.
- ROSSI RA. O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço termoplástico. **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, 454-459, 1991.
- ROXBY JR.; ANDERSON JN. Some uses of polyester resin. **Br. Dent. J.**, v.133, n.2, p.66-8, 1972.
- RUDD KD et al. Removable dies for crowns, inlays, and fixed partial dentures. **J. Prosthet. Dent.**, v.21, n.3, p.337-45, 1969.
- SCHELB E et al. Compatibility of type IV dental stones with polyvinyl siloxane impression materials. **J. Prosthet. Dent.**, v.58, n.1, p.19-22, 1987.
- SCHELB E et al. Surface detail reproduction of type IV dental stones with selected polyvinylsiloxane impression materials. **Quintessence Int.**, v.22, n. 1, p. 51-5, Jan. 1991.
- SCHWARTZ HB et al. Linear dimensional accuracy of epoxy resin and stone dies. **J. Prosthet. Dent.**, v.45, n.6, p.621-5, 1981.
- SCOTTI R et al. Materials for dies in fixed prosthesis: a comparative in vitro analysis of their detail-reproducing capacity and of their surface quality. **Minerva Stomatol.**, v.43, n.5, p.207-13, 1994.

- SHULUMPF H. Fillers and reinforcing in plastics – physiochemical aspects for the processor – **Kunststoffe**, v. 73 (9), 511-515, 1983.
- SOUZA CL. **Diatomita e Caulim do Recife em Composição de Borracha**. Recife, 1955, 51p. Tese (Concurso Professor Catedrático). Escola de Engenharia. Universidade do Recife.
- SOUZA JA. & CIMINELLI RR. Apostila sobre plásticos carregados reforçados, **1973, ABPOL**.
- SPRATLEY MH; COMBE EC. A comparison of some polymer containing die materials. **J. Dent.**, v.1, n.4, p.158-62, 1973.
- STEVENS L; SPRATLEY MH. Accuracy of stone, epoxy and silver plate-acrylic models. **Dent. Mat. J.**, v.3, n.1, p.52-5, 1987.
- STOLF, D.P. et al. Superficial texture of type IV, V, and reinforced stones. **PCL**, 2004; 6(31): p.297-305.
- TORRESKOG S et al. Properties of die materials: A comparative study. **J. Prosthet. Dent.**, v.16, n.1, p.119-31, 1966.
- TROTIGNON JP. Mechanical reinforcing effect of mineral fillers in polymers. **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, 391-398, 1991.
- ULLO CA; WHIST R. Selecting materials for the fabrication of dies. **Quint. Dent. Tech.**, v.7, n.8, p.497-502, 1983.

VERMILYEA SG et al. Evaluation of resin die materials. **J. Prosthet. Dent.**, v.43, n.3, p.304-7, 1979.

VILAR, W.D. Química e tecnologia dos poliuretanos. **Vilar Consultoria Técnica LTDA**, Rio de Janeiro, 1999.

WISKOTT A. Laboratory procedures and clinical implications in the making of casts. **Quintessence Int.**, v.18, n.3, p.181-92, 1987.

ZANI IM. **Avaliação do comportamento dimensional de modelos de resinas epóxicas obtidos em moldes de elastômeros**. São Paulo, 1993, 92p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.

ZANI IM. **Estudo comparativo de materiais para modelos analisando o comportamento dimensional e a capacidade de reprodução de detalhes em função de técnicas de vazamento**. São Paulo, 1994, 154p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.

ZANIQUELLI O. **Formulação e caracterização de misturas de resina epóxica mais material de carga para uso como material para modelos**. Ribeirão Preto, 1991, 80p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

APÊNDICE

Mechanical Analysis of a Polyurethane for use in Dental Modeling

Gisseli B. Ávila, DDS, MSc^a

Heitor Panzeri, DDS, MSc, PhD^b

^aPhD student, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Ribeirão Preto Dental School, São Paulo University, USP, Ribeirão Preto/SP, Brazil.

^bPhD, Professor of Dental Materials, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Ribeirão Preto Dental School, São Paulo University, USP, Ribeirão Preto/SP, Brazil.

