

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE
MATERIAL RESTAURADOR ODONTOLÓGICO FOTOPOLIMERIZÁVEL
SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES NO PROCESSO DE
RETICULAÇÃO

Dissertação de Mestrado

Betsy Kilian Martins Luiz

Florianópolis
2002

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE
MATERIAL RESTAURADOR ODONTOLÓGICO
FOTOPOLIMERIZÁVEL SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES
NO PROCESSO DE RETICULAÇÃO**

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE
MATERIAL RESTAURADOR ODONTOLÓGICO FOTOPOLIMERIZÁVEL
SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES NO PROCESSO DE
RETICULAÇÃO

Betsy Kilian Martins Luiz

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros

Florianópolis
2002

Betsy Kilian Martins Luiz

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE MATERIAL
RESTAURADOR ODONTOLÓGICO FOTOPOLIMERIZÁVEL SUBMETIDO A
DIFERENTES CONDIÇÕES NO PROCESSO DE RETICULAÇÃO

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais no programa de Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 6 de novembro de 2002

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires – Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago – Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Lago

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Dedico este trabalho a meus pais,
Casimiro e Laura, à Arlete,
ao meu marido Flávio
e minha filha Lethicia,
pelo carinho, amor e compreensão
em todos os momentos.

“Quando você perder a esperança,
aprofunde o olhar nos olhos
de uma criança.”

(Araújo, M.C.M., 1998)

Agradecimentos

Ao professor Alfredo, por toda sua paciência e dedicação e transmissão de conhecimentos, desde meu ingresso no curso de mestrado.

A meus colegas de laboratório, por toda paciência e ajuda em todos os momentos, explicando os materiais de laboratório e o funcionamento dos equipamentos.

A Marly Soldi, por toda a paciência e palavra amiga, ajudando nas análises térmicas do laboratório de polímeros e contribuição científica.

Aos professores do laboratório de polímeros, por toda disposição e apoio.

Aos professores do laboratório de materiais, pela oportunidade do ingresso ao curso de mestrado e a ajuda durante o decorrer do curso.

A meus pais, Casimiro e Laura, pelo incentivo e carinho em todos os momentos de minha vida.

A minha sogra Arlete, pela disposição, ajuda e carinho.

A meu marido Flávio, pela paciência, carinho e compreensão em todos os momentos.

A minha filha Lethicia, que nem tinha nascido e já estava participando deste momento especial da minha vida.

A meus avós, irmãos, tios e primos, pelo pensamento positivo, palavra amiga e ensinamentos de vida.

A coordenadoria da Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial a Rosângela e Eliane.

Ao apoio financeiro da CAPES e à UFSC.

A empresa Vigodent, por fornecer gentilmente a resina composta para a pesquisa.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de tabelas	v
Nomenclatura e Notação	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 OBJETIVOS.....	07
2.1 Objetivo Geral	07
2.2 Objetivos específicos	07
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	08
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1 Materiais	13
4.2 Métodos	14
4.2.1 Obtenção dos corpos de prova	14
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho	15
4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	16
4.2.4 Análise Termogravimétrica	16
4.2.5 Gravimetria	17
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	17
4.2.7 Análise Termomecânica	18
4.2.8 Microdureza Vickers	19

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1 Caracterização da resina composta.....	20
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	20
5.1.2 Análise Termogravimétrica.....	24
5.2 Processo de reticulação.....	25
5.2.1 Cinética de reticulação.....	27
5.2.2 Grau de reticulação.....	33
5.3 Propriedades micro e macroscópicas.....	35
5.3.1 Gravimetria.....	35
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
5.3.3 Análise Termogravimétrica.....	43
5.3.4 Análise Termomecânica.....	44
5.3.5 Microdureza Vickers.....	47
6 CONCLUSÕES.....	51
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

Lista de Figuras

FIGURA 1. Esquema dos componentes estruturais do dente, da superfície externa para o interior: esmalte, dentina e polpa dental.	4
FIGURA 2. Classificação dos compósitos segundo Braden et al. ⁽⁴⁾	6
FIGURA 3. Esquema do mecanismo da reação química entre partícula de carga e o agente compatibilizante.....	9
FIGURA 4. Bisnaga que armazena a resina composta Fill Magic – Vigodente. a) corpos de prova e b) após fratura.	14
FIGURA 5. Espectro infravermelho da fase orgânica da resina composta.	21
FIGURA 6. Espectro infravermelho da fase inorgânica da resina composta.	22
FIGURA 7. Espectro por energia dispersiva da resina composta. O quadro inserido no interior da figura apresenta a percentagem em peso e atômica dos elementos oxigênio e silício.	23
FIGURA 8. Curva de TGA da resina composta para a faixa de temperatura ambiente a 700 °C.....	24
FIGURA 9. Espectro de infravermelho da resina composta, tratada com feixe de luz (foto) e com o calor (termo). As setas indicam as bandas de absorção relativas às ligações duplas e simples entre átomos de carbono.....	26
FIGURA 10. Curva de DSC da resina composta, do calor envolvido (em miliwatts) em função da temperatura.	27
FIGURA 11. Curvas de DSC à temperatura constante de 80, 120, 150 e 180 °C em função do tempo, para a resina composta.....	28
FIGURA 12. Gráfico do logaritmo da derivada de $(1 - \alpha)$ em relação ao tempo em função do logaritmo de $(1 - \alpha)$, para a cinética de reticulação a 80°C.....	31
FIGURA 13. Gráfico do logaritmo de k em função do inverso da temperatura.	32
FIGURA 14. Curvas de DSC do calor envolvido (mW) em função da temperatura (°C) da resina composta sem tratamento e após diferentes tempos de tratamento com a luz. .	33

FIGURA 15. Variação de calor envolvido na análise de DSC em função do tempo de tratamento com a luz da resina composta.....	34
FIGURA 16. Gráfico da variação de massa dos corpos de prova reticulados em diferentes tempos com a fonte de luz F2 e imersos em saliva artificial em função do tempo.....	37
FIGURA 17. Micrografias dos corpos de prova tratados: (a) 200 s com a fonte F 2 e (b) mantida em saliva artificial por 8 semanas.....	38
FIGURA 18. Micrografias da superfície dos corpos de prova tratados 200 s com a fonte F 2 e mantidos 48 h em (a) suco de limão e (b) refrigerante.....	39
FIGURA 19. Micrografias da fratura do corpo de prova tratado 40 s com a fonte F 1 e mantido em: refrigerante (a) do centro para a (b) superfície e em clorofórmio (c) do centro para a (d) superfície.....	41
FIGURA 20. Micrografias da fratura do corpo de prova tratado 20 s com a fonte F 2 e mantido em: refrigerante (a) do centro para a (b) superfície.....	42
FIGURA 21. Curva de TGA: (a) da resina composta, (b) tratada termicamente, (c) tratada por 20 s com o feixe de luz e (d) tratada 200 s com o feixe de luz.....	44
FIGURA 22. Gráfico da variação térmica linear do corpo de prova para a condição de tratamento de 80 s com a fonte F2 em função da temperatura.....	45
FIGURA 23. Microdureza Vickers nos diferentes intervalos de tempo e fontes F1 e F2.....	48
FIGURA 24. Microdureza Vickers dos corpos de prova tratados com o feixe de luz em diferentes intervalos de tempo, com a fonte F2 (controle), mantidos em saliva artificial por 8 semanas e em bebida de baixo pH por 48 horas.....	49

Lista de tabelas

TABELA 1. Composição da saliva artificial para 2 litros de água destilada.	18
TABELA 2. Valores das relações matemáticas de α obtidas através do programa Origin 6.0 para a cinética de reticulação à 80°C.....	30
TABELA 3. Valores da constante k e do valor correspondente a ordem de reação (n), para temperaturas determinadas.	31
TABELA 4. Coeficiente de expansão térmica linear para corpos de prova reticulados a diferentes tempos e intensidades do feixe de luz, para a faixa de temperatura de 40 a 120 °C.....	46

Nomenclatura e Notação

Métodos

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Ultravioleta - UV

Análise Termogravimétrica - TG

Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Microanálise por Energia Dispersiva - EDX

Análise Térmica Diferencial - DTA

Unidades

Micrometro - μm

nanômetro - nm

miliwatts - mW

miliwatts por centímetro quadrado - mW/cm^2

graus Celsius - $^{\circ}\text{C}$

HVN – microdureza Vickers

RESUMO

A estética dentária é um fator que nos dias atuais vem cada vez mais sendo requerido por parte dos profissionais e exigido pelos pacientes. O material restaurador odontológico conhecido como resina composta vem sendo otimizado para que além da estética, atenda aos requisitos de resistência e durabilidade. Após caracterizar a resina composta, pode-se avaliar o processo de reticulação em função da intensidade e do tempo de exposição ao feixe de luz, através da análise das propriedades físico-químicas e do comportamento térmico dos corpos de prova. O coeficiente de expansão térmico linear obtido foi da mesma ordem de grandeza para os corpos de prova submetidos a diferentes tempos de exposição e intensidade do feixe de luz; por outro lado a microdureza Vickers apresentou valores crescentes com o aumento do tempo de exposição. A influência de soluções ácida ou neutra nos corpos de provas foi analisada observando-se a perda de massa e a microestrutura, após mantê-los imersos em saliva artificial (pH = 5,8) e suco de limão ou refrigerante (pH = 2,2). Os corpos de prova apresentaram massa constante após serem mantidos imersos em saliva artificial durante 8 semanas ou em suco de limão ou refrigerante por 48 horas. Procedimentos pertinentes à otimização do uso clínico deste material restaurador são sugeridos em termos de tempo de exposição e intensidade do feixe de luz.

ABSTRACT

The aesthetic is a factor that nowadays has been each time more required by professionals and demand by patients. Dentistry restorative materials, commercially known by composite resins has been improved for that besides aesthetic they have strength and durability. After determined the main components of the composite resin restorative material it was studied the physical and chemistry properties and the thermal behavior of the specimens to evaluate the polymerization process related with the intensity and the time of exposition to light source. The linear thermal expansion coefficient was of the same characteristics for the specimens which had different times of treatment and intensity of the light source. However the Vickers micro hardness had growing values with the increase of the time treatment with the light beam. The influence of acid and neutral solutions on specimens was evaluated by mass lost and microstructure after maintaining these in artificial saliva (pH = 5,8), lemon juice and soft drink (pH = 2,2). The specimens maintained in artificial saliva by 8 weeks had a constant mass, as much as that ones maintained in lemon juice and softdrink by 48 hours. Related procedures to optimize the clinical use of this restorative material are suggested in terms of time of exposition and intensity of light beam.

1

Introdução

Durante muito tempo e ainda recentemente, os dentistas têm usado o amálgama para efetuar restaurações em dentes posteriores. As propriedades destas ligas foram melhoradas, significativamente, ao longo dos anos através de estudos e pesquisas. A vantagem do amálgama é que a reabilitação da função mastigatória pode ser conseguida de maneira rápida e fácil, com um material de baixo custo.

O amálgama, contudo, possui algumas propriedades desfavoráveis. Há uma crescente demanda de materiais restauradores com cor similar a do dente para substituir a estrutura dental perdida e para modificar o contorno e a cor do dente.

Em nenhuma época do passado a estética esteve em tão elevada prioridade quanto nos dias atuais. O amálgama não pode, certamente atender este requisito; além disso, há diminuição crescente de matérias-primas como mercúrio e prata podendo no futuro, elevar drasticamente o preço do material. Outras desvantagens são a corrosão, a facilidade de fratura e a grande quantidade de tecido dental sadio que tem de ser removido a fim de se obter uma forma de cavidade aceitável para uma boa retenção. Além de ser diferente da estrutura dental, o amálgama é um material quebradiço que possui baixa resistência à tração. Por estar sujeito à

corrosão, sua integridade estrutural degrada-se com o tempo. Em acréscimo, existe uma preocupação quanto a biocompatibilidade do amálgama, devido à liberação de íons metálicos no meio bucal.

Como o amálgama não adere a estrutura dental, ele não compensa a perda de resistência do dente devido à cárie e ao preparo de cavidade. O defeito marginal inicial que existe entre o amálgama e o dente, logo após a sua colocação, pode causar a sensibilidade pós-operatória, além de efeitos colaterais do amálgama sobre a mucosa bucal, bem como efeitos sistêmicos devido a reações alérgicas ou a outros tipos de hipersensibilidades.⁽¹⁾

Todos esses fatores juntamente com o aspecto do risco do amálgama à saúde, direcionaram a pesquisa odontológica ao desenvolvimento de uma alternativa ao amálgama. Este substituto deveria ser um material biologicamente aceitável, esteticamente agradável, com ótimas propriedades físico-químicas em meio bucal, para maior durabilidade de uma restauração.

Inicialmente surgiram as resinas restauradoras autopolimerizáveis, cujo processo de reticulação ocorre pela reação química após a mistura de componentes. Além do tempo limitado de trabalho para a realização da restauração após a mistura dos componentes, este sistema apresenta desvantagens.

As principais desvantagens das resinas autopolimerizáveis são: i) a necessidade de mistura de componentes; ii) dificuldade de caracterização da cor da resina e iii) ocorrência de porosidade no material pela inclusão de ar durante a mistura dos componentes. A porosidade é um fator que ocasiona prematuro manchamento superficial da restauração, modifica as propriedades físicas da resina e contribui, dessa forma, para o processo de desgaste da restauração.⁽¹⁾⁽²⁾

As resinas compostas fotopolimerizáveis surgiram para facilitar o procedimento restaurador, melhorar a estética e as propriedades físico-químicas da restauração e com isto

sua durabilidade. Estes tipos de resinas são reticulados pela exposição de seus constituintes a uma intensa fonte de irradiação eletromagnética. Os primeiros materiais que surgiram no mercado eram reticulados por uma irradiação ultravioleta, com comprimento de onda na faixa de 320 a 365 nm.

