



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Odontologia de Araraquara



Carlos Eduardo Leão Lombardo

**Caracterização de resinas para base de prótese e
reembasamento. Propriedades físico-químicas e
mecânicas**

Araraquara

2013



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Odontologia de Araraquara



Carlos Eduardo Leão Lombardo

**Caracterização de resinas para base de prótese e
reembasamento. Propriedades físico-químicas e mecânicas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral - Área de Prótese, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani

Co-orientador: Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis

Araraquara

2013

Lombardo, Carlos Eduardo Leão

Caracterização de resinas para base de prótese e reembasamento:
Propriedades físico-químicas e mecânicas / Carlos Eduardo Leão
Lombardo.-- Araraquara: [s.n.], 2013.

161 f. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Odontologia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani

1. Resinas acrílicas 2. Uretana 3. Espectroscopia infravermelho
transformada de Fourier 4. Saliva artificial 5. Solubilidade
6. Temperatura de transição I. Título

CARLOS EDUARDO LEÃO LOMBARDO

**CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS PARA BASE DE PRÓTESE E
REEMBASAMENTO. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E MECÂNICAS**

COMISSÃO JULGADORA

TESE PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR

Presidente e orientador: **Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani**

Banca Examinadora Titular:

- 1) **Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani**
- 2) **Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho**
- 3) **Prof^a. Dr^a. Janaína Habib Jorge**
- 4) **Prof. Dr. Rafael Leonardo Xediek Consani**
- 5) **Prof^a.Dr^a. Cláudia Helena Lovato da Silva**

Araraquara, 18 de julho de 2013.

DADOS CURRICULARES

Carlos Eduardo Leão Lombardo

Nascimento: 04/05/1984 - Araraquara - SP

Filiação: José Geraldo Lombardo

Ligia de Souza Leão Lombardo

2003-2006: Curso de Graduação na Faculdade de Odontologia de Araraquara
- UNESP.

2007-2009: Curso de Pós-Graduação em Odontologia, nível mestrado -
Reabilitação Oral (Área de Prótese), na Faculdade de
Odontologia de Araraquara - UNESP.

2011: Especialista em Prótese Dentária, registrado pelo Conselho
Federal de Odontologia.

Dedicatória

A Deus, por ter me dado sabedoria, paciência e discernimento em mais uma etapa da minha vida.

“...Sejam vossos costumes sem avareza, contentando-vos com o que tendes; porque Ele disse: Não te deixarei, nem te desampararei. E assim, com confiança, ousemos dizer: O Senhor é o meu ajudador, e não temerei o que me possa fazer o homem.”

Hebreus 13.5,6

“Saudai todos os vossos chefes e todos os santos...”

Hebreus 13.24

Dedicatória Especial

Ao meu pai (in memoriam) Prof. Dr. José Geraldo Lombardo, pela honestidade e dedicação profissional e familiar, por ser responsável pela minha formação. Minha eterna gratidão, pois hoje entendo como é ser um professor.

À minha mãe, Ligia de Souza Leão Lombardo, pela dedicação, compreensão, pelo apoio psicológico e motivação em todas as etapas de minha carreira. Serei sempre grato a ti.

Às minhas irmãs Ligia Cristina, Raquel e à minha sobrinha Laura, pelo incentivo, companheirismo e confiança em mim depositados.

Ao meu irmão Prof. Geraldo Henrique Leão Lombardo, pelo companheirismo, pelos ensinamentos de vida e pelo incentivo a clínica odontológica. Obrigado por tudo.

Agradecimentos

*Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani, pela
minha formação acadêmica, pela credibilidade,
amizade e compreensão, pelo profissionalismo e
oportunidades concedidas a mim em toda carreira
acadêmica. Meus sinceros agradecimentos.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes

*Reis, pela credibilidade, pelos ensinamentos e
conselhos, pela paciência, pela amizade e compreensão,
pelo profissionalismo e oportunidades concedidas na
pós-graduação. Meus sinceros agradecimentos.*

Ao Prof. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior, pelo auxílio, pela orientação, compreensão, dedicação e amizade. Meus sinceros agradecimentos.

Ao engenheiro químico e amigo Jörg Erxleben, pelo auxílio e disponibilidade no desenvolvimento da pesquisa.

Ao químico Rafael Hatanaka pelo auxílio, disposição e desenvolvimento da pesquisa.

Às professoras da Disciplina de Prótese Parcial Removível Ana Lúcia Machado, Eunice Teresinha Giampaolo, Ana Cláudia Pavarina, Janaína Habib Jorge e Ewerton Mima pela amizade e pela contribuição na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação, Ana Paula, Angela, Fabiane, Carol, Camila, Ana Lúcia, Flavia Medeiros, Fernanda, Cristiane, Patrícia, André, Antônio, Rodrigo, Juliano, Sabrina, Maria Silvia, Bruna, Beatriz, Mariana Basílio, Eduardo, Gabriel, Gabriela e Felipe.

Aos meus inesquecíveis amigos Paula Sanitá, Erica, Paula Barbugli, Marcelo Del'Acqua, Luciano Perez, Rafael Freitas, João Chaves, Lucas Fontanari, Cleso, Flávia, Mauro Salera e Juliana pelo incentivo e pelos momentos de descontração compartilhados.

Ao Lourival Varanda do Departamento de Polímeros da Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelos ensinamentos e disponibilidade concedidos durante esta fase.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, pela convivência maravilhosa e pela ajuda sempre que necessária.

Aos professores e doutores do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Luís Geraldo, Gelson, Carlos Cruz, Renata, João Arioli, Cinara, Ana Carolina Pero, José Cláudio M. Segalla, Francisco Mollo Jr. pela convivência maravilhosa e pela ajuda sempre que necessária.

Aos funcionários da secretaria da Seção de Pós-Graduação, em especial à secretária Mara.

Aos funcionários da Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Araraquara, pela amizade, orientação e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, pela contribuição em minha formação profissional e pela oportunidade de realizar o curso de Pós-Graduação em nível de Mestrado e Doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

E a todos que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

КЕЗНИШО

Lombardo CEL. Caracterização de resinas para base de prótese e reembasamento: propriedades físico-químicas e mecânicas, [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2013.

Resumo

Este estudo avaliou propriedades físico-químicas e mecânicas de resinas para base de prótese, uma fotoativada (Eclipse - E) à base de *UDMA* e outra termicamente ativada por micro-ondas (Nature Cryl MC - NC) à base de *PMMA*, e um reembasador quimicamente ativado (Tokuyama Rebase Fast II - TR II) à base de *PEMA*. Propriedades viscoelásticas (E' , $\tan \delta$ e T_g), contração linear de polimerização (*CLP*), sorção (*Sor*) e solubilidade (*Sol*) em água e em saliva artificial, grau de conversão (*GC*) e coeficiente de inchamento (*CI*) foram avaliados para a caracterização dos polímeros. A resistência à flexão dos materiais intactos (E, NC, TR II) e reembasados (E-E, E-TRII, NC-NC- NC-TR II) também foi avaliada. As propriedades viscoelásticas foram avaliadas em corpos-de-prova retangulares (64 x 10 x 3,3 mm), submetidos (n=2) à análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em dois ciclos de varredura após confecção (controle) e armazenagem em saliva. O módulo de armazenamento (E') e o amortecimento mecânico ($\tan \delta$) a 37 °C e a temperatura de transição vítrea (T_g) foram registrados durante o 1º ciclo da DMTA. A *CLP* (%) foi avaliada (n=10), em projetor de perfil (Nikon 6C), em corpos-de-prova circulares (50 x 0,5 mm). A *Sor* e a *Sol* ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) foram mensuradas (n=5) seguindo as recomendações da ISO 1567. O *GC* (%) foi avaliado (n=5) por espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (32 leituras; resolução 4,0 cm^{-1}). O coeficiente de inchamento foi realizado (n=5) de acordo com a teoria de Flory-Rhener. Os ensaios mecânicos de flexão (0,5 mm/min) foram realizados (n=10) em corpos-de-prova (64 x 10 x 3,3 mm) intactos ou reembasados e a resistência (MPa) calculada na tensão máxima (*RFM*) e no limite de proporcionalidade (*RFLP*). Os dados foram avaliados por ANOVA, seguida por Tukey HSD ($\alpha=0,05$) ou Dunnett ($\alpha=0,05$). As resinas E e NC

apresentaram similar E' , superior a TR II. O $\tan \delta$ foi ordenado como TR II > NC > E. A T_g não foi alterada após armazenagem em saliva artificial. Os maiores valores de T_g nos grupos controle e armazenados foram apresentados, respectivamente, pelos materiais E e NC. Houve deslocamento dos picos de $\tan \delta$ após o segundo ciclo de DMTA. Independente do meio de imersão, a Sor ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) foi ordenada em NC > E > TR II. A armazenagem em saliva reduziu a Sol ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) dos materiais. A resina E exibiu os menores valores de CLP , CI e o maior GC . NC exibiu a maior CLP e CI . TR II exibiu valores intermediários de CLP , CI e o menor GC . Os maiores valores de RFM e $RFLP$ foram produzidos por E. A RFM e $RFLP$ dos materiais reembasados foi ordenada em E-E > NC-NC > E-TRII > NC-TR II. A armazenagem em saliva não influenciou a resistência à flexão dos materiais intactos ou reembasados. No geral, a resina para base de prótese E apresentou propriedades físico-químicas e mecânicas superiores à NC e TR II.

Palavras-chave: Resinas acrílicas, uretana, espectroscopia infravermelho transformada de Fourier, saliva artificial, solubilidade, temperatura de transição.

Abstract

Abstract

Lombardo CEL. Characterization of denture base and reline resins: physical, chemical and mechanical properties, [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2013.

Abstract

This study evaluated the physical-chemical and mechanical properties of denture base resins, one UDMA light-activated (Eclipse-E) and one PMMA heat-polymerized (Nature Cryl MC - NC). The PEMA autopolymerizing reliner (Tokuyama Rebase Fast II - TR II) was also evaluated. Viscoelastic properties (E' , $\tan \delta$ e T_g), linear shrinkage polymerization (LPS), sorption (Sor) and solubility (Sol) in water and in artificial saliva, degree of conversion (DC) and coefficient of swelling (CS) were employed for polymer characterization. The flexural strength of intact (E, NC, TR II) and relined samples (E-E, E-TRII, NC-NC- NC-TR II) was also made. The viscoelastic properties were evaluated by two cycles of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) on each rectangular (64 x 10 x 3.3 mm) samples (n=2). The storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) at 37 °C and the glass transition temperature (T_g) were recorded from the 1st DMTA cycle. LPS (%) was evaluated (n=10) by a Nikon 6C optical comparator, on circular samples (50 x 0.5 mm). Sor and Sol ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) were measured (n=6) according to ISO 1567. DC (%) was evaluated (n=5) by FTIR spectroscopy (32 scans; resolution 4.0 cm^{-1}). CS was evaluated (n=5) by Flory-Rhener theory. A three-point flexural tests (0.5 mm/min) was applied (n=10) on rectangular intact and relined samples. The ultimate flexural strength (FS_U) and the flexural strength at the proportional limit (FS_{Pl}) were recorded in MPa. Data were analyzed with ANOVA, followed by Tukey HSD ($\alpha=0.05$) ou Dunnett ($\alpha=0.05$). E and NC had similar E' , higher than TR II. $\tan \delta$ was arranged as TR II > NC > E. The T_g was not affected after saliva storage. The higher T_g values were obtained for E and NC. $\tan \delta$ peaks were shifted after 2 DMTA cycles. Regardless the medium immersion, Sor ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) was arranged as NC > E > TR II. Saliva storage reduced Sol

($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) of the materials. E showed the lowest values of *LPS*, *CS* and the highest value of *DC*. NC showed the highest *LPS* and *CS*. TR II showed intermediated values of *LPS*, *CS* and the lowest *DC*. The highest FS_{U} and FS_{PI} values were exhibited by E. The FS_{U} and FS_{PI} of relined samples were arranged as E-E > NC-NC > E-TRII > NC-TR II. Saliva storage did not affect the flexural strength of intact and relined samples. Overall, the denture base resin E showed higher physicochemical and mechanical properties than NC and TR II.

Keywords: Acrylic resins, urethane, spectroscopy Fourier transform infrared, artificial saliva, solubility, transition temperature.

Sumário

1	Introdução.....	17
2	Revisão da Literatura.....	22
3	Proposição.....	72
4	Material e Método.....	74
5	Resultado.....	107
6	Discussão.....	122
7	Conclusão.....	136
8	Referências.....	138
9	Apêndice.....	152

Introdução

1 Introdução

O aumento contínuo do número de pacientes idosos desdentados, totais ou parciais, permite estimar que todas as modalidades de prótese, principalmente as convencionais, terão sua demanda consideravelmente aumentada nas próximas décadas^{33,34,46,54}. O material de escolha mais comumente utilizado para a confecção de bases de próteses removíveis, totais ou parciais, é o polimetil metacrilato (PMMA) termicamente ativado. Isso se deve ao seu baixo custo, facilidade de manipulação, praticidade quanto ao método de processamento^{19,80} e facilidade de reparos com resinas quimicamente ativadas ou fotoativadas^{22,50,75}.

Apesar de sua popularidade, e das propriedades superiores em relação às resinas quimicamente ativadas^{93,101,102,115}, as resinas termicamente ativadas de PMMA ainda não preenchem os requisitos ideais físico-químicos, mecânicos e biológicos necessários de um material para base de prótese, o qual está frequentemente sujeito às forças de flexão e impacto da mastigação, além da concentração de tensão durante todas as fases de confecção laboratorial. Tem sido observado que essas resinas não apresentam resistência ao impacto e fadiga satisfatórios^{18,50}. Provavelmente, sua limitada resistência mecânica esteja relacionada à composição química da matriz polimérica⁸⁸ e ao efeito plastificante que a água exerce sobre a cadeia molecular¹⁰², além do método de processamento^{41,63,80,92,111} e a quantidade de monômero residual presente no interior desses polímeros^{111,113}. Além disso, esses materiais favorecem a adesão de micro-organismos^{28,73,74,91} e também podem causar reações alérgicas em função da liberação de monômero residual²⁵.

Vários métodos foram e têm sido sugeridos para melhorar as propriedades do PMMA. Dentre eles, a incorporação de nylon¹²⁰, policarbonato¹⁰⁰, borrachas^{85,86,88}, incorporação de fibras¹¹², flocos de vidro⁴⁰ e polietileno²⁰ como agentes de reforço. Porém,

Introdução

mesmo apresentando equilíbrio entre resistência ao impacto e resistência flexural, esses materiais possuem limitada aplicabilidade devido à dificuldade de processamento e baixa qualidade estética proporcionada^{40,50}. Do mesmo modo, diferentes técnicas de processamento do PMMA também foram propostas como alternativa ao método convencional, visando produzir próteses satisfatórias em menor espaço de tempo^{55,90}, promover aquecimento uniforme entre a superfície e o interior da massa polimérica⁵⁵, reduzir a contração de polimerização¹⁰ e, conseqüentemente, confeccionar próteses com melhor adaptação aos tecidos bucais⁹⁰. Dentre essas técnicas, podemos citar o método de injeção da resina no interior de moldes e ativação do PMMA por meio de energia de micro-ondas⁶³. Além disso, tratamentos térmicos têm sido propostos para promover a pós-polimerização do monômero residual presente nas resinas de base de prótese e reembasamento. Essas técnicas têm produzido melhorias nas propriedades mecânicas desses materiais^{94,109,110,116}.

Com o objetivo de superar as limitações do PMMA, um novo sistema polimérico para base de prótese, composto por uretano dimetacrilato (UDMA), foi desenvolvido no início dos anos 80. Além de ser biocompatível^{105,79}, apresenta facilidade de manipulação e confecção de bases de próteses, proporcionada pelo sistema de fotopolimerização^{31,72}. Porém, estudos comparativos demonstraram que essas resinas fotoativadas à base de UDMA possuíam menor resistência à flexão em comparação às resinas de PMMA termicamente ativadas^{30,31}, além da presença de porosidades que também comprometiam suas propriedades mecânicas^{5,104}. Isso levou ao desenvolvimento de uma nova formulação de resina para base de prótese, termo e fotoativada, também composta por UDMA. Esse novo sistema, comercializado com o nome de *Eclipse* (Dentsply Trubyte, York, PA, EUA), foi desenvolvido para simplificar o processo de confecção das próteses, abolindo as técnicas convencionais de processamento^{3,29,59,78,82}.

Introdução

Por ser um material do tipo pasta, esse novo polímero à base de UDMA não apresenta necessidade de mistura manual, minimizando a inclusão de bolhas de ar e a formação de porosidade no interior da resina⁸². Estudos recentes têm demonstrado que, em relação às resinas convencionais de PMMA, o material *Eclipse* apresenta maior resistência à flexão^{3,28,58,60,78}, maior resistência ao impacto^{58,82}, dureza³, e resistência à fadiga²⁹. Isso reflete a elevada resistência e rigidez da resina *Eclipse*, comprovando seu potencial em resistir forças mastigatórias. Apesar dos materiais acrílicos exibirem alto limite de proporcionalidade⁸⁴ e resistência às cargas cíclicas mastigatórias^{29,115}, Diaz-Arnold et al.²⁹ verificaram que a resina de UDMA demonstrou maior friabilidade em relação às resinas de PMMA, sustentando a hipótese de ser um material com pouca ou nenhuma deformação plástica. Além disso, falhas adesivas foram observadas após união da resina *Eclipse* com alguns reembasadores de composições químicas diferentes².

Por se tratar de um material relativamente recente no mercado odontológico, poucos estudos avaliaram seu comportamento físico-químico e mecânico. Além disso, os estudos realizados com esse material foram limitados devido à aplicação de ensaios mecânicos de resistência à flexão em três pontos em ambiente seco^{29,58,60} e ausência de ensaios mecânicos dinâmicos²⁹. Dessa forma, a comparação das propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas da resina *Eclipse* com polímeros convencionais para base de prótese e reembasamento ainda é limitada. Tendo em vista que as resinas para base de prótese de UDMA estarão sujeitas às variações de temperatura e alterações dimensionais durante seu processamento, além de serem submetidas às forças mastigatórias cíclicas em meio úmido, torna-se oportuno avaliar as propriedades viscoelásticas, contração linear de polimerização e resistência à flexão. Igualmente, as próteses estão constantemente em contato com diferentes solventes devido aos procedimentos de armazenagem e higienização^{12,13,17}, os quais são indispensáveis para sua manutenção¹². Deste modo, o estudo de sorção e solubilidade⁹³ desse

Introdução

material torna-se imprescindível para a sua caracterização. Além disso, tendo em vista que as próteses poderão ser submetidas às técnicas de reembasamento ou reparo durante o período de controle posterior, estudos sobre a resistência flexural de corpos-de-prova reembasados são necessários⁸⁴. Com base nestas considerações, ainda se faz necessária a caracterização mais detalhada das propriedades físico-químicas e mecânicas da resina para base de prótese composta por UDMA, particularmente em condições que simulem o ambiente bucal, permitindo melhor avaliação das limitações e benefícios desse material no tratamento protético.

Revisão de Literatura

2 Revisão de Literatura

No início de 1943, Flory, Rehner³⁹ descreveram um modelo estatístico sobre mecanismo de inchamento de polímeros com agentes de ligação cruzada. Segundo os autores, a interação de solventes com matrizes poliméricas com agente de ligação cruzada tem sido amplamente estudada. A atividade do solvente é expressa em função de sua concentração na matriz polimérica inchada e também da concentração de agentes de ligação cruzada presentes na matriz. O grau máximo de inchamento da matriz polimérica, que esta em contato com o solvente puro, esta relacionado à densidade de agentes de ligação cruzada. Além disso, o calor da interação entre o solvente e a matriz polimérica pode ser calculado a partir do coeficiente de temperatura do inchamento máximo. Esta teoria leva à conclusão de que a capacidade de inchamento deveria ser diminuída pela aplicação de uma pressão externa. Além disso, o módulo de elasticidade deveria diminuir inversamente com o volume de inchamento.

No ano de 1982, Ruyter, Øysaed⁸⁷, realizaram um estudo com o objetivo de determinar os monômeros residuais presentes em resinas termicamente ativadas, quimicamente ativadas e fluidas. Após a confecção dos corpos-de-prova (50 x 1,0 x 1,0 mm), a mensuração da quantidade de monômero residual foi realizada por meio da utilização de cromatografia líquida de alta eficiência. As resinas termicamente ativadas exibiram os menores níveis de monômero residual. Segundo os autores, o tempo de polimerização das resinas ativadas termicamente, entre 30 a 45 min, possibilita a penetração do monômero metil metacrilato e do agente de ligação cruzada etilenoglicol dimetacrilato no polímero, favorecendo a formação de uma rede de ligação cruzada. Entretanto, se apenas um dos dois grupos metacrilato do agente de ligação cruzada reagir, haverá presença de grupos metacrilato livres, que poderão atuar como plastificantes.

Al-Mulla et al.⁴, no ano de 1989, avaliaram o módulo flexural, resistência a flexão, dureza, sorção, coeficiente de difusão de quatro resinas acrílicas comerciais, após imersão em água e em saliva artificial. Para isto, foi utilizado 3 resinas compostas por PMMA, sendo uma resina termicamente ativada (Trevalon), uma resina quimicamente ativada (De Trey SOS) e uma resina de alto impacto (Trevalon HI); e também uma resina composta por PMMA e uretano metacrilato (Triad). A saliva artificial utilizada era composta por cloreto de potássio, cloreto de amônio, cálcio cloreto dihidratado, diidrogeno ortofosfato de potássio, tiocianato de potássio, carbonato de hidrogênio sódico, ortofosfato de hidrogênio dissódico e ureia. De acordo com os resultados, foi observado que o material Triad teve alto módulo de elasticidade, maior dureza e menor resistência à flexão (57,8 a 60,2 MPa) em relação às outras resinas, independente do meio de imersão. A porcentagem de sorção em água e em saliva artificial da resina Triad foi o maior (2,72 %; 2,76 %) e da resina De Trey SOS foi o menor (2,12 %; 2,12 %). No entanto, o meio de imersão não foi estatisticamente significativo para a resina Triad, mas para a resina De Trey SOS foi significativo, mesmo sendo numericamente próximos. O coeficiente de difusão da resina Triad foi o menor e da resina De Trey SOS foi o maior, porém o coeficiente de difusão foi reduzido após armazenagem em saliva. A saliva artificial e a saliva natural possuem semelhanças físico-químicas e características comuns à água, e mesmo apresentando diferentes coeficientes de difusão, foi absorvido líquido suficiente para promover o mesmo efeito que da saturação em água.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de resinas acrílicas quimicamente ativadas e termicamente ativadas foi determinada por Huggett et al.⁴⁷ em 1990, por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termo-mecânica (TMA) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Cinco corpos-de-prova (60 x 11 x 2,0 mm) de cada material foram utilizados para a DMTA, por meio de tensões de flexão, frequência de 1,0 Hz, faixa de temperatura de 0 a 150°C e velocidade de aquecimento de 4°C/ min. Curvas do módulo de

armazenamento (E') e módulo de perda (E'') foram analisadas em função da temperatura. A média da T_g dos materiais, obtidas pelos diferentes testes realizados foi comparada. O teste de DMTA detectou dois picos de temperatura para um material termicamente ativado, enquanto TMA e DSC detectaram somente um. A média do maior pico de T_g variou entre 97 a 130°C. Os autores concluíram que as técnicas de TMA e DMTA utilizadas apresentaram valores de T_g similares para os materiais avaliados e, portanto, deveriam ser utilizadas como padrão para avaliação da T_g de resinas de base de prótese. A presença de monômero residual no material polimerizado sem ciclo terminal de ebulição pode atuar como plastificante da cadeia polimérica, promovendo transições aparentes em temperaturas mais baixas.

Em 1995, Dogan et al.³² analisaram o efeito da temperatura e do tempo de polimerização sobre as propriedades mecânicas, o conteúdo de monômero residual e a absorção de água de três resinas termicamente ativadas (QC 20, Paladon 65 e SR-Ivocap) e duas resinas quimicamente ativadas (Meliodent e Palapress). Os corpos-de-prova das resinas quimicamente ativadas foram confeccionados em banho de água à temperatura constante, utilizando-se os ciclos de 20, 25 ou 30 °C por 30 min. Os corpos-de-prova das resinas termicamente ativadas foram submetidos ao ciclo de polimerização a 100 °C, utilizando-se os seguintes tempos de polimerização: 30; 40 ou 50 min. Dez corpos-de-prova de cada condição experimental foram submetidos ao teste de resistência à tração e porcentagem de alongamento em máquina de ensaios mecânicos. Para a análise da absorção de água, corpos-de-prova (6,0 x 3,0 x 0,5 mm) foram armazenados em água destilada a $25 \pm 0,5$ °C por dois meses e pesados em intervalos de 15 min nas primeiras 2,0 h, a cada 30 min, durante 6,0 h e, então, a cada 24 h. A análise do conteúdo de monômero residual foi realizada por meio de cromatografia líquido-gasosa. Os resultados demonstraram diminuição no conteúdo de monômero residual quando as resinas termicamente ativadas foram submetidas a um maior tempo de polimerização (50 min). Para as resinas quimicamente ativadas foi observada diminuição no

conteúdo de monômero residual, quando as amostras foram submetidas à temperatura mais elevada (30 °C). Os autores observaram, ainda, melhora nas propriedades mecânicas dos materiais com a diminuição do conteúdo de monômero residual. Esse comportamento foi atribuído ao efeito plastificante do monômero residual na matriz do polímero. Além disso, a redução no conteúdo de monômero residual foi verificada após sua imersão em água, devido à sua difusão na camada mais superficial da resina. No entanto, essa diminuição inicial não foi observada em algumas resinas que apresentaram alto conteúdo de monômero residual. Os autores atribuíram esse resultado à localização do monômero residual na amostra. Provavelmente, o monômero residual permaneceu retido na camada mais interna da amostra, não conseguindo difundir-se em um curto período de tempo. Além disso, o tempo de polimerização mais longo aumentou o número de ligações cruzadas, promovendo maior dureza, menor porosidade e menor absorção de água na matriz dos polímeros.