Corresponding author:

Dra. Gisseli Ávila

R. Paraíba, n° 537, Poços de Caldas, MG, Brazil, CEP: 37701-022.

Phone: 55-35-3712 3169 - fax: 55-35-3722 3465 - e-mail: gisseliavila@hotmail.com

ABSTRACT

This study evaluated the high performance polyurethane resin 6470 and hardener Dt 082 (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., supplied by Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brazil) loaded with 30 % diatomite, for use in dental modeling. The material was manipulated in the ratio of 1:8 between resin and hardener, with the addition of the polyurethane accelerator in the proportion of one drop for each 200 grams of resin. Samples of pure resin, modified with diatomite type IV plaster (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA, were obtained for the following tests: resistance to compression; diametral compression test ASTM D 695 2(a) to obtain tensile strength, and resistance to fracture by impact ISO 179-1: 2000., three point bending flexural test (ISO 1567:1999); resistance to wear by abrasion, Standard ASTM D 4060. Samples were analyzed with regard to dimensional behavior in a profile projector (Mitutoyo – PJ-A3000 – Japan); surface roughness Ra, and capacity to copy details were analyzed in a Roughness meter (Mitutoyo – Surftest SJ-301 - Japan), surface hardness was analyzed in a Sussen Wolpert durometer Type Tester – HT1, with the Rockwell Hardness method. The compatibility of the resin with molding elastomers was analyzed by the criteria of modeling material adherence to the mold and color alteration of the model obtained. The resistance to compression test and diametral compression test for tensile strength were performed in a Universal Test Machine EMIC DL2000, with a 2000 Kgf load cell and speed of 1.3 mm/min. The bending flexural test was performed in the same equipment with a distance of 52 mm between the supports, 2000 Kgf load cell and speed of 5 mm/min. The resistance to fracture by impact was tested in a CEAST Impact Machine model Resil 25 using the Charpy type test. The test for resistance to wear by abrasion was performed in a TABER abrasimeter, which determines the loss of mass per 1000 cycles, using the standard CS-17 abrasive wheel (grindstone) with a 1000g load, ASTM D 4060. The data obtained were statistically analyzed by the analysis of variance and Tukey tests at the level of significance of 95%, and it was verified that: The pure or diatomite-modified polyurethane resin, considering the two criteria adopted, is compatible with condensation and addition silicone; the copying capacity of the resin was reduced with the addition of diatomite, but remained superior to that of type IV plaster; the diatomite interfered in the surface roughness of the polyurethane resin, but the values were lower than those presented by the type IV plaster; diatomite added to the polyurethane resin increased the surface hardness, resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to wear by abrasion, impact, and to three point bending flexure. The pure and diatomite-modified polyurethane resin were superior to type IV plaster for

resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to wear by abrasion, impact and three point bending flexure. Similar dimensional behavior was verified for type IV plaster and diatomite-modified polyurethane resin; the pure resin contracted, and the diatomite reduced polyurethane resin contraction. Conducting this study enabled the following conclusions to be drawn: The pure or diatomite-modified polyurethane resin is compatible with the condensation and addition silicone elastomers; the diatomite load of silicone percent increases the surface hardness, resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to fracture by impact, resistance to three point bending flexure, and resistance to wear by abrasion of polyurethane resin; when polyurethane resin is modified with 30% diatomite it has a dimensional behavior similar to that of type IV plaster; the diatomite reduced the polyurethane resin capacity to copy and increased its surface roughness, but the loaded resin presented less surface roughness and greater capacity to copy than the type IV plaster; in view of the results found by modifying the polyurethane resin with 30% diatomite, it is feasible to use this material in dental modeling.

INTRODUCTION

All the stages involved in the sequence of performing rehabilitative procedures are characterized by having a great potential for error. In particular, the phase that involves molding and obtaining models can be considered an extremely critical stage, since it constitutes exactly the time of transition from the clinical to the laboratory stage of the treatment. Therefore, the development of materials and techniques that increasingly improve both molding and the obtainment of models becomes essential, in order to achieve clinically successful treatment.