Os sistemas fotopolimerizáveis através de luz ultravioleta revolucionaram o mercado odontológico e ganharam aceitação imediata devido às suas vantagens como o controle do tempo de trabalho, redução da porosidade do material restaurador e melhor estabilidade de cor.

Entretanto, os malefícios da radiação ultravioleta e a limitada profundidade de reticulação, fizeram com que este sistema de reticulação não fosse utilizado por muito tempo. Este foi substituído pelos sistemas ativados por luz visível, que sofreu uma rápida evolução desde sua introdução em 1980 e hoje, domina o mercado mundial, provando sua eficiência e popularidade. ⁽¹⁾

A ampla utilização das resinas compostas fotopolimerizáveis acabou por criar uma crescente demanda pelas unidades emissoras de luz, os chamados fotopolimerizadores.

Os sistemas de polimerização por luz visível representam um fantástico avanço, mas devido à sua sensibilidade técnica, requerem cuidados constantes que, quando negligenciados, influenciam significativa e negativamente na prática diária.

As resinas compostas ativadas por luz visível, iniciam o mecanismo de reticulação por absorção de luz numa faixa específica de comprimento de onda, através de um componente alfa-diquetona, geralmente uma canforquinona, que uma vez ativada, reage com um agente redutor (amina alifática) para produzir os radicais livres.

O grau de conversão, portanto, não é somente dependente da composição dos reagentes, mas também da intensidade do feixe de luz que ativa o catalisador. A reticulação da resina composta autopolimerizável ocorre de maneira uniforme desde que a mistura seja

eficiente. Por outro lado, na resina composta fotopolimerizável a reticulação depende da eficiência do feixe de luz, ou seja, da capacidade de penetração no material restaurador que induz diferentes percentagens de reticulação, o que pode ocasionar prejuízos à restauração relacionada às suas propriedades mecânicas. Conseqüentemente existe uma relação direta entre a eficácia da restauração e a capacidade de reticulação proporcionada pelo feixe de luz irradiado por determinado período de tempo.

A verificação da intensidade do feixe de luz é freqüentemente negligenciada pelo profissional, que envolvido na rotina do consultório, esquece de averiguar a efetividade da fonte de luz.

Os principais problemas relacionados a uma inadequada reticulação da resina composta, são: i) o maior risco de agressão à polpa do dente, devido às características tóxicas do monômero não polimerizado; ii) mudança de coloração do material devido à incompleta reação dos reagentes e iii) a redução da resistência mecânica do material, com acelerado desgaste.

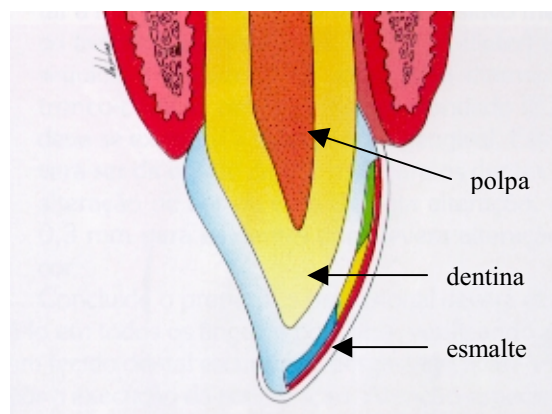


FIGURA 1. Esquema dos componentes estruturais do dente, da superfície externa para o interior: esmalte, dentina e polpa dental.

As resinas compostas são encontradas no mercado em bisnagas específicas, contendo o material na forma de uma pasta viscosa. Esta é utilizada pelo cirurgião-dentista que a coloca

em finas camadas, de aproximadamente 1 a 2 mm, na cavidade do dente a ser restaurada. Este material pode então ser adaptado à superfície do dente e tratado com feixe de luz, com comprimento de onda na faixa de 420 a 500 nm. A incidência de luz desencadeia o processo de reticulação do material e como consequência enrijece a resina composta, aumentando a sua resistência mecânica.

Segundo a literatura, as resinas compostas são obtidas a partir da incorporação de partículas inorgânicas a uma matriz orgânica e constituem o sistema restaurador, que tem revolucionado os conceitos da odontologia restauradora, sendo amplamente utilizado em dentes anteriores e posteriores. ^{(1) (3)}

A resina composta pode ser classificada segundo o tamanho e distribuição das partículas, conforme esquematizado na figura 2. As resinas compostas classificadas como macropartículas convencionais, têm um percentual de 75 % do peso de partículas com dimensões entre 1 e 3 μm , e as classificadas como micropartículas, com dimensões de 0,04 a 0,2 μm . As resinas compostas constituídas de 80 a 90 % em peso de partículas com dimensões em torno de 1 μm e o percentual restante com micropartículas, são denominadas de compósito híbrida. ⁽⁴⁾

Cada tipo de resina segundo a classificação citada possui vantagens e desvantagens de acordo com o tipo, tamanho e distribuição das partículas de carga na matriz orgânica. As resinas de micropartículas apresentam melhor estética do que as de macropartículas, pelo melhor polimento que proporcionam, já em relação às propriedades mecânicas as resinas de micropartículas possuem propriedades inferiores as de macropartículas. As resinas compostas híbridas foram desenvolvidas com a incorporação de micropartículas e partículas de tamanho intermediário as macropartículas, para apresentarem tanto o requisito de estética quanto resistência mecânica, sendo bastante utilizada tanto em dentes anteriores quanto posteriores. Foi utilizada no presente estudo resina do tipo híbrida.

O estudo das características dos materiais restauradores e a análise das propriedades micro e macroscópicas das resinas compostas fotopolimerizáveis, permite otimizar as condições de reticulação, buscando obter restaurações dentárias com maior durabilidade.

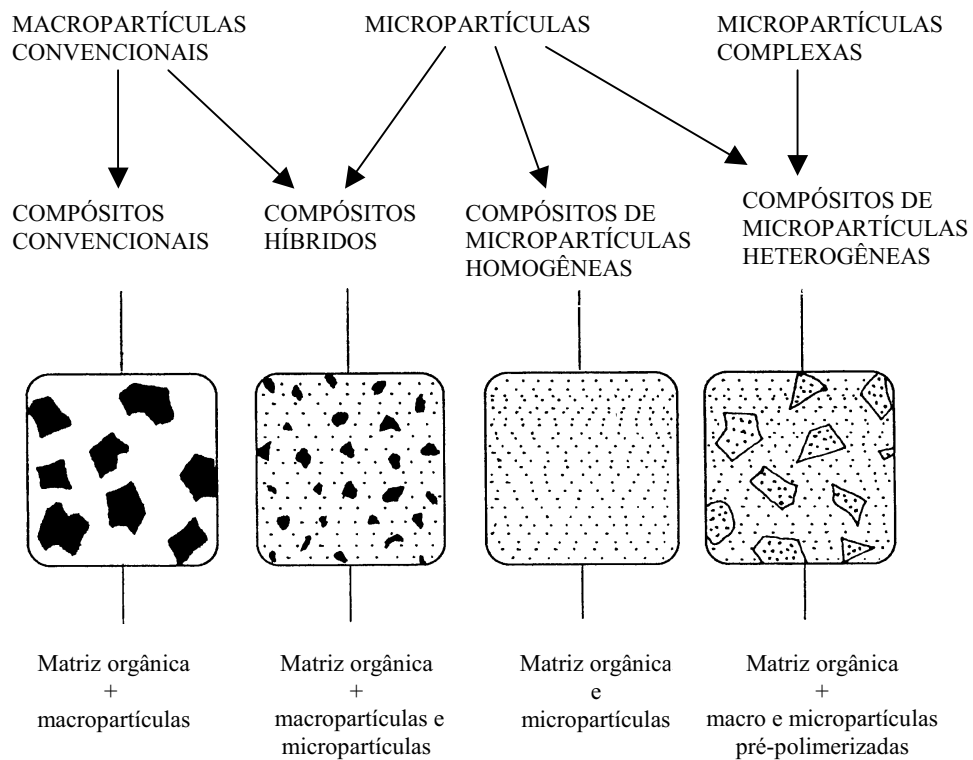


FIGURA 2. Classificação dos compósitos segundo Braden et al. ⁽⁴⁾

2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades micro e macroscópicas de corpos de prova obtidos a partir da resina composta fotopolimerizável, sob diferentes condições do processo de reticulação e após mantê-los em meio que simule o ambiente bucal.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar os principais componentes da resina composta.
- Estudar a cinética de reticulação da resina composta, sob um feixe de luz com comprimento de onda de 420 a 500 nm.
- Avaliar nos corpos de prova obtidos a partir da resina composta submetida a diferentes intervalos de tempo e intensidade do feixe de luz:
 - i) a degradação térmica,
 - ii) o comportamento de expansão térmica,
 - ii) a microdureza,
 - iii) a microestrutura da superfície e fratura,
 - iv) a perda de massa após a imersão em soluções com diferentes valores de pH em função do tempo.

3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Mesmo sendo o amálgama muito utilizado como material restaurador para dente posterior, por este material ter ótimas propriedades físico-químicas, é crescente a indicação do uso das resinas compostas, pois o amálgama não cumpre o requisito de estética, que é cada dia mais exigido pelos pacientes. As resinas compostas quando surgiram no mercado, eram apenas utilizadas em dentes anteriores, devido a pouca resistência às forças mastigatórias, as quais são submetidos os dentes posteriores.⁽⁵⁾ Porém, com a modificação de formulação dos constituintes destas como, por exemplo, o aumento do teor e dimensões das partículas inorgânicas, atualmente elas vêm também sendo amplamente utilizadas em dentes posteriores.

As resinas compostas são formadas predominantemente por uma fase orgânica e uma fase inorgânica, entre outros componentes em menor proporção tais como pigmentos, iniciadores de polimerização e agente compatibilizante que atua na interface destas duas fases. As propriedades físicas e químicas da resina composta dependem da composição da fase orgânica, assim como das dimensões e concentração do componente inorgânico.⁽⁶⁾⁽⁷⁾

A rugosidade na superfície das partículas inorgânicas favorece a retenção da fase orgânica durante o processo de reticulação. Esta retenção também pode ser favorecida pela reação química entre partícula de carga e a matriz de resina através do agente compatibilizante, de maneira que venha a evitar a propagação de trincas. O agente

compatibilizante mais comumente utilizado é o γ -metacriloxipropiltrimetoxi silano, cujo mecanismo da reação é ilustrado na figura 3.⁽⁴⁾

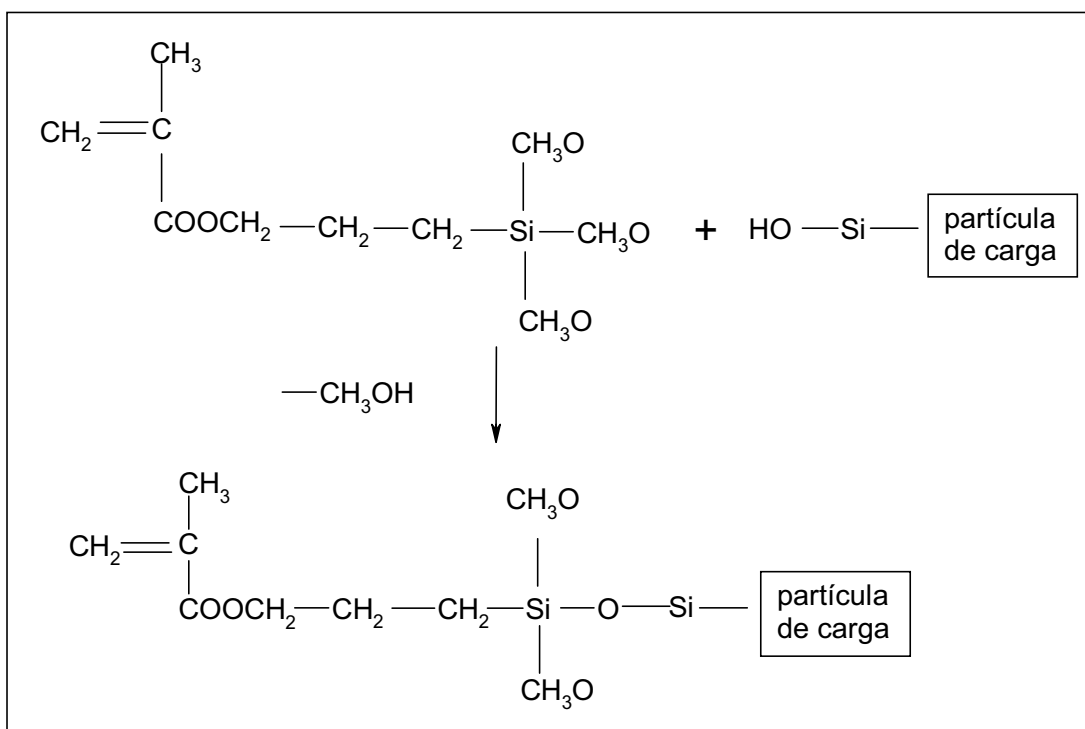


FIGURA 3. Esquema do mecanismo da reação química entre partícula de carga e o agente compatibilizante.

As resinas compostas devem apresentar alta resistência ao desgaste e adaptação à superfície dental, bem como microdureza da mesma ordem de grandeza do esmalte e dentina.