O efeito da adição de seis diferentes agentes de ligação cruzada ao líquido de uma resina autopolimerizável para base de prótese sobre a sorção de água e a solubilidade, foi avaliado por Arima et al.¹¹ no ano de 1996. Foi observado que o 1,4-butanediol dimetacrilato, o 1,6-hexanediol dimetacrilato, o etileno glicol dimetacrilato e o trimetilolpropano trimetacrilato, quando adicionados ao material, diminuíram a sorção de água proporcionalmente ao aumento de suas concentrações. Por outro lado, os agentes de ligação cruzada dietilenoglicol dimetacrilato e trietilenoglicol dimetacrilato produziram maior sorção de água pelos materiais. Além disso, os compostos 1,6-hexanediol dimetacrilato, dietilenoglicol dimetacrilato, trietilenoglicol dimetacrilato e trimetilolpropano trimetacrilato apresentaram uma tendência de diminuição da solubilidade da resina com o aumento de suas concentrações. De acordo com os autores, além da afinidade da molécula de água com o polímero e da densidade do agente de ligação cruzada, outros fatores, como ligações duplas remanescentes, temperatura e método de polimerização, também afetam a sorção de água.

Quanto à outra propriedade avaliada, os autores relataram que o PMMA não é solúvel em água, portanto, a solubilidade apresentada pelo material ocorre em razão da dissolução de monômeros residuais e de iniciadores da reação. O monômero residual age como plastificante, diminuindo as propriedades mecânicas do material, além de poder causar reações teciduais caso seja liberado para a cavidade oral. Logo, um alto valor de solubilidade não é considerado favorável para as resinas de base.

Kawaguchi et al.⁵², ainda em 1996, avaliaram o efeito do tempo de exposição à fotoativação sobre a quantidade de monômeros lixiviados de resinas fotoativadas para reembasamento imediato. Os reembasadores foram fotoativados por diferentes períodos de tempo (5, 10, 15, 30 min) e a quantidade de monômero lixiviado (isobutil metacrilato, metil metacrilato, uretano dimetacrilato, trimetilpropano trimetacrilato, Bis-GMA) das resinas foi identificada pela técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Os autores concluíram que para os materiais fotoativados, com a mesma espessura, a quantidade de monômeros lixiviados foi reduzida nos grupos em que longos períodos de fotoativação foram utilizados. A quantidade de monômeros lixiviados aumentou com o aumento da espessura do corpo-de-prova (0- 5 mm). Longos períodos de tempo de fotoativação devem ser utilizados nas unidades de fotoativação para reduzir a quantidade de monômeros residuais. Além disso, os autores sugerem realizar tratamento de pós-polimerização com fotoativadores manuais após a polimerização nas unidades de fotoativação.

Söderholm et al.⁹⁹ estudaram a liberação de partículas de carga de compósitos armazenados em água ou em saliva artificial, em 1996. Embora os compósitos liberem partículas de carga quando armazenados em água destilada, a lixiviação de partículas de carga em saliva não era conhecida. A hipótese testada pelos autores foi de que devido aos processos iônicos de difusão na superfície polimérica, maior quantidade de partículas de carga deveria ser liberada dos compósitos armazenados em soluções salinas, que simulam a saliva artificial,

do que compósitos armazenados em água destilada. Compósitos contendo Bis-GMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA foram selecionados para o estudo, e partículas de carga contendo sílica (Si) ou bário vítreo (Ba) foram tratados e incorporados nesses materiais. Cada corpo-de-prova foi armazenado em recipientes individuais, contendo água ou saliva a 37 °C, sendo constantemente trocados a cada 30 dias durante um ano de armazenagem. As soluções descartadas foram analisadas pelo ICP para determinar as concentrações de sílica (Si), bário (Ba) e alumínio (Al) liberadas em água ou em saliva. A análise de variância revelou que o meio de imersão, o tipo de partícula de carga e o tempo de armazenagem, tiveram efeito significativo sobre o processo de lixiviação. A média mensal de liberação de Si, nos compósitos formados por quartzo, foi de $0,22 \pm 0,20 \mu\text{g/mL}$ (água destilada) e $2,80 \pm 1,20 \mu\text{g/mL}$ (saliva artificial). Para os compósitos formados por Ba, os valores correspondentes de Si liberado foram $0,73 \pm 0,48 \mu\text{g/mL}$ e $5,00 \pm 2,20 \mu\text{g/mL}$. A quantidade liberada de Ba foi de $2,00 \pm 1,00 \mu\text{g/mL}$ (água destilada) e $3,10 \pm 1,80 \mu\text{g/mL}$ (saliva artificial). Os autores verificaram que houve grande diferença de solubilidade dos compósitos armazenados em saliva artificial e em água destilada, ressaltando que a interação entre partículas de carga e o meio de imersão podem gerar dúvidas sobre a relevância clínica dos estudos in vitro que utilizaram água destilada.

Em 1996, Waters et al.¹¹⁸, caracterizaram as propriedades viscoelásticas de seis reembasadores quimicamente ativados para base de prótese, por meio da análise térmica dinâmico mecânica (DMTA). Os autores analisaram materiais compostos por silicone, copolímeros e acrílicos, os quais eram comercialmente disponíveis. Os corpos-de-prova de cada material foram sujeitos a uma deformação mecânica na frequência de 1Hz, na tensão de 64 μm em uma faixa de temperatura de 30 – 70 °C. Esta técnica simulou o tipo e o grau de deformação desses reembasadores em condições próximas à de utilização clínica, produzindo resultados mais relevantes em relação aos outros métodos utilizados. O módulo elástico (G') e

a tangente de dissipação viscosa ($\tan \delta$) foram obtidos de cada material. O módulo elástico dos materiais diminuiu com o aumento de temperatura, indicando aumento da resiliência e alta deformação. A 37 °C, a média do módulo elástico dos materiais variou de 0,311 a 0,766 MPa. Os valores de $\tan \delta$ dos acrílicos reduziram continuamente com a variação temperatura, sugerindo ação plastificante do calor sobre os materiais, durante o ensaio. A 37 °C, a média dos valores de $\tan \delta$ variou de 0,066 a 1,078. DMTA provou ser uma técnica sensível para os polímeros avaliados, fornecendo informações confiáveis sobre as propriedades viscoelásticas desses materiais.

Em 1998, Vallittu et al.¹¹¹ avaliaram o efeito da temperatura e do tempo de polimerização sobre o conteúdo de monômero residual de duas resinas termicamente ativadas e duas resinas quimicamente ativadas. Para as resinas termicamente ativadas foram utilizados os seguintes ciclos de polimerização: 1- 70 °C por 9 h, 2 – 70 °C por 90 min, seguido de ciclo adicional a 100 °C, variando-se o tempo de polimerização (30, 60, 120, 180, 360, 720 ou 1440 min) e 3- somente a 100°C por um período de 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 360, 720 ou 1440 min. As resinas quimicamente ativadas foram polimerizadas sob pressão de 300 KPa e, em seguida, os corpos-de-prova foram submetidos ao banho em água à temperaturas de 30, 40, 50, 55 ou 60 °C por 15 min. As análises cromatográficas demonstraram maior conteúdo de monômero residual nas resinas quimicamente ativadas em relação às resinas termicamente ativadas. De acordo com os autores, foi observada redução significativa na porcentagem de monômero residual quando as duas resinas quimicamente ativadas foram polimerizadas em temperaturas de 50 °C a 60 °C. Segundo os autores, esses resultados estariam relacionados à baixa temperatura de transição vítrea (T_g) das resinas quimicamente ativadas, o que permite maior mobilidade das moléculas de monômero residual nas cadeias de polímero formadas durante o processo de polimerização em temperatura igual ou acima de 50 °C. Quando as resinas termicamente ativadas foram polimerizadas exclusivamente a 100 °C, os níveis de

monômero residual foram reduzidos com o aumento do tempo de polimerização. Além disso, diferentes níveis de monômero residual foram observados entre os materiais. Foi observado, ainda, que uma das resinas apresentava amina aromática terciária como parte do sistema de ativação em sua composição, produzindo uma reação de polimerização mais rápida. Conseqüentemente, houve maior elevação na temperatura de polimerização, resultando em corpos-de-prova com níveis mais baixos de monômero residual.

Em 1999, Elliott, Bowman³⁵ estudaram o mecanismo cinético das reações de ciclização primária durante a polimerização de polímeros com agentes de ligação cruzada. A polimerização de monômeros multivinílicos resulta em ligações duplas pendentes na cadeia polimérica formada. Estas ligações pendentes podem reagir com os radicais da cadeia por diferentes mecanismos de reação: ciclização primária, ciclização secundária e ligação cruzada. Na ciclização primária, a ligação dupla pendente reage intramolecularmente com os radicais da própria cadeia que apresenta estas ligações pendentes (centro ativo). Na ciclização secundária, as ligações duplas pendentes de uma cadeia reagem com os radicais de outra cadeia polimérica previamente ligada a esta cadeia. Já, nas ligações cruzadas, as ligações duplas pendentes reagem intermolecularmente com outra cadeia polimérica. Durante a ciclização primária há formação de microgels devido ao entrelaçamento de cadeias. Esta ciclização leva a formação de pequenas alças as quais podem influenciar a densidade de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos polímeros. A ciclização secundária e as ligações cruzadas são reações que contribuem significativamente na resistência dos polímeros. De acordo com o modelo matemático utilizado pelos autores, é possível estimar como a ciclização primária varia em função das condições de conversão e do tipo de monômero. As concentrações de monômero e de ligações duplas pendentes diminuem linearmente com a reação de conversão. A quantidade de ligações duplas formadas aumenta na medida em que os monômeros são rapidamente consumidos. Após 50 % de conversão, há

redução do número de ligações duplas pendentes formadas, as quais passam a reagir com as cadeias, e redução drástica do número de monômeros. A ciclização é fenômeno complexo de consumo de ligações duplas pendentes, sendo mais prevalente no início da reação de polimerização. Isto ocorre devido à limitação de propagação dos radicais livres. No final da reação de polimerização, ligações cruzadas entre as cadeias são mais acentuadas devido à alta quantidade de ligações duplas formadas, as quais passam a realizar ligações cruzadas intermoleculares.

Ainda em 2000, Bartoloni et al.¹⁵ avaliaram o conteúdo de monômero residual das resinas acrílicas Lucitone 199 (polimerização em água a 74 °C por 9,0 h), utilizada como controle, Acron MC (polimerização em micro-ondas a 500 W por 3,0 min) e Accelar 20 (ciclo curto de polimerização a 100 °C por 20 min). A técnica de espectrofotometria de infravermelho por transformadas de Fourier foi utilizada para determinar o grau de conversão, que nos materiais resinosos é mensurado por meio da quantidade de ligações duplas (insaturadas) de carbono (C=C), convertidas em ligações simples (saturadas). Um grau de conversão diminuído pode influenciar as propriedades mecânicas e a biocompatibilidade do material. Todos os métodos de polimerização apresentaram resultados semelhantes: Lucitone 199 (92,7 + 0,21 %), Acron MC (92,6 + 0,57 %) e Accelar 20 (90,9 + 0,73 %). Apenas o grau de conversão da resina Accelar 20 foi estatisticamente diferente dos outros dois materiais avaliados. Entretanto, os valores encontrados para todos os materiais excederam 90 %, o que indica um elevado grau de conversão e que, segundo os autores, provavelmente não induziria respostas citotóxicas adversas.

Wang et al.¹¹⁷, no mesmo ano, descreveram um modelo matemático para prever o coeficiente de difusão de um líquido em polímeros vítreos, baseando-se na teoria do volume livre. A base deste modelo de estudo envolve a consideração do efeito plastificante induzido pelas pequenas moléculas do solvente para estimar, corretamente, a variação do

volume livre presente em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição vítrea. Os coeficientes de difusão do solvente são calculados utilizando os parâmetros de volume livre determinados conforme a teoria. Os valores calculados, seguindo este modelo de estudo, para a difusão dos solventes (benzeno, tolueno, til benzeno, metil acetato, metil etil cetona) nos polímeros poliestireno e polimetil metacrilato, demonstraram estar de acordo entre os dados previstos e mensurados.

Futuramente, no ano de 2002, Machado et al.⁵⁸ avaliaram o efeito de um tratamento térmico na estabilidade dimensional do material reembasador Duraliner II, e compararam a alteração dimensional linear desse material com a resina acrílica para base de prótese Lucitone 550. Os materiais foram manipulados e prensados em matriz de aço inoxidável (50 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura) com pontos de referência (A, B, C e D). Para o material Duraliner II foram confeccionados 12 corpos-de-prova, divididos em dois grupos: grupo 1- sem tratamento, e grupo 2 - tratamento térmico por imersão em água a 55 °C por 10 min. Os 6 corpos da resina Lucitone (grupo controle) foram polimerizados em água a 71 °C por 9,0 h. Um comparador ótico Nikon foi utilizado para mensurar a distância entre os pontos de referência (AB e CD) na matriz de aço inoxidável e nos corpos-de-prova. As medidas foram realizadas após processamento e após os corpos-de-prova terem sido armazenados em água destilada a 37 °C por 8 diferentes períodos de tempo (24, 48, 72, 96 h, 7 dias, 14 dias, 1 mês e 2 meses). Os resultados revelaram que as dimensões de todos os corpos-de-prova foram menores que a matriz, refletindo assim a contração de polimerização. Os resultados revelaram também que o material reembasador Duraliner II, avaliado com e sem tratamento térmico, exibiu aumento contínuo da contração após armazenagem para todos os períodos estudados. Assim, os corpos-de-prova da resina Duraliner II exibiram maior contração que a resina Lucitone 550 após 60 dias de armazenagem em água. Além disso, os valores de alteração dimensional da resina Duraliner II foram maiores que aqueles relatados

para resinas quimicamente ativadas convencionais. Esses resultados foram relacionados com as diferenças na composição química, maior proporção líquido/pó com conseqüente conteúdo maior de monômero residual e conversão contínua desse monômero em polímero. Para a resina Duraliner II, os resultados demonstraram que a absorção de água não foi suficiente para causar expansão maior que a contração inicial e, dessa forma, uma contração final significativa foi observada. Os resultados revelaram que o tratamento térmico afetou a alteração dimensional, com os corpos-de-prova imersos em água a 55 °C por 10 min exibindo maior contração imediatamente após o processamento e menor contração após a imersão em água. A maior contração inicial observada para os corpos submetidos a tratamento térmico poderia estar relacionada ao aumento na conversão induzida pelo tratamento térmico. E a menor contração dos corpos submetidos a tratamento térmico, após a imersão em água, poderia ser explicada pela redução de monômero residual contido dentro do material, o que pode ter promovido maior absorção de água, resultando em maior expansão dos corpos-de-prova tratados termicamente. Foi verificado, ainda, que após a armazenagem em água, a resina Lucitone 550 apresentou expansão que, compensou parcialmente, a contração após o processamento.

O efeito de diferentes condições de polimerização sobre os níveis de monômero residual, dureza e resistência ao impacto de resinas acrílicas polimerizadas por micro-ondas foi avaliado por Azzarri et al.¹⁴, em 2003. As resinas foram polimerizadas em forno de micro-ondas convencional por quatro condições diferentes de potência e tempo (200 W/10 min; 500 W por 10 e 5 min, e 800 W/5 min). A temperatura no interior do forno de micro-ondas foi mensurada por meio da utilização de termômetro de mercúrio imerso em 50 mL de água, utilizando-se as mesmas potências descritas. A liberação de monômero residual foi avaliada por meio de espectrometria em até 24 h. A análise de variância seguida do teste de Tukey foi utilizada para comparar os grupos estudados. Os resultados demonstraram que

houve aumento da temperatura no interior do forno de micro-ondas com o aumento da potência do forno de micro-ondas, atingindo a temperatura de ebulição da água (100°C). Segundo os autores, um longo período de exposição às micro-ondas poderia aumentar o grau de conversão, reduzindo a quantidade de monômero residual na matriz polimérica e melhorando as propriedades mecânicas dos materiais. Quando as resinas são polimerizadas em água a 100°C, é possível aumentar o grau de conversão variando o tempo de polimerização em uma temperatura constante. O ciclo de polimerização das resinas polimerizadas por micro-ondas não apresenta uma temperatura constante. Há aumento rápido na temperatura no início do ciclo, atingindo um pico e, em seguida, uma diminuição, podendo atingir picos entre 150 a 200°C dependendo das condições de tempo e potência.

No ano de 2003, Martin et al.⁶¹, compararam o comportamento da expansão higroscópica e a solubilidade de resinas compostas, constituídas por dimetacrilato (UDMA), após imersão em água e em saliva artificial. Essas duas propriedades foram analisadas em intervalos de tempo de até 64 dias de armazenagem em ambos os meios de imersão. A saliva artificial utilizada tinha pH neutro e a temperatura de armazenagem foi de 37 °C. De acordo com os resultados de expansão higroscópica, todas as resinas avaliadas demonstraram alteração dimensional após imersão em água (0,15 % - 2,39 %) e em saliva artificial (0,76 % - 9,72 %) após 64 dias de imersão. Os autores observaram que a porcentagem de alteração volumétrica dos compósitos foi maior durante os dez primeiros dias de armazenagem, havendo, posteriormente, ligeiro aumento, tendendo ao equilíbrio. Todos os dimetacrilatos armazenados em saliva artificial tiveram aumento em massa durante a pesagem final do ensaio de solubilidade, demonstrando valores negativos para a solubilidade (-0,6 a -0,14 µg/mm³). Porém, os valores de solubilidade em água foram maiores em relação aos de saliva artificial. A hidrofiliabilidade da matriz polimérica determinará a habilidade da molécula de água em se difundir para o interior da matriz, enquanto que a elasticidade e a resistência das

ligações irão determinar a quantidade que o material aumenta em dimensão. A baixa capacidade de absorção de água e a taxa de expansão higroscópica reduzida podem aliviar estresses internos enquanto as ligações entre a matriz e as partículas de carga forem preservadas. A solubilidade foi correlacionada à estrutura química do polímero e ao meio de imersão, onde o movimento dos íons hidroxílicos, presentes nos dimetacrilatos, segue um gradiente de concentração osmótico. Quando os materiais foram imersos em água deionizada, houve difusão dos íons para o meio de imersão até atingir um equilíbrio osmótico entre a superfície do polímero e o solvente, podendo ser observado aumento da solubilidade após 21 dias de imersão. No entanto, a redução dos valores de solubilidade, em função do aumento da massa dos corpos-de-prova, ocorreu devido ao influxo de íons para o interior do polímero ser maior do que a lixiviação de íons para a saliva artificial, seguindo um gradiente de concentração osmótico. Os maiores valores de solubilidade foram associados com os altos valores de expansão volumétrica. Os autores também salientaram que estudos *in vitro* devem ser realizados utilizando-se meios de imersão o mais semelhante possível da saliva natural para que os resultados obtidos sejam clinicamente relevantes.

Em 2003, Sideridou et al.⁹⁷ avaliaram a sorção e a solubilidade em água, e também, o módulo de elasticidade de polímeros compostos por dimetacrilatos Bis-GMA, TEGDMA, UDMA ou Bis-EMA e seus respectivos copolímeros, a fim de evidenciar o efeito da estrutura química sobre as propriedades físicas. As resinas de polidimetacrilato são formadas a partir da fotoativação dos monômeros Bis-GMA, TEGDMA, UDMA ou Bis-EMA, iniciados pela canforoquinona/ N,N-dimetilaminoetil metacrilato. O estudo das propriedades físicas das dos polímeros formados por esses monômeros, mostrou que o TEGDMA foi capaz de formar uma matriz polimérica mais densa em relação aos outros monômeros, sendo o mais flexível (0,74 GPa), com a maior sorção de água (6,33 wt %) e menor liberação de monômero residual (2,41 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$). Os monômeros UDMA e Bis-EMA

formaram estruturas rígidas, tendo menor sorção de água e maior liberação de monômero residual em relação ao TEGDMA. O Bis-EMA obteve a menor sorção de água (1,79 wt %) e liberou a maior quantidade de monômero residual ($14,21\mu\text{g}/\text{mm}^3$). O monômero Bis-GMA foi capaz de formar a estrutura mais rígida (1,43 GPa) entre os monômeros avaliados, com a menor sorção em água em relação ao TEGDMA porém maior em relação ao UDMA e Bis-EMA. Copolímeros de Bis-GMA com os outros monômeros também foram preparados, contendo diferentes porcentagens de cada um. Os copolímeros de Bis-GMA/ TEGDMA (50/50 e 70/30 wt %) obtiveram valores de módulo Young (1,83 e 1,78 GPa) significativamente maiores. A substituição gradativa do TEGDMA pelo UDMA ou Bis-EMA na copolimerização com o Bis-GMA, resultou em uma estrutura polimérica mais flexível, reduzindo a sorção de água e elevando os valores de solubilidade em função do conteúdo de TEGDMA. O polímero contendo somente UDMA obteve sorção de $29,46\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e solubilidade de $6,62\mu\text{g}/\text{mm}^3$ em água. A sorção de água está associada à hidrofiliabilidade do monômero que forma o polímero. Os grupos hidroxílicos (Bis-GMA) formam pontes de hidrogênio, com as moléculas de água, mais fortes do que os grupos de uretano (UDMA) e os grupos éter (Bis-EMA). A densidade de energia coesiva do grupo hidroxila ($-\text{OH}-$) é de $2980\text{ J}/\text{cm}^3$, do grupo uretano é de $1425\text{ J}/\text{cm}^3$, e do grupo éter é de $881\text{ J}/\text{cm}^3$. A solubilidade dos polímeros esta relacionada à lixiviação de monômero residual para água. Este fica retido dentro de microgels entre as cadeias poliméricas, podendo ser absorvido pela matriz polimérica ou ficar retido em micro poros. O monômero retido nos micro poros está mais susceptível à lixiviação do que o monômero retido dentro de microgels. A solubilidade é dependente do grau de conversão, o qual indica a porcentagem de monômero residual presente no polímero. Quanto maior o grau de conversão, menor será a quantidade de monômero residual e menor será o valor de solubilidade.

Munksgaard⁷⁰, no ano de 2004, avaliou a quantidade de plastificantes lixiviados de quatro tipos de reembasadores macios (softs) para um meio líquido semelhante à saliva. A cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) foi utilizada para detectar os tipos de plastificantes presentes nos materiais. O pó dos reembasadores era composto por polimetil metacrilato, e no líquido, variavam os seguintes plastificantes: dibutil-ftalato, butyl-ftalil-butyl glicolato, benzyl-benzoato, metil-salicilato e benzyl-salicilato. O processo de lixiviação foi monitorado por até 30 dias, e a solubilidade destes plastificantes em água e em saliva também foi avaliada. Os autores observaram que a solubilidade dos plastificantes foi maior em saliva do que em água e que entre 40 % e 64 % dos plastificantes encontrados foram lixiviados durante o período de 30 dias. A quantidade média de reembasador soft utilizado para reembasar uma prótese total é de 5,5 g e, segundo o comitê científico europeu, a ingestão diária tolerável de ftalatos em um adulto varia de 0,1- 0,37 mgKg⁻¹d⁻¹. Os materiais que continham grande quantidade de dibutil-ftalato e butyl-ftalil-butyl glicolato excederam de 2,2 a 6,6 vezes o limite proposto pelo comitê de ingestão diária de plastificantes durante o período de 30 dias.

Sideridou et al.⁹⁶, também em 2004, estudaram as características do coeficiente de expansão térmica de resinas compostas através da análise termo-mecânica (TMA). A temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais variou de 35 a 47 °C. Segundo os autores, o coeficiente de expansão térmica das resinas pode ser afetado pela estrutura química da matriz polimérica. O aquecimento dos corpos-de-prova proporciona aumento da mobilidade das moléculas de monômero residual, que se encontram estacionados na matriz polimérica, aumentando assim, o grau de conversão. Como resultado, a T_g aumenta e o coeficiente de expansão térmica diminui. Após armazenagem dos corpos-de-prova em água destilada por 7 dias, TMA mostrou que a água presente no interior da matriz polimérica pode atuar como

plastificante e reduzir a T_g , conseqüentemente o coeficiente de expansão térmica da resina é aumentando.