Obtaining dental models is one of the most important steps in oral rehabilitation, since this stage determines the time when indirect restorations are made without the patient being present¹. Thus it is essential for these models to be capable of reproducing the real clinical situation with maximum precision². Plaster products are widely accepted in dental prosthesis, in spite of some limitations. These limitations are mainly the low resistance to fracture, dimensional instability, technique sensitivity and low resistance to wear by abrasion³. Moreover, dental plasters do not have the same capacity for producing details observed in the elastomers^{4,5}.

Research for other dental modeling materials has resulted in a generation of polymer-based product alternatives to plasters, used in making precision models⁶. Several studies^{7,8,9,10} have been conducted to analyze the behavior of epoxy resin when used in dental modeling. In 2003, Dias¹¹ presented the advantages of enriching epoxy resin with diatomite, which provided greater smoothness of the models obtained, in addition to increasing the resistance to abrasion and better reproduction of details in comparison with the other plasters evaluated in the study.

According to Vilar¹², the polyurethanes are high performance industrial polymers, normally produced by the reaction with an isocyanate (di or polyfunctional) with a polyol or other reagents (polymerizing agents or chain extenders) containing two or more reactive groups. The hydroxyl-containing composites may vary with regard to molecular weight, chemical nature and functionality. The chemical nature as well as functionality of reagents can be chosen according to the desired properties. This flexibility of choice of reagents enables an ample variety of composites with different physical and chemical properties to be obtained, which allows the polyurethanes to occupy an important place in the world market of high performance synthetic polymers. This material is considered an innovation in terms of materials for obtaining models and dies, so that studies evaluating its properties are still scarce⁶.

This study presents a mechanical evaluation of a polyurethane resin modified with diatomite for use in making dental models.

Material and Method

The high performance polyurethane resin 6470 and hardener Dt 082 (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., supplied by Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brazil) was modified by the addition of diatomaceous earth (diatomite) a very light, powdery material, formed by the accumulation of siliceous frustules of dead diatomaceous algae, in the proportion of 30%. The resin was dosed in the proportion of 1/9 between resin and hardener, established by the manufacturer. The resin was manually manipulated for 30 seconds. A polyurethane accelerator was used (Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda., supplied by Maxepoxi, Santo Amaro, São Paulo, Brazil) in the proportion of one drop to every 200 grams of resin. The accelerator reduces the material hardening time to ± 30 minutes, the working time being ± 3 minutes.

Ten test specimens were made with pure resin, 10 with the resin modified with diatomite, and 10 with type IV plaster (Fuji Rock EP), GC America Inc-USA to perform each of the following tests: resistance to compression ASTM D 695 2(a), traction resistance to diametral compression ASTM D 695 2(a), resistance to fracture by impact ISO 179-1: 2000., resistance to three point bending flexure (ISO 1567:1999), resistance to wear by abrasion ASTM D 4060 standard. For the surface hardness test (Rockwell) 9 test specimens were made for each material being analyzed.

The resistance to compression test and diametral compression test for tensile strength were performed in a Universal Test Machine EMIC DL2000, (EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brazil), with a 2000 Kgf load cell and constant displacement speed of 1.3 mm/min.

The resistance to fracture by impact was tested in a CEAST Impact Machine model Resil 25 (CEAST – Pianezza, TO, Italy), using the Charpy type test. The test specimens were placed in the Ceaste test machine, in accordance with the specifications for the test. A formula was used to obtain the resistance to impact value (RI) in joules per meter, Where: $RI = \frac{\text{value obtained} - \text{standard calibration value}}{\text{Test specimen thickness}}$

$$RI = \frac{\text{valor obtido} - \text{valor padrão de calibragem}}{\text{Espessura do corpo} - \text{de} - \text{prova}}$$

The bending test was performed in an EMIC DL 2000 universal test machine (Emic - São José dos Pinhais, PR, Brazil), with the distance of 52 mm between the supports, with a 2000 Kgf load cell and speed of 5 mm/min. The rupture values were used to calculate the flexural strength by the following formula:

$$S = \frac{3wi}{2bd^2}$$

In which S = flexural strength (MPa) / i = distance between the points of support / b = test specimen width / d = test specimen thickness / w = maximum load for fracture.