Outros requisitos para utilização da resina composta devem ser a estabilidade dimensional e a resistência sob esforços mastigatórios, de maneira que permita procedimentos restauradores tecnicamente simples, esteticamente agradável em termos de cor e longevidade das restaurações.⁽³⁾

Alguns fatores são necessários para a adequada reticulação dos materiais restauradores sob ação do feixe de luz, tais como intensidade, comprimento de onda, bem como tempo que

a resina deve ser submetida à radiação. Outros fatores, como o tipo de resina composta, espessura da camada e a distância da fonte de luz à superfície do material, também influencia no grau de reticulação. ⁽⁸⁾⁽⁹⁾

A intensidade da fonte de luz é uma função do tempo de utilização. A redução da intensidade pode diminuir o grau de reticulação da resina composta. Entre as conseqüências deste fato, está a redução da resistência mecânica, instabilidade de cor e aumento da absorção de água. Esses problemas podem ocasionar cáries, irritação à polpa do dente e diminuição da longevidade da restauração. ⁽⁸⁾

As restaurações também estão sujeitas às condições do meio bucal resultante do processo de mastigação, variação de pH e temperatura. Alguns trabalhos experimentais têm avaliado as mudanças de temperatura induzidas pela comida e bebida no meio bucal. É muito difícil ser preciso sobre cada evento, pois existe uma ampla variação nestes hábitos, dependendo do horário, tipo e local da boca. Entretanto, quando não há função mastigatória, nem contato com substância a diferentes temperaturas e a respiração não é bucal, a temperatura intraoral tem sido medida de $35,2 \pm 2,1$ °C. ⁽¹⁰⁾

O baixo valor de pH afeta a resistência de materiais restauradores, resinas compostas, em termos de decomposição da matriz e da ligação com as partículas de carga. ⁽¹¹⁾ A venda e consumo de refrigerantes (pH baixo) e sucos de fruta têm um crescente aumento na última década e contribuem diretamente para a erosão dental e em conseqüência do material restaurador. ⁽¹²⁾

A estabilidade dimensional dos compósitos dentários, ou seja, a não ocorrência de contração ou dilatação, é outra característica essencial e importante para a longevidade e função da restauração. ⁽⁵⁾ Em estudo comparativo, Watts et al. observaram mudanças dimensionais de materiais restauradores odontológicos, em meio aquoso e neutro, tendo a

resina composta mostrado pouca mudança dimensional, comparada com outros materiais restauradores. Isto pode ser atribuído a estabilidade química após fotopolimerização.⁽¹³⁾

O coeficiente de expansão térmico do esmalte, estrutura externa do dente é $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e da dentina, camada subjacente ao esmalte é $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Resinas compostas têm valores superiores deste coeficiente, quando comparado com o dente. Esta diferença de expansão resulta em fendas entre a restauração e o dente, que permitem o ingresso de fluídos e bactérias após o paciente beber ou comer substâncias com outra temperatura que não seja a da boca.⁽⁴⁾

Propriedades físicas e mecânicas críticas associadas com as resinas compostas odontológicas são influenciadas pelo nível de conversão ou grau de reticulação obtido durante a reação química do material, ou seja, quando as ligações duplas carbono-carbono ($\text{C} = \text{C}$) do monômero isolado são convertidas para uma rede tridimensional de ligações simples.⁽¹⁴⁾ Baixos níveis de conversão da resina composta influenciam significativamente nas propriedades mecânicas da resina composta, limitando a sua durabilidade em meio bucal.⁽¹⁵⁾

Idealmente, as resinas restauradoras odontológicas deveriam ter todos os seus monômeros convertidos em polímeros durante a reação de polimerização. Entretanto, todos os monômeros de dimetacrilato, composto encontrado nas resinas compostas, exibem considerável insaturação residual no produto final, com um grau de conversão em torno de 55 a 75 %, sob condições convencionais de irradiação.^{(15) (16) (17)} Spahl cita que o grau de conversão das resinas compostas varia entre 35 e 77 %.⁽¹⁸⁾

Bagis e Rueggeberg mostraram que o processo de aquecimento, após a reticulação da resina composta denominado tratamento pós-cura, melhora significativamente as propriedades físicas do material restaurador, testando a hipótese da reticulação adicional do polímero pela incorporação de resina não reagida dentro da rede polimérica.⁽¹⁹⁾ Isto mostra a influência do calor na reticulação da resina composta. Para Peutzfeldt e Asmussen, a utilização de

tratamento com o calor a 110 °C por 10 a 60 min, mostrou ser um adequado método pós-cura. ⁽²⁰⁾

Muitos fatores, como a composição da resina, geometria da amostra, concentração do fotoiniciador, intensidade e duração da irradiação, temperatura de cura e exposição ao oxigênio, estão relacionados com a extensão da reticulação. ⁽¹⁶⁾ Observou-se que altas intensidades do feixe de luz favorecem a reticulação das resinas, com propriedades físicas e mecânicas superiores quando da utilização de um feixe de luz com menor intensidade. ⁽¹⁸⁾

A partir do estudo de vários aspectos relacionados com a reticulação da resina composta fotopolimerizável, estudou-se as características micro e macroscópicas deste material restaurador, submetido a diferentes condições no processo de reticulação e após mantê-los em meio que simule o ambiente bucal.

4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A resina composta Fill Magic do tipo híbrida, da indústria Vigodent, foi gentilmente fornecida pelo fabricante. Esta resina foi adicionada em clorofórmio na proporção de resina/solvente de 2:8 (massa/volume), solubilizando a fase orgânica e a fase insolúvel sendo separada por centrifugação. As fases orgânica e inorgânica foram analisadas pelos diferentes métodos que serão descritos a seguir.

Para obtenção do feixe de luz, foram utilizados dois sistemas comerciais, Primelite – Dentsply e Ultralux IC Eletronic – Dabi Atlante, que estavam sendo utilizados em consultórios odontológicos no município de Florianópolis. A intensidade do feixe de luz do aparelho Primelite foi 50 mW/cm^2 e Ultralux IC Eletronic foi 500 mW/cm^2 , os quais denotaremos por F1 e F2 respectivamente.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção dos corpos de prova

Um molde de aço inox foi utilizado para obtenção de corpos de prova com dimensões de 6 mm de diâmetro de 1 mm de espessura. A resina composta foi colocada no molde, utilizando-se uma espátula, e posteriormente tratada com o feixe de luz.

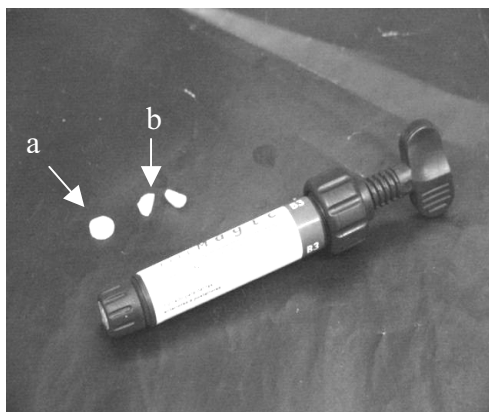


FIGURA 4. Bisnaga que armazena a resina composta Fill Magic – Vigodente.

a) corpos de prova e b) após fratura.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região de infravermelho permite avaliar absorção de energia devido à vibração entre os átomos, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas dos polímeros. Através desta análise, é possível avaliar a ocorrência de reações de degradação e formação de ligações cruzadas.

O espectro infravermelho foi obtido utilizando-se a seguinte metodologia: i) a parte inorgânica foi misturada com brometo de potássio (KBr) e obtido uma pastilha; ii) a parte orgânica foi inicialmente dissolvida em clorofórmio e um delgado filme espalhado sobre uma pastilha de KBr, seguindo da evaporação do solvente. Para completa evaporação do solvente, as pastilhas contendo o filme da parte orgânica foram mantidas numa estufa a vácuo durante 24 h e posteriormente mantidas a 180 °C por 30 min, num forno elétrico convencional, ou tratadas com o feixe de luz por 200 s. Estas amostras foram denotadas de acordo com o tipo de tratamento, como termo, foto e resina, dependendo se foram tratadas no forno elétrico convencional, com o feixe de luz ou sem tratamento. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho - Perkin-Elmer 16, com transformada de Fourier.

4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O método de calorimetria diferencial de varredura pode ser utilizado para estudar quantitativamente as transições térmicas de polímeros, determinando-se o grau de conversão em um processo de reticulação.

O princípio do método consiste em aquecer uma pequena quantidade da amostra e uma referência, sob atmosfera inerte. À medida que ocorrem transições que absorvam ou liberem uma determinada quantidade de calor, a mesma quantidade de calor é fornecida, igualando a quantidade de calor entre a amostra e a referência. Esta quantidade de calor é quantificada, fornecendo os valores correspondentes à variação de entalpia das transições, bem como as temperaturas de fusão, cristalização, degradação ou transição vítrea. ⁽²¹⁾

Os experimentos de DSC foram realizados no equipamento DSC – 50, da Shimadzu, utilizando-se amostras da ordem de 6 mg de resina composta, em recipiente de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram submetidas ao aquecimento, da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Esta técnica consiste na medida da variação da massa da amostra, quando submetida a um aquecimento programado em atmosfera inerte. As análises foram realizadas num equipamento TGA-50, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio e em recipiente de platina.

4.2.5 Gravimetria

Os corpos de prova foram imersos em saliva artificial por oito semanas e em refrigerante e suco de limão por 48 horas a 36 °C. A variação de massa foi acompanhada por gravimetria, utilizando balança analítica de precisão Mettler AE 100, em intervalos de tempo de uma semana para as amostras mantidas em saliva e 24 h para as amostras estocadas em refrigerante e suco de limão. O pH das soluções foi determinado utilizando-se um pHmetro B 374, da Micronal.

Para cada condição de tempo de tratamento e intensidade do feixe de luz, oito corpos de prova foram utilizados no experimento. Foram mantidos a 36 °C, simulando a condição do meio ambiente bucal, em saliva artificial com pH 5,8, em suco de limão com pH 2,2 e refrigerante com pH 2,3.

A saliva artificial foi obtida em farmácia de manipulação, conforme os reagentes listados na tabela 1 e o volume completado para 2 litros com água destilada.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio Phillips, modelo XL 30, com fonte de elétrons de tungstênio, detector de elétrons secundários e foi realizada microanálise por energia dispersiva (EDX).

As amostras foram criogenicamente fraturadas, colocadas em porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro num metalizador, modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments).

TABELA 1. Composição da saliva artificial para 2 litros de água destilada.

reagentes	massa (g)
Cloreto de potássio	6,250
Cloreto de sódio	8,650
Cloreto de magnésio	0,558
Cloreto de cálcio	1,662
Fosfato de potássio	8,035
Fosfato de ácido de potássio	3,260
Sorbitol 70%	0,427
Fluoreto de sódio	0,043
Benzoato de sódio	10,0

4.2.7 Análise Termomecânica (TMA)

O equipamento utilizado foi um TMA-50, da Shimadzu, onde os corpos de prova foram submetidos à variação da temperatura de 20 a 110 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. Esta análise permitiu observar o comportamento de variação dimensional dos corpos de prova em função da temperatura. Realizou-se o experimento de TMA com 5 corpos de prova para cada condição de tempo de tratamento e intensidade do feixe de luz.

4.2.8 Microdureza Vickers (HV)

A microdureza Vickers baseia-se na resistência que o material oferece à penetração de uma ponta de diamante em forma de pirâmide com base quadrangular e ângulo entre as faces de 136°, sob uma carga de 100 g por um tempo de 10 s. Os testes de dureza, especificamente a microdureza, estão incluídos em especificações da Associação Dental Americana (ADA).⁽²²⁾ O ensaio de microdureza foi realizado no microdurômetro HMV – 2000, da Shimadzu.

O valor de microdureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo de prova.

Os experimentos de análises por FTIR, UV, TGA, DSC e tratamento dos corpos de prova em meio neutro e ácido, foram realizados no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química e o ensaio mecânico de microdureza e a microscopia eletrônica, foram executados no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica.

5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da resina composta

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Através da análise dos espectros de infravermelho pode-se caracterizar os grupos funcionais presentes na estrutura dos polímeros, resultante de reação química de formação de ligações cruzadas entre os componentes ou de degradação da cadeia macromolecular. Interações fracas entre grupos funcionais, tais como: ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, também podem ser avaliadas através de deslocamentos das bandas de absorção. ⁽²³⁾

Na figura 5 é apresentado o espectro de infravermelho da fase orgânica da resina composta solúvel em clorofórmio. Os números de onda das principais bandas correspondentes aos grupos funcionais estão relacionados a seguir:

- i) 3440 cm^{-1} → grupo hidroxila (O – H)
- ii) 1719 cm^{-1} → grupo carbonila (C = O)
- iii) 1637 cm^{-1} → ligações duplas entre átomos de carbono (C = C)
- iv) 1608 cm^{-1} → ligação simples entre os átomos de carbono (C – C)

- v) $1167\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ grupo éster $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$
- vi) $1046\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ grupo éter $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; os quais concordam com os valores apresentados na literatura.⁽²⁴⁾

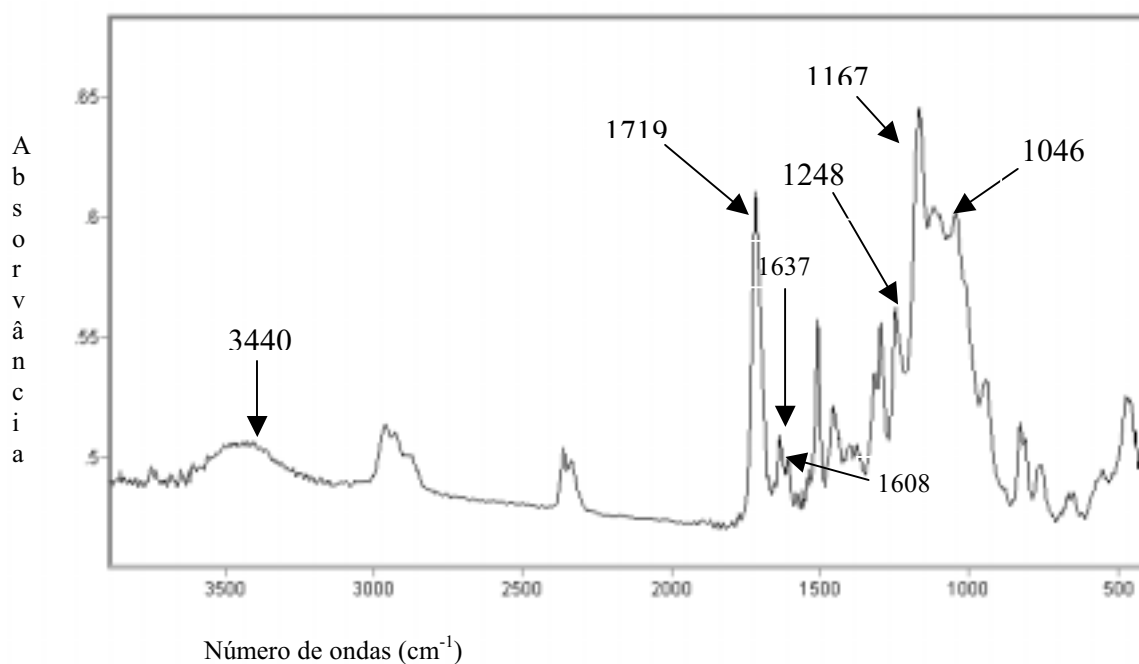
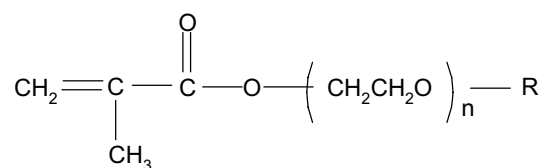
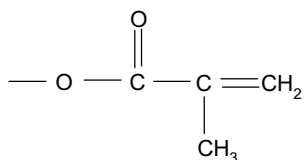
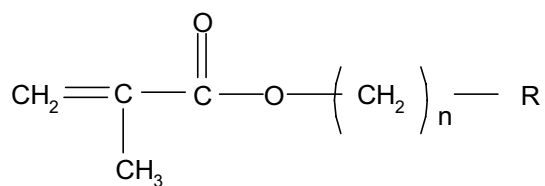


FIGURA 5. Espectro infravermelho da fase orgânica da resina composta.