O objetivo do trabalho de Yanikoglu, Duymus¹¹⁹, realizado em 2004, foi avaliar a sorção e solubilidade de cinco tipos de reembasadores macios, armazenados em diferentes soluções durante vários intervalos de tempo. Para isto, foram utilizados dois reembasadores acrílicos quimicamente ativados, dois reembasadores quimicamente ativados modificados por silicone e um reembasador termicamente ativado modificado por silicone. Os corpos-de-prova ($n=5$) de cada material foram armazenados em água destilada, solução comercial para limpeza de prótese, e também, em saliva artificial com diferentes pH (4,7 e 8). A sorção e solubilidade foram avaliadas após 1, 4 e 16 semanas, seguindo a especificação 12 da American Dental Association (ADA) para polímeros para base de prótese. Não houve diferença estatisticamente significativa de sorção e solubilidade dos materiais, independente do pH da saliva artificial. O tempo de armazenagem aumentou a porcentagem de solubilidade em saliva artificial em todos os materiais. A porcentagem de solubilidade em saliva artificial dos materiais acrílicos foi maior do que a solubilidade em água destilada. Isso provavelmente ocorreu devido aos plastificantes desses materiais serem mais solúveis em soluções iônicas do que em água. De modo oposto, a porcentagem de sorção em saliva artificial dos mesmos foi menor do que em água destilada. Com exceção do reembasador termicamente ativado modificado por silicone, todos os materiais apresentaram maior solubilidade em saliva artificial do que em água destilada; e menor sorção em saliva artificial do que em água destilada. A redução da sorção em saliva artificial em relação à água destilada foi explicada devido à diferença de concentração de íons presentes no interior do polímero e do solvente. Como a saliva artificial apresenta maior concentração de íons do que a água destilada, a pressão osmótica será menor e, conseqüentemente, a absorção de saliva artificial para o interior da matriz polimérica será menor. A porcentagem de sorção e a solubilidade em água e

em saliva artificial dos materiais acrílicos foram maiores do que os materiais modificados por silicone, independente do tempo de armazenagem. Os materiais acrílicos possuem plastificantes que são lixiviados para o solvente ao mesmo tempo em que o solvente é absorvido. Porém, os materiais modificados por silicone não apresentam plastificantes em sua composição química, promovendo menor sorção e solubilidade e conseqüentemente maior estabilidade de suas propriedades físico-químicas.

Em 2005, Alves et al.⁶, avaliaram os processos de relaxação da cadeia polimérica do polimetil metacrilato (PMMA) sintetizado com diferentes quantidades de agente de ligação cruzada. O agente de ligação cruzada utilizado foi o etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), em concentrações de 0,5 a 9,0 %. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e dos processos de relaxação do PMMA. Segundo os autores, o aumento do conteúdo de agente de ligação cruzada promoveu o aumento da T_g em aproximadamente 12 °C. Quando a quantidade de agente de ligação cruzada aumenta, o efeito do tratamento térmico determinado no polímero torna-se menos pronunciado, em função da redução da capacidade calorífica do PMMA e do impedimento da movimentação do segmento da cadeia imposto pelo agente de ligação cruzada.

Braga et al.²¹, em 2005, realizaram um revisão sistemática sobre os principais fatores relacionados a contração de polimerização em compósitos. De acordo com a literatura, os autores observaram que o stress de polimerização é determinado pela contração volumétrica de polimerização, pela viscoelasticidade da matriz e pela composição química e grau de conversão do polímero. O tamanho da cavidade dental, na qual a resina será confinada, associado ao grau de conversão, composição química da matriz e a cinética de polimerização também são fatores determinantes do stress de polimerização. Os autores

concluíram que o stress de polimerização é um fenômeno multifatorial e altamente dependente do tipo de material utilizado na restauração.

No ano de 2005, Emami, Söderholm³⁷ avaliaram o comportamento viscoelástico de dois compósitos fotoativados e determinaram se houve diferenças nas propriedades viscoelásticas dos materiais após diferentes valores de irradiação de luz. O compósito Z100 (50 % Bis-GMA/ 50 % TEGDMA) e compósito Z250 (25 % Bis-GMA/ 34,5 % Bis-EMA6/ 34,5 % UEDMA/ 6 % TEGDMA) foram utilizados para o estudo. Os valores de irradiação de 250, 500 e 850 mW/ cm² foram utilizados para a fotoativação e três diferentes frequências (1, 3 e 10 Hz) foram utilizadas para o ensaio. A análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e as curvas do amortecimento mecânico ($\tan \delta$) de cada material em cada condição experimental. Os resultados evidenciaram que ambos os materiais apresentaram transições em baixas temperaturas e em altas temperaturas (T_g), pois os mesmos eram constituídos por copolímeros. Não houve diferenças significantes nas transições ocorridas em baixas temperaturas para cada condição experimental. Houve diferenças na T_g entre os dois materiais e após o aumento da frequência no ensaio de DMTA. A T_g de Z250 foi menor do que a T_g de Z100, sugerindo maior eficiência de polimerização durante a fotoativação a temperatura ambiente. A alta T_g Z100 pode estar relacionada à sua estrutura molecular (Bis-GMA e TEGDMA). Durante a cura estes monômeros formam uma rede polimérica com alta quantidade de ligações cruzadas. Devido ao menor tamanho molecular, em relação ao Bis-EMA6 e UEDMA, essas ligações cruzadas restringem a movimentação molecular com maior eficiência, durante a elevação de temperatura do ensaio. Além disso, a presença de grupos hidroxílicos (-OH) na molécula do Bis-GMA aumenta a formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio, restringindo também os movimentos de rotação molecular em baixas temperaturas. O baixo módulo elástico de Z250 sugere que este material desenvolverá menor

estresse de polimerização na cavidade oral durante a fotoativação. De modo oposto, Z100 apresentou alto módulo de elasticidade e baixa $\tan \delta$. Isto pode estar relacionado à presença de alta quantidade de partículas de carga e agentes de ligação cruzada no compósito Z100 do que em Z250. Os valores de irradiação utilizados no estudo não alteraram a T_g dos materiais, os quais foram expostos à mesma energia de fotativação (30 J/cm^2).

No mesmo ano, Ferracane³⁸ realizou uma revisão de literatura a fim de ressaltar os possíveis efeitos higroscópicos e hidrolíticos que ocorrem com a matriz polimérica após a imersão de um polímero em um determinado solvente. Para isto, ele coletou todas as informações publicadas nos últimos trinta anos por meio da base de dados PubMed. Segundo o autor, os fenômenos de sorção e solubilidade podem alterar as propriedades físico-químicas podendo causar efeitos deletérios na estrutura e na função dos polímeros odontológicos. Esses efeitos foram relacionados às alterações volumétricas (inchamento), alterações físicas (efeito plastificante e amolecimento) e químicas (oxidação e hidrólise) da matriz polimérica. Os polímeros utilizados na fabricação de compósitos restauradores e materiais para próteses apresentam composição química semelhante, geralmente são formados por mono ou dimetacrilatos. A maioria dos polímeros protéticos é composta por polimetilmetacrilato de cadeia linear ou interligados por agente de ligação cruzada como o etileno-glycol-dimetacrilato (EGDMA). Devido à semelhança na estrutura química, a reação de um polímero protético em meio aquoso é similar a dos compósitos restauradores. Ambos os materiais são expostos à saliva da cavidade bucal, contendo água e enzimas e também são expostos a substâncias exógenas (ácido, base, sal, álcool, oxigênio) provenientes dos alimentos e bebidas ingeridos. As características químicas e a estrutura da matriz polimérica são fatores determinantes do comportamento dos materiais em ambiente aquoso. Dentre as características químicas encontram-se a hidrofiliabilidade do polímero e os parâmetros de solubilidade entre o solvente e o polímero. Já, a densidade de agente de ligação cruzada e a

porosidade da matriz polimérica são fatores relacionados à estrutura da matriz. Sorção: Os monômeros uretano-dimetacrilato (UDMA) e etileno-glycol-dimetacrilato (EGDMA) são polímeros heteroátomos devido à presença de carbono, oxigênio ou nitrogênio em sua cadeia principal. Além disso, suas estruturas tem presença de grupos hidrolíticos (éster, uretano e éter) assim como grupos hidrofílicos que tornam a matriz polimérica susceptível a absorção de água. Mesmo assim, os polímeros formados por esses monômeros, não são considerados extremamente hidrofílicos. A água penetra na matriz polimérica através de porosidades e dos espaços intermoleculares presentes. A taxa de absorção de água será dependente tanto da densidade da matriz polimérica quanto das ligações do tipo ponte de hidrogênio e das interações polares. O parâmetro de solubilidade entre o polímero e o solvente será responsável pela quantidade de solvente absorvido pela molécula. Quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade da matriz e do solvente, maior será a taxa de absorção.

Características da Matriz: A qualidade da matriz polimérica que se forma durante a polimerização irá influenciar os processos de absorção e inchamento da matriz quando um polímero é submerso em um solvente. Matrizes com alta densidade de agente de ligação cruzada, como em compósitos, tem absorção de solvente e inchamento reduzidos devido à redução do volume livre em seu interior, assim como as ligações covalentes cruzadas que mantem maior proximidade das cadeias poliméricas. Polímeros com alta quantidade de agentes de ligação cruzada são mais resistentes a degradação, baseado na redução dos espaços e dos caminhos disponíveis para as moléculas do solvente se difundirem dentro da estrutura. Porém, a natureza química do agente de ligação cruzada pode superar o efeito da alta densidade molecular de agente de ligação cruzada, favorecendo a absorção de solvente. Além disso, outros fatores como grau de conversão e a quantidade de radicais livres da matriz polimérica, também influenciam este processo.

Solventes: A composição química do solvente que envolve o polímero influencia a interação entre ambos. Os componentes químicos do

solvente geralmente reagem com a matriz polimérica e componentes residuais do polímero são lixiviados para o solvente. Quando as forças de atração entre as cadeias poliméricas são excedidas pelas forças existentes entre as moléculas do solvente e os elementos químicos das cadeias poliméricas, há um aumento de volume do polímero o qual possibilita a formação de ligações secundárias devido ao rompimento das ligações entre as cadeias principais e conseqüentemente amolecimento ou plastificação do polímero. Este processo de sorção ocorre até haver saturação do polímero, correspondente a um período médio de 7 a 60 dias de armazenagem. A presença de enzimas no solvente, assim como na saliva, pode alterar as propriedades de um polímero através da degradação das cadeias laterais presentes na cadeia principal da matriz polimérica. Desta forma, as propriedades como resistência à abrasão e dureza, que estão relacionadas às características superficiais da cadeia polimérica, são mais afetadas. O tamanho molecular e a limitada mobilidade das enzimas para o interior da matriz polimérica fazem com que a degradação ocorra superficialmente em um curto período de tempo, sendo este processo será dependente do tempo de armazenagem e da estabilidade química da matriz polimérica à atividade enzimática. Quanto maior o tempo de armazenagem em um solvente contendo enzimas, maior será a degradação para o interior do polímero.

Solubilidade: Vários estudos demonstraram que substâncias residuais, provenientes do processo de polimerização dos monômeros dimetacrilatos, são lixiviados para o solvente. Essas substâncias podem ser: ácido metacrílico, formaldeído e moléculas de metacrilato específicas. O processo de lixiviação é dependente do grau de conversão do polímero, havendo maior liberação de resíduos quando o polímero esta imerso em solvente orgânico ou composto por álcool do que em solvente contendo somente água. Estudos mostram que em compósitos, selantes e adesivos, a porcentagem em peso de monômero residual liberada em água (0,05- 2,0 %) é menor do que a liberada em solventes orgânicos (2-6 %). Este processo de lixiviação é rápido e pode ser completado dentro de três dias.

Em 2005, Silverstein et al.⁹⁸ delinearam teorias para a identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Os autores descreveram as principais técnicas existentes para obtenção de espectros por meio da espectrometria de infravermelho (FTIR), bem como as técnicas para confecção de corpos-de-prova. De acordo com os autores, a chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado através do aparecimento de bandas (vibração-rotação). A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de ondas, cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}) e é proporcional à energia de vibração molecular. A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é $A = \log_{10} (1/T)$. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante. De acordo com os autores é possível obter espectros de infravermelho de gases, líquidos e sólidos. Quanto aos líquidos, estes podem ser pressionados entre placas de sal para a produção de um filme transparente. O solvente tetracloreto de carbono (CCl_4) é muito utilizado nesta técnica, pois absorve relativamente pouco nas frequências superiores a 1333 cm^{-1} . Os sólidos podem ser pulverizados e

misturados com sal (brometo de potássio- KBr) para a formação de discos finos e transparentes. A técnica de KBr é muito sensível para a detecção de bandas próximas de 3448 e 1636 cm^{-1} devido a umidade relativa do ar. Nos casos em que a amostra não pode ser pulverizada, pode-se realizar a deposição de um filme sólido, previamente dissolvido em um solvente, através da evaporação do solvente (aquecimento brando). Os autores observaram que a técnica de reflexão total atenuada (ATR) permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos. Esta técnica baseia-se no fato de que um feixe de luz refletido internamente pela superfície de um meio transmissor penetra uma pequena distância além da superfície refletora e retorna ao meio transmissor durante o processo de reflexão. Se um material é posto em contato com a superfície refletora, a luz atravessa o material até a profundidade de alguns micrômetros e produz o espectro de absorção. No entanto a técnica de FTIR por transmissão mostra-se mais sensível à técnica de ATR devido a maior incidência do feixe infravermelho sobre a amostra, e conseqüentemente maior fornecimento de energia sobre as moléculas orgânicas.

Em 2006, Danesh et al.²⁶, avaliaram várias propriedades físico-mecânicas de diferentes resinas utilizadas para espiantagem oclusal. Para isso, uma resina quimicamente ativada de polimetil metacrilato (Palapress), três resinas foto-ativadas à base de uretano dimetacrilato (Acrylight, Primosplint, Triad) e uma resina foto-ativada de polimetil metacrilato (Pink) foram avaliadas quanto à resistência à flexão, módulo de elasticidade, sorção de água, contração volumétrica de polimerização e grau de conversão. As resinas foto-ativadas submetidas aos ensaios após 10 e 15 min de polimerização. O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em água a 37 °C seguindo a norma ISO 1567. Os autores observaram que independente do tempo de polimerização, a resina fotoativada UDMA-Triad TranSheet Colorless (128,7 MPa; 3,4 GPa) apresentou maiores valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade em relação às resinas Palapress (86,9 MPa; 2,4 GPa) e Prismoplint

(99,1 MPa; 2,2 GPa), porém seus valores foram estatisticamente iguais ao da resina de PMMA (Pink). O ensaio de sorção de água foi realizado através da armazenagem dos corpos-de-prova (50 x 0,5 mm) em água durante 7 dias. As resinas fotoativadas (Triad TranSheet Colorless e Pink) e a resina quimicamente ativada (Palapress) apresentaram, respectivamente, valores de sorção de água estatisticamente iguais (2,2 %; 2,3 % e 2,0 %). Segundo Danesh et al., a sorção de água é dependente da composição química do polímero, pois a resina quimicamente ativada de PMMA (Palapress) apresentou menor porcentagem de sorção de água em relação às resinas fotoativadas à base de UDMA. A presença de grupos hidrofílicos (UDMA) na matriz polimérica das resinas fotoativadas pode aumentar a sorção de água. Os valores de sorção de água desses três materiais foram iguais, independente do tempo de polimerização. Os ensaios de contração volumétrica de polimerização foram realizados através do princípio hidrostático. Desta forma, os autores observaram que as resinas fotoativadas Primospint (5,1 %), Triad TranSheet Colorless (4,7 %) e Pink (5,0 %) mostraram menores valores de contração volumétrica de polimerização em relação a resina quimicamente ativada Palapress (6,1 %). Os valores baixos de contração volumétrica de polimerização das resinas fotoativadas podem estar correlacionados ao maior comprimento da cadeia molecular do monômero e a longa cadeia do UDMA. De modo oposto, o baixo conteúdo de carga no material resulta em maior contração de polimerização. Além disso, o aumento do tempo de polimerização não reduziu a porcentagem de contração volumétrica. Danesh et al., também avaliaram a quantidade de monômeros residual utilizando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica pode ser utilizada para avaliar a quantidade de monômero residual de resinas compostas por acrilatos monofuncionais. Já, no caso de polímeros formados por monômeros di ou poli funcionais e agentes de ligação cruzada, o FTIR detecta a porcentagem remanescente de ligação dupla entre carbonos (C=C). Para isto, os autores realizaram FTIR em corpos-de-prova (n=5)

polidos e não polidos das resinas foto e quimicamente ativadas descritas acima. O tempo de 10 min foi utilizado para a polimerização, pois 15 min não apresentou efeito significativo sobre a porcentagem de ligações duplas remanescentes. A absorvância 1635 cm^{-1} foi utilizada para detectar a presença de ligação dupla entre carbonos (C=C) e a absorvância de 1605 cm^{-1} para detectar a presença de ligação simples do grupo aromático (C-C). De acordo com os resultados, a resina Palapress-PMMA (35,4%) apresentou menor porcentagem de ligação dupla remanescente em relação às resinas fotoativadas-UDMA (39,8 – 51,9 %). O polimento dos corpos-de-prova reduziu a quantidade de ligações duplas remanescentes nas resinas fotoativadas. Esse efeito pôde ser chamado como “efeito da ligação superficial” o qual, nos casos de reações de polimerização em baixa temperatura, sempre ocorre independentemente da presença do oxigênio (inibição de polimerização). Este efeito pode ser explicado pela redução da mobilidade dos centros reativos durante a polimerização. A reação do agente de ligação cruzada ocorre somente devido à difusão das moléculas do monômero no polímero. No interior das resinas, em camadas mais profundas, existem mais centros reativos em relação à superfície, resultando em alto grau de polimerização e formação de ligações cruzadas. Como as camadas superficiais são finas (20- 60 μm), elas não terão efeito deletério sobre as propriedades mecânicas das resinas, porém terão consequências negativas sobre a estética.

Posteriormente, em 2006, Meloto et al.⁶² avaliaram a sorção de água em resinas termicamente ativadas processadas em banho de água em muflas monomaxilares ou bimaxilares e em micro-ondas em muflas bimaxilares. Cinquenta corpos-de-prova (50 x 0,5 mm) foram confeccionados de acordo com a ADA nº. 12 e divididos em 3 grupos: 1- resinas processadas em banho de água utilizando muflas convencionais metálicas (monomaxilares), 2- resinas processadas em micro-ondas utilizando muflas bimaxilares de PVC e 3- resinas processadas em banho de água utilizando muflas bimaxilares metálicas. Os autores verificaram que a utilização da energia de micro-ondas e muflas bimaxilares de PVC não

influenciou a sorção de água em relação ao processamento em muflas monomaxilares. Por outro lado, a polimerização das resinas em muflas bimaxilares metálicas, aquecidas em banho de água, diminuiu os valores de sorção de água. Dessa forma, os autores sugerem que houve inadequada polimerização, tendo em vista que as moléculas de água preenchem os espaços entre as cadeias intermoleculares, em maior quantidade nos polímeros com menor grau de polimerização. Apesar das diferenças entre os grupos estudados, os autores observaram que os valores de sorção foram situados dentro dos limites recomendados pela ISO 1567. Nessas condições, a sorção pode ser considerada favorável devido à possibilidade de haver compensação da contração de polimerização dos materiais por meio da expansão promovida pelas moléculas de água.

Ainda em 2006, a eficiência de polimerização de vários fotoiniciadores foi avaliada por Neumann et al.⁷¹, os quais utilizaram diferentes tipos de unidades de fotoativação. Para avaliar a eficiência da fotopolimerização de compósitos é necessário saber a extensão de luz absorvida pelos fotoiniciadores (fóton) após a emissão de luz pelas unidades de fotoativação. A eficiência do LED (Ultrablue IS) e de lâmpadas QTH (Optilux 401) foram testadas através da comparação do desempenho com os fotoiniciadores canforoquinona (CQ); fenilpropanediona (PPD), óxido monoacidofosfina (Lucirin TPO) e óxido bisacilfosfina (Irgacure 819). Segundo os autores, quanto maior a quantidade de energia produzida pela fonte de luz, melhor será a eficiência de polimerização por absorção pelos fótons. Os fótons mais eficientes foram Lucirin, seguido de Irgacure, PPD e CQ. Embora CQ apresente baixa quantidade de energia produzida durante a polimerização, sua eficiência de polimerização é alta e maior quando utilizado o Ultrablue LED. Por outro lado, Lucirin TPO foi mais eficiente em relação aos outros fotoiniciadores quando irradiado com lâmpadas QTH. Os autores concluíram que as diferenças na eficiência de fotopolimerização são determinadas quando uma combinação de fotoiniciadores e diferentes fontes de luz são utilizadas. Além disso, o

fotoiniciador será mais eficiente quanto maior a possibilidade de formação de radicais por moléculas decompostas. Cada fotoiniciador irá formar no mínimo dois radicais após a absorção de energia. A eficiência de polimerização será dependente do número de radicais formados pelos fótons e pela capacidade de iniciação de polimerização por estes radicais formados.

Reis et al.⁸⁴, ainda em 2006, avaliaram o efeito do reembasamento, da ciclagem mecânica e da armazenagem em água sobre a resistência à flexão de uma resina acrílica para base de prótese (Lucitone 550- L). Para isso, lâminas da resina L (64 x 10 x 2,0 mm) foram confeccionadas e reembasadas (1,3 mm) com 4 reembasadores quimicamente ativados (Kooliner-K, Ufi Gel Hard-UGH, Tokuso Rebase Fast-TR e New Truliner-NT). Além disso, foram confeccionados corpos-de-prova a partir do reembasamento com a própria resina de base (L-L) e corpos-de-prova intactos da resina L. Quarenta corpos-de-prova (64 x 10 x 3,3 mm) foram confeccionados para cada combinação entre os materiais e divididos em 4 grupos (n=10). Os corpos-de-prova foram submetidos aos testes de flexão nas seguintes condições: após polimerização (G1); após armazenagem em água destilada a $37\pm 1^\circ\text{C}$ por 30 dias (G2); após ciclagem mecânica flexural de 10.000 ciclos com frequência de 5,0 Hz (G3) e após armazenagem em água a 37°C por 30 dias, seguida de ciclagem mecânica (G4). Os testes de flexão em 3 pontos foram realizados com velocidade constante de 5,0 mm/min. A resistência à flexão (MPa) foi calculada na força máxima de ruptura (R_M) e no limite de proporcionalidade (R_P). Houve aumento significativo da R_M das amostras L-UGH (50,64 MPa) e L-TR (57,36 MPa), após armazenagem em água. Foi observado, ainda, que a armazenagem em água aumentou significativamente a R_P da combinação L-TR (24,21 MPa). L-L produziu os maiores valores de R_M e R_P , seguida por L intacto. Após armazenagem em água, L-TR exibiu maiores valores de R_M e R_P que L-K, L-UGH e L-NT. A ciclagem mecânica diminuiu a R_M e a R_P de todos os materiais. Concluiu-se que a

armazenagem em água aumentou a R_M das amostras L-UGH e L-TR e a R_P da combinação L-TR. O reembasamento mediato (L-L) produziu os maiores valores de R_M e R_P . A ciclagem mecânica diminuiu a R_M e a R_P de todas as amostras avaliadas.

Em 2007, Gonçalves et al.⁴³, avaliaram a sorção e solubilidade em saliva artificial de polímeros dimetacrilatos experimentais compostos somente por Bis-GMA(G), TEGDMA(T) ou UDMA(U), e também, de compostos experimentais mistos com GT e GU. Além disso, o grau de conversão dos mesmos materiais também foi analisado em espectrômetro (FTIR/ATR), por meio de filmes das resinas experimentais polimerizadas e não polimerizadas. O pico padrão do grupo carbonila utilizado para o cálculo do grau de conversão foi o 1720 cm^{-1} . Considerando que a produção dos corpos-de-prova não seguiu as normas da ISO 1567, especificada para resinas de base de prótese e reembasadores, os resultados de sorção e solubilidade foram calculados e expressos em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ conforme a ISO 1567. O material U composto por 100% de UDMA apresentou sorção em saliva artificial de $14,10\ \mu\text{g}/\text{mm}^3$, solubilidade em saliva artificial $16,86\ \mu\text{g}/\text{mm}^3$ e alto grau de conversão (63,52 %). O UDMA é um monômero alifático de alto peso molecular que possui dois grupos imina (-NH-) responsáveis por ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio. Esta estrutura química atribui alta mobilidade à cadeia, permitindo uma rota alternativa para que a reação de polimerização continue até que o estado vítreo seja atingido, favorecendo o grau de conversão. Os autores observaram uma correlação negativa entre grau de conversão e solubilidade em saliva artificial, porém não houve correlação entre grau de conversão e sorção. Durante a polimerização, o monômero residual pode ficar aprisionado dentro de microgels entre as cadeias poliméricas e ser absorvido pela matriz ao seu redor; ou pode ficar retido microporos tornando-se mais susceptível ao processo de lixiviação. A sorção em saliva foi dependente da estrutura química e física dos monômeros que compõem a matriz polimérica.

Em 2007, Machado et al.⁶⁰, compararam a resistência transversal de três resinas para base de prótese (Lucitone 199, Triad VLC, Eclipse). Os corpos-de-prova (50 mm x 25 mm x 2,5 mm) foram produzidos seguindo as recomendações dos fabricantes. Os corpos-de-prova foram submetidos à carga flexural em três pontos até haver fratura dos mesmos. Os valores de resistência transversal mostraram diferenças significantes entre as três resinas de base de prótese. As médias de resistência transversal foram ordenadas como: Eclipse (116,13 MPa), Lucitone (87,12 MPa) e Triad VLC (57,96 MPa). A resina Eclipse apresentou os maiores valores de resistência transversal, sendo considerada uma alternativa as resinas de base de prótese convencionais.