The test for resistance to wear by abrasion was performed in a TABER abrasion meter, which determines mass loss per 1000 cycles, using the standard CS-17 abrasive wheel with a 1.000g load. The greatest mass loss identified signifies the least resistance to wear by abrasion, ASTM D 4060 Standard.

For the surface hardness test 27 metal matrixes with dimensions specifically for the surface hardness test were used. The matrixes were filled with the materials being analyzed. When seven days had elapsed after the test specimens were made, the test was performed using a Sussen Wolpert, type Testor – HT1 durometer. The Rockwell Hardness method was based on the penetration depth of a tempered steel ball measuring 12.7 mm into the part being tested, under a determined load. The process was performed in three stages, a) each test specimen was submitted to a pre-load (P1) of 10Kg and the meter was set to “zero” ; b) a 60kg load was applied which, added to the pre-load, resulted in a nominal load of the test (P1+P2) until the pointer of the indicator stopped. The application time of this load was 15 seconds; c) the supplementary load was removed, and the surface hardness readout was taken. The hardness result was given in HRR, in which H represents the test, (Hardness), R represents the technique (Rockwell) and R which represents the method used, which was the use of the 10 Kg pre-load, with the ball penetrator.

Results

With the object of comparing three modeling materials in the variation of the mean resistance to compression (Table 1), traction resistance to diametral compression (Table 2), resistance to fracture by impact (Table 3), resistance to three point bending flexure (Table 4), and resistance to wear by abrasion (Table 5), an analysis of variance based on a model of one factor (material) was used. The object of this parametric test was to compare more than two groups with regard to the mean of a variable of interest. When the analysis presented significant difference among the materials, the Tukey test was used with a level of significance of 5% ($\alpha = 0.05$) to establish the conclusions. It is pointed out that the presuppositions for the use of this analysis; that is, normality of residues and constant variance, were verified. All the results obtained by means of the mechanical tests performed were considered significant among the sample groups evaluated ($p < 0.001$), being $G3 > G2 > G1$.

After the incorporation of 30% diatomite (G3) into the pure polyurethane resin (G2), an increase in compressive strength was observed. In addition, statistically significant differences were found among the groups ($P < 0.001$), so that $G3 > G2 > G1$.

In the analysis of Traction Resistance to Diametral Compression the results were similar to those found in the Compression Resistance analysis. After the incorporation of 30% diatomite (G3) into the pure polyurethane resin (G2), an increase in Traction Resistance to Diametral Compression was observed. In addition, statistically significant differences were found among the groups ($P < 0.001$), so that $G3 > G2 > G1$.

In the analysis of Resistance to Fracture by Impact, the results after the incorporation of 30% diatomite (G3) into the pure polyurethane resin (G2), demonstrated an increase in the resistance to wear by abrasion. In addition, statistically significant differences were found among the groups ($P < 0.001$), so that $G3 > G2 > G1$.

In the analysis of Resistance to 3 Point Bending Flexure, the results after the incorporation of 30% diatomite (G3) into the pure polyurethane resin (G2), demonstrated an increase in Flexural Strength. In addition, statistically significant differences were found among the groups ($P < 0.001$), so that $G3 > G2 > G1$.

In the analysis of Resistance to Wear by Abrasion, the results after the incorporation of 30% diatomite (G3) into the pure polyurethane resin (G2), demonstrated an increase Resistance to Wear by Abrasion. In addition, statistically significant differences were found among the groups ($P < 0.001$), so that $G3 > G2 > G1$.

Discussion

The option was to load the resin with diatomite, a very light, powdery material formed by the accumulation of siliceous frustules of dead diatomaceous algae. Diatomite has perforations in its particles, which allow resins to penetrate, forming a network that reinforces the material¹¹. The diatomite used in this study for addition to the polyurethane polymer resin under the conditions that were used is considered as load. The load was used to seek mechanical gains for the resin. In some cases, loads are able to improve the properties of the polymeric matrix¹³. Diatomite is a mineral load, and to be considered light, it must be applied in proportions of over 5%¹⁴. In the present study the proportion of 30% was used.