A partir das bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho, figura 5, a presença de grupos acrilatos e duplas ligações entre átomos de carbono sugerem a existência de um dos compostos apresentados a seguir:





Onde R pode ser: H, CH₃ ou

O espectro de infravermelho da fase inorgânica da resina composta, insolúvel em clorofórmio (figura 6), apresenta uma banda a 1090 cm⁻¹ característica do silício. Esta banda se encontra na faixa 830 a 1110 cm⁻¹, conforme indicada na literatura.⁽²⁶⁾



FIGURA 6. Espectro infravermelho da fase inorgânica da resina composta.

A figura 7 mostra o espectro por energia dispersiva da fase inorgânica utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A percentagem em peso dos átomos de silício e oxigênio foi de 55,21 e 44,79%, respectivamente. Sabendo que a massa atômica do Si é 28,08 g e do O é 16 g, obteve-se o número de átomos de Si e O presente na fase inorgânica como igual a 2 e 3, respectivamente. A partir do número total de átomos, a percentagem atômica calculada de cada elemento foi de 41,2% de silício e 58,8% de oxigênio. Esta relação concorda com as análises anteriores as quais indicam que a fase inorgânica da resina composta é constituída basicamente por oxigênio e silício.

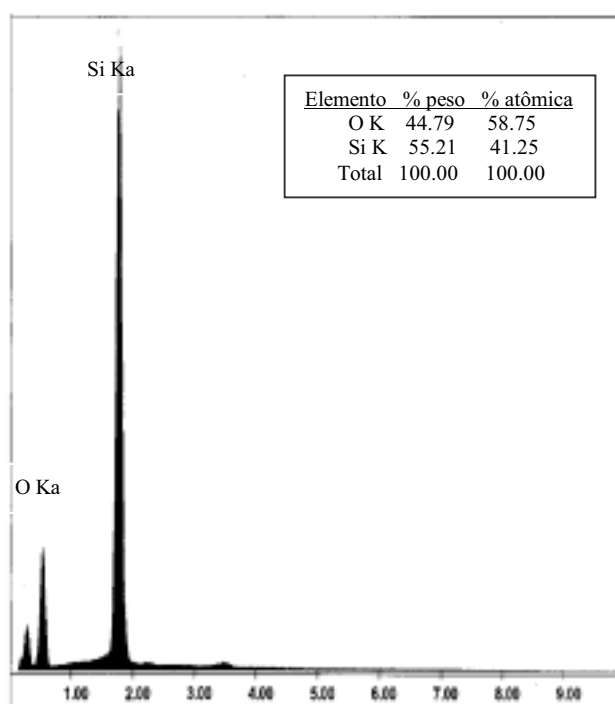


FIGURA 7. Espectro por energia dispersiva da resina composta. O quadro inserido no interior da figura apresenta a percentagem em peso e atômica dos elementos oxigênio e silício.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A figura 8 apresenta a curva de TGA da resina composta. A degradação do material ocorre em duas faixas distintas de temperatura, de 180 a 360 °C e de 360 a 700 °C com 10 e 13 % de perda de massa do material, respectivamente. O resíduo, que corresponde à fase inorgânica foi de 77 %. Em temperaturas abaixo de 180 °C a resina apresenta estabilidade térmica, sem que ocorram reações de decomposição com perda de massa.

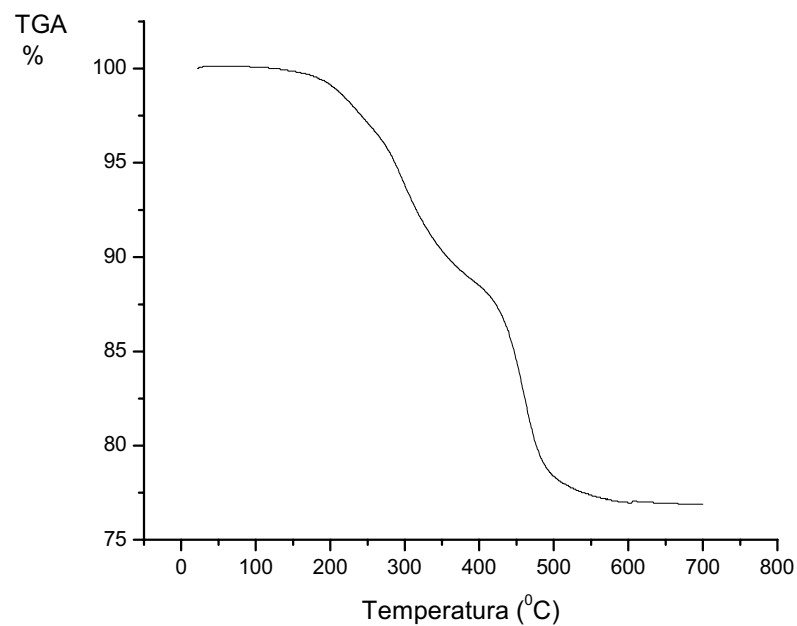


FIGURA 8. Curva de TGA da resina composta para a faixa de temperatura ambiente a 700 °C.

5.2 Processo de reticulação

A resina composta tratada com o feixe de luz (fonte F2) ou com o calor, apresentou alteração da intensidade das bandas a 1608 cm^{-1} relativa à ligação simples (C – C) e 1637 cm^{-1} à ligação dupla, entre átomos de carbono no espectro infravermelho, em relação à resina sem tratamento, conforme ilustrado no espectro da figura 9. Mudanças da intensidade destas bandas têm sido utilizadas em diferentes trabalhos ^{(25) (26) (27) (28)}, para avaliar o grau de cura ou reticulação de resinas, uma vez que a redução da banda correspondente a dupla ligação entre os átomos de carbono ocorre quando da quebra desta ligação para formação da cadeia polimérica.

Silikas et al ⁽¹⁷⁾ expressaram o grau de cura de resina composta comercial, antes e após o processo de reticulação, em percentagem relativa da intensidade das bandas referentes às ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, utilizando diferentes tempos de tratamento e intensidades do feixe de luz. A resina composta reticulada por 10 s com uma intensidade de 200 mW/cm^2 e 40 s com uma intensidade de 750 mW/cm^2 apresentaram 26,9 e 60,3% de grau de cura, respectivamente.

Tarumi et al ⁽¹⁴⁾ determinaram o grau de cura de quatro compósitos contendo bis-GMA {2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano} e TEGDMA (tri-etileno glicol dimetacrilato), a diferentes composições na mistura. O grau de cura (DC) de cada compósito foi determinado a partir da razão entre as intensidades das bandas de absorção a 1637 cm^{-1} (C = C) e a 1608 cm^{-1} (C – C), antes e após a cura da resina, expressa pela equação 1, onde h corresponde a altura da banda. O grau de cura foi proporcional a presença de TEGDMA na mistura.

$$DC = 1 - \frac{\left(\frac{h_{c=c}}{h_{c-c}}\right)_{pós-cura}}{\left(\frac{h_{c=c}}{h_{c-c}}\right)_{sem-cura}} \quad (1)$$

No presente estudo, foi utilizada a equação 1 para determinação do grau de cura da resina composta fotopolimerizável, a partir do espectro de infravermelho da fase orgânica, obtendo-se os valores de 47 e 57 % correspondente à resina tratada com a luz foi e pelo calor, respectivamente.

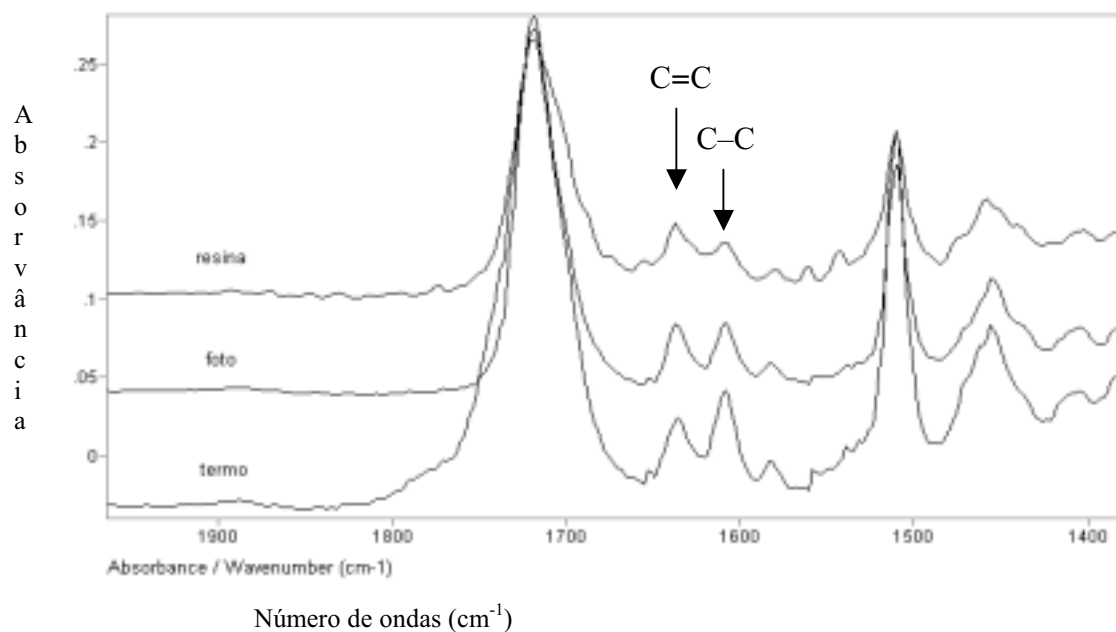


FIGURA 9. Espectro de infravermelho da resina composta, tratada com feixe de luz (foto) e com o calor (termo). As setas indicam as bandas de absorção relativas às ligações duplas e simples entre átomos de carbono.

5.2.1. Cinética de reticulação

A curva de DSC permite avaliar a faixa de temperatura que ocorre a reticulação da resina, através do pico exotérmico. Na curva de DSC da resina composta, mostrada na figura 10, o processo de reticulação se inicia a 150 °C tendo continuidade até 180 °C, sendo o pico exotérmico a 174 °C e o calor envolvido no processo de reticulação do material de 4,46 J/g. A partir deste comportamento, selecionaram-se temperaturas de 80, 120, 150 e 180 °C para acompanhar a cinética de reticulação da resina composta.

O calor envolvido na reação de reticulação em função do tempo foi acompanhado nas temperaturas especificadas anteriormente, cujas isotermas são apresentadas na figura 11.

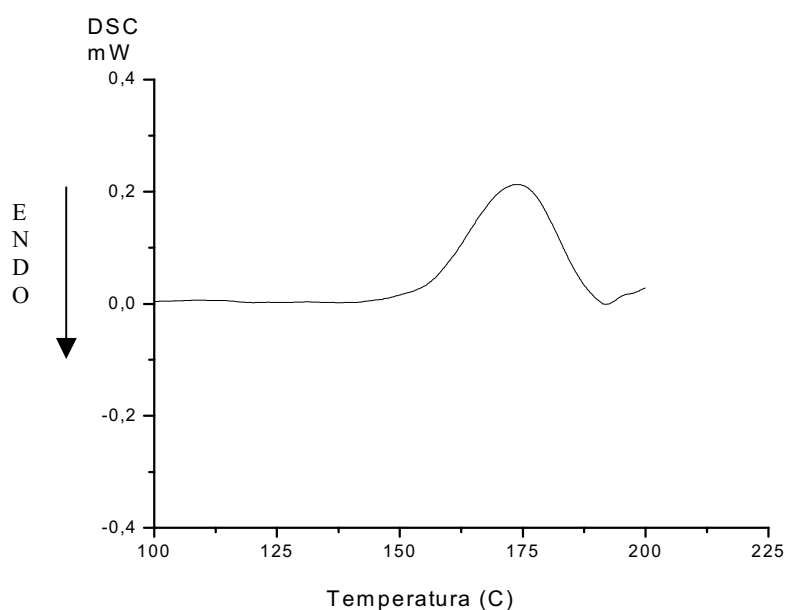


FIGURA 10. Curva de DSC da resina composta, do calor envolvido (em miliwatts) em função da temperatura.