Murata et al.⁶⁸, posteriormente, compararam as propriedades térmicas dinâmico-mecânicas entre 8 resinas rígidas para reembasamento imediato (quimicamente ativadas e fotoativadas) e 2 resinas para base de prótese termicamente ativadas. Para a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), no modo de tração, foram confeccionados 5 corpos-de-prova de cada material (40 x 7 x 2,0 mm), armazenados em ar a 23 °C por 24 h. Uma tensão de 0,05 % foi aplicada baseando-se na teoria da viscoelasticidade linear dos materiais, tendo a frequência variado de 0,1 a 100 Hz. Os valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento ($\tan \delta$), na frequência de 1,0 Hz, foram determinados e comparados por meio dos testes de MANOVA e Student- Newman- Keuls ($\alpha= 0,05$). Os valores de E' , de 3 resinas fotoativadas, tipo pasta, foram significantemente maiores do que as outras 5 resinas para reembasamento. Os valores de E' das resinas para reembasamento variaram de 0,63 a 3,17 GPa, tendo sido significantemente menores do que os valores das resinas para base de prótese, que variaram de 6,37 a 6,88 GPa. A maioria dos reembasadores exibiu valores de E'' significantemente menores do que os valores dos materiais para base de prótese. Os valores de $\tan \delta$ das resinas termicamente ativadas foram menores em relação à maioria das resinas para reembasamento. Os autores relataram que as propriedades térmicas

dinâmico- mecânicas dos polímeros são influenciadas pela imersão em água, ciclagem térmica, força mastigatória e composição química como peso molecular, tipo e quantidade de monômero e agente de ligação cruzada. A baixa quantidade de agente de ligação cruzada pode resultar em maior flexibilidade da cadeia polimérica dos reembasadores. Um reembasador “ideal” demonstraria alto valor de E' e baixo valor de $\tan \delta$. Os autores concluíram, ainda, que na frequência de 1 Hz as resinas rígidas para reembasamento imediato mostraram maiores características de viscosidade e flexibilidade em relação às resinas para base de prótese.

Ainda em 2007, Pereira et al.⁷⁶ analisaram o efeito de dois novos agentes diluentes (análogos do Bis-GMA), em diferentes níveis de diluição e concentração de carga, sobre as propriedades físico-químicas de diversas resinas e compósitos contendo Bis-GMA em sua matriz. Vinte formulações foram preparadas por meio da combinação entre diferentes monômeros (Bis-GMA, TEGDMA, CH_3 Bis-GMA, CF_3 Bis-GMA). Os autores verificaram que os materiais contendo CH_3 Bis-GMA, CF_3 Bis-GMA produziram os menores valores de hidrofília e de sorção e solubilidade em água. A diluição do Bis-GMA produziu maior grau de conversão, principalmente quando o diluente utilizado foi o TEGDMA. De acordo com esses autores, o CH_3 Bis-GMA pode ser considerado um bom diluente. Esse monômero permitiu a obtenção de materiais com menor degradação hidrolítica e maior homogeneidade de polimerização em comparação àqueles em que o TEGDMA foi utilizado. Além disso, esses autores verificaram que a viscosidade dos materiais, com os diferentes diluentes, influenciou diretamente seu grau e homogeneidade de conversão.

Ainda em 2007, Seo et al.⁹⁵ avaliaram a estabilidade dimensional de resinas de base de próteses intactas ou reembasadas, após a desinfecção por microondas. Um modelo padronizado, simulando um alirco maxilar edêntulo foi confeccionado e utilizado para confeccionar bases de próteses com 2,0 e 4,0 mm de espessura ($n=200$), as quais foram processadas com resina termicamente ativada (Lucitone 550). As amostras de 2,0 mm de

espessura (n=160) foram reembasadas com 2,0 mm de resinas quimicamente ativadas (Tokuso Rebase Fast- TR, Ufi Gel Hard- UGH, Kooliner- K ou New Truliner- NT). Cinco pinos foram dispostos sobre o rebordo do modelo padrão (3 na região anterior e um na região posterior de cada lado do arco), servindo como pontos de referência para mensurar a estabilidade dimensional linear. A distância entre os pinos foi mensurada e a área (mm²) formada pelos pinos foi calculada. Durante a confecção das bases de prótese, os pinos foram transferidos para o entalhe localizado superfície das mesmas. A diferença entre a área determinada no modelo padrão e a área determinada nas amostras foi utilizada para calcular a porcentagem de alteração dimensional. As bases de próteses intactas e reembasadas foram divididas em 4 grupos (n=10) e avaliadas após: polimerização (grupo controle P), 1 ciclo de desinfecção por microondas (MW), desinfecção diária por microondas por 7 dias (grupo controle MW7) e armazenamento em água por 7 dias (WS7). A irradiação por microondas foi realizada a 650 W por 3 min. Os resultados das amostras intactas e reembasadas com K e NT mostraram aumento da contração após 1 e 7 ciclos de desinfecção por microondas. Com exceção das amostras reembasadas com K, as amostras intactas mostraram maior contração do que as amostras reembasadas após 7 ciclos de desinfecção por microondas. Segundo os autores, a irradiação por microondas aumentou a contração de amostras intactas ou reembasadas com NT e K, em função da pós-polimerização induzida pela irradiação por microondas. As resinas TR e UGH não foram alteradas pela irradiação por microondas, podendo estar relacionado ao alto conteúdo de agente de ligação cruzada dimetacrilato que promove maior grau de conversão em relação aos materiais compostos por monômeros monofuncionais.

No mesmo ano, Urban et al.¹¹⁰ compararam a quantidade do monômero residual de 4 resinas rígidas para reembasamento imediato (Duraliner II-D, Kooliner-K, Tokuso Rebase Fast-TRF e Ufi Gel hard-UGH) e de uma resina termicamente ativada para

base de prótese (Lucitone 550-L), a qual foi processada utilizando-se dois ciclos de polimerização (curto-LS e longo-LL). Além disso, o efeito de dois tratamentos pós-polimerização sobre o conteúdo de monômero residual também foi avaliado. Os corpos-de-prova (n=18) de cada material foram divididos em 3 grupos: 1-(controle GI) sem tratamento, 2- (GII) pós-polimerização por micro-ondas e 3- (GIII) imersão em água a 55^oC (resinas para reembasamento- 10 min; resinas de base de prótese L- 60 min). O monômero residual foi analisado utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência e os dados comparados pela análise de variância e teste de Tukey ($\alpha=0,05$). Entre os corpos-de-prova do grupo controle, houve diferença estatisticamente significativa, tendo sido os resultados ordenados da seguinte forma: K (1,52 %) >D (0,85 %) >UGH (0,45 %) > LL (0,24 %) > TRF (0,14 %) > LS (0,08 %). Esses resultados foram atribuídos às condições de polimerização dos materiais quimicamente ativados em relação aos materiais termicamente ativados, que possuem ciclo terminal de polimerização com temperatura elevada, o qual promove redução de monômero residual na resina polimerizada. A imersão em água quente (GIII) promoveu redução significativa de monômero residual para todos os materiais em relação ao controle (GI), com exceção das amostras LL. Os materiais K, UGH e TRF exibiram menor conteúdo de monômero residual após a irradiação por micro-ondas (GII) em relação ao grupo controle. De acordo com os autores, a redução de monômero residual promovida pelos tratamentos de pós-polimerização com banho em água e micro-ondas melhorou as propriedades mecânicas das resinas para base de prótese e reembasamento, através da redução na quantidade de monômero residual.

Achilias et al.¹, em 2008, avaliaram a degradação térmica de compósitos constituídos por Bis-GMA (bisfenol glicidil metacrilato), Bis-EMA (bisfenol-A etoxilado dimetacrilato), UDMA (uretano dimetacrilato) e TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato). A análise termogravimétrica foi utilizada com diferentes faixas de temperatura variando de

200 - 210 °C a 400 – 470 °C, dependendo do tipo de polímero analisado. De acordo com os autores, a degradação térmica foi dependente do tipo de estrutura química do polímero. A existência de poucas ligações duplas pendentes (ciclização) na matriz polimérica do Bis-GMA e Bis-EMA, acompanhada da presença de núcleos aromáticos leva a formação de uma estrutura rígida com alta estabilidade térmica. Em contraste, a heterogeneidade da matriz polimérica de TEGDMA e UDMA, a alta quantidade de ciclização primária e a ausência de núcleos aromáticos facilitaram a degradação destes polímeros. Os autores ressaltaram que as pontes de hidrogênio formadas a partir dos polímeros Bis-GMA e UDMA foram fundamentais para promover a estabilidade térmica dos mesmos. Estas ligações aumentam a viscosidade dos materiais e facilitam a cinética de polimerização, necessitando uma quantidade de energia maior para a degradação do sistema.

Em 2008, os autores Ali et al.,³ compararam a dureza, a resistência à flexão em 3 pontos e o módulo flexural de uma resina foto-ativada composta por UDMA (Eclipse) com duas resinas de polimetil metacrilato, uma termoativada (Meliodent) e outra quimicamente ativada (Probase Cold). O grau de polimerização da resina Eclipse também foi avaliado nas superfícies interna e externa, utilizando-se os valores de dureza obtidos após 4, 6, 8, 12, 14 min de polimerização. Todos os corpos-de-prova foram avaliados após 30 dias de imersão em água a 37 °C para promover a saturação de água no corpo-de-prova, evitando alterações devido ao contínuo processo de sorção de água após a cura. A flexão dos corpos-de-prova foi realizada em água a 37 °C. Assim, os autores verificaram que a resina Eclipse apresentou maiores valores de dureza (19,4 VHN), resistência à flexão (103 MPa) e módulo flexural (2498 MPa) em relação as resinas de PMMA termo e quimicamente ativadas. Isto foi relacionada à rigidez e resistência da estrutura cristalina do polímero, promovida pelo iniciador da fórmula da resina, e também pelo modo de polimerização da mesma através da luz e calor. Assim é possível que Eclipse tenha alto valor de temperatura de transição vítrea.

Houve diferença significativa nos valores de dureza entre a superfície dos corpos-de-prova da resina Eclipse que esteve em contato direto e indireto com a luz de polimerização, quando polimerizados por menos de 10 min ($p < 0,05$). Porém não houve diferença significativa nesses valores após polimerização por 10, 12, e 14 min ($p < 0,05$). Isto confirmou a recomendação do fabricante, onde a resina Eclipse deveria ser polimerizada por 10 min para atingir polimerização uniforme por toda base de prótese.

No ano de 2008, objetivo do estudo de Çelebi et al.²⁴, foi quantificar e comparar, pela cromatografia líquida (HPLC), a liberação de monômero residual de resinas para base de prótese compostas por PMMA e processadas pela técnica convencional de compressão (Paladent), polimerização por micro-ondas (Acron MC) e pela técnica de injeção (PalaXpress). Corpos-de-prova de cada material ($n=6$) foram confeccionados e armazenados em água pura na temperatura ambiente, por 4h, 48h, 8 dias e 15dias. Ao final de cada tempo de armazenagem, alíquotas de cada meio foram coletadas e quantificadas por meio do HPLC, a fim de quantificar o MMA residual. A resina Acron MC, apresentou valores médios de monômero residual variando entre 0,005 a 0,017 mg/L em até 15 dias, sendo inferiores em relação às outras resinas avaliadas. Grande parte dos monômeros residuais é liberada dentro de 48 h após armazenagem em água, e dependendo da densidade e composição da matriz polimérica, o tempo de liberação pode ser influenciado. Segundo os autores, no método convencional, as moléculas do monômero são movimentadas pelo choque térmico recebido de outras moléculas, devido ao aquecimento externo gerado pela técnica. Na polimerização por micro-ondas, a movimentação das moléculas ocorre devido à frequência do campo eletromagnético, gerando aquecimento interno. O menor tempo de polimerização e a menor quantidade de monômero residual foram considerados como vantagem da resina polimerizada pelas micro-ondas, o qual induz altas temperaturas em um curto período de tempo, podendo volatilizar o monômero residual.

Diaz-Arnold et al.²⁹, em 2008, avaliaram a resistência à flexão e a fadiga de quatro resinas de base de prótese termoativadas de polimetil metacrilato (Diamond D, Lucitone 199, HI-I, Nature Cryl Hi-Plus) e de uma resina foto-ativada de poliuretano dimetacrilato (Eclipse). Os corpos-de-prova (n=20) foram armazenados em água a 37°C por 30 dias. A flexão dos corpos-de-prova em 3 pontos foi realizada em ar, com velocidade da carga aplicada de 5 mm/min e span de 50 mm. A resistência à fadiga foi executada na frequência de 5 Hz, com 10⁴ ciclos sob a aplicação de carga sinusoidal calculada entre o limite proporcional e a força máxima de fratura. Para os materiais de PMMA foi utilizada carga mínima de 10% da força de máxima de fratura, e para o UDMA foi utilizado 5%. Assim, os autores observaram que Eclipse teve maiores valores de resistência à flexão em ambas as condições estática (127,11 MPa) e cíclica (113,36 MPa), enquanto que as resinas de PMMA variaram entre 75,82- 84,92 MPa para resistência à flexão e 74,43- 88,26 MPa para resistência a fadiga. Não houve diferença estatisticamente significativa entre as resinas de PMMA. Os resultados indicaram que 10⁴ ciclos de fadiga tiveram pouco impacto sobre a resistência à flexão da maioria dos materiais avaliados. Este estudo não aplicou carga cíclica nos corpos-de-prova até promover falha, pois o teste de fadiga foi individualizado para cada material. A intenção dos autores foi de aplicar um número finito de ciclos de carga sobre as resinas a fim de comparar possíveis alterações na resistência que resultasse em falha. Eclipse fraturou no limite proporcional ou perto dele, tendo pouca ou nenhuma deformação plástica. De acordo com as curvas de tensão/deformação, a resina de UDMA apresentou maior rigidez do que as resinas de PMMA, necessitando menor limite de carga de fratura para sobreviver aos ciclos de fadiga.

Mesquita, Geis-Gerstorfer⁶⁴, em 2008, determinaram as propriedades viscoelásticas de 4 resinas compostas através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Uma faixa de temperatura de 0 a 200 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min foi utilizada, pois poderia abranger a temperatura da cavidade bucal e a temperatura de transição vítrea (T_g)

dos materiais. A frequência de 1,0 Hz foi utilizada para simular a frequência mastigatória. Os compósitos foram testados imediatamente após o processamento, armazenagem em água e a seco a 37 °C por períodos de até 90 dias. Os resultados demonstraram que a pós-polimerização e o agente de ligação cruzada reduziram a mobilidade dos segmentos da cadeia molecular, aumentando o módulo de armazenamento (E') e reduzindo o amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos materiais até o estabelecimento do equilíbrio dinâmico. A presença de água no interior dos materiais atuou como plastificante, facilitando a movimentação molecular e, conseqüentemente, reduziu a T_g dos mesmos. Segundo os autores, as alterações nas propriedades viscoelásticas dos compósitos durante o aquecimento promovido pela DMTA foram representativas da estrutura e composição química dos mesmos, bem como do conteúdo de monômero residual, plastificantes, sorção de água e grau de conversão. Em temperaturas elevadas houve redução de E' e aumento de $\tan \delta$. Porém, nas situações clínicas, onde a temperatura é baixa, não é esperado alteração nas propriedades avaliadas. Os autores concluíram que nas situações clínicas os materiais se tornarão mais rígidos após polimerização inicial na temperatura da cavidade bucal, estando mais susceptíveis ao processo de pós-polimerização.

Em 2008, Moraes et al.⁶⁷ descreveram a importância da utilização da espectroscopia de infravermelho (FTIR) para a determinação do grau de conversão em compósitos dentais. Através desta técnica é possível obter espectros de boa qualidade e realizar análises quantitativas através dos dados obtidos. De acordo com o autor diversas técnicas podem ser utilizadas para a determinação do grau de conversão, dentre elas tem-se o FTIR, RAMAN, DSC (calorimetria por escaneamento diferencial) e também o DTA (análise térmica diferencial). Porém, a utilização do FTIR requer certa precaução durante a preparação do corpo-de-prova e também requer um método específico para o tipo de material que esta

sendo analisado. A seleção do método pode influenciar a formação do espectro gerado e consequentemente as bandas de cada agrupamento químico do corpo-de-prova.

Pfeiffer et al.⁷⁸, em 2008, compararam a resistência a flexão e o módulo flexural de 7 materiais de base de prótese hipoalergênicos (Eclipse, Luxene, Microbase, Polyan, Puran HC, Alldent Sinomer e Thermo free) com uma resina de polimetil metacrilato (PMMA) convencional (Paladon 65). A flexão em três pontos foi realizada antes e após reparo dos corpos-de-prova com seus respectivos materiais indicados pelos fabricantes e com um material reparador universal (Versyo.com). O teste foi realizado com os corpos-de-prova imersos em água a 37°C. Deste modo, Eclipse (106 MPa) apresentou maior resistência à flexão do que todos os materiais intactos avaliados cujos valores variaram entre 53-97 MPa; e também maior módulo flexural (2319 MPa). Somente quatro hipoalergênicos (Eclipse, Luxene, Microbase e Polyan) assim como Paladon 65 passaram nos requerimentos da norma ISO 1567 para resistência à flexão e módulo flexural. Em relação aos corpos-de-prova reparados, a maioria dos materiais reparados teve redução da resistência à flexão e do módulo flexural, porém somente Luxene e Eclipse cumpriram a norma ISO 1567. O material universal Versyo.com apresentou valores de resistência à flexão e módulo flexural próximo dos materiais reparadores indicados pelos fabricantes. Isto foi possível devido a sua matriz orgânica ligada por agentes de ligação cruzada, permitindo ligação com materiais de composição diferentes e até com o poliuretano.

O objetivo do trabalho de Tuna et al.¹⁰⁷, em 2008, foi avaliar a sorção e a solubilidade em água de dez resinas acrílicas para base de prótese. Para isto, foram utilizadas duas resinas termicamente ativada e oito resinas quimicamente ativadas. Os cálculos de sorção e solubilidade em água foram realizados conforme as normas ISO 1567. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi realizada em alguns corpos-de-prova. A sorção das resinas termicamente ativadas variou de 19,60 a 19,76 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, e a solubilidade

variou de -0,05 a 0,22 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$. Quanto às resinas quimicamente ativadas, a sorção variou de 11,33 a 30,46 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e a solubilidade variou de -0,09 a 3,69 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$. De acordo com os autores, os valores negativos de solubilidade sugerem que a água absorvida pelo polímero não pôde ser lixiviada, havendo ligação das moléculas de água com a estrutura química do polímero. Os altos valores de solubilidade das resinas quimicamente ativadas foram associados ao alto conteúdo de monômero residual em relação às resinas termicamente ativadas. Os autores também observaram pelo MEV, que uma matriz polimérica homogênea (menos porosa) dificultará o transporte de fluidos em seu interior e, conseqüentemente, a absorção de água e a solubilidade serão reduzidas.

Em 2008, Zhang, Xu¹²¹ estudaram o efeito de alguns meios de imersão sobre sorção e solubilidade em água, resistência à flexão, módulo elástico e lixiviação de monômero residual de dois compósitos contendo Bis-GMA, TEGDMA (compósito 1) e UDMA, Bis-GMA e TEGDMA (compósito2). Três diferentes meios de imersão foram utilizados: água destilada, saliva artificial e solução de etanol/água. A sorção e solubilidade foram avaliadas após 42 dias de imersão nos meios. Eles observaram que os materiais imersos em água destilada e em saliva artificial tiveram o mesmo comportamento, atingindo o equilíbrio em um curto período de tempo. Porém os valores de solubilidade em saliva artificial foram maiores do que em água destilada, estando este processo relacionado ao grau de conversão dos compósitos. A quantidade de monômero residual (Bis-GMA; TEGDMA e UDMA) liberada em água destilada foi maior do que liberada em saliva artificial, aumentando-se progressivamente durante o tempo. Isto significou que a taxa de hidrólise do UDMA foi maior em relação aos outros monômeros. A presença do UDMA na matriz polimérica do compósito 2 favoreceu a redução do grau de conversão e maior liberação de monômero residual. De acordo com a análise de microscopia eletrônica de varredura, a superfície da

amostra contendo UDMA foi mais degradada em água do que em saliva artificial, justificando a redução da resistência a flexão após um longo período de imersão.

Ahmad, Yunus², em 2009, compararam a resistência de união de uma resina de base de prótese composta por UDMA (Eclipse) e outra composta por PMMA (Meliodent) após serem reembasadas com seus próprios reembasadores de fábrica e com reembasadores comerciais. Os corpos-de-prova foram imersos em água por 30 dias após confecção, para posterior união com os reembasadores (Meliodent RR, Secure, Kooliner e Eclipse). Após a união, os mesmos foram armazenados por 24h em água destilada a 37 °C, previamente ao teste de cisalhamento. Desta forma, foi observado que houve diferença estatisticamente significativa nos valores de resistência a união entre as diferentes combinações de resina de base e reembasador ($p < 0,05$), com exceção dos grupos Meliodent-Kooliner e Eclipse-Meliodent RR. A maior resistência de união ocorreu quando Meliodent e Eclipse foram reembasadas com seus respectivos reembasadores de fábrica. Os resultados mostraram que as maiores resistências de união foram obtidas quando materiais de mesma composição química foram unidos. Para as resinas de base de prótese de PMMA, a alta resistência de união foi obtida com resinas compostas por MMA, sugerindo que houve boa ligação entre as cadeias poliméricas de materiais com composição química semelhante. A resina Eclipse apresentou falhas adesivas com todos os reembasadores avaliados, e isto pôde ter ocorrido devido a maior natureza de ligação cruzada do UDMA polimerizado, podendo prevenir que o monômero adequado penetrasse na densa cadeia polimérica do UDMA. A alta resistência de união promovida pela Eclipse-Eclipse foi correlacionada ao fato de ambas terem a mesma composição química e também pelo alto grau de conversão promovido pela elevada temperatura atingida, durante a união entre ambos, com a termo e fotoativação.

Emami, Söderholm³⁶, em 2009, avaliaram o módulo elástico e o grau de conversão (GC) de diversas combinações de Bis-GMA, UEDMA e TEGDMA de resinas

fotoativadas. O módulo elástico e o GC foram avaliados em 21 tipos de combinações destes monômeros. De acordo com os resultados, o módulo elástico variou de 2,37 GPa (100 % TEGDMA) e 4,15 GPa (100 % Bis-GMA). Adicionando TEGDMA ao Bis-GMA ou ao UEDMA, o módulo elástico reduziu significativamente. O grau de conversão foi significativamente maior quando a porcentagem de TEGDMA nas misturas era alta em relação às misturas com alta quantidade de Bis-GMA. O GC foi maior nas misturas binárias de UEDMA e TEGDMA e menor na presença de 100 % Bis-GMA. Os valores do GC variaram entre 53,1 % (100 % Bis-GMA) e 85,6 % (80 % UEDMA – 20 % TEGDMA). A concentração de Bis-GMA na mistura afetou o GC e o módulo elástico de forma inversa. As diferenças nos valores do GC foram, em grande parte, justificadas pelas diferenças na estrutura molecular dos diferentes monômeros. Além disso, o alto GC nem sempre resultou em alto módulo elástico, pois os parâmetros moleculares e estruturais da matriz polimérica foram fatores determinantes sobre o resultado final das propriedades físicas e mecânicas de cada mistura. Os autores concluíram que a melhor combinação é aquela que mantém a rigidez do material satisfatoriamente e apresente níveis aceitáveis de GC, fornecendo propriedades físico-mecânicas adequadas para a utilização clínica.

Em 2009, Urban et al.¹⁰⁹ avaliaram o efeito da pós-polimerização por banho em água a 55 °C por 10 min sobre o conteúdo e liberação de componentes residuais, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de 4 resinas para reembasamento imediato. Os experimentos sobre lixiviação foram realizados por meio da armazenagem de corpos-de-prova em saliva artificial a 37 ± 1 °C. A análise do monômero residual e plastificante foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência. O grau de conversão foi analisado por espectroscopia FT-Raman. Os corpos-de-prova foram submetidos à resistência à flexão em 3 pontos. Além disso, após os ensaios de flexão, um fragmento de cada corpo-de-prova foi submetido ao teste de dureza Vickers. A concentração de monômero residual das resinas foi

reduzida após o tratamento de pós-polimerização por banho em água. As resinas Kooliner e New Truliner não contêm agente de ligação cruzada, e a liberação de grandes quantidades de isobutil metacrilato (monômero monofuncional) em relação às resinas que possuíam 1,6-hexanediol de dimetacrilato (monômero bifuncional) foi facilitada. Segundo os autores, a presença de monômero bifuncional pode melhorar o processo de polimerização, fornecendo mais grupos reativos para a polimerização do radical livre. O 1,6-hexanediol dimetacrilato exibe distância maior entre os dois grupos metacrilato, podendo aumentar a reatividade do segundo grupo metacrilato. Monômeros de peso molecular e tamanho menores aumentam a mobilidade dentro da matriz polimérica e são difundidos mais facilmente do que monômeros maiores. O aquecimento do tratamento de pós-polimerização por banho em água pôde contribuir com a difusão dos componentes residuais das resinas para a água. O grau de conversão, resistência à flexão e dureza da resina Kooliner foram aumentados após os tratamentos de pós-polimerização, podendo estar relacionado à eficiência da polimerização original. Um material com polimerização pouco eficiente estará mais susceptível aos efeitos da pós-polimerização, devido à maior quantidade de monômero residual presente.