The values expressed by the modeling materials with regard to the criterion resistance to abrasion, **Table (5)** demonstrate that the plaster presents lower resistance to wear by abrasion than the polyurethane resins. Considering this result, the benefits of the use of this material in modeling extensive and complex rehabilitations are pointed out. In rehabilitations, one expects that the models will not suffer wear by abrasion^{11,15}. Gypsum-based materials for making working models present great surface hardness, which was verified by DIAS¹⁰, but as they have low resistance to abrasion¹⁶, models obtained with these materials are susceptible to edge fractures and wear resulting from manipulation in the laboratory stages of the process for obtaining indirect restorations.

PEYTON¹⁷, as far back as 1952, verified that plasters present their maximum hardness value within an interval of three days. The materials analyzed for resistance to wear by abrasion were analyzed after seven days had elapsed from the time of obtaining the samples. Various attempts have been made to increase the hardness and resistance to wear by abrasion of plaster models: surface treatment with resinous substances, use of hardeners¹⁸; addition of calcium and sodium lignosulphonates, or impregnation of plaster dies with epoxy resin²⁰. The use of substances on the die surface compromises the juxtaposition of cast restorations, covers retentive details of preparations; the application of more than two layers of resinous material on the plaster die surface produces dimensional alterations of over 8 μ m²¹.

Some studies^{7,10,16} have shown that plasters present greater surface hardness when compared with epoxy resins and also verified that the surface hardness expressed by epoxy resins are lower than those presented by the improved plaster. This in turn,

presents surface hardness four to five times higher than that presented by epoxy resin. When observing **Table (6)** one verifies that the type IV plaster analyzed presents higher surface hardness than the polyurethane resin, but one also notes that the presence of the diatomite increases the surface hardness of the polymer. The high surface hardness expressed by the improved plasters does not confer good surface stability on the models obtained with these materials, as the plaster models do not resist wear by abrasion²², a condition that can be verified in **Table (5)**.

The loads generally used are very much more rigid than the plastics, and therefore, it is a well-known fact that such loads increase the composite hardness in comparison with that of virgin resin^{23,24}. Hardness is a function of the relative volume of load and the modulus load. Other factors that may influence the hardness of loaded systems are: degree of load dispersion in the polymeric matrix; load distribution; interfacial connection; crossed links in additives; and probably many other factors; when observing **Table (6)** one verifies that the presence of diatomite increased the surface hardness of the polyurethane resin.

Dental plasters are intensely manipulated during the laboratory stages of prosthetic procedures, and already begin the moment they are separated from the impression. Therefore, in order not to lose their fidelity, they need to be resistant to traction and compression. Dental plaster is widely used for obtaining models, but due to its low tensile strength, the models obtained with this material frequently suffer fractures.¹⁵ Models that present teeth that have been prepared long and straight in shape, if made of plaster, easily fracture during removal from the impression²⁵. Therefore, one expects the material used in dental modeling to resist the forces of traction. Considering the results for resistance to compression and traction by diametral compression in this study, expressed in **Tables (1) and (2)**, one verifies that the polyurethane resin - pure or modified with diatomite - presents higher resistance when compared with type IV plaster, a condition similar to that verified by DIAS¹¹ for another polymer used in dental modeling, in which it was verified that models obtained

with epoxy resin loaded with diatomite presented greater traction resistance to diametral compression than the models obtained with type IV plaster.

The incorporation of a rigid particulate load into a polymeric matrix increases the modulus of elasticity of the composite, and the effect of this on the resistance to impact is complex. Generally, the presence of mineral load in a polymer diminishes the resistance to impact of the system in comparison with that of virgin resin. This can be explained by the fact that the inclusions present in a polymeric matrix act as stress concentrators, reducing the energy required for the induction and propagation of cracks. Furthermore, inclusions differ substantially from the matrix as regards ductility, having a high modulus, and therefore, weaken the composite. Nevertheless, rigid loads can serve to divert cracks and dissipate the energy associated with their growth, increasing the resistance to impact of the composite^{23,24}.