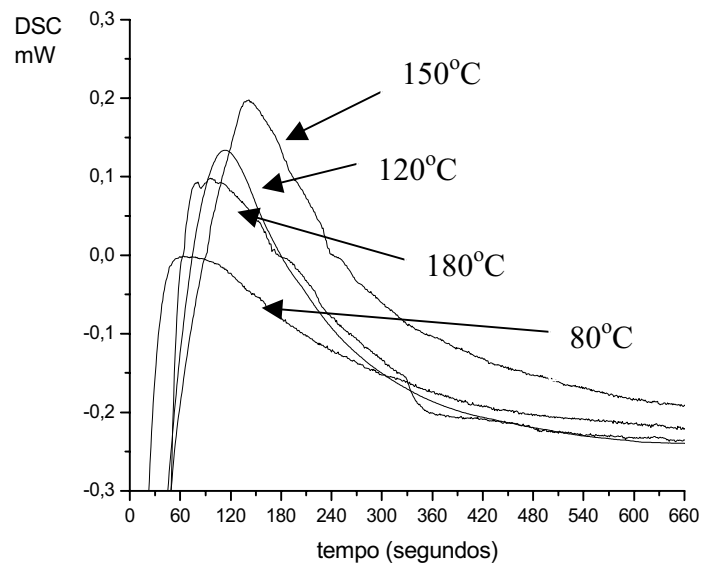


FIGURA 11. Curvas de DSC à temperatura constante de 80, 120, 150 e 180 °C em função do tempo, para a resina composta.

A seguir será descrito o tratamento utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos do processo de reticulação para a resina composta, a partir da equação de velocidade expressa pela equação 2,

$$v = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

onde os símbolos denotam:

v a velocidade,

k constante de velocidade

n a ordem da reação

α a concentração do componente reacional expressa pela razão da área sob a curva num determinado tempo e a tempo infinito (A_t/A_{total})

Inicialmente foi utilizado o tratamento matemático para determinação dos parâmetros cinéticos, integrando-se a equação 2 para valores de n igual e diferente da unidade, conforme descrito na literatura. ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ Entretanto, a utilização dos valores experimentais da concentração do componente reacional em função do tempo forneceu valores baixos do coeficiente de correlação, correspondendo a erros grandes na determinação do valor experimental de n .

O valor da derivada da curva de composição do componente reacional em função do tempo foi calculado através do programa Origin 6.0. (tabela 2), a partir das curvas de DSC a temperatura constante.

Lembrando que:

$$v = \frac{-d(1-\alpha)}{dt} \quad (3)$$

e substituindo na equação 2, após aplicar o logaritmo nos dois termos da equação, tem-se:

$$\ln \left[\frac{-d(1-\alpha)}{dt} \right] = \ln k + n \ln(1-\alpha) \quad (4)$$

A partir da equação 4, um gráfico do logaritmo da derivada de $(1 - \alpha)$ em relação ao tempo em função do logaritmo de $(1 - \alpha)$, permite calcular através do coeficiente linear e do coeficiente angular os valores da constante k e da ordem de reação, respectivamente. A figura 12 mostra este gráfico para uma cinética de cura na temperatura constante de 80 °C. A tabela 2 apresenta os valores correspondentes para esta temperatura.

Os valores da ordem de reação e da constante de velocidade do processo de cura nas temperaturas selecionadas para avaliar a cinética de cura estão relacionados na tabela 3.

TABELA 2. Valores das relações matemáticas de α obtidas através do programa Origin 6.0 para a cinética de reticulação à 80°C.

Tempo (s)	Área (A)	$A_t/A_{total} (\alpha)$	$1-\alpha$	$d(1-\alpha)/dt$	$\ln(1-\alpha)$	$\ln-(d(1-\alpha)/dt)$
30	5.09	0.09	0.91	-0.00392	-0.09203	-5.54282
60	11.89	0.20	0.79	-0.00384	-0.2299	-5.56137
90	18.44	0.32	0.68	-0.00356	-0.38351	-5.63842
120	24.25	0.42	0.58	-0.00312	-0.54283	-5.77149
150	29.26	0.50	0.49	-0.00266	-0.70409	-5.92935
180	33.49	0.58	0.42	-0.00226	-0.86396	-6.09365
210	37.1	0.64	0.36	-0.00193	-1.02407	-6.24929
240	40.2	0.69	0.30	-0.00165	-1.18555	-6.40543
270	42.84	0.74	0.26	-0.00141	-1.34717	-6.56162
300	45.11	0.78	0.22	-0.00121	-1.51066	-6.72019
330	47.03	0.81	0.19	-0.00101	-1.67346	-6.89443
360	48.63	0.84	0.16	-0.00084	-1.83284	-7.08131
390	49.95	0.86	0.13	-0.00069	-1.98663	-7.265
420	51.06	0.88	0.12	-0.00059	-2.13722	-7.42052
450	52.03	0.90	0.10	-0.00052	-2.2904	-7.55956
480	52.87	0.91	0.08	-0.00045	-2.44511	-7.68916
510	53.62	0.92	0.07	-0.00041	-2.60693	-7.79521
540	54.3	0.93	0.06	-0.00037	-2.78039	-7.89825
570	54.91	0.94	0.05	-0.00033	-2.96662	-8.02186
600	55.44	0.95	0.04	-0.00028	-3.16246	-8.17309
630	55.89	0.96	0.03	-0.00023	-3.3654	-8.37603
660	56.24	0.97	0.02	-0.00019	-3.55777	-8.5684
690	56.55	0.976	0.02	-0.00016	-3.76588	-8.71501
720	56.81	0.98	0.01	-0.00014	-3.98158	-8.86624
750	57.04	0.985	0.01	-0.00012	-4.22106	-8.97387
780	57.25	0.988	0.01	-0.00009	-4.50483	-9.26155
810	57.37	0.991	0.009	-0.00007	-4.71247	-9.58001
870	57.69	0.996	0.003	-0,00015	-5.66798	-9.06918

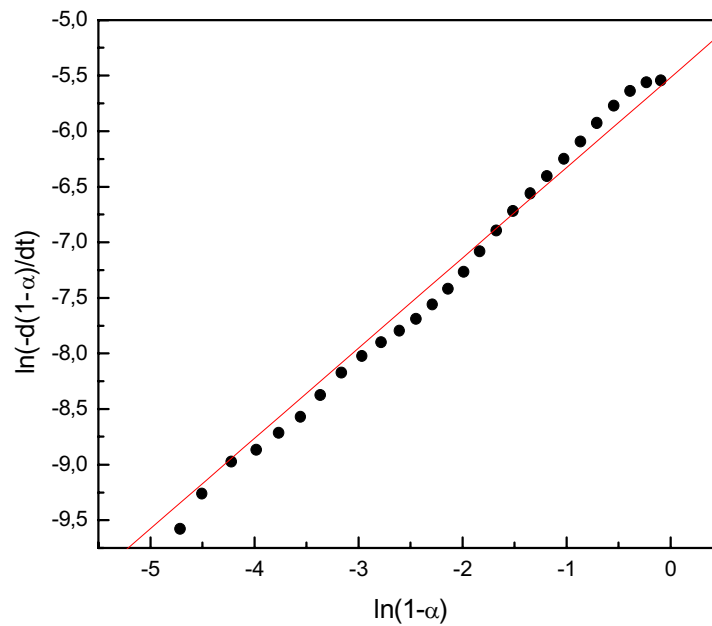


FIGURA 12. Gráfico do logaritmo da derivada de $(1 - \alpha)$ em relação ao tempo em função do logaritmo de $(1 - \alpha)$, para a cinética de reticulação a 80°C .

TABELA 3. Valores da constante k e do valor correspondente a ordem de reação (n), para temperaturas determinadas.

Temperatura (K)	n	r	$k (10^{-3}\text{s}^{-1})$
353	0,81	0,98	4,0
393	0,71	0,97	4,8
423	0,61	0,97	5,0
453	0,71	0,97	4,8

Silikas e Watts ⁽³¹⁾ estudaram a viscosidade de resinas contendo diferentes tipos de grupamentos acrilato e a relação com o percentual de diluente, determinando a energia mínima necessária para desencadear a reação química de reticulação, energia de ativação, na faixa de 20 kJ/mol.

Neste trabalho, a energia de ativação determinada a partir do coeficiente angular do gráfico do logaritmo da constante k em função do inverso da temperatura (equação 5), conforme mostrado na figura 13, foi igual a 2,61 kJ/mol.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Este valor de energia de ativação para a resina composta foi diferente do valor determinado por Silikas e Watts, devido provavelmente a diferença na formulação da resina composta estudada.

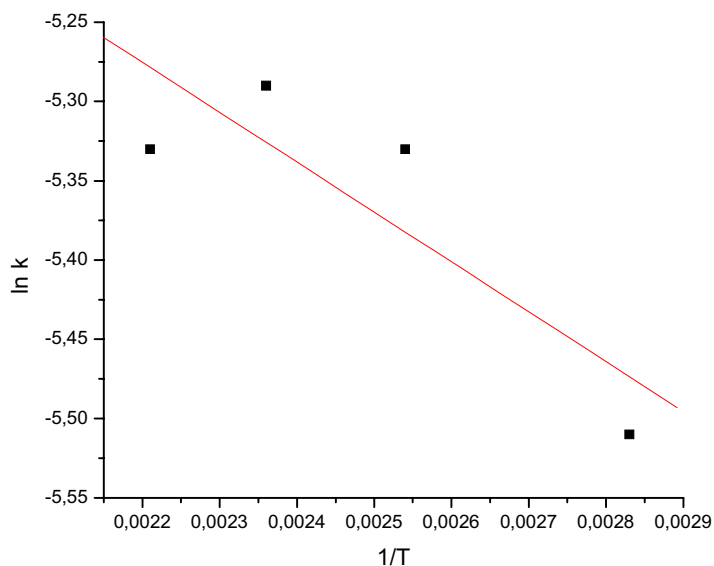


FIGURA 13. Gráfico do logaritmo de k em função do inverso da temperatura.

5.2.2 Grau de reticulação

Segundo instruções do fabricante, a resina composta é reticulada quando em camadas com uma espessura máxima de 2 mm sob feixe de luz com intensidade apropriada, durante 40 s. Neste trabalho foram utilizados intervalos tempo de exposição da resina ao feixe de luz de 20, 40, 80 e 200 s, de maneira que fosse avaliados a influência do tempo de tratamento do material com o feixe de luz nas propriedades do material restaurador.

A curva de DSC da resina composta e do material tratado por diferentes intervalos de tempo com o feixe de luz é apresentada na figura 12. A diminuição da área da curva ocorreu com o aumento do tempo de tratamento com a luz, devido ao aumento do grau de reticulação da resina composta, resultando uma menor quantidade de grupamentos que não reagiram no material, sendo menor a quantidade de calor envolvido na curva de DSC.

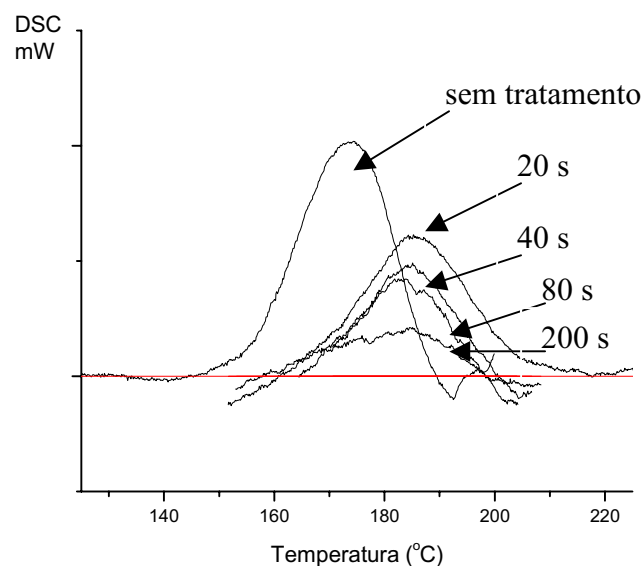


FIGURA 14. Curvas de DSC do calor envolvido (mW) em função da temperatura (°C) da resina composta sem tratamento e após diferentes tempos de tratamento com a luz.

A figura 15 apresenta a variação de calor envolvido nas curvas de DSC da resina composta tratada por diferentes intervalos de tempo com o feixe de luz. Quanto maior o tempo de tratamento do material com a luz, menor é o calor envolvido (ΔH) na curva de DSC, como discutido anteriormente.

No tempo de tratamento com o feixe de luz de 20 s o calor envolvido na curva de DSC foi de 3,15 J/g, já no tempo de tratamento indicado pelo fabricante, de 40 s, o calor envolvido é de 2,51 J/g. A partir de 80 s, este valor passa a ser da mesma ordem de grandeza. Isto indica que 40 segundos é um tempo adequado para a reticulação de uma camada de material de 1 mm de espessura, característica do corpo de prova utilizado no presente estudo.