Em 2010, Basso et al.¹⁶, avaliaram o efeito da desinfecção por micro-ondas (3 minutos a 650 W) sobre a estabilidade dimensional de quatro reembasadores rígidos quimicamente ativados (Kooliner, Tokuyama Rebase II, Ufi Gel hard, New Truliner) e uma resina para base de prótese termicamente ativada (Lucitone 550). A estabilidade pôde ser avaliada por meio da análise da porcentagem de contração de polimerização dos materiais. Para isto, uma matriz metálica circular (50 x 0,5 mm), com quatro pontos de referência, foi utilizada para a confecção dos corpos-de-prova de cada material. Estes foram divididos em cinco grupos (n=8). As distâncias entre os pontos de referência foram mensuradas diretamente na matriz (controle), e comparadas com aquelas obtidas dos corpos-de-prova após polimerização (baseline) e desinfecção por micro-ondas utilizando-se 1,2, 3 e 4 ciclos. De

acordo com os resultados, a estabilidade dimensional da resina Kooliner foi significativamente afetada em todos os ciclos de desinfecção. O mesmo ocorreu com a resina New Truliner após 3 e 4 ciclos de desinfecção por micro-ondas. Não houve alteração dimensional nas resinas Tokuyama Rebase II, Ufi Gel harde Lucitone 550. No grupo baseline, todos os materiais apresentaram contração de polimerização semelhante. Os autores concluíram que a estabilidade dimensional após a desinfecção por micro-ondas, foi dependente da composição química, presença de agentes de ligação e também pelo método de processamento dos polímeros avaliados.

Em 2010, Kanie et al.⁵¹, avaliaram a resistência a flexão de blendas poliméricas fotoativadas, compostas por misturas de polietil metacrilato (PEMA) e uretano dimetacrilato (UDMA) e também por misturas de polimetil metacrilato (PMMA) e UDMA. Primeiramente os polímeros PEMA ou PMMA foram respectivamente dissolvidos nos monômeros etil metacrilato (EMA) ou metil metacrilato (MMA). Posteriormente, o UDMA foi misturado com o PEMA-EMA ou PMMA-MMA, seguindo a mesma proporção em massa. A resina quimicamente ativada PourResin (PMMA), a resina termicamente ativada Acron (PMMA) e a resina fotoativada a base de UDMA foram utilizados como controle. Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados em corpos-de-prova (50 x 7 x 2,5 mm) com spam de 30 mm e velocidade de 1 mm/min, em ambiente seco. De acordo com os autores, a resistência a flexão do UDMA foi menor em relação às resinas PourResin e Acron. A blenda polimérica de PMMA/MMA/UDMA e PEMA/EMA/UDMA produziram resistência à flexão semelhante às resinas de PMMA do grupo controle. As blendas poliméricas utilizadas no estudo não fraturaram durante os ensaios de flexão demonstrando alta flexibilidade. Além disso, as blendas não evidenciaram macro interfaces ou lascas na análise de M.E.V. após os ensaios de resistência a flexão. Segundo os autores, o objetivo da adição de PMMA na blenda é aumentar

a viscosidade da mistura de UDMA e facilitar a manipulação do material antes da polimerização. A resistência ao impacto destas blendas deveria ser avaliada futuramente.

No ano de 2011, Monteiro et al.⁶⁶ avaliaram a contração de polimerização de resinas compostas utilizando um paquímetro digital, análise bidimensional por tomografia e análise pelo princípio de Arquimedes. As hipóteses nulas foram: (1) não há diferenças significantes entre os materiais testados; (2) não há diferenças entre os métodos utilizados para medir a contração de polimerização. A contração de polimerização dos compósitos (Filtek Z350TM, Filtek P90TM/3M ESPE, Esthet-XTM, TPH SpectrumTM/Dentsply 4 SeasonsTM, Tetric CeramTM/Ivoclar-Vivadent) foram avaliados. Para a análise com paquímetro digital, corpos-de-prova cilíndricos (7 mm X 2 mm) foram confeccionados em matrizes de Teflon. As diferenças entre o volume do molde e o volume dos corpos-de-prova foram calculadas em porcentagem. A análise bidimensional por tomografia foi utilizada somente para a avaliação da contração linear de polimerização. A espessura dos corpos-de-prova foi verificada antes e após a fotoativação. A contração de polimerização foi verificada também através do cálculo do volume dos corpos-de-prova pelo princípio hidrostático de Arquimedes. Os resultados evidenciaram que os valores de contração de polimerização variaram de acordo com o método utilizado. A contração de polimerização de todas as resinas foi semelhante, com exceção do compósito Filtek P90 que exibiu o menor valor de contração de polimerização. Os autores observaram que a contração de polimerização destes materiais só pode ser comparada utilizando o mesmo método de mensuração. Independente do método utilizado, os compósitos a base de silorano apresentaram menor contração de polimerização.

A caracterização de matrizes poliméricas a base de dimetacrilatos foi avaliada por Pfeifer et al.⁷⁷, em 2011. Em compósitos, a fase orgânica da matriz polimérica é principalmente composta por combinações de comonomeros de dimetacrilato (TEGDMA e BISGMA). A cinética de polimerização foi monitorada em tempo real pela espectroscopia de

infravermelho (NIR), a viscosidade e contração volumétrica de polimerização, a formação de volume livre foram avaliadas. Os resultados evidenciaram que a contração volumétrica aumenta com o aumento da concentração de TEGDMA e do grau de conversão. O TEGDMA é flexível e tem influência no desenvolvimento do processo de conversão e nas ligações cruzadas. Com a progressão do processo de conversão, a estrutura polimérica torna-se mais densa com o aumento da concentração de TEGDMA, reduzindo o volume livre da matriz. Com aumento do tempo de fotoativação (10 a 600 s) de um compósito contendo (BISGMA/TEGDMA), foi observado aumento da contração de polimerização e redução do volume livre da matriz. Estes resultados foram proporcionais com o aumento do grau de conversão. Segundo os autores, durante o início da polimerização no interior da matriz polimérica, tem-se a formação de uma estrutura rígida com grande quantidade de poros. Há uma tendência de aumento da contração volumétrica e redução do volume livre no interior da matriz, devido a ligações cruzadas com grupos funcionais pendentes e monômeros livres, mesmo havendo baixo grau de conversão.

Em 2011, Reis et al.⁸³, avaliaram o comportamento exotérmico de 5 resinas rígidas para reembasamento imediato, duas experimentais (E1 e E2) à base de agentes de ligação cruzada (etileno glicol dimetacrilato e 1,4-butanediol dimetacrilato) e três comerciais (Kooliner-K, New Truliner-NT, Tokuyama Rebase II-TR II), bem como o grau de conversão (GC) e as propriedades viscoelásticas desses materiais e de uma resina para base de prótese (Lucitone 550-L). O comportamento exotérmico foi avaliado (n=4) com termopar tipo K inserido no interior das resinas, em matriz circular (60 x 2,0 mm), e mantido até a polimerização. O GC (%) foi avaliado (n=5) por espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (32 leituras; resolução 4,0 cm⁻¹). Para avaliar as propriedades viscoelásticas, corpos-de-prova (40 x 10 x 3,3 mm) foram submetidos (n=2) à análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em diferentes intervalos de temperatura (ciclos). O módulo de

armazenamento (E') e o amortecimento mecânico ($\tan \delta$) a 37 °C foram registrados durante o primeiro e último ciclo da DMTA. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi mensurada somente no último ciclo da DMTA. Os dados foram avaliados por ANOVA e Tukey HSD ($\alpha=0,05$). K e NT produziram pico de temperatura semelhante a TR II e superior a E1 e E2. E1, E2 e TR II apresentaram o menor tempo até o pico de temperatura. NT exibiu o maior GC, seguido por TR II e L. E2 produziu GC semelhante a K e superior a E1. Não houve diferença no E' e $\tan \delta$ de E1, E2 e TR II. No último ciclo de DMTA, L produziu E' semelhante a E1, E2 e K e superior a NT e TR II. L apresentou a maior T_g . K produziu T_g inferior a TR II e superior a E1, E2 e NT. Os materiais experimentais produziram resultados satisfatórios para utilização como reembasadores rígidos imediatos. Todos os materiais reembasadores apresentaram exotermia aceitável para utilização clínica. Com exceção de NT e TR II, as demais resinas produziram GC inferior à resina de base L. De forma geral, L, TR II, E1 e E2 exibiram maior rigidez e menor viscoelasticidade em comparação a K e NT.

No ano de 2011, o efeito do tratamento de pós-polimerização sobre a lixiviação de ácido metacrílico (MA) e ácido benzoico (BA) de resinas para reembasamento imediato [Kooliner (K), New Truliner (N), Ufi Gel hard (U) e Tokuso Rebase Fast (T)] foi avaliado por Urban et al.¹⁰⁸ Os corpos-de-prova de cada material foram divididos em dois grupos: Grupo C (controle) – sem tratamento; Grupo WB (water-bath) – imersão em água a $55^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ por 10 min. Os corpos-de-prova foram armazenados em saliva artificial a $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ e, após 1; 3; 5; 24 h e 3; 7;; 14 e 30 dias de intervalo, alíquotas foram retiradas e analisadas por meio da cromatografia líquida de alta performance. A saliva artificial era composta por NaCl (0,4 g), KCl (0,4g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,795 g), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,78 g), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,005 g), ureia (1,0 g), e água destilada (1000 mL), com pH neutro. Os autores verificaram que após 1h, a concentração de MA lixiviado, dos corpos-de-prova U controle, foi maior do que todos os outros materiais, e reduziu após 3 h. Os corpos-de-prova do grupo WB lixivaram baixas

quantidades de MA em relação ao grupo C somente para o material U, após 1 e 3 h. Todos os corpos-de-prova do grupo controle lixiviaram BA, sendo sua quantidade reduzida entre de 5 h e 24 h. Os corpos-de-prova do grupo WB lixiviaram menor quantidade de BA em relação ao grupo C. A maior concentração de MA lixiviada foi referente ao grupo U controle. Os autores concluíram que o tratamento de pós-polimerização por banho em água reduziu significativamente a liberação de BA em saliva artificial após 1 h de imersão.

Koroglu et al.⁵⁶, em 2012, avaliaram a quantidade de monômero residual (MMA) presente em resinas termicamente ativadas, reforçadas ou não por fibras de vidro. Uma resina convencional, polimerizada por banho em água (Meliodent) e a outra termoativada por micro-ondas (Acron MC) foram utilizadas como grupo controle. Meliodent contém PMMA e peróxido de benzoila no pó, e no líquido, MMA e etilenoglicol dimetacrilato. A resina Acron MC contém PMMA/etilacrilato no pó, e MMA; N,N-dimetil-*p*-toluidina no líquido. O conteúdo de monômero residual foi avaliado pela cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) após armazenagem dos corpos-de-prova em água por 48 h a 37 °C. De acordo com os resultados, a resina Acron MC apresentou menor conteúdo de monômero residual em relação à Meliodent, tanto no grupo com reforço como no grupo sem reforço. O iniciador N,N-dimetil-*p*-toluidina, presente na resina Acron MC, acelera a reação de polimerização, produzindo polimerização mais rápida em relação à resina convencional Meliodent. O baixo conteúdo de monômero residual na resina Acron MC for correlacionado a alta reatividade e ao calor interno produzido pela irradiação por micro-ondas. A presença de iniciadores de reação de polimerização, menos eficientes, pode interferir na conversão de monômeros durante a polimerização, e conseqüentemente aumentar o conteúdo de monômero residual. É possível que o modo de transferência de calor gerado pela irradiação de micro-ondas seja mais uniforme do que a transferência de calor conduzida pela água fervente. Na polimerização convencional, as moléculas do monômero movem-se passivamente pela

energia cinética de outras moléculas (condução de calor) enquanto que na polimerização por micro-ondas, as moléculas dos monômeros movem-se devido ao aquecimento interno produzido pela alta frequência do campo eletromagnético (irradiação).

Lombardo et al.⁵⁷, também em 2012, avaliaram o efeito da irradiação por micro-ondas e da armazenagem em água sobre as propriedades viscoelásticas de duas resinas para base de prótese (Lucitone 550- L e Vipi Wave- VW) e duas resinas para reembasamento imediato (Kooliner- K e Tokuyama Rebase Fast II- TR II). Oito corpos-de-prova (40 x 10 x 3,3 mm) para cada material foram avaliados por meio de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) após: acabamento (controle 1), armazenagem em água por 7 dias (controle 2), um (MW1) e 7 ciclos de irradiação por micro-ondas (MW7). Para cada corpo-de-prova, ciclos de DMTA foram realizados dentro de intervalos de temperatura diferentes. Os valores do módulo de armazenamento (E') e de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) a 37 °C foram obtidos no primeiro e último ciclos da DMTA. A partir do último ciclo, os valores de E' na temperatura de transição vítrea (T_g) e o máximo de $\tan \delta$ também foram obtidos. Além disso, mensurações de temperatura no interior de corpos-de-prova de cada material, durante a irradiação por micro-ondas (650 W/ 3 min), foram realizadas por meio da utilização de sensor de fibra óptica. Seis corpos-de-prova de cada material foram avaliados. Durante a irradiação por micro-ondas, todos os corpos-de-prova atingiram a temperatura de ebulição da água em aproximadamente 130 s. A partir do primeiro ciclo de DMTA, MW 1 e controle 2 aumentaram significativamente os valores de E' e reduziram os valores de $\tan \delta$ de K a 37°C. No último ciclo de DMTA, K e TR II apresentaram $\tan \delta$ reduzido após MW1. MW7 reduziu os valores de $\tan \delta$ de K. Os valores de E' de L e VW foram semelhantes entre si e superiores aqueles produzidos por K e TR II. Os valores médios da T_g foram ordenados como: L>VW>TR II>K. A irradiação por micro-ondas e a armazenagem em água não

comprometeram as propriedades viscoelásticas das resinas para base de prótese e reembasamento.

Em 2012, Machado et al.⁵⁸, avaliaram o efeito da termociclagem sobre a resistência ao impacto e flexural de uma resina para base de prótese termoativada de alto impacto (Lucitone 199-L) e de uma resina fotoativada (Eclipse-E). A resistência a flexão e a resistência ao impacto foram realizados seguindo dois grupos de tratamento. No grupo controle, não houve termociclagem, e no grupo de termociclagem (T) foi realizado a ciclagem térmica (5000 ciclos com faixa de temperatura entre 5 a 55° C). Os corpos-de-prova foram submetidos à flexão em três pontos e ao impacto Charpy. A resistência à flexão de E (C, 136,5 MPa; T, 130,7 MPa) foi significativamente maior do que a resina L (C, 99,4 MPa; T, 90,1 MPa). A resina E também exibiu resistência ao impacto (C, 6,9 MPa; T, 5,3 MPa) maior do que L (C, 3,5 MPa; T, 3,0 MPa). Os autores relacionaram estes resultados à composição química da matriz orgânica e ao método de processamento. Em ambos os materiais, houve redução da resistência à flexão e ao impacto após a ciclagem térmica.

Posteriormente, Polydorou et al.⁸¹, avaliaram o efeito de quatro meios de imersão sobre a lixiviação de monômeros de dois compósitos contendo dimetacrilatos (Ceram X e Filtek Supreme). Corpos-de-prova (n=10), com 4,5 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, de cada compósito foram armazenados, após polimerização, em solução salina (NaCl), saliva, acetona e etanol 75 %, durante 24 h, 7 dias e 28 dias. Alíquotas de cada solução foram coletadas após os períodos de armazenagem, e preparadas para serem submetidas à cromatografia líquida de alto desempenho (LC-MS/MS). A lixiviação dos monômeros Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, Bisphenol A, UDMA 1 (maior peso molecular) e UDMA 2 (menor peso molecular) foram analisados pela cromatografia. Para os corpos-de-prova do compósito Ceram X, não foram detectados monômeros nos respectivos meios de imersão utilizados. Os monômeros Bisphenol A, HEMA e UDMA 1 não foram encontrados

nos meios de imersão que armazenavam os corpos-de-prova do compósito Filtek Supreme. O monômero Bis-GMA foi encontrado nos meios acetona e etanol 75%, porém a lixiviação em acetona foi maior. O monômero TEGDMA foi encontrado em todos os meios de imersão da resina Filtek Supreme. A saliva artificial foi utilizada para simular as condições fisiológicas de utilização dos materiais. Os autores verificaram que monômeros com baixo peso molecular podem ser extraídos (lixiviados) em quantidades consideravelmente maiores do que monômeros de alto peso molecular. O monômero TEGDMA possui baixo peso molecular e maior mobilidade, podendo ser facilmente lixiviado se comparado aos monômeros de alto peso molecular (UDMA e Bis-GMA). O monômero de UDMA 2 foi liberado em saliva, acetona e etanol 75 %, e segundo os autores, os grupos de uretano têm melhor resistência à hidrólise da saliva. Os autores concluíram que a acetona não é um meio adequado para realizar experimentos de lixiviação. O etanol 75%, mesmo simulando a saliva artificial para lixiviação de TEGDMA, não pode ser substituído da mesma nos experimentos realizados para lixiviação de Bis-GMA. A acetona e o etanol penetram facilmente a matriz e promovem o inchamento e diminuir a rigidez do polímero.

Proposição

Proposição

3 Proposição

O objetivo geral neste estudo foi caracterizar as propriedades físico-químicas e mecânicas de duas resinas para base de prótese, uma fotoativada composta por uretano dimetacrilato (Eclipse - E), outra termicamente ativada por micro-ondas, composta de polimetil metacrilato (Nature Cryl MC - NC), e uma resina rígida para reembasamento imediato, quimicamente ativada (Tokuyama Rebase Fast II - TR II).

3.1 Objetivos específicos:

- Avaliar as propriedades viscoelásticas quanto ao módulo de armazenamento (E'), amortecimento mecânico ($\tan \delta$) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais após o acabamento e após armazenagem em saliva artificial por 30 dias.
- Avaliar a contração linear de polimerização de corpos-de-prova intactos dos materiais.
- Avaliar a sorção e solubilidade dos materiais, em água e em saliva artificial, a partir de corpos-de-prova intactos.
- Avaliar o grau de conversão de cada material.
- Avaliar o grau de inchamento de cada material.
- Avaliar a resistência à flexão, máxima e no limite de proporcionalidade, de corpos-de-prova intactos e reembasados (E-E, E- TRII, NC-NC, NC-TR II), após acabamento e após 30 dias de armazenagem em saliva artificial.

Material e

Material e

Método

Método

4 Material e método

Para este estudo foram utilizadas duas resinas para base de prótese, uma fotoativada (E) e outra termicamente ativada por micro-ondas (NC), bem como uma resina rígida quimicamente ativada para reembasamento imediato (TR II). As siglas, fabricantes, proporções pó/ líquido, composições químicas e condições de polimerização dos materiais estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Descrição dos materiais.

Material	Sigla	Número do Lote	Fabricante	Proporção Pó/ Líquido	Composição		Condição de Polimerização
					Polímero	Monômero	
Eclipse	E	110829	Dentsply Trubyte International Inc., York, PA, EUA.	Não aplicável	Matriz: UDMA; Carga: sílica e pérolas de PMMA		Fotoativação por luz halógena durante 14 min
Nature-Cryl MC	NC	1010143 (P) 1104191 (L)	GC America International Inc., Alsip, IL, EUA.	2,3 g / 1,0 mL	PMMA	MMA	500 W por 3 min
Tokuyama Rebase II Fast	TR II	739 (P) 540 (L)	Tokuyama Co. Ltd. Tokyo, Japan	2,4 g / 1,0 mL	PEMA	1,9-NDMA, 2-AAEM	5,5 min à temperatura ambiente

UDMA, uretano dimetilmetacrilato; PMMA, Poli(metil metacrilato); EMA (etilacrilato); PEMA, Poli(etil metacrilato); MMA, metil metacrilato; 1,9-NDMA, 1,9-nonanediol dimetacrilato; 2-AAEM, 2-(Acetoacetoxy) etil metacrilato.

A pesagem do pó (polímero) de cada material foi realizada em balança analítica digital com 0,0001 g de precisão (AB204-S, Metler Toledo, Barueri, SP, Brasil). O líquido (monômero) foi proporcionado em pipeta graduada 1/100 mL (Satélite, Araraquara, SP, Brasil).

Para a análise das propriedades viscoelásticas e para os ensaios de resistência à flexão do presente estudo, foram adotadas as seguintes condições experimentais.

Material e Método

- No grupo **controle**, os corpos-de-prova E e NC foram submetidos aos ensaios mecânicos imediatamente após armazenagem em água destilada a $37 \pm 1,0$ °C durante $50 \pm 2,0$ h⁴⁸. O material TR II foi submetido aos ensaios mecânicos 30 minutos após polimerização, simulando o tempo mínimo para a execução dos procedimentos clínicos de reembasamento imediato.

- No grupo **armazenagem**, a influência da umidade sobre as propriedades mecânicas foi avaliada por meio da armazenagem em saliva artificial durante 30 dias¹⁰⁹.

Os ensaios de contração linear de polimerização, sorção, solubilidade, grau de conversão e grau de inchamento não utilizaram a armazenagem dos corpos-de-prova em saliva artificial por 30 dias.

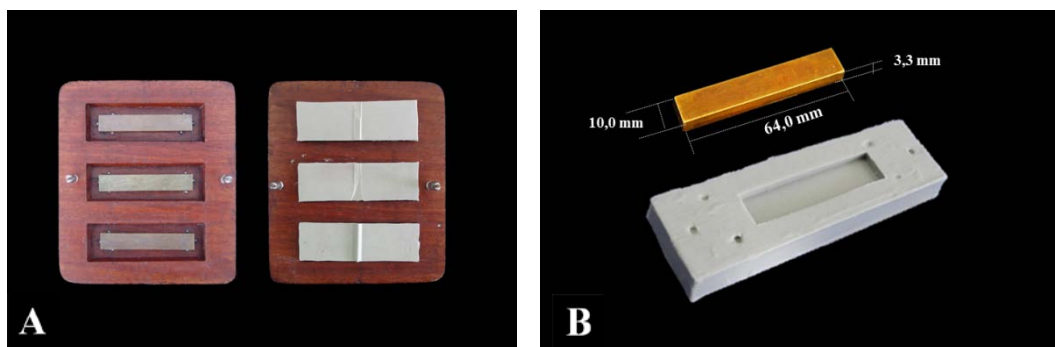
O planejamento experimental de cada estudo pode ser visualizado nas Tabelas A1- A6 do Apêndice 1.

4.1 *Análise térmica dinâmico-mecânica*

As propriedades viscoelásticas das resinas para base de prótese e reembasamento imediato foram avaliadas por meio de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

Para a confecção dos corpos-de-prova NC, padrões metálicos (64 x 10 x 3,3 mm) foram utilizados para a confecção de moldes em silicone laboratorial de alta viscosidade, polimerizado por reação de condensação (Titanium, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Itália). Padrões metálicos foram fixados no centro de cavidades em uma matriz de madeira (Figura 1A) e, em seguida, a massa de silicone laboratorial foi proporcionada e acomodada manualmente no interior da matriz de madeira. Essa matriz foi fechada por um tampa de madeira e o conjunto foi levado à prensa hidráulica (Vipi Delta, Pirassununga, São Paulo, SP, Brasil) a 0,5 tonelada até a polimerização do material (aproximadamente 6,0 min). Os excessos foram recortados com estilete e moldes em silicone foram obtidos com dimensões externas de 90 x 30 x 15 mm (Figura 1B).

Figura 1 - A) Matriz de madeira com os padrões metálicos posicionados nas cavidades e silicone inserido na cavidade. B) Padrão metálico e molde de silicone.



Os moldes de silicone foram incluídos em muflas para micro-ondas (STG, VIPI, Pirassununga SP, Brasil) com a face superior de cada molde recoberta por lâmina de vidro (Figura 2).

Figura 2 - Moldes de silicone incluídos na base da mufla.



Para a inclusão dos moldes de silicone⁵⁷, gesso Tipo IV (Durone IV; Dentsply Ind. Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) foi proporcionado (150 g de pó e 30 mL de água), espatulado por 1,0 minuto e vazado no interior da mufla sob vibração. Em seguida, o molde de silicone foi posicionado na base da mufla, mantendo sua superfície no mesmo nível da borda da mufla. Após a reação de presa do gesso, toda sua superfície foi isolada com isolante à base de alginato de sódio (Cel Lac, S.S. White, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e uma lâmina de vidro foi fixada sobre o molde em silicone com cola em bastão. Nesse momento, a contra-mufla foi posicionada sobre sua base e preenchida com Gesso tipo III (Herodent, Vigodent S.A. Ind. Comércio, Bonsucesso, RJ, Brasil), manipulado (300 g de pó e 90 mL de água) e vazado nas mesmas condições descritas anteriormente. A mufla foi, então, fechada e prensada a 1,0 tonelada até a reação de presa do gesso. Após a abertura da mufla, a lâmina de vidro foi limpa com algodão embebido em álcool e o molde em silicone limpo com solução detergente. A resina para base de prótese NC foi, então, proporcionada (Figura 3), individualmente manipulada e, ao atingir a fase plástica, acomodada no interior do molde de silicone. Em seguida, a mufla foi fechada e prensada gradativamente até a carga de 1,0 tonelada, mantida por 30 min. Decorrido o período de prensagem, realizou-se a polimerização em micro-ondas (Sensor Crisp 38 Double Emission System, Brastemp, Manaus, AM, Brasil), conforme recomendado pelo fabricante da resina NC (Quadro 1). Concluída a polimerização, as muflas

Material e Método

foram resfriadas sobre bancada por 30 min e imersas em água corrente por 15 min para, em seguida, os corpos-de-prova serem demuflados (Figura 4).

Figura 3 - A) Resina termicamente ativada NC. B) Resina proporcionada.



Figura 4 - Corpo-de-prova NC polimerizado.



Os corpos-de-prova da resina para base de prótese E foram confeccionados por meio de matriz metálica vazada (64 x 10 x 3,3 mm). Essa matriz foi posicionada sobre uma placa de vidro coberta por uma folha metálica, e isolada com agente isolante recomendado pelo fabricante (Eclipse Model Release Agent, Dentsply, Trubyte, York, PA, EUA), conforme a Figura 5. Este conjunto foi aquecido em estufa (Estufa 502, Fanem Ltda, SP, Brasil) a 55 °C^{2,3} por 10 min para facilitar a inserção manual da resina E no interior da matriz (Figuras 6 e 7).