It should also be pointed out that the packaging fraction of the load is a very important factor. Poorly packaged loads occupy larger volumes, and therefore, contribute to higher numbers of stress concentrators; or analyzing the composite as a whole, they reduce the matrix continuity more effectively. Since it is the matrix that absorbs most of the shock of impact, those loads that have high packaging fractions will tend to reduce the resistance to impact much less for the same relative volume of load; when observing **Table (3)** one verifies the effect of the diatomite load when incorporated into the polyurethane polymer. It was observed that the load increased the resin resistance to fracture by impact, a condition that can be attributed to the load distribution in the resin mass provided by its high permeability.

Various further studies are still required to make polyurethane resin loaded with diatomite feasible for clinical use in making models, but when the results expressed in the study are analyzed, one verifies a high potential for this material.

Conclusion

Conducting this study enabled the following conclusions to be drawn:

6- The diatomite load in the percentage of 30% increases the surface hardness, resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to fracture by impact, resistance to 3 point bending flexure and the resistance to wear by abrasion of the polyurethane resin.

7- In the comparison between the polyurethane resin modified with 30% diatomite and Type IV Plaster, the resin was superior in the tests of resistance to compression, traction resistance to diametral compression, resistance to fracture by impact, resistance to 3 point bending flexure and the resistance to wear by abrasion.

8- In view of the results found with the modification of polyurethane resin with 30% diatomite, it is feasible to use this material in dental modeling.

LITERATURE CITED

1. RUDD KD et al. Removable dies for crowns, inlays, and fixed partial dentures. *J. Prosthet. Dent.*, v.21, n.3, p.337-45, 1969.
2. STOLF, D.P. et al. Superficial texture of type IV, V, and reinforced stones. *PCL*, 2004; 6(31): p.297-305.
3. LINDQUIST, T.J.; STANFORD, C.M.; KNOX, E. Influence of surface hardener on gypsum abrasion resistance and water sorption. *J. Prosthet Dent.* 2003 Nov; 90(5): p.441-6.
4. CAMPBELL SD et al. Evaluation of a new epoxy resin die material. *J. Prosthet. Dent.*, v.54, n.1, p.136-45, 1985.
5. MAZZETO MO et al. Estudo comparativo da capacidade dos elastômeros na reprodução e transferência de detalhes para os modelos de gesso. *Rev. Odontol. USP*, v.4, n.2, p.144-9, abr./jun. 1990.
6. ALMEIDA, E.E.S. et al. Análise comparativa da alteração dimensional de materiais para obtenção de troquéis. *PCL*, Curitiba, v.4, n.21, p.407-412, set./out. 2002.
7. NOMURA, G.T.; REISBICK, M.H.; PRESTON, J.D. An investigation of epoxy resin dies. *J. Prosthet. Dent.*, v.44, n.1, p.45-50, 1980.
8. STEVENS L; SPRATLEY MH. Accuracy of stone, epoxy and silver plate-acrylic models. *Dent. Mat. J.*, v.3, n.1, p.52-5, 1987.
9. PHILLIPS, R.W. *Skinner's Science of Dental Materials*. 9ed. Philadelphia, Saunders, 1991. 597p.
10. DIAS, S.C. O uso da resina epóxica carregada com zirconita para obtenção de modelos, a partir de moldes com elastômeros. Ribeirão Preto, 2000b, 138p. Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
11. DIAS, S. C. Resina epóxica carregada com diatomita para confecção de modelos odontológicos. Ribeirão Preto, 2003, 291p. Tese (doutorado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.
12. VILAR, W.D. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Vilar Consultoria Técnica LTDA, Rio de Janeiro, 1999