Utilizando um tempo de tratamento com o feixe de luz acima do tempo indicado pelo fabricante, 200 s, ainda existiu uma quantidade significativa de calor envolvido de 2 J/g. Isto se deve ao fato do grau de conversão das resinas compostas ser em torno de 55 a 75 %, existindo uma quantidade significativa de monômeros no produto final. ^{(16) (17) (18)}

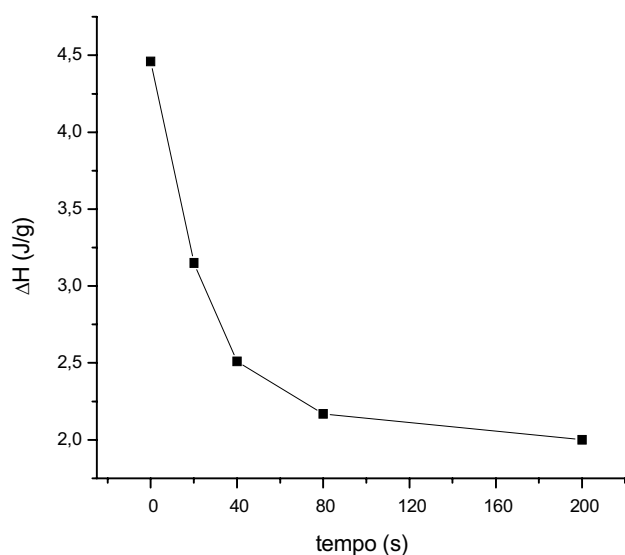


FIGURA 15. Variação de calor envolvido na análise de DSC em função do tempo de tratamento com a luz da resina composta.

Imazato et al ⁽²⁵⁾, calcularam o grau de reticulação de três compósitos experimentais fotoativados, através de análise termodinâmica (DTA) e infravermelho (FTIR). Foram utilizados diferentes tempos de tratamento dos corpos de prova (20 e 60 s) e uma fonte de luz com intensidade de 100 mW/cm². A porcentagem de conversão foi calculada por DTA, dividindo o calor de polimerização de 1 g de cada compósito, calculado da área sob o pico da curva da temperatura diferencial, pelo calor molar de polimerização do lauril metacrilato (13,6 Kcal/mol = 56,9 kJ/mol), utilizado como valor padrão do calor de polimerização de metacrilatos monofuncionais e multiplicou-se o resultado por 100. Já o grau de reticulação calculado por espectroscopia de infravermelho através da intensidade dos picos referentes à ligação dupla (C = C) e simples (C – C), presentes no espectro, antes e após a reticulação da resina composta. O grau de cura foi calculado subtraindo o percentual de C = C não reagido de 100%. Os autores concluíram que o DTA pode ser mais acurado do que o FTIR para determinar o comportamento de cura dos compósitos contendo partículas de resina pré-polimerizadas.

5.3 Propriedades micro e macroscópicas

5.3.1 Gravimetria

A análise da resistência química dos corpos de prova de resina composta foi avaliada mantendo-se estes em saliva artificial, em suco de limão e refrigerante. Quando da utilização de saliva artificial foi mantido por um tempo de 8 semanas e em refrigerante, por se tratar de condições mais drásticas optou-se por um período de apenas 48 horas. A figura 16 apresenta o gráfico da variação de massa dos corpos de prova curados em diferentes tempos de exposição

ao feixe de luz da fonte 2 ($500\text{mW}/\text{cm}^2$) em função do tempo que foram mantidos em saliva artificial. Independentemente do tempo de exposição ao feixe de luz a massa permaneceu constante, sugerindo que dentro do erro experimental do método utilizado não foi possível observar perda de massa neste pH e demais condições que simulam o meio bucal. Possivelmente, a cura da camada superficial da resina impede a solubilização das fases inorgânica e da fase orgânica não reticulada.

A interação dos componentes do meio ambiente bucal pode causar degradação química e erosão da resina composta devido à hidrólise por ação de enzimas presentes na saliva. Por outro lado, a infiltração de água pode induzir a deterioração do material, podendo levar a degradação e redução da interação entre partículas e matriz. Este fato pode alterar significativamente as propriedades mecânicas do material restaurador.

Örtengren et al ⁽¹¹⁾ pesquisaram a solubilidade e a absorção de água de três resinas compostas comerciais após o processo de reticulação, variando o tempo de tratamento e intensidade do feixe de luz. Mostraram que a sensibilidade para absorção e solubilidade em relação ao tempo e ao pH está relacionada à tendência hidrofílica da matriz da resina e a composição química das partículas inorgânicas.

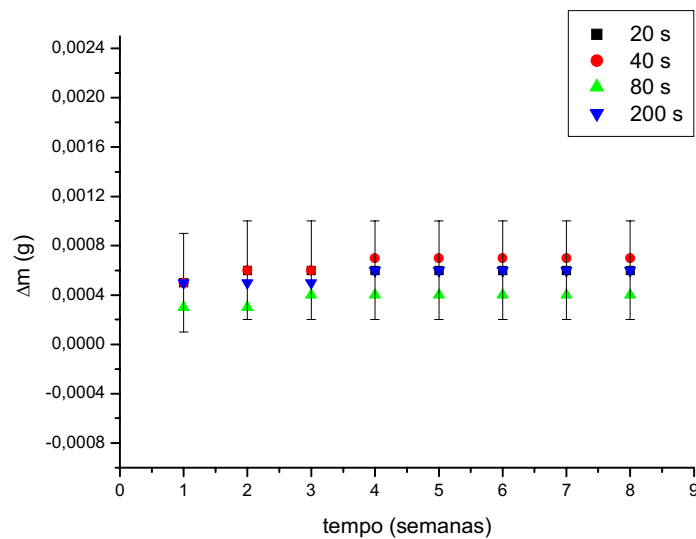
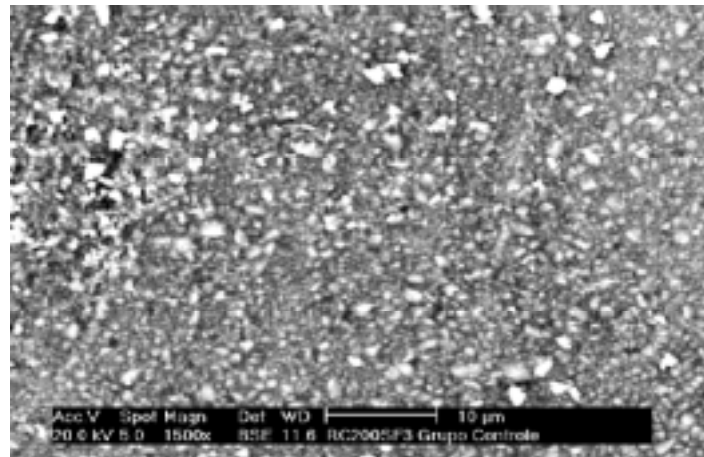


FIGURA 16. Gráfico da variação de massa dos corpos de prova reticulados em diferentes tempos com a fonte de luz F2 e imersos em saliva artificial em função do tempo.

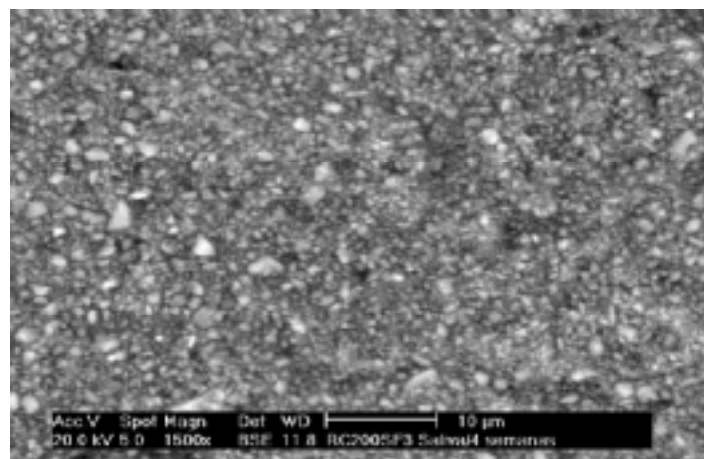
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 17 mostra micrografias do corpo de prova de resina composta tratado 200 s com o feixe de luz da fonte 2 (intensidade adequada) e depois de mantido em saliva artificial por 8 semanas. As micrografias apresentam semelhanças na textura, sendo que a micrografia da figura 17 (b), observa-se uma maior opacidade, ocorrida pelo depósito de sais minerais presentes na saliva na estrutura da resina composta após este intervalo de tempo. Entretanto a interação entre a fase inorgânica e a fase reticulada não deve ter sido afetada uma vez que não se observa vazios devido ao deslocamento de partículas. As partículas de óxido de silício estão distribuídas uniformemente na matriz, possuindo a maior parte dessas partículas,

tamanho em torno de 1 μm , com pequena quantidade com tamanho inferior ou superior. Esta granulometria da fase inorgânica leva a classificar a resina como híbrida.



(a)



(b)

FIGURA 17. Micrografias dos corpos de prova tratados: (a) 200 s com a fonte F 2 e (b) mantida em saliva artificial por 8 semanas.

A figura 18 apresenta micrografias da superfície dos corpos de prova de resina composta tratados 200 s com a fonte F 2 e mantidos em suco de limão ou refrigerante por 48 h. As micrografias mostram as porosidades ocasionadas por estas bebidas de baixo pH na fase orgânica, bem como remoção das partículas de carga. Conforme comentado anteriormente, esta remoção foi inferior a quantidade possível de ser determinada por gravimetria. Por outro lado, o baixo valor de pH do refrigerante e suco de limão contribui diretamente para a solubilização da fase orgânica e redução da interação entre as partículas de carga e a matriz polimérica. Estas observações concordam com as de Örtengren et al ⁽¹¹⁾, as quais mostram que condições drásticas de pH contribuem para a erosão dental e em consequência do material restaurador.

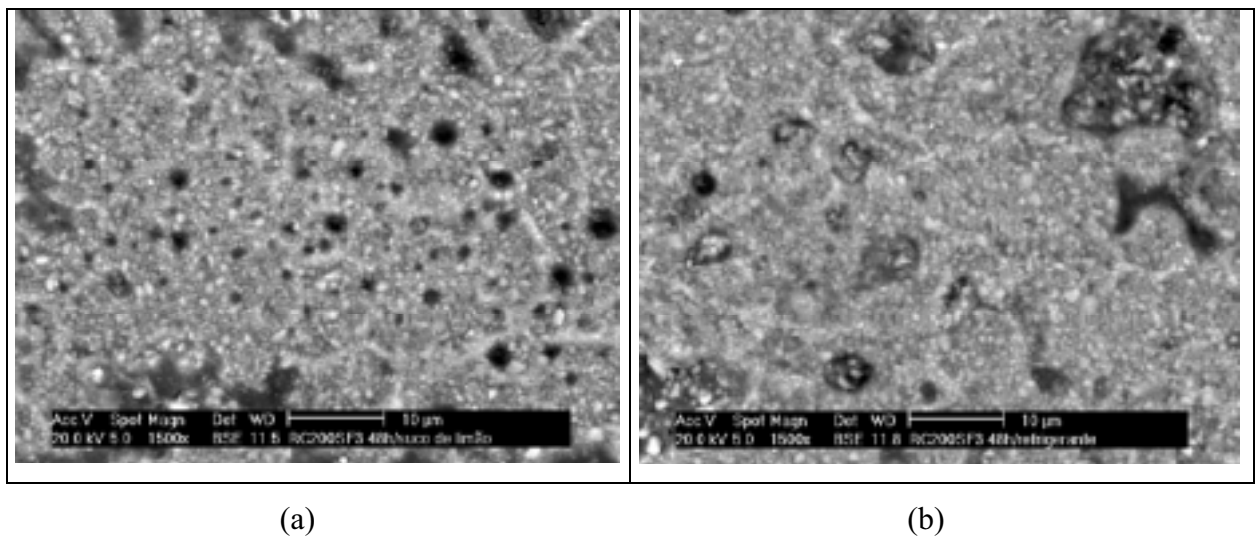


FIGURA 18. Micrografias da superfície dos corpos de prova tratados 200 s com a fonte F 2 e mantidos 48 h em (a) suco de limão e (b) refrigerante.

Para se avaliar a mudança de textura devido à diferença no grau de reticulação foram fraturados os corpos de prova submetidos ao feixe de luz (fonte 1) durante 40 s e em seguida mantendo-os em refrigerante ou em clorofórmio que é o solvente da resina não polimerizada. Segundo o fabricante da resina, o tempo de 40 s é necessário e suficiente para um grau de reticulação máximo. As micrografias da figura 19 (a) e (b) correspondem à fratura do corpo de prova mantido em refrigerante por 48 h, conforme indicado do interior para a superfície da amostra. A textura da fratura é ligeiramente alterada da superfície para o centro do corpo de prova, devido à solubilização dos componentes da resina que não foram reticulados e removidos quando imerso em refrigerante, devido ao maior grau de reticulação, o qual é função do efeito da incidência do feixe de luz. Esta observação concorda com o fato de que a reticulação dos corpos de prova tratados 40 s com uma fonte de luz de baixa intensidade, (50 mW/cm^2) ocorre em maior grau na superfície e num menor grau no interior. Portanto, a energia fornecida por fontes de luz de baixa intensidade no tempo de tratamento indicado pelo fabricante de 40 s, proporciona um baixo grau de cura de um corpo de prova de 1 mm de espessura, afetando à resistência do material. Comportamento análogo foi observado para a fratura do corpo de prova mantido em clorofórmio, conforme mostrada nas micrografias da figura 19 (c) e (d).