Figura 5 - A) Isolante Eclipse Model Release Agent. B) Matriz metálica vazada.

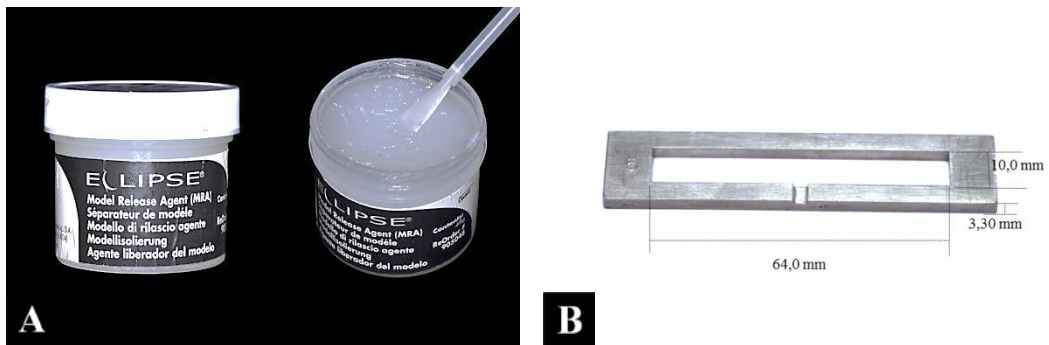


Figura 6 - Matriz e placas de vidro no interior da estufa a 55 °C.

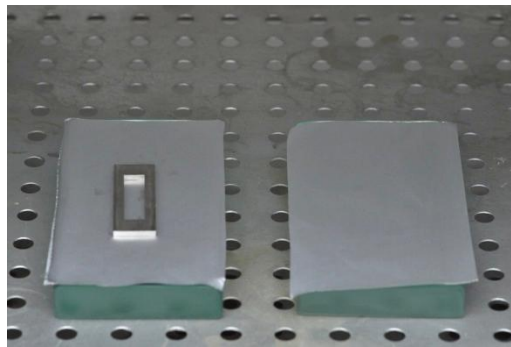


Figura 7 - Resina Eclipse (E).



Após aquecimento a 55° C por 2 min^{2,3} do material E e inserção na matriz (Figura 8A), um rolo cilíndrico foi aplicado sobre a resina para minimizar inclusões de ar²⁸ (Figura 8B). Outra folha metálica e uma nova placa de vidro, previamente aquecidos,

Material e Método

foram posicionadas sobre a matriz e todo o conjunto foi prensado com carga de 0,5 tonelada, para extrusão do material (Figura 9). Os excessos foram retirados com ponta elétrica pré-aquecida (Wax Pencil Pro, Dentsply, Trubyte, York, PA, EUA)²⁹ e posteriormente, o agente protetor (Air Barrier Coating Eclipse ABC, Dentsply, Trubyte, York, PA) foi aplicado sobre a superfície da resina E para prevenir a inibição de polimerização pelo contato com o oxigênio^{2,3} (Figura 10).

Figura 8 - A) Resina E inserida na matriz metálica. B) Aplicação de rolo cilíndrico para padronização superficial.

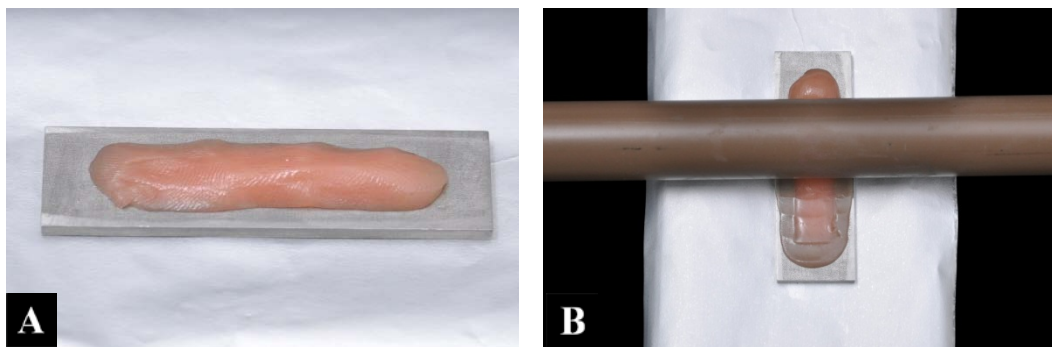


Figura 9 - A) Prensagem da resina E. B) Resina E após remoção de excessos.

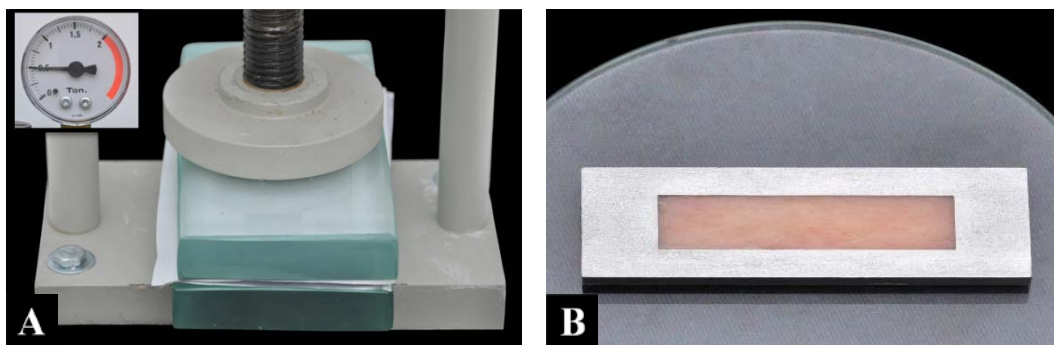
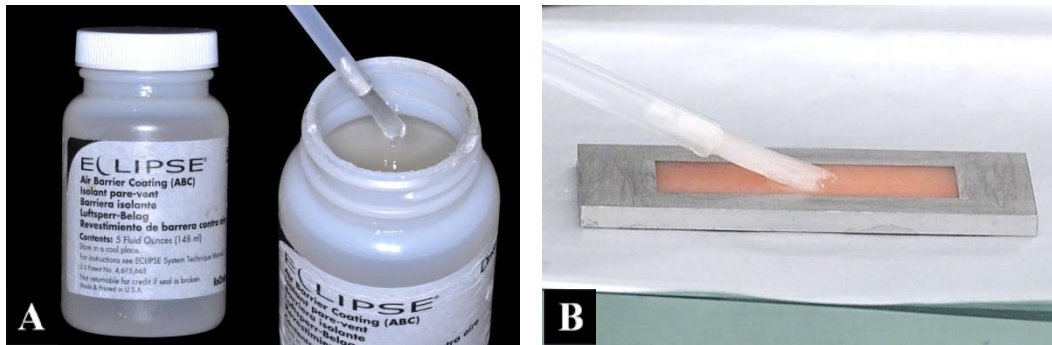


Figura 10 - A) Air Barrier Coating. B) Agente protetor aplicado na superfície.



Em seguida, a matriz metálica foi posicionada no centro da mesa rotatória da unidade de fotoativação (Enterra VLC Curing Unit; Dentsply Intl, York, PA, EUA) para polimerizar a resina E (Figura 11). O material foi irradiado com luz azul (400-500 nm), produzida por três lâmpadas halógenas (41 V; 150 W), durante 14 min, conforme a recomendação do fabricante (Quadro 1). Concluído esse procedimento, a matriz foi resfriada sobre bancada à temperatura ambiente e um ciclo de polimerização complementar (6 min) foi aplicado na outra face do corpo-de-prova. Em seguida, a matriz foi novamente resfriada sobre bancada à temperatura ambiente, e a película formada pelo agente protetor foi retirada (Figura 12).

Figura 11 - A) Unidade de fotoativação Enterra VLC - Dentsply. B) Polimerização da resina E no interior da unidade de fotoativação.

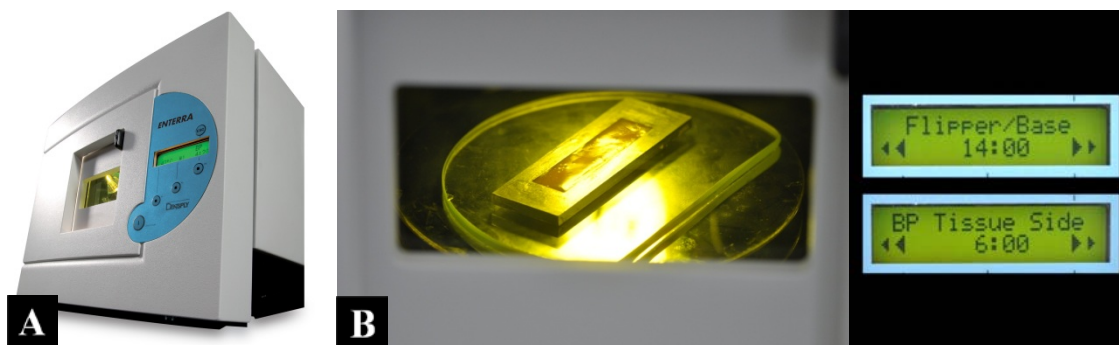
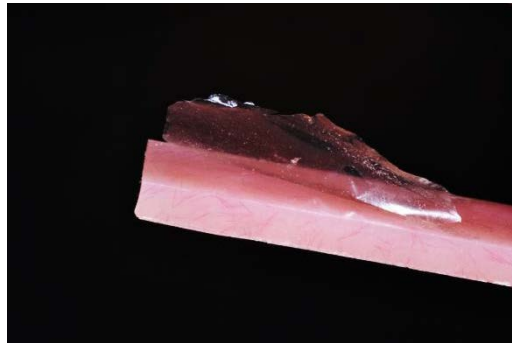
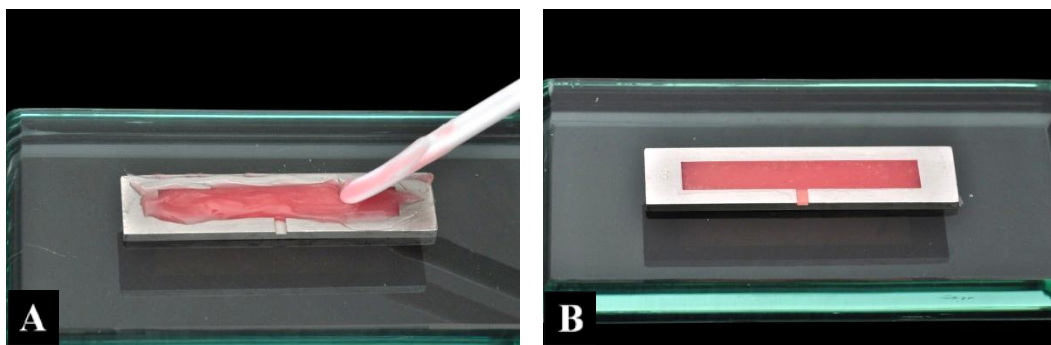


Figura 12 - Remoção da barreira protetora após polimerização.



Para a obtenção dos corpos-de-prova da resina quimicamente ativada TR II, a mesma matriz metálica descrita anteriormente foi utilizada. Para isso, a matriz foi posicionada no centro de uma placa de vidro e o material TR II foi proporcionado, manipulado (Quadro 1) e inserido com mínimo excesso no interior da matriz metálica (Figura 13A). A seguir, outra placa de vidro foi posicionada sobre a matriz metálica, e o conjunto foi levado à prensa hidráulica com carga de 0,5 tonelada até o término da reação de polimerização (Figura 13B).

Figura 13 - A) Inserção da resina TR II na matriz. B) Resina TR II polimerizada.



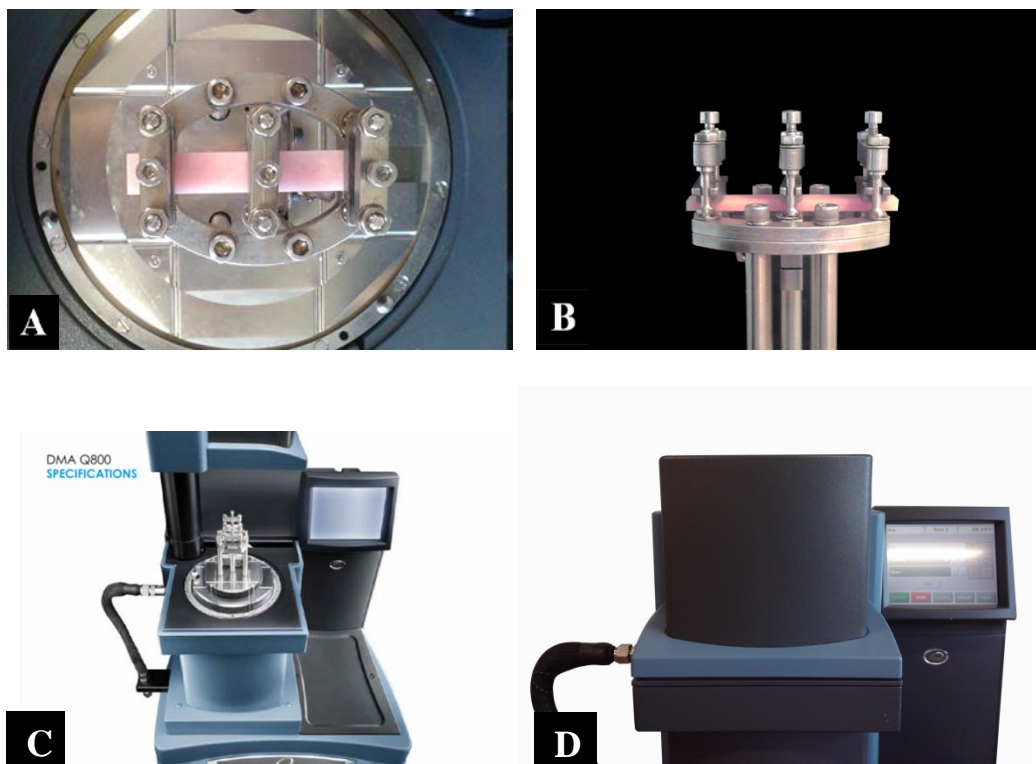
Os corpos-de-prova das resinas E, NC e TR II foram submetidos a acabamento sob irrigação com água em politriz automática (Metaserv 2000, fabricado por Buehler, Lake Bluff, IL, EUA), com lixas de carbetto de silício de granulação 400 (3M ESPE, St. Paul, Minn, EUA), para a remoção de excessos laterais.

Ensaio térmico dinâmico-mecânico

A precisão das dimensões da largura e altura de cada corpo-de-prova foi mensurada com paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo, Suzano, SP, Brasil), com precisão de 0,01 mm, em três regiões (extremidades e região mediana), com tolerância de $\pm 0,2$ mm. Após a mensuração, as médias de largura e altura de cada corpo-de-prova foram obtidas⁵⁷.

Os ensaios térmicos dinâmico-mecânicos foram realizados em máquina de ensaios (Q800 DMA, TA Instruments Thermal Analysis, New Castle, DE, USA) e monitorados pelo software TA Universal Analysis. Após a calibração, os corpos-de-prova foram fixados em três pontos com torque de 9 cNm (Figura 14). O equipamento foi calibrado para promover deformação senoidal dos corpos-de-prova, com frequência constante de 1,0 Hz⁶⁹, taxa de aquecimento de 3,0 °C/min e tensão de 64 μm ⁵⁷, assegurando que os materiais fossem avaliados dentro do seu limite proporcionalidade²³.

Figura 14 - A,B) Corpo-de-prova fixado. C) Máquina de ensaios Q800. D) Forno acoplado à máquina de ensaios.



Material e Método

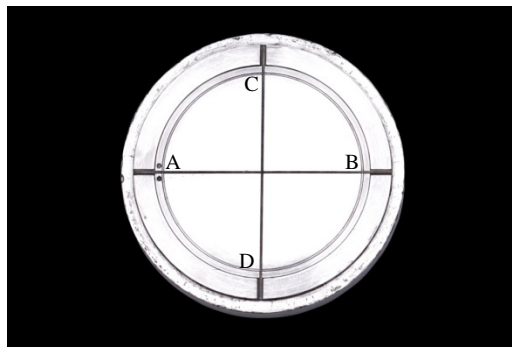
Para avaliar algum efeito de pós-polimerização induzido durante a DMTA, os corpos-de-prova foram submetidos a dois ciclos de temperatura consecutivos, sendo o segundo ciclo iniciado após resfriamento do corpo-de-prova à temperatura ambiente⁵⁷. Os corpos-de-prova NC foram submetidos a dois ciclos térmicos consecutivos com faixa de temperatura de 27- 160 °C⁵⁷. Já os corpos-de-prova E e TRII, foram submetidos à ciclagem térmica com faixa de temperatura de 27- 130 °C⁵⁷.

Para cada corpo-de-prova, o módulo de armazenamento (E') e o amortecimento mecânico ($\tan \delta$) a 37 °C foram determinados em cada ciclo. Com base nos valores de pico de $\tan \delta$ ^{23,57}, pôde-se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g).

4.2 Contração linear de polimerização

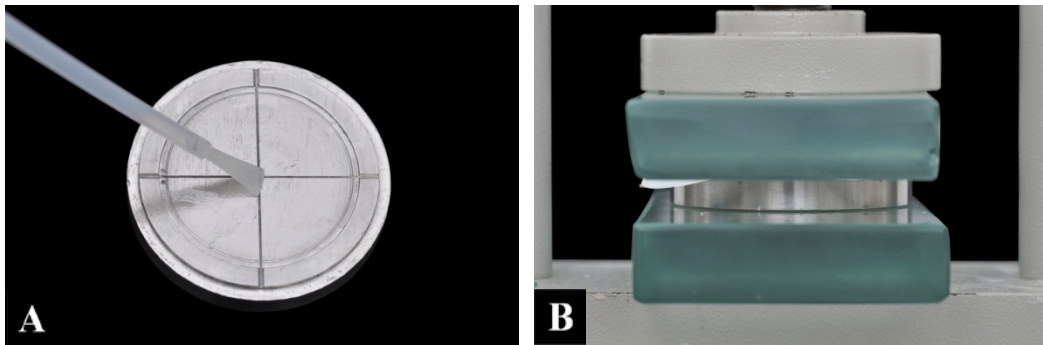
Para avaliar a contração linear de polimerização das resinas para base de prótese (E, NC) e reembasamento (TR II), os corpos-de-prova de cada material foram confeccionados em matriz metálica circular com dimensões internas de 50 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura^{45,59}. Essa matriz possui três sulcos internos principais, dois lineares perpendiculares entre si e um circular. A intersecção dos sulcos lineares com o circular permitiu a obtenção de quatro pontos de referência, denominados de A, B, C e D^{45,59} (Figura 15).

Figura 15 - Matriz metálica circular (50 x 0,5 mm) e seus pontos de referência.



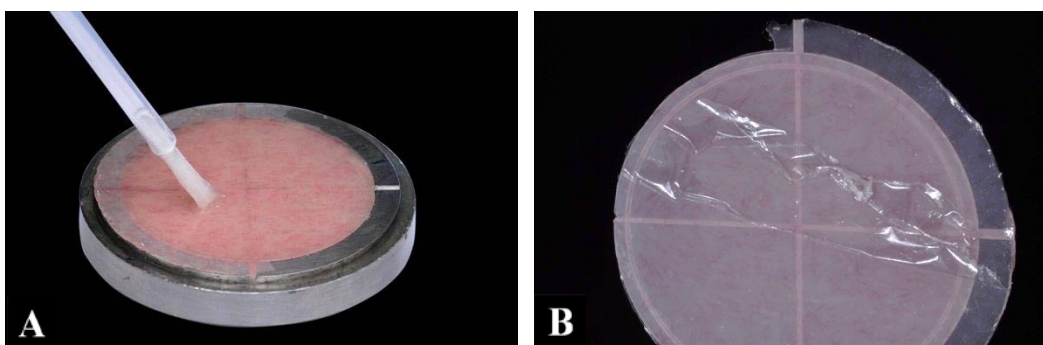
Para a obtenção dos corpos-de-prova E, um isolante (Eclipse Model Release Agent, Dentsply, Trubyte, York, PA, EUA) foi aplicado sobre a superfície interna da matriz metálica e a mesma foi pré-aquecida em estufa a 55 °C por 2,0 min (Figura 16A). Em seguida, a resina E foi manualmente adaptada na base da matriz e uma folha metálica foi posicionada sobre o material. Este conjunto foi prensado entre duas placas de vidro em prensa hidráulica (Vipi Delta, Pirassununga, São Paulo, SP, Brasil) com carga de 0,5 tonelada por 30 s (Figura 16B).

Figura 16 - A) Aplicação de Model Release Agent. B) Prensagem da resina E.



Em seguida, as placas de vidro e a folha metálica foram cuidadosamente retiradas e os excessos removidos com ponta elétrica pré-aquecida (Wax Pencil Pro, Dentsply, Trubyte, York, PA, EUA). O agente protetor (Air Barrier Coating Eclipse ABC, Dentsply, Trubyte, York, PA) foi aplicado na superfície da resina E (Figura 17A) para realizar a fotoativação por 14 min, conforme descrito no item 4.1. Neste estudo, a fotoativação complementar por 6 min não foi necessária em virtude da espessura do corpo-de-prova (Figura 17B).

Figura 17 - A) Aplicação de Air Barrier Coating. B) Remoção da barreira protetora após polimerização da resina E.

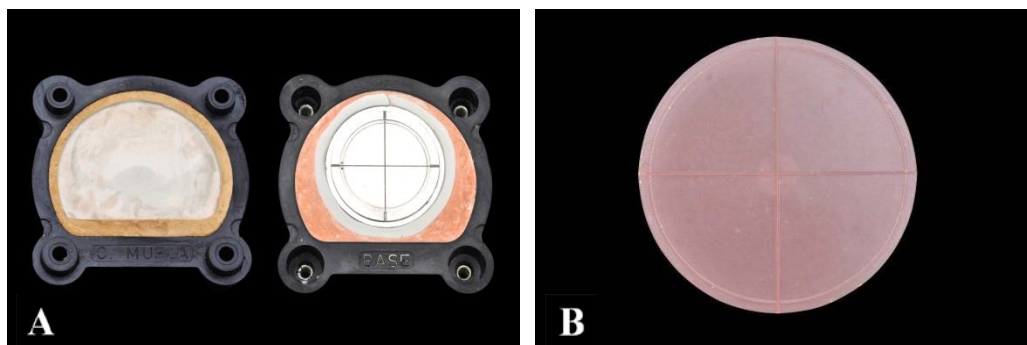


Para a confecção dos corpos-de-prova da resina termicamente ativada NC, a matriz circular foi incluída em mufla para micro-ondas (STG, VIPI, Pirassununga SP, Brasil), seguindo os mesmos passos descritos no item 4.1. A fim de facilitar a remoção da matriz do

Material e Método

interior da mufla, silicone laboratorial (Titanium, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Itália) foi acomodado ao redor da matriz antes da inclusão (Figura 18A). O material NC foi proporcionado, manipulado e, ao atingir a fase plástica, inserido no centro da base da matriz. Em seguida, a mufla foi fechada e submetida à prensagem em prensa hidráulica, com carga de 1,0 tonelada durante 30 min. Após prensagem, a resina foi polimerizada em micro-ondas (Sensor Crisp 38 Double Emission System, Brastemp, Manaus, AM, Brasil), conforme recomendado pelo fabricante da resina NC (Quadro 1). Posteriormente, a mufla foi mantida sobre bancada por 30 min sendo, em seguida, imersa em água corrente por 15 min para resfriamento. O corpo-de-prova foi cuidadosamente retirado da mufla e os excessos laterais foram removidos com tesoura de ponta fina (Figura 18B).

Figura 18 - A) Matriz incluída na base da mufla. B) Corpo-de-prova finalizado.

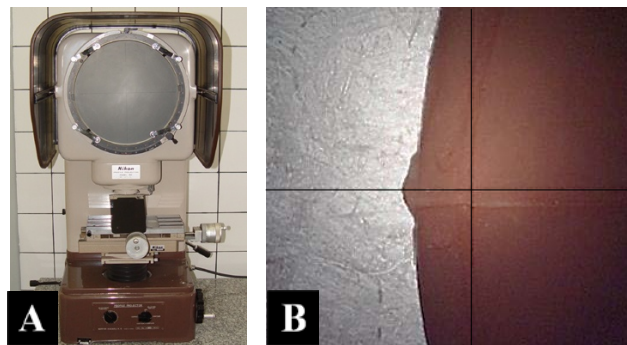


Para a obtenção dos corpos-de-prova TR II, o material foi proporcionado (Quadro 1), manipulado e imediatamente inserido na região central da base da matriz. Em seguida, a matriz foi posicionada entre placas de vidro grossas e a resina foi prensada conforme descrito para a confecção do corpo-de-prova da resina E. A pressão foi mantida durante o tempo de polimerização recomendado pelo fabricante e, em seguida, o corpo-de-prova TR II removido.

4.2.1. Análise da contração linear de polimerização

A avaliação das dimensões lineares de cada corpo-de-prova foi realizada em projetor de perfil Nikon, modelo 6C, Tóquio, Japão (Figura 19A). Inicialmente, foram realizadas leituras entre os pontos de referência (AB e CD) da base da matriz metálica circular. Para isso, a base da matriz foi posicionada no projetor de perfil de forma que um dos sulcos lineares coincidissem com a linha de referência horizontal, presente no visor do equipamento. Após o posicionamento da base da matriz, doze mensurações de cada linha de referência (AB e CD) foram realizadas e a média aritmética destas linhas foi calculada (μm). Essas mensurações foram realizadas para calibração do operador, até que o coeficiente de variância não excedesse 0,04 %^{45,59}. A média dos valores obtidos foi considerada como medida padrão (“*baseline*”) com a qual as dimensões lineares obtidas nos corpos-de-prova foram comparadas^{45,59}. As mensurações nos corpos-de-prova foram realizadas em triplicata, semelhantemente às realizadas na matriz metálica (Figura 19B).