13. TROTIGNON JP. Mechanical reinforcing effect of mineral fillers in polymers. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 391-398, 1991.
14. ROSSI RA. O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço termoplástico. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 454-459, 1991.
15. AIACH D et al. Dimensional accuracy of epoxy resins and their compatibility with impression materials. J. Prosthet. Dent., v.52, n.4, p.500-4, 1984.
16. FAN PL et al. Surface mechanical properties of stone, resin and metal dies. JADA, v.103, n.3, p.408-11, 1981.
17. PEYTON FA et al. Surface hardness, compressive strenght, and abrasion resistance of indirect die stones. J. Prosthet. Dent., v.2, n.3, p.381-9, 1952.
18. TORESKOG S et al. Properties of die materials: A comparative study. J. Prosthet. Dent., v.16, n.1, p.119-31, 1966.
19. COMBE EC; SMITH DC. Improved stones for the construction of models and dies. J. Dent. Res., v.50, n.4, p.897-901, 1971.
20. CAPAGNI WV et al. Measurement of coating agents used for surface protection of stone dies. J. Prosthet. Dent., v.55, n.4. p.470-4, 1986.
21. GHahremannezhad HH et al. Effects of cyanoacrylates on die stone. J. Prosthet. Dent., v.49, n.5, p.639-46, 1983.
22. SANAD ME et al. Hardening of model and die materials by epoxy resin. J. Dent. Res., v.8, n.2, p.158-62, 1980.
23. NIELSEN L. Mechanical Properties of Polymers and Composites, cap 7, v. 2, Marcel Dekker, New York, 1974.
24. KATS HS & MILEWSKI JV. Handbook of Fillers for Plastics, New York, Van Nostrand Reinhold, 1987.
25. BAILEY JH et al. The dimensional accuracy of improved dental stone, silverplated and epoxy resin die materials. J. Prosthet. Dent., v.59, n.3, p.307-10, 1988.

List of Tables

TABLE (1) Resistance to Compression, values in kgf.

Fuji Rock Plaster G1	PU Resin G2	PU Resin+Diatomite G3
240.02	394.25	493.62
254.78	319.31	517.89
274.23	343.57	467.15
228.78	335.11	542.09
273.42	376.98	527.28
261.67	320.08	487.47
262.64	355.34	512.12
265.78	363.76	503.44
234.89	345.54	522.17
262.64	351.22	533.33

TABLE (2) Resistance to traction by diametral compression, values in kgf.

Fuji Rock Plaster G1	PU Resin G2	PU Resin+Diatomite G3
158.25	363.77	572.89
140.5	397.05	561.46
151.13	390.12	564.95
141.2	399.49	571.67
155.95	373.14	561.36
158.05	383.76	537.16
155.74	377.78	549.59
135.89	367.75	543.27
136.03	378.75	554.57
142.31	377.07	547.88

TABLE (3) Resistance to fracture by impact, values in Joules/m.

Fuji Rock Plaster G1	PU Resin G2	PU+Diatomite G3
14.8	56.2	65.6
14.1	57.3	66.8
15.3	55.5	64.5
16.4	56.3	67.3
13.4	57.7	63.5
14	53.6	68.3
14.8	54.6	65.7
14.1	52.4	66.8
13.9	56.5	65.6
15.2	56.6	67.1

TABLE (4) Resistance to three point bending flexure, values in kgf.

Fuji Rock Plaster G1	PU Resin G2	PU Resin+Diatomite G3
12.1	71.49	99.09
15.52	70.31	95.33
10.54	77.31	94.08
13.66	63	96.29
13.52	57.49	101.42
12.67	70.13	97.74
12.26	68.42	102.87
12.82	72.77	104.81
10.82	77.64	96.53
13.24	65.59	100.92

TABLE (5) Resistance to wear by abrasion, loss of mass in grams

Fuji Rock Plaster G1	PU G2	PU+Diatomite G3
0.143	0.043	0.038
0.146	0.038	0.036
0.137	0.037	0.035
0.140	0.040	0.038
0.140	0.042	0.030
0.142	0.045	0.036
0.137	0.036	0.037
0.139	0.040	0.037
0.143	0.043	0.036
0.143	0.046	0.037

TABLE (6) Surface Hardness (Rockwell), values expressed in HRR.

PU Resin G2	PU Resin+Diatomite G3	Fuji Rock Plaster G1
74	103	96
76	90	101
75	103	106
78	78	98
84	97	101
83	77	93
80	95	93
82	93	77
78	104	88