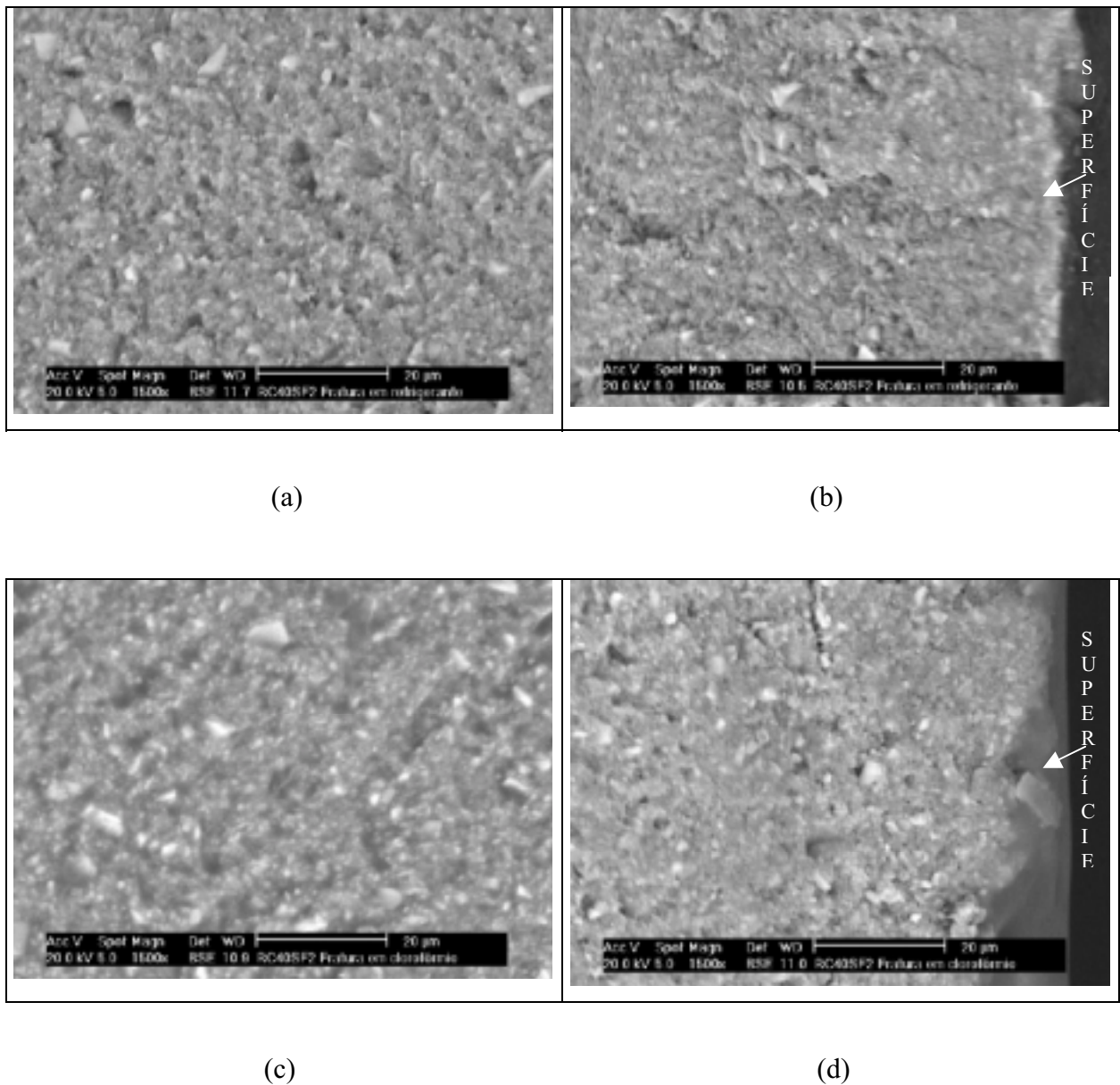


FIGURA 19. Micrografias da fratura do corpo de prova tratado 40 s com a fonte F 1 e mantido em: refrigerante (a) do centro para a (b) superfície e em clorofórmio (c) do centro para a (d) superfície.

Este efeito de solubilização dos componentes da resina que não foram reticulados, não foi observado na resina composta tratada com o feixe de luz da fonte F 2 (maior intensidade), sugerindo que os corpos de prova apresentaram um maior grau de reticulação em toda profundidade, conforme ilustrado na figura 20.

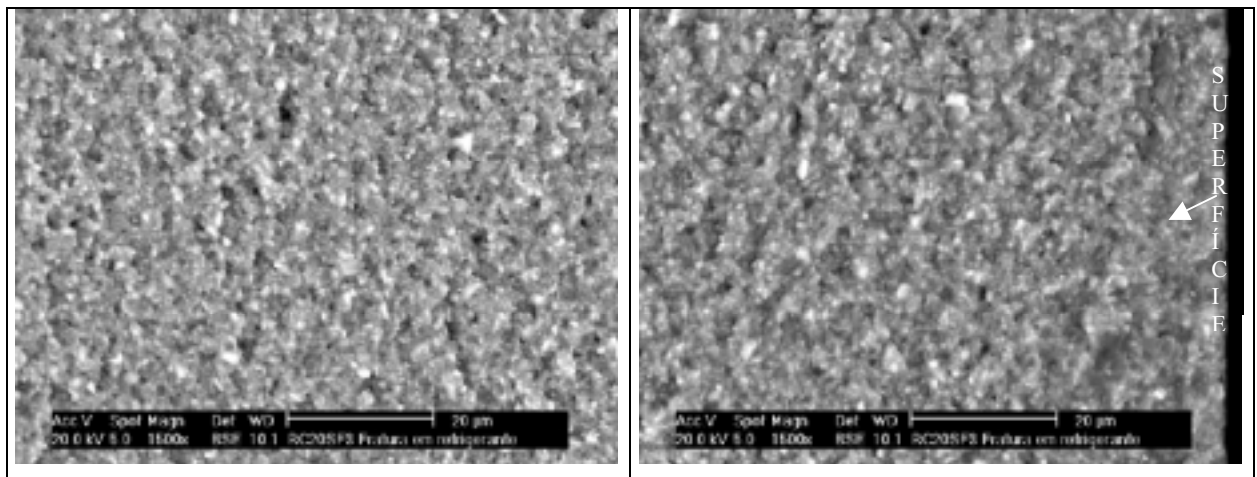


FIGURA 20. Micrografias da fratura do corpo de prova tratado 20 s com a fonte F 2 e mantido em: refrigerante (a) do centro para a (b) superfície.

Martin ⁽⁸⁾ estudou a eficiência das fontes do feixe de luz para reticulação da resina composta com comprimento de onda em torno de 400 – 520 nm, recomendando uma intensidade de 400 mW/cm², para reticulação de 2 a 3 mm de espessura do material. Após avaliar 214 fontes de luz na Austrália, mostrou que aproximadamente 27 % tinham intensidade de 200 mW/cm² ou menor, sendo inadequada para a reticulação de uma camada de 2 mm do material. 26 % apresentavam intensidade entre 201 e 399 mW/cm², considerada aceitável, porém com necessidade de um maior tempo de exposição do material ao feixe de luz. Entretanto, 44 % dos dentistas estavam utilizando tempo de polimerização insuficiente, ou seja, 20 s ou menos.

Pilo et al. ⁽³²⁾ também estudaram o efeito da medida da intensidade do feixe de luz de 130 fontes de luz fotopolimerizadora e segundo os autores, 45 % das fontes, estavam com intensidade adequada (> 300 mW/cm²), 22 % tinham intensidade inadequada, requerendo maior tempo de exposição do material ao feixe de luz (200 - 299 mW/cm²) e 33 % estavam inadequadas para o uso (< 199 mW/cm²).

5.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A figura 21 apresenta as curvas de TGA da resina composta, ou seja, o gráfico do percentual da perda de massa em função da temperatura para corpos de prova obtidos pelo tratamento da resina composta num forno elétrico e com um feixe de luz (fonte 2) durante 20 e 200 s. Diferentemente da curva de TGA da resina composta, as curvas de TGA dos corpos de prova tratados com o calor ou com um feixe de luz, apresentaram comportamento semelhante, mostrando perda de massa na faixa de temperatura de 180 a 700 °C na mesma proporção. Esta observação sugere que a reticulação da resina composta ocorre independentemente se em presença de luz ou sob efeito determinada temperatura. A pequena diferença apresentada no corpo de prova tratado com o calor em termos de perda de massa foi provavelmente devido à falta de homogeneização dos componentes no material, havendo um maior percentual de fase inorgânica, havendo um percentual menor de perda de massa.

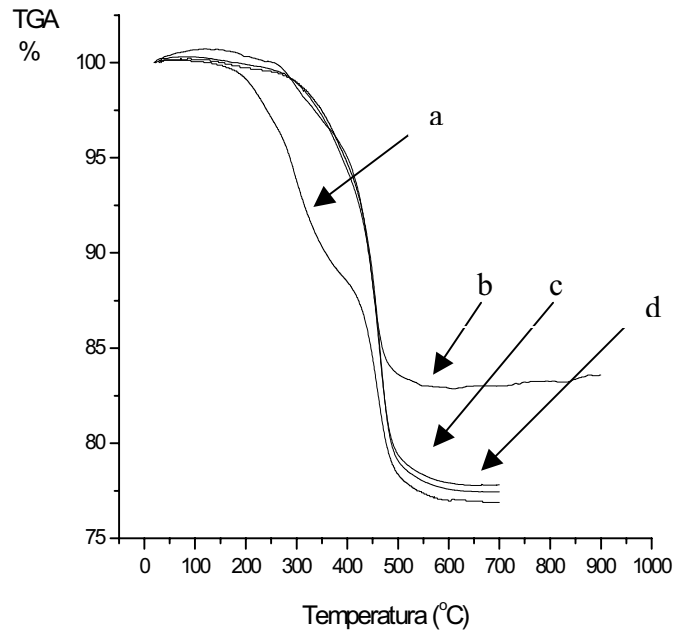


FIGURA 21. Curva de TGA: (a) da resina composta, (b) tratada termicamente, (c) tratada por 20 s com o feixe de luz e (d) tratada 200 s com o feixe de luz.

5.3.4. Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 22 mostra o gráfico da variação térmica linear do corpo de prova em função da temperatura, para a condição de 80 s de reticulação com a fonte F2 (alta intensidade). Foi obtida a variação térmica linear para cada condição de tempo de tratamento e intensidade do feixe de luz. Os diferentes corpos de prova, que foram cinco para cada condição de tempo de tratamento e intensidade do feixe de luz, mostraram mesma tendência de comportamento e variação térmica linear para as diferentes condições. Somente em temperaturas superiores a 40 °C foram observadas mudanças nas dimensões do corpo de prova, as quais favorecem a utilização desta resina pois a temperatura bucal se mantém em torno de 36 °C, podendo

somente alcançar temperaturas superiores da ordem de 60 °C em momentos específicos da alimentação.

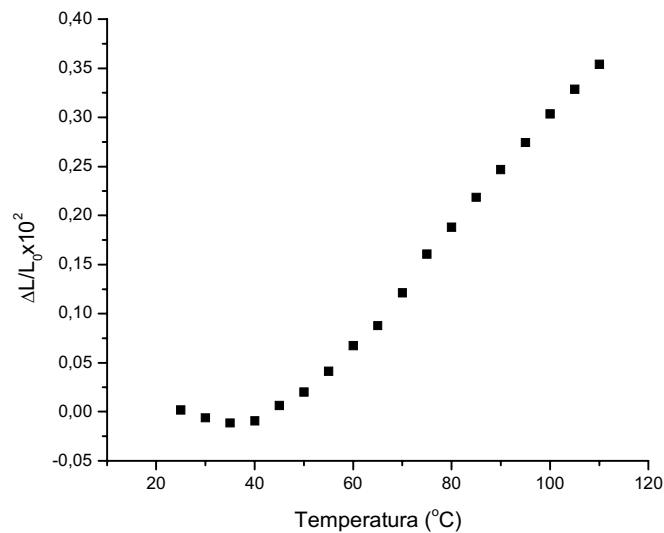


FIGURA 22. Gráfico da variação térmica linear do corpo de prova para a condição de tratamento de 80 s com a fonte F2 em função da temperatura.

Os valores do coeficiente de expansão térmica linear (tabela 4) para as diferentes condições de cura são da mesma ordem de grandeza, sugerindo que para as dimensões dos corpos de prova e condições analisadas o grau de cura não apresenta influência na variação dimensional. Estes resultados sugerem que o processo de cura ocorre da superfície para o interior do corpo de prova, sendo que a camada externa limita o processo de expansão com a variação de temperatura.

O coeficiente de expansão térmica linear obtido neste trabalho encontra-se na mesma faixa descrita na literatura para as resinas compostas do tipo híbrida, cujo valor é da ordem de $53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. As resinas compostas têm valores superiores deste coeficiente comparados com

a estrutura dental que é de $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o esmalte e para a dentina, respectivamente.⁴ A diferença do coeficiente de expansão entre o dente e a resina pode resultar em fendas na restauração que permitem a difusão de fluídos e bactérias após o paciente beber ou comer substâncias com outras temperaturas que não sejam a da boca.

TABELA 4. Coeficiente de expansão térmica linear para corpos de prova reticulados a diferentes tempos e intensidades do feixe de luz, para a faixa de temperatura de 40 a 120 °C.

Coeficiente de expansão térmica x 10 ⁶		
tempo de tratamento (s)	fonte F 1	fonte F 2
20	73	80
40	73	80
80	62	94
200	84	80

A estabilidade dimensional dos compósitos dentários, ou seja, a não ocorrência de contração ou dilatação, é outra característica essencial e importante para a longevidade e função da restauração.⁽⁵⁾ Em estudo comparativo, Watts et al ⁽¹³⁾ observaram mudanças dimensionais de materiais restauradores odontológicos, em meio aquoso e neutro, tendo a resina composta mostrado pouca mudança dimensional, comparada com outros materiais restauradores.

5.4.5 Microdureza Vickers (HV)

As medidas de microdureza Vickers dos corpos de prova de resina tratados com o feixe de luz por diferentes intervalos de tempo, com as duas fontes de luz (F1 e F2), estão apresentadas na figura 23 e depois de mantidos em saliva artificial por 8 semanas e em bebida de baixo valor de pH por 48 horas, na figura 24.