Figura 19 - A) Projetor de perfil. B) Corpo-de-prova posicionado no projetor.



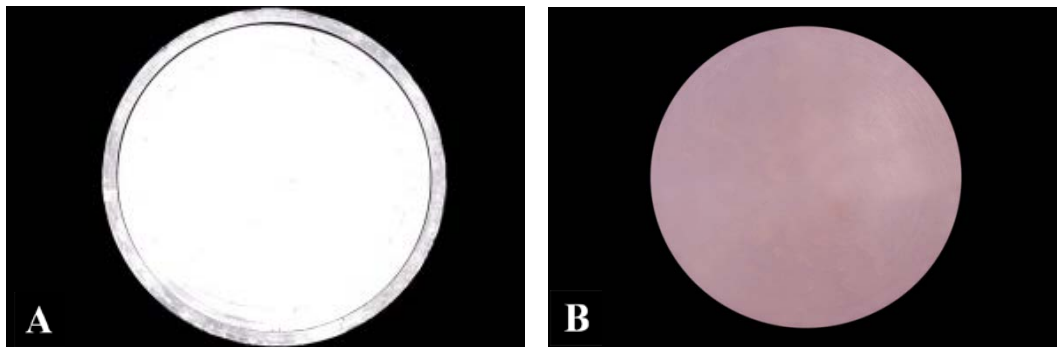
A diferença entre as dimensões da matriz e às das dos corpos-de-prova foram registradas e utilizadas para o cálculo da porcentagem de contração linear de polimerização. Os valores negativos obtidos representaram a contração linear ocorrida durante a reação de polimerização dos materiais.

4.3 Sorção e solubilidade

4.3.1 Confeção dos corpos-de-prova

Para a realização dos ensaios de sorção e solubilidade, uma matriz metálica circular (Figura 20) com dimensões internas de 50 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura foi utilizada de acordo com as especificações da ISO 1567⁴⁸. Os corpos-de-prova E, NC e TR II foram produzidos conforme descrito no item 4.2.

Figura 20 - A) Matriz metálica circular. B) Corpo-de-prova finalizado.



Os corpos-de-prova TR II foram submetidos à dessecação inicial 30 min após a polimerização, e os corpos-de-prova E e NC foram dessecados após armazenagem em água destilada a $37 \pm 1,0$ °C, durante $50 \pm 2,0$ h⁴⁸. Após esse período, todos os corpos-de-prova foram colocados em diferentes recipientes contendo sílica gel (Figura 21A), inseridos em estufa (002CB, Fanem Ltda, São Paulo, SP, Brasil) a $37 \pm 1,0$ °C durante $23 \pm 1,0$ h e transferidos para uma segunda estufa, com temperatura ambiente ($23 \pm 2,0$ °C). Após 60 min na segunda estufa, os corpos-de-prova foram individualmente pesados (Figura 21B) em balança analítica de precisão (AB204-S, Metler Toledo, Barueri, SP, Brasil). Esse ciclo foi repetido até que a alteração de massa não fosse maior ou menor do que 0,0002 g entre as sucessivas pesagens.

Figura 21 - A) Corpos-de-prova em sílica gel. B) Pesagem do corpo-de-prova.



A massa dessecada constante, obtida após os procedimentos descritos foi denominada *M1*. A partir desse momento, o volume de cada corpo-de-prova foi calculado utilizando as médias de três mensurações de diâmetro e cinco mensurações de altura, realizadas por meio de paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo, Suzano, SP, Brasil), com precisão de 0,01 mm. As mensurações de altura foram realizadas no centro e em quatro regiões equidistantes ao redor da circunferência de cada corpo-de-prova. Para o cálculo do volume de cada corpo-de-prova, a seguinte fórmula foi utilizada: $\pi.R^2.h$, onde “ π ” $\cong 3,141593$, “R” é o raio e “h” a altura do corpo-de-prova.

Após atingirem massa dessecada contante (*M1*), os corpos-de-prova de cada material foram divididos em dois grupos. No grupo controle, os corpos-de-prova de cada material foram imersos em água destilada a $37 \pm 1,0$ °C durante 7 dias $\pm 2,0$ h. No grupo saliva (S), outros corpos-de-prova foram armazenados em saliva artificial a $37 \pm 1,0$ °C durante 7 dias $\pm 2,0$ h. Após o período de armazenagem em ambos os grupos, os corpos-de-prova foram removidos do meio líquido com auxílio de pinça, secos com papel absorvente até ficarem sem a presença visível de umidade, agitados no ar por $15 \pm 1,0$ s e pesados após 60 ± 10 s. A massa obtida após esses procedimentos foi denominada *M2*. Posteriormente, os corpos-de-prova de cada grupo foram novamente dessecados a uma massa constante (*M3*), utilizando os mesmos procedimentos descritos para a obtenção da massa *M1*.

4.3.2 Cálculo e expressão dos resultados de sorção e solubilidade em água

Os resultados de sorção de água e solubilidade em água e em saliva artificial ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) foram calculados com base na seguinte fórmula:

$$\text{Sorção} = (M2 - M3) / V;$$

$$\text{Solubilidade} = (M1 - M3) / V,$$

onde ***M1*** é a massa (μg) condicionada inicial, ***M2*** é a massa (μg) obtida após imersão em água destilada ou saliva artificial por 7 dias, ***M3*** é a massa (μg) condicionada final e ***V*** é o volume (mm^3) de cada corpo-de-prova.

4.4 Grau de conversão por espectroscopia de infravermelho

O grau de conversão de cada material foi determinado utilizando espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier pelo método de transmissão^{67,98}. Para isso, cinco corpos-de-prova (64 x 10 x 3,3 mm) de cada material (E, NC e TR II) foram confeccionados seguindo os mesmos procedimentos descritos no ensaio de DMTA. Os corpos-de-prova E e NC foram armazenados em água destilada a $37 \pm 1,0$ °C, durante $50 \pm 2,0$ h⁴⁸ e, posteriormente, utilizados para confeccionar pastilhas de brometo de potássio (KBr)⁹. Já os corpos-de-prova TR II foram utilizados após 30 min de sua confecção.

A superfície dos corpos-de-prova E, NC e TR II foi asperizada com broca diamantada (720G, KG Sorensen, Cotia, SP, Brasil) sobre uma lâmina de vidro (Figura 22A), e 4,0 mg do pó de cada corpo-de-prova foi pesado em balança analítica. Após isto, 84 mg de KBr (seco) foram pesados e misturados com o pó de cada corpo-de-prova em um almofariz de ágata com o auxílio de um pistilo (Figura 22B). Após a obtenção de um pó homogêneo, o mesmo foi inserido em um dispositivo metálico para a confecção de pastilhas de KBr (Figura 23). A mistura foi manualmente compactada no dispositivo com o auxílio de chaves de boca até haver travamento dos parafusos durante o aperto. Em seguida, os parafusos foram cuidadosamente removidos e uma pastilha transparente foi formada no interior do dispositivo metálico. Esse dispositivo foi posicionado no espectrômetro de forma que a luz de infravermelho incidisse perpendicularmente à pastilha de KBr (Figura 24).

Além disso, cinco pastilhas adicionais de KBr foram imediatamente confeccionadas com 4,0 mg de cada material (E, NC e TR II) não polimerizado. O pó (polímero) das resinas NC e TR II foram armazenados em estufa (002CB, Fanem Ltda, São Paulo, SP, Brasil) a 70 °C durante 30 h para degradar o peróxido de benzoíla e evitar a reação de polimerização do material após manipulação com o monômero (líquido)⁸³.

Figura 22 - A) Pó asperizado sobre uma lente de vidro. B) Almofariz de ágata.

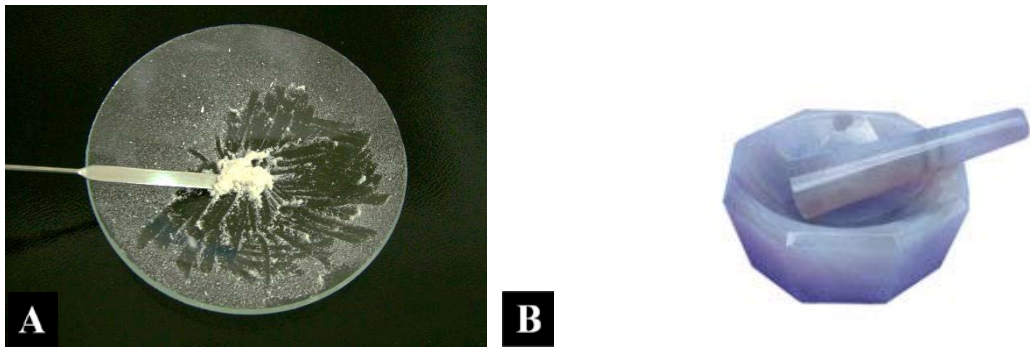


Figura 23 - A) Dispositivo metálico e parafusos para confeccionar as pastilhas. B) Inserção da mistura no dispositivo. C) Pastilha de KBr removida do dispositivo após a leitura de FTIR.

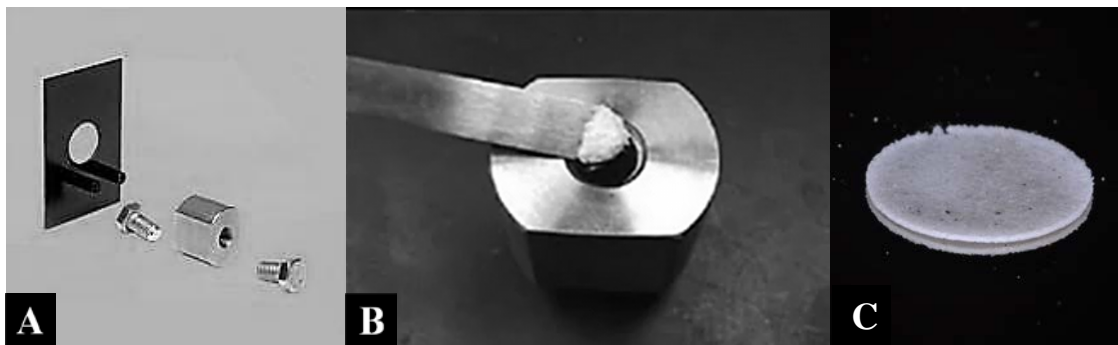
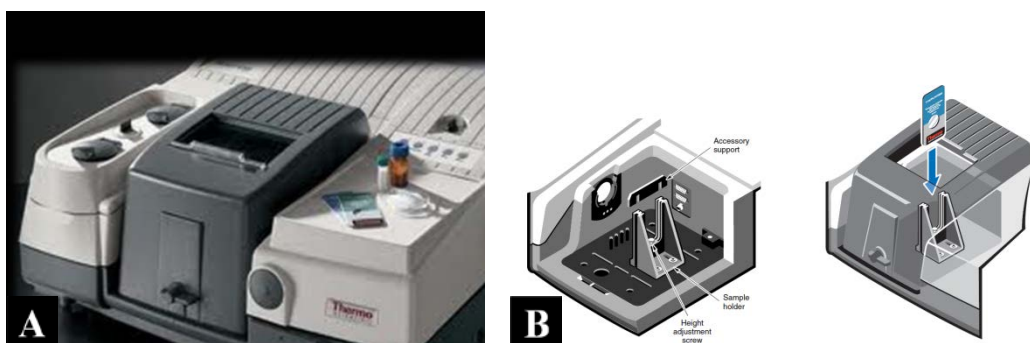


Figura 24 - A) Espectrômetro FTIR. B) Esquema do posicionamento do corpo-de-prova no FTIR por transmissão.



4.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transmissão

Os espectros de FTIR de cada corpo-de-prova (polimerizado e não polimerizado) foram obtidos em temperatura e pressão ambiente, por meio da utilização de espectrômetro (Nicolet, Thermo Scientific, Marietta, OH, EUA). Para isso, o transmissor foi ajustado para realizar 32 leituras na resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e comprimento de onda de 600 a 4000 cm^{-1} . Em cada espectro, o pico de absorbância das bandas de C=C (1636 cm^{-1}) e o pico de absorbância estável da banda C=O (1720 cm^{-1}) foram coletados. O grau de conversão (%) foi calculado pela técnica convencional (“standard baseline”)⁸⁹ com base na seguinte fórmula:

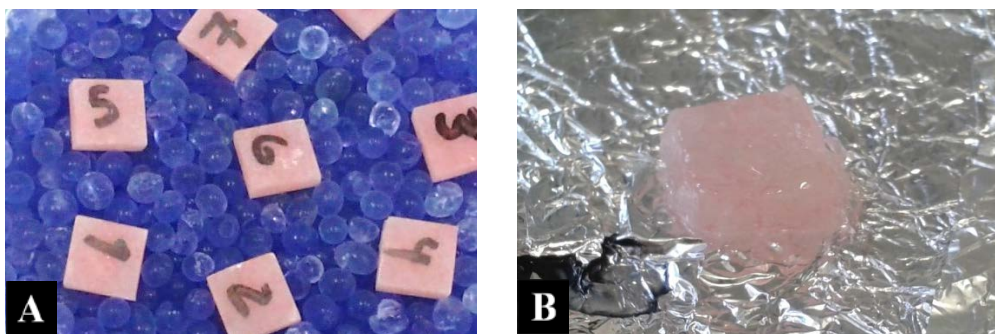
$$\text{Grau de conversão (\%)} = [1 - (P/NP)] \times 100,$$

onde P é a relação entre o pico de absorbância de C=C e C=O do material polimerizado e NP é a relação entre o pico de absorbância de C=C e C=O dos materiais não polimerizados⁸³.

4.5 Grau de inchamento em solvente

O grau de inchamento das resinas de base de prótese e reembasamento pôde ser avaliado por meio da confecção de corpos-de-prova (10 x 10 x 3,3 mm), seguindo os mesmos procedimentos descritos no item 4.1. Para isso, os corpos-de-prova (E, NC e TR II) foram confeccionados e, inicialmente, dessecados à massa constante M_0 , conforme descrito no item 4.3. Posteriormente, cada corpo-de-prova foi imerso em béquer com 10 mL de clorofórmio (CHCl_3) e, em seguida, todo o béquer foi envolto e coberto por folha de alumínio e filme plástico para minimizar a volatilização do CHCl_3 . O inchamento foi realizado à temperatura ambiente, na ausência de luz^{7,8}. Após 24 h, os corpos-de-prova inchados foram cuidadosamente retirados do CHCl_3 e pesados em balança analítica digital (Figura 25).

Figura 25 - A) Corpos-de-prova dessecado. B) Corpo-de-prova após inchamento.



4.5.1 Cálculo do grau de inchamento

A massa (g) de cada corpo-de-prova inchado foi anotada em um quadro durante a evaporação do solvente, com intervalo mínimo de 30 s entre as pesagens sucessivas, até completar 180 s. Um gráfico de massa (g) x tempo (s) foi construído e a massa final (M) inchada no equilíbrio foi extrapolada ($t = 0$) seguindo a equação da reta $y = ax + b$, onde ``y`` corresponde a massa (g) e ``x`` ao tempo (s), conforme no Quadro 2.

Quadro 2 – Massa (g) do corpo-de-prova inchado durante a evaporação do solvente.

Tempo (s)	Massa (g)
0	-----
30	
60	
90	
120	
150	
180	

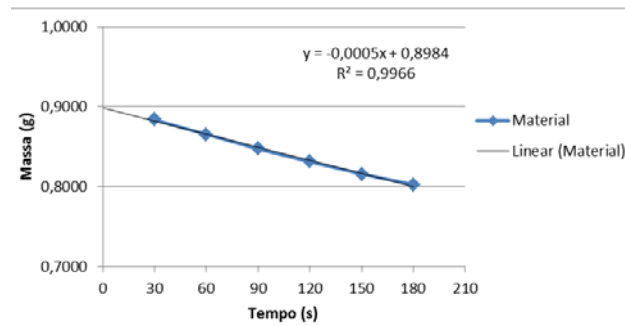


Gráfico 1 – Massa do corpo-de-prova durante a evaporação do solvente.

O grau de inchamento (cm^3/g) foi calculado para cada corpo-de-prova seguindo a fórmula^{39,42}:

$$Q = [M - M_0] / M_0 \cdot \rho,$$

onde Q é a porcentagem de inchamento no equilíbrio, M é a massa inchada, M_0 é a massa seca e ρ é a densidade do solvente CHCl_3 ($1,483 \text{ g/cm}^3$).

4.6 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados em corpos-de-prova intactos (E, NC e TRII) e reembasados (E-E, E-TRII, NC-NC, NC-TRII) imediatamente após sua confecção e após armazenagem em saliva artificial por 30 dias.

4.6.1 Confecção de corpo-de-prova intacto

Os corpos-de-prova intactos foram confeccionados conforme a metodologia descrita no item 4.1.

4.6.2 Confecção de corpos-de-prova reembasados

4.6.2.1 Padronização topográfica:

Para confeccionar os corpos-de-prova reembasados, 80 lâminas (64 x 10 x 2,0 mm) de cada resina E ou NC foram confeccionadas utilizando-se matriz metálica vazada, com dimensões internas de 64 x 10 x 2,0 mm⁸⁴ (Figura 26A), conforme descrito no item 4.1. Após acabamento, as lâminas da resina E ou NC foram individualmente inseridas em frasco âmbar contendo água destilada e colocadas em estufa (002CB, Fanem Ltda, São Paulo, SP, Brasil) a $37 \pm 1,0$ °C por $50 \pm 2,0$ horas⁴⁸. Em seguida, a topografia das lâminas da resina E ou NC foi padronizada com lixas de carvão de silício (3M ESPE, St. Paul, Minn, EUA) de granulação 240^{12,44,53,65,84}, em poltriz automática com velocidade (350 r.p.m.) e tempo controlados (Figura 26B). As lâminas foram rotacionadas em 180° a cada 10 s até completar 2 voltas, totalizando 40 s⁸⁴. Após padronização da superfície de união, cada lâmina foi mensurada com paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo, Suzano, SP, Brasil) em três pontos (extremidades e região mediana), aceitando-se variação de $\pm 0,1$ mm (Figura 27). Em seguida, as lâminas da resina E ou NC foram escovadas com detergente neutro por 20 s e lavadas com água destilada, para a remoção de debris e para desgordurar a superfície de união⁸⁴, sendo posteriormente secas em papel absorvente macio.

Figura 26 - A) Matriz metálica. B) Padronização topográfica das lâminas.

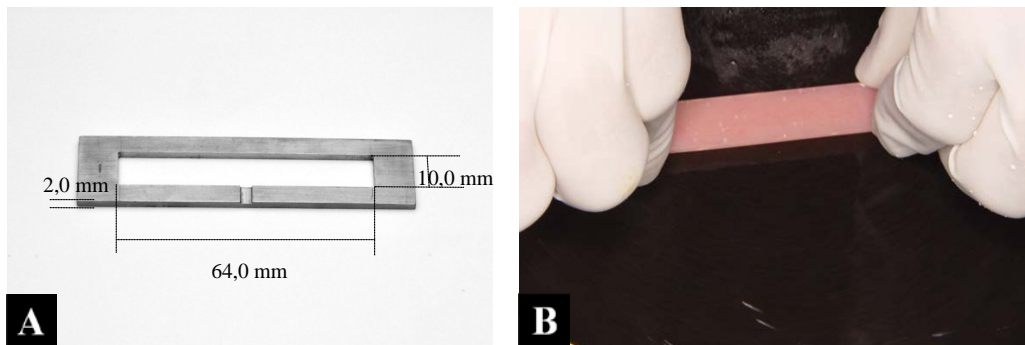
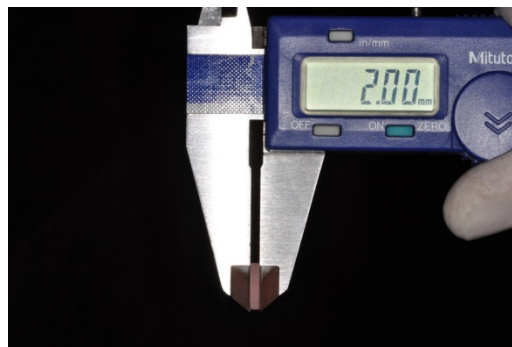


Figura 27 - Mensuração da lâmina.



4.6.2.2 Reembasamento das lâminas:

Para simular o reembasamento indireto ou mediato, as lâminas E foram reembasadas com resina E (E-E) e as lâminas NC reembasadas com resina NC (NC-NC). Além disso, outras lâminas E ou NC foram reembasadas com TR II para simular o reembasamento imediato (E-TRII; NC-TRII). A superfície de união das lâminas E ou NC foi tratada de acordo com as recomendações dos fabricantes dos materiais utilizados como reembasadores.

Para o reembasamento com a resina TR II, cada lâmina foi acomodada no interior de uma matriz metálica (64 x 10 x 3,3 mm), obtendo-se um espaço de 1,3 mm para o material reembasador (Figura 28). A superfície das lâminas E ou NC foi tratada com adesivo

Material e Método

(única camada) fornecido pelo fabricante da resina TR II (Figura 29). Após 10 min, o material TR II foi proporcionado (Quadro 1), manipulado e inserido sobre a lâmina (Figura 30A). A seguir, a matriz foi prensada entre placas de vidro (0,5 tonelada) até a polimerização do material reembasador TR II. Os excessos laterais foram removidos em politriz (Metaserv 2000, fabricado por Buehler, Lake Bluff, IL, EUA) e o corpo-de-prova (Figura 30B) mensurado com paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo, Suzano, SP, Brasil), conforme descrito no item 4.6.2.1.

Figura 28 - A) Matriz metálica com 3,3 mm de espessura. B) – Lâmina E ou NC inseridas na matriz, restando 1,3 mm para preenchimento.

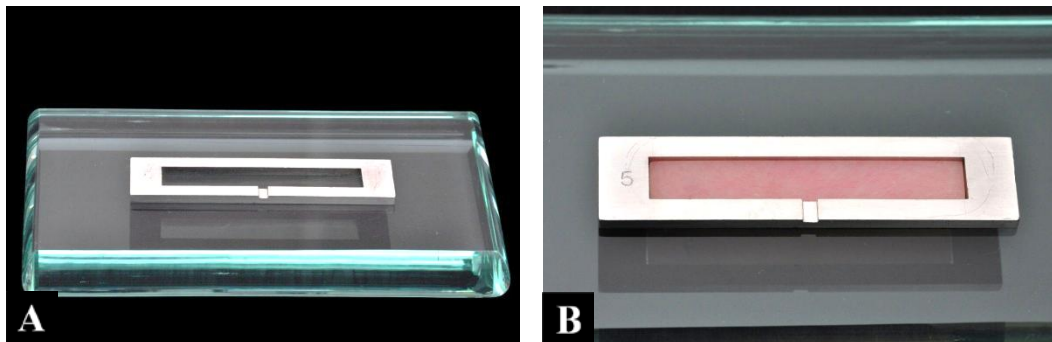
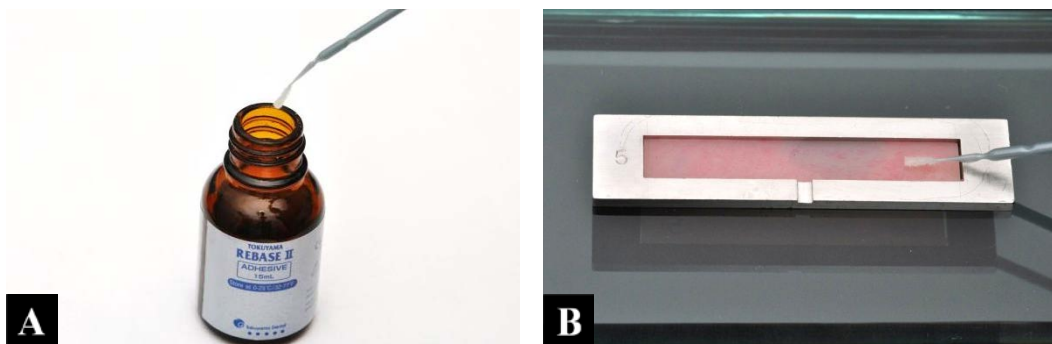
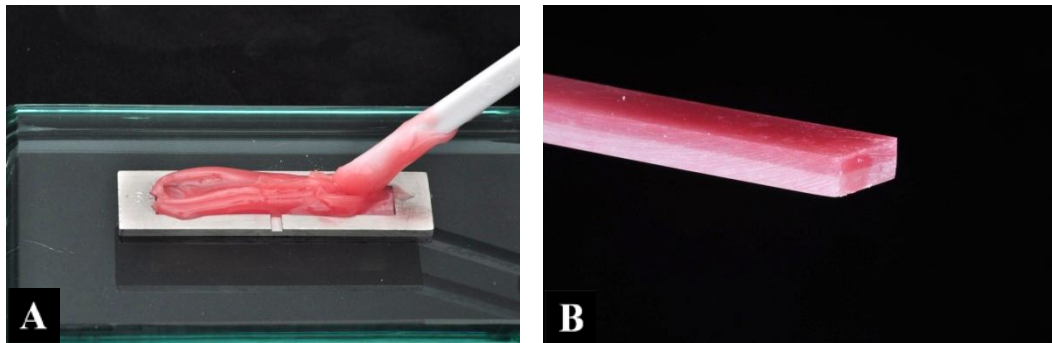


Figura 29 - A) Adesivo à base de etil acetato. B) – Aplicação sobre a lâmina.



Material e Método

Figura 30 - A) Inserção da resina TR II após aplicação do adesivo. B) Corpo-de-prova reembasado com 1,3 mm de espessura de TR II.



Para confeccionar os corpos-de-prova E-E, a lâmina da resina de base E foi posicionada no interior da matriz metálica de (3,3 mm de altura) sobre uma placa de vidro grossa. O conjunto foi aquecido em estufa a 55 °C (Estufa 502, Fanem Ltda, SP, Brasil) e, posteriormente, a resina para base de prótese E foi adaptada manualmente sobre a lâmina E, sem aplicação de agente de união (Figura 31). Os mesmos procedimentos de inserção e polimerização descritos no item 4.1 foram seguidos (Figuras 32,33).

Figura 31 - A,B) Inserção manual e acomodação da resina E sobre a lâmina E.

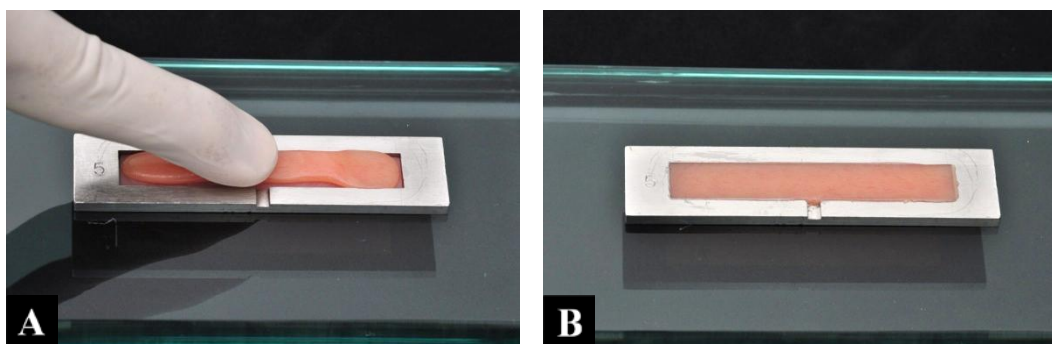


Figura 32 - A) Folha metálica posicionada sobre a resina E. B) Prensagem.

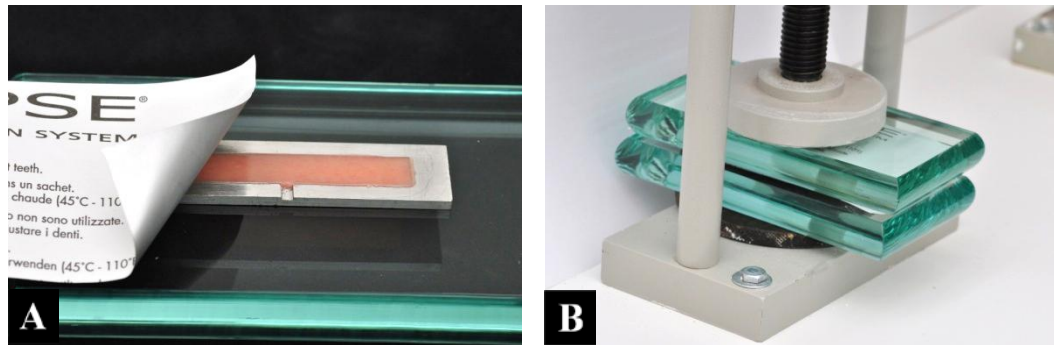
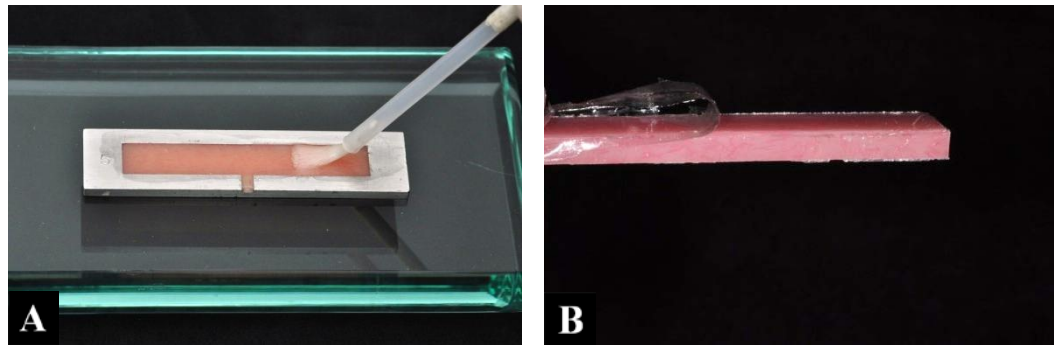
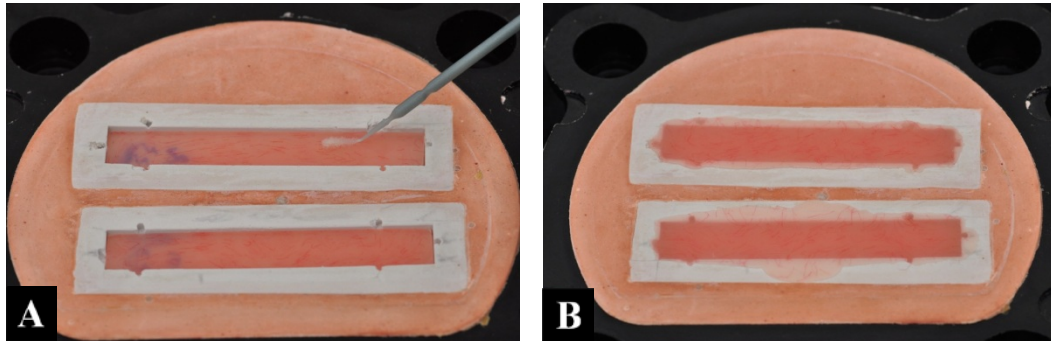


Figura 33 - A) Aplicação do agente protetor Air Barrier Coating. B) Remoção do agente protetor após polimerização da resina E.



Para obtenção de corpos-de-prova NC-NC, as lâminas NC (64 x 10 x 2,0 mm) foram posicionadas em moldes de silicone (90 x 30 x 15 mm), previamente incluídos em mufla para micro-ondas, conforme item 4.1. A superfície da lâmina NC foi tratada (Figura 34A) com a aplicação de monômero da resina NC durante 180 s^{84,114} e, em seguida, a resina NC foi manipulada e inserida na fase plástica sobre a lâmina NC, preenchendo todo o restante do molde incluído (Figura 34B). Todo método de processamento foi seguido conforme descrito no item 4.1.

Figura 34 (A,B) - A) Aplicação de monômero sobre a lâmina NC. B) Corpo-de-prova NC recém-polimerizado.



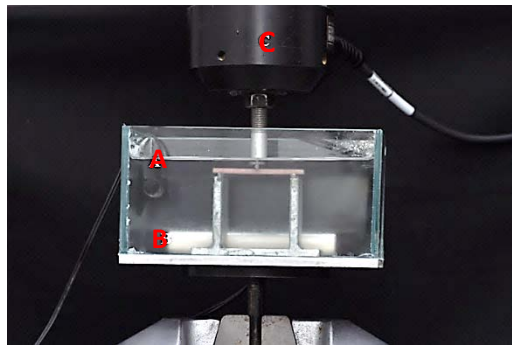
4.6.3 Ensaio mecânico estático de resistência à flexão

A resistência à ruptura dos corpos-de-prova intactos e reembasados foi verificada por meio de ensaios de flexão em três pontos com distância de 50 mm entre os apoios inferiores, utilizando máquina de ensaios mecânicos (MTS 810, MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, USA) com célula de carga de 10 kN e velocidade constante de 5,0 mm/ min. Os ensaios mecânicos foram realizados em saliva artificial^{17,106} a $37 \pm 1,0$ °C, simulando as condições de umidade e temperatura da cavidade bucal⁸⁴. Para isso, um recipiente com base metálica e paredes em vidro (170 x 130 x 90 mm) e um aquecedor de 100 W foram utilizados. Esse aquecedor foi conectado a um termostato com tolerância na célula de temperatura de aproximadamente 1,0 °C⁸⁴. Cada corpo-de-prova foi posicionado na máquina de ensaios, apoiado em dois pontos, um em cada extremidade. Os corpos-de-prova reembasados foram posicionados de forma que a superfície do material reembasador ficasse voltada para cima. Um terceiro ponto fixo foi necessário para aplicar força no centro do corpo-de-prova, em sentido contrário dos apoios (Figura 35). Essa força foi aplicada, gradativamente, até a fratura do corpo-de-prova, sendo os valores registrados em Newton (N). Posteriormente, os valores de resistência à flexão, máxima e no limite de proporcionalidade, foram calculados em MPa com base na seguinte fórmula: $\sigma = 3TL / 2bd^2$, onde σ = resistência

Material e Método

flexural (MPa); T= carga de resistência à flexão, máxima ou no limite de proporcionalidade (N); L= distância entre os dois apoios inferiores (50 mm); b= largura do corpo-de-prova e d= altura do corpo-de-prova⁸⁵. Os valores de resistência à flexão no limite de proporcionalidade foram determinados a partir de leituras manuais realizadas em gráfico tensão x deformação^{84,103}, obtido para cada corpo-de-prova.

Figura 35 - Ensaio mecânico em saliva artificial a $37\pm 1,0^{\circ}\text{C}$, onde (A) é a célula de temperatura acoplada no vidro, (B) é o aquecedor e (C) é a célula de carga 10 kN.



4.7 Metodología Estatística

Os resultados foram tabulados e submetidos aos testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e homogeneidade de variância (Levene) para verificar a distribuição dos dados amostrais. Com base nos resultados observados por meio desses testes, pôde-se determinar o método estatístico mais adequado em nível de significância de 5,0%. O teste de Dunnett foi aplicado quando a homogeneidade de variâncias foi menor que 5,0% e o teste de Tukey nos casos em que a homogeneidade de variâncias foi maior que 5,0%.

DMTA: A análise de variância, em nível 5,0% de significância, foi o procedimento estatístico empregado para avaliar a significância dos fatores *Material* e *Armazenagem* sobre as propriedades viscoelásticas (E' , $\tan \delta$ e T_g).

Sorção e solubilidade: A análise de variância foi o procedimento empregado para avaliar a significância em 5,0%, dos dois fatores (*Material* e *Meio de imersão*) e da interação entre eles sobre a sorção e a solubilidade. Essa análise foi complementada pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, com nível de significância de 5,0%.

Contração linear de polimerização: A avaliação estatística do efeito do *Material* sobre a contração de polimerização foi efetuada pela análise de variância, complementada por comparações múltiplas pelo teste de Tukey. Adotou-se o nível de significância 5,0% para a tomada de decisão.

Grau de conversão: A análise de variância, em nível 5,0% de significância, foi o procedimento estatístico empregado para avaliar a significância do fator *Material* sobre o grau de conversão. Complementando a análise de variância, o teste de Tukey, também em nível de 5,0 % de significância, foi utilizado para a comparação múltipla de médias duas a duas entre os materiais.

Grau de inchamento: A análise de variância, em nível 5,0% de significância, foi o procedimento estatístico empregado para avaliar a significância do fator *Material* sobre o grau de inchamento. O teste de Dunnett, também em nível de 5,0 % de significância, foi utilizado para a comparação múltipla de médias duas a duas entre os materiais.

Resistência à flexão: A avaliação estatística dos efeitos dos *Materiais* intactos ou reembasados e das *Condições experimentais* sobre a resistência à flexão, tanto na tensão máxima de ruptura, como no limite de proporcionalidade, foi efetuada por análise de variância, complementada pelo teste de comparações múltiplas de Tukey. Além disso, uma análise de regressão linear ($y=ax$) também foi realizada para estudar a relação entre a resistência à flexão calculada na tensão máxima de ruptura (y) e no limite de proporcionalidade (x) dos materiais intactos e reembasados, independente da condição experimental. O coeficiente de regressão (“ a ”) informa quantas vezes a resistência máxima é maior que a resistência no limite de proporcionalidade. Essa relação é tanto mais precisa quanto mais próximo de 1,0 está o coeficiente de correlação (“ r ”). O nível de significância de 5,0% foi adotado para a tomada de decisão em todas as análises.

Resultado
Resultado

5 Resultado

5.1 Análise térmica dinâmico-mecânica

Os valores originais de E' a 37 °C, $\tan \delta$ a 37 °C e de T_g , de todos os materiais em cada ciclo de DMTA, são apresentados na Tabela A1 do Apêndice 2.

- **E' e $\tan \delta$ a 37 °C do primeiro ciclo de DMTA**

O resumo da análise de variância dos valores de E' e $\tan \delta$ a 37 °C são, respectivamente, exibidos nas Tabelas 1 e 2. Na Tabela 1, é observado o efeito significativo para o fator *Material* ($P < 0,0001$) para a variável E' , sendo o fator *Armazenagem* ($P = 0,642$) e a interação *Material* e *Armazenagem* ($P = 0,264$) não significantes. Semelhantemente, para a variável $\tan \delta$ (Tabela 2), o fator *Material* ($P < 0,0001$) foi significativo e o fator *Armazenagem* ($P = 0,161$) e a interação ($P = 0,611$) não foram significantes. As médias dos valores de E' e $\tan \delta$ a 37 °C do primeiro ciclo de DMTA, bem como os resultados do teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$), são apresentados na Tabela 3.

Tabela 1 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de E' a 37 °C do primeiro ciclo de DMTA

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	2	3905266,33	606,879	<0,0001
Armazenagem (A)	1	1541,333	0,240	0,642
M * A	2	10782,333	1,676	0,264
Erro	6	6435,00		

Tabela 2 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de $\tan \delta$ a 37 °C do primeiro ciclo de DMTA

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	2	0,011	1126,743	<0,0001
Armazenagem (A)	1	0,00002506	2,551	0,161
M * A	2	0,000005250	0,535	0,611
Erro	6	0,000009821		

Resultado

Tabela 3 – Valores de média e desvios-padrão de E'(MPa) e tan δ a 37 °C do primeiro ciclo de DMTA

E'			tan δ		
E	NC	TR II	E	NC	TR II
2974,5 A (68,80)	3079,5 A (89,59)	1318,0 B (88,38)	0,04761 C (0,002)	0,08305 B (0,001)	0,15110 A (0,005)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$) para cada variável analisada.

A partir da interpretação da Tabela 3, pode-se verificar que os valores de E' a 37 °C das resinas de base de prótese E e NC foram estatisticamente iguais entre si e maiores do que o reembasador imediato TR II ($P < 0,05$). No entanto, diferenças estatisticamente significantes foram observadas entre os valores de média de tan δ dos materiais, podendo os resultados ser ordenados como: TR II > NC > E ($P < 0,05$).

- **Tg do primeiro ciclo de DMTA**

A Tabela 4 apresenta o resumo da análise de variância dos valores de Tg, onde é observado o efeito significativo dos fatores *Material* ($P < 0,0001$), *Armazenagem* ($P < 0,0001$) e da interação entre ambos ($P < 0,0001$). Os valores de média de Tg da interação entre material e armazenagem, bem como os resultados do teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$) são exibidos na Tabela 5.

Tabela 4 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de Tg do primeiro ciclo de DMTA

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	2	1538,637	12455,239	<0,0001
Armazenagem (A)	1	75,501	611,178	<0,0001
M * A	2	16,924	137,002	<0,0001
Erro	6	0,124		

Tabela 5 - Valores de média e desvios-padrão de T_g do primeiro ciclo de DMTA

	Controle		Armazenagem	
E	94,07	C ^a (0,19)	84,36	B ^a (0,81)
NC	127,93	A ^a (0,13)	125,92	A ^a (0,05)
TR II	100,38	B ^a (0,17)	97,04	B ^a (0,06)

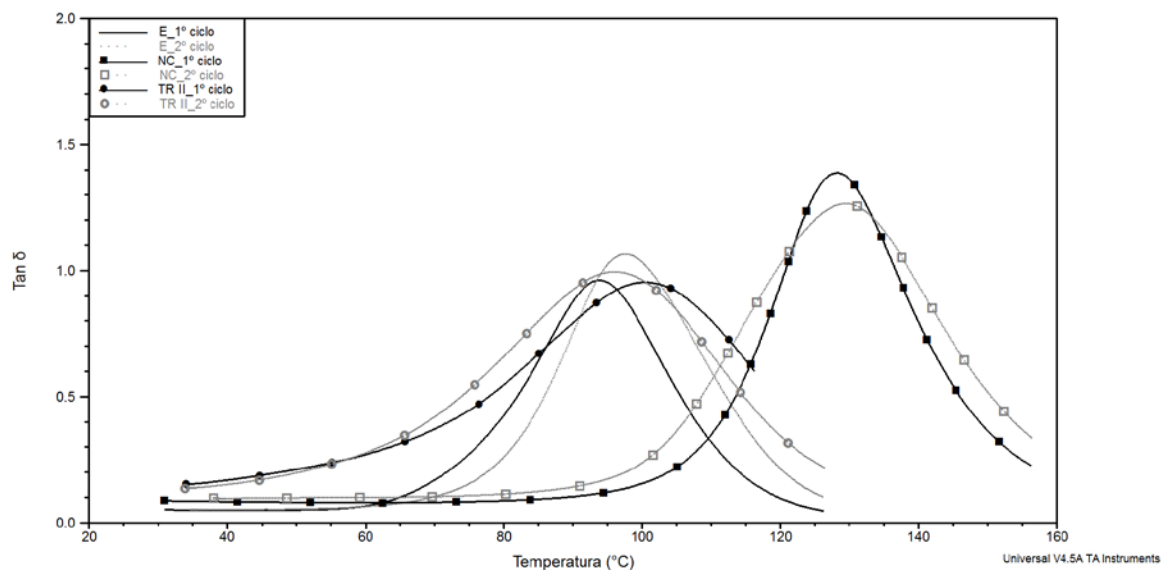
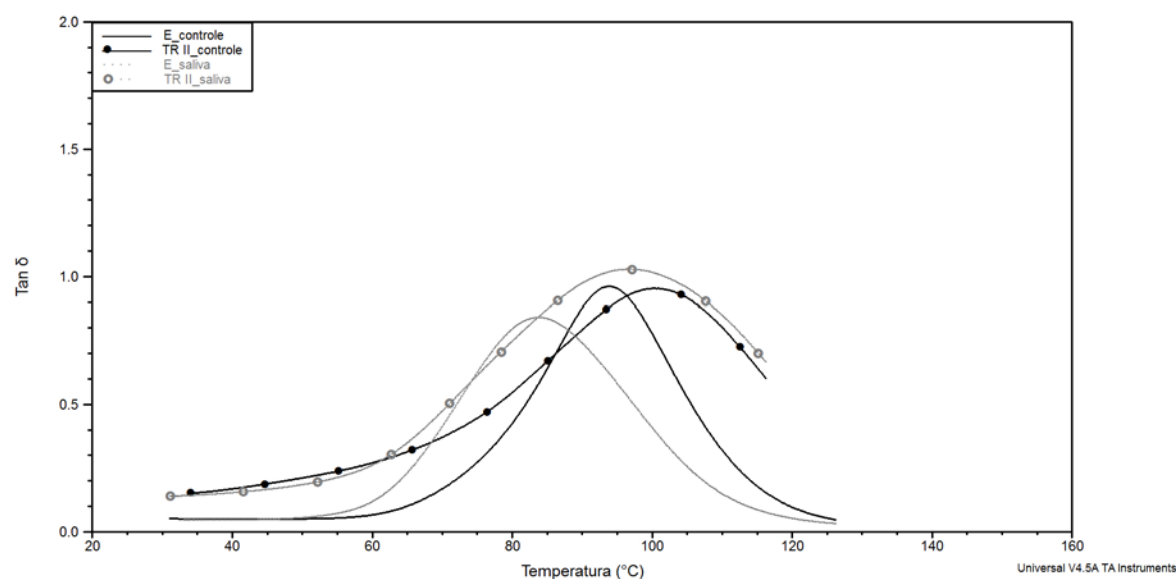
Letras maiúsculas iguais, no sentido vertical e letras minúsculas iguais, no sentido horizontal, representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Por meio da Tabela 5, observa-se que a T_g dos materiais não foi significativamente alterada após armazenagem em saliva artificial ($P > 0,05$). No grupo controle, diferenças estatisticamente significantes foram observadas entre os valores de média de T_g dos materiais, podendo-se estabelecer a seguinte relação: $NC > TR II > E$ ($P < 0,05$). No grupo armazenagem, NC mostrou o maior valor de T_g ($P < 0,05$), não tendo sido observada diferença estatisticamente significativa entre E e TR II ($P > 0,05$).

Considerando os efeitos da ciclagem térmica sobre as propriedades viscoelásticas $\tan \delta$ e T_g dos materiais, o Gráfico 2 foi plotado com o objetivo de se identificar o comportamento das propriedades viscoelásticas após a segunda ciclagem térmica de DMTA. Do mesmo modo, o Gráfico 3 foi plotado com o objetivo de observar o efeito da armazenagem em saliva artificial sobre $\tan \delta$ e T_g de E e TR II.

Por meio do Gráfico 2, podem ser observadas diferenças no comportamento das curvas de $\tan \delta$ após o segundo ciclo consecutivo de DMTA. Analisando as curvas a 37 °C, é possível verificar um ligeiro aumento dos valores de $\tan \delta$ de todos os materiais. Houve deslocamento dos picos de $\tan \delta$ após o segundo ciclo de DMTA. Por meio do Gráfico 3, pode ser observado o deslocamento do pico das curvas de $\tan \delta$ de E e TR II após armazenagem em saliva.

Resultado

Gráfico 2 – Curvas de $\tan \delta$ do primeiro e do segundo ciclo de DMTA de cada material.Gráfico 3 – Curvas de $\tan \delta$ de E e TR II, do primeiro ciclo de DMTA, dos grupos controle e armazenagem em saliva.

5.2 Contração linear de polimerização

Os valores originais da contração linear de polimerização dos materiais avaliados são apresentados na Tabela A2 do Apêndice 2.

Resultado

O resumo da análise de variância está apresentado na Tabela 6, onde se observa efeito significativo para o fator *Material* ($P=0,043$) sobre a contração linear de polimerização. Na Tabela 7, as médias e os resultados do teste de Tukey ($\alpha=0,05$) podem ser observados.

Tabela 6 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de contração de polimerização

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material	2	0,005	3,54	0,043
Resíduo	27	0,001		

Tabela 7 - Valores de média e desvios-padrão (\pm) da contração linear de polimerização (%)

Material	E	NC	TR II
Contração Linear	-0,14 B (0,05)	-0,19 A (0,02)	-0,18 AB (0,04)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P>0,05$).

A média de contração linear de polimerização foi significativamente menor para o material E e maior para NC. A média de TRII foi intermediária, não diferindo significativamente das outras duas.

5.3 Sorção e Solubilidade

Os valores originais de sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) em água e em saliva artificial de todos os materiais são apresentados, respectivamente, nas Tabelas A3 e A4 do Apêndice 2.

Resultado

- **Sorção**

O resumo da análise de variância de sorção em água e em saliva artificial é apresentado na Tabela 8. Em relação à sorção, pode-se observar o efeito significativo dos fatores *Material* ($P < 0,0001$) e *Meio de imersão* ($P = 0,021$), mas não da interação entre os dois fatores ($P = 0,456$). As médias de sorção dos materiais E, NC e TR II em cada meio de imersão, juntamente com os resultados do teste de Tukey ($\alpha = 0,05$), são apresentados na Tabela 9 respectivamente.

Tabela 8 - Resumo da análise de variância de sorção

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material	2	252,95	147,60	<0,0001
Meio	1	10,09	5,89	0,021
Material x Meio	2	1,38	0,81	0,456
Erro	30	1,71		

Levene ($P = 0,069$)

Tabela 9 - Valores de média e desvios-padrão de sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) de cada material

	Água		Saliva	
E	21,76 B	(1,85)	20,86 ^b	(0,66)
NC	27,52 A	(1,29)	27,05 ^a	(1,21)
TR II	19,16 C	(1,69)	17,36 ^c	(0,68)

Letras iguais no sentido vertical representam valores de média estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

De acordo com a Tabela 9, é possível verificar diferenças estatisticamente significantes nos valores de sorção dos materiais, independente do meio de imersão. Estes resultados foram ordenados como: NC > E > TR II ($P < 0,05$).

- **Solubilidade**

A Tabela 10 exhibe o resumo da análise de variância de solubilidade em água e em saliva artificial, onde se observa efeito significativo dos fatores *Material* ($P < 0,0001$), *Meio de imersão* ($P < 0,0001$) e da interação entre ambos ($P = 0,02$). Os valores de média de

Resultado

solubilidade da interação entre material e meio de imersão e os resultados do teste de Tukey ($\alpha=0,05$) são exibidos na Tabela 11.

Tabela 10 - Resumo da análise de variância de solubilidade

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material	2	4,51	25,88	<0,0001
Meio	1	75,55	432,98	<0,0001
Material x Meio	2	1,35	7,76	0,002
Erro	30	0,17		

Levene ($P=0,244$)

Tabela 11 – Valores de média e desvios-padrão de solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)

	Água		Saliva	
E	3,26 A ^a	(0,58)	-0,39 C ^b	(0,20)
NC	3,23 A ^a	(0,24)	0,56 B ^b	(0,46)
TR II