Os valores da microdureza foram crescentes com o aumento do tempo de tratamento de luz, com os corpos de prova tratados com a fonte F1. Os valores de microdureza Vickers foram inferiores nos corpos de prova tratados com a fonte F1, comparados com a fonte F2, os quais concordam com a análise das propriedades mecânica com a utilização de uma fonte de baixa intensidade. Nas condições preconizadas pelo fabricante de 40 s de tempo de tratamento com uma fonte de intensidade adequada (F2), a resina apresentou valor de microdureza de 75 HV, sendo adequado, pois as resinas compostas híbridas apresentam valores de microdureza da ordem de 60 a 120 HV. ⁽⁴⁾

Os valores de microdureza dos corpos de prova mantidos em saliva artificial foram maiores que do grupo controle, tratados com fonte de intensidade adequada (F2), como mostra a figura 24. Estes valores concordam com os resultados de Okada et al ⁽³³⁾, cuja resina composta apresentou o maior valor de microdureza Vickers (HV) após 40 dias em saliva, do que as amostras mantidas em água destilada, em estudo comparativo da diferença da microdureza de diferentes materiais restauradores estocados em saliva. A microdureza apresentou valores máximos após este intervalo de tempo de experimento. Este fato ocorre pela incorporação de componentes da saliva, como cálcio e fosfato, difundindo na estrutura do material restaurador.

A microdureza dos corpos de prova tratados por 200 s com o feixe de luz da F2 e estocados em meio ácido (suco de limão ou refrigerante) por 48 h, apresentaram valores de

microdureza inferiores que os corpos de prova não tratados em meio ácido e estocados em saliva artificial por 8 semanas (figura 24). Isto mostrou a influência do tratamento por um curto período de tempo (48 h), da resina em meio ácido (bebidas com baixo pH), na diminuição da microdureza do material restaurador, como foram observadas na microscopia eletrônica de varredura, as porosidades criadas no material restaurador, com a remoção de parte da matriz orgânica, juntamente com partículas de carga inorgânica.

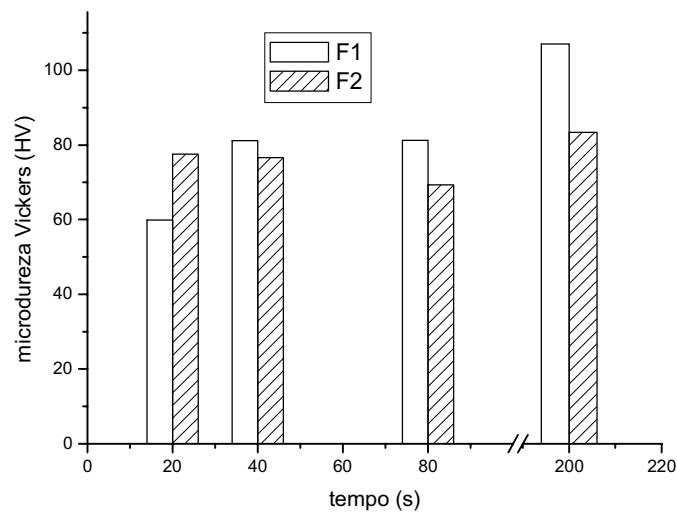


FIGURA 23. Microdureza Vickers nos diferentes intervalos de tempo e fontes F1 e F2.

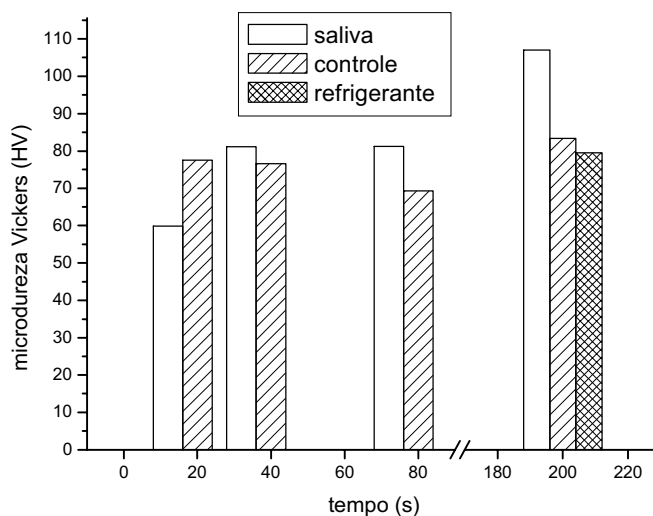


FIGURA 24. Microdureza Vickers dos corpos de prova tratados com o feixe de luz em diferentes intervalos de tempo, com a fonte F2 (controle), mantidos em saliva artificial por 8 semanas e em bebida de baixo pH por 48 horas.

O processo de deterioração dos componentes dos aparelhos fotopolimerizadores, em especial da lâmpada, ocorre com o tempo de uso, diminuindo a intensidade de luz. Este fator afeta inteiramente as propriedades físico-químicas do material restaurador e com isso diminui a longevidade das restaurações no meio bucal. Conhecendo que intensidade de luz maior que 300 mW/cm^2 seria ideal para a reticulação da resina composta ⁽²²⁾ ⁽³⁴⁾, selecionaram-se duas fontes de luz com diferentes intensidades, para o tratamento dos corpos de prova com o feixe de luz. A fonte de intensidade baixa, F1, devido ao longo tempo de uso sem manutenção periódica, estava sendo utilizada em consultório odontológico da grande Florianópolis e F2, fonte com intensidade de luz considerada adequada. Foi observado o quanto afeta as propriedades mecânicas e químicas do material restaurador, a utilização de fonte com baixa intensidade do feixe de luz.

Sabendo-se que os dentes e em consequência a restauração recebem todos os dias esforço mastigatório e atrito dos alimentos, os valores de microdureza muito abaixo dos

valores estimados adequados, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do material, levando ao desgaste acelerado e degradação da restauração. Esta influência ocorreu devido à baixa intensidade do feixe de luz, causada pela deterioração da fonte F 1 utilizada por um período prolongado e sem manutenção.

6

CONCLUSÕES

Como principais componentes da resina composta fotopolimerizável foi identificado grupamentos de acrilato na fase orgânica e os elementos oxigênio e silício na fase inorgânica.

A resina sofre degradação térmica em duas faixas distintas de temperatura, de 180 a 360 °C e de 360 a 700 °C, resultando em 77 % de resíduo, correspondente à fase inorgânica.

O grau de cura da resina composta, depois de submetida a um feixe de luz e ao calor, obtido a partir do espectro infravermelho, foi de 47 e 57 %, respectivamente, indicando que independentemente do processo utilizado, ocorre reação química entre os componentes da resina com a formação de ligações cruzadas que confere uma maior resistência ao material curado.

A partir da cinética de reticulação acompanhada pela técnica de calorimetria diferencial de varredura, obtiveram-se os valores da ordem de reação (n), sendo da mesma magnitude para as diferentes temperaturas e a energia de ativação calculada igual a 2,61 kJ/mol .

Os corpos de prova de resina composta, tratados em diferentes tempos e intensidade do feixe de luz e mantidos em saliva artificial por oito semanas e em refrigerante ou suco de limão por 48 horas, apresentaram massa constante após estes intervalos de tempo. Este fato sugere que o corpo de prova da resina composta apresenta estabilidade, apresentando

estabilidade em meio ácido, em meio bucal ou em soluções com pH baixo, nas condições estudadas neste trabalho.

A microestrutura dos corpos de prova de resina composta avaliada por microscopia eletrônica de varredura mostrou vazios na superfície, tanto em presença de refrigerante como em suco de limão, o que não ocorreu nos corpos de prova mantidos em saliva artificial, pois a interação entre a fase inorgânica e a fase orgânica reticulada não foi afetada neste meio. A redução de massa nos corpos de prova foi muito pequena e fora da sensibilidade do método gravimétrico discutido anteriormente.

Os valores do coeficiente de expansão térmico linear para as diferentes condições de cura foram da mesma ordem de grandeza, sugerindo que como o processo de cura ocorre da superfície para o interior do corpo de prova, a camada externa está diretamente relacionada com o valor do coeficiente de expansão térmica linear. O coeficiente de expansão térmica linear obtido neste trabalho encontra-se na mesma faixa descrita na literatura para as resinas compostas do tipo híbrida, cujo valor é de $53 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

A microdureza dos corpos de prova foi diretamente proporcional ao tempo de cura e a intensidade da fonte de luz. Estas condições do processo de cura influem diretamente na qualidade das restaurações, tendo conseqüências negativas para os profissionais que não revisam periodicamente as fontes de luz utilizadas na fotopolimerização de resinas. Portanto, é de suma importância que o profissional revise periodicamente a intensidade da fonte de luz e utilize tempos adequados de tratamento da resina composta fotopolimerizável, para o sucesso clínico e longevidade das restaurações em meio bucal.

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 BARATIERI, L.N. e colaboradores. **Estética**: Restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados. São Paulo: Santos, p.75-135, 1995.
 - 2 DINELLI, W. Seminário sobre resinas compostas para dentes posteriores. **Revista Gaúcha Odontológica**, v.36, p.197, 1988.
 - 3 BOTTINO, M. A., FELLER, R. C.(coord.). **Atualização na Clínica Odontológica**: o dia-a-dia do clínico geral. 15.ed. São Paulo: Artes Médicas, p.57-59, 91-99, 1992.
 - 4 BRADEN, M., CLARKE, R.L., NICHOLSON, J., PARKER, S. **Polymeric Dental Materials**. Tokio: Springer, 1997.
 - 5 COOK, W.D., FORREST, M., GOODWIN, A.A. A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. **Dental Materials**. v.15, p.447-449, 1999.
 - 6 O'BRIEN, W. J., RYGE, G. **Materiais Dentários**. Rio de Janeiro: Interamericana, p.71-88, 1981.
 - 7 PHILLIPS, R. W. **Skinner Materiais Dentários**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., p.91-102, 124-134, 1993.
 - 8 MARTIN, F.E. A survey of the efficiency of visible light curing units. **Journal of Dentistry**. v.26, n.3, p.239-243, 1998.
 - 9 SHORTALL, A.C., HARRINGTON, E., WILSON, H.J. Light curing unit effectiveness assessed by dental radiometers. **Journal of Dentistry**. v.23, n.4, p.227-232, 1995.

-
- 10 GALE, M.S., DARVELL, B.W. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. **Journal of Dentistry**. v.27, p.89-99, 1999.
 - 11 ÖRTENGREN, U., ANDERSSON, F., ELGH, U., TERSELIUS, B., KARLSSON, S. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behavior of three composite resin materials. **Journal of Dentistry**. v.29, p.35-41, 2001.
 - 12 HUGHES, J.A., WEST, N.X., PARKER, D.M., NEWCOMBE, R.G., ADDY, M. Development and evaluation of a low erosive blackcurrent juice drink in vitro and in situ 1. Comparison with orange juice. **Journal of Dentistry**. v.27, p.285-289, 1999.
 - 13 WATTS, D.C., KISUMBI, B.K., TOWORFE, G.K. Dimensional changes of resin/ionomer restoratives in aqueous and neutral media. **Dental Materials**. v.16, p.89-96, 2000.
 - 14 TARUMI, H., IMAZATO, S., EHARA, A., KATO, S., EBI, N., EBISU, S. Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA. **Dental Materials**. v.15, p.238-242, 1999.
 - 15 STANSBURY, J.W., DICKENS, S.H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**. v.17, p.71-79, 2001.
 - 16 ELLIOTT, J.E., LOVELL, L.G., BOWMAN, C.N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials**. v.17, p.221-229, 2001.
 - 17 SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**. v.16, p.292-296, 2000.
 - 18 SPAHL, W., BUDZIKIEWICZ, H., GEURTSSEN, W. Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. **Journal of Dentistry**. v.26, n.2, p.137-145, 1998.

-
- 19 BAGIS, Y.H., RUEGGEBERG, F.A. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. **Dental Materials**. v.16, p.244-247, 2000.

 - 20 PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. **Journal of Dentistry**. v.28, p.447-452, 2000.

 - 21 HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**. Principles, applications and problems.1.ed. Chapman & Hall, 1999.

 - 22 American Dental Association Council on dental Materials, Instruments and Equipment. Specification No. 27 for Direct Filling Materials. **Journal of American Dental Association**, 1977.

 - 23 SKOOG, L. Infrared absorption spectroscopy. In: SKOOG, L. **Principles of Instrumental Analysis**. 4.ed. Saunders College Publishing, p.252-288, 1999.

 - 24 SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organics Compounds**. 5.ed. Singapore: John Wiley & Sons Inc., 1991.

 - 25 IMAZATO, S., MCCABE, J.F., TARUMI, H., EHARA, A., EBISU, S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**. v.17, p.178-183, 2001.

 - 26 LLOYD, C.H., SCRIMGEOUR, S.N., CHUDEK, J.A., HUNTER, G., MACKAY, R.L. The application of magnetic resonance microimaging to the visible light curing of dental resins. Part 2. Dynamic imaging by the FLASH-MOVIE pulse sequence. **Dental Materials**. v.17, p.170-177, 2001.

 - 27 SAKAGUCHI, R.L., BERGE, H.X. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. **Journal of Dentistry**. v.26, p.695-700, 1998.

 - 28 PARK, Y.J., CHAE, K.H., RAWLS, H.R. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. **Dental Materials**. v.15, p.120-127, 1999.

-
- 29 LIN, S.Y., LIAO, C.M., HSIUE, G.H. Isothermal Kinetics of anhydride formation in Eudragit L-100 films determined by reflectance FT i.r./d.s.c. microspectroscopy. **Polymer**. v.37, p. 269-273, 1996.
- 30 MUSTO, P., MARTUSCELLI, E., RAGOSTA, G., MASCIA, L. Cure kinetics and ultimate properties of a tetrafunctional epoxy resin toughened by a perfluoro-ether oligomer. **Polymer**. v. 42, p.5189-5198, 2001.
- 31 SILIKAS, N., WATTS, D.C. Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations. **Dental Materials**. v.15, p.257-261, 1999.
- 32 PILO, R., OELGIESSER, D., CARDASH, H.S. A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. **Journal of Dentistry**. v.27, p.235-241, 1999.
- 33 OKADA, K., TOSAKI, S., HIROTA, K., HUME, W.R. Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. **Dental Materials**. v.17, p.34-39, 2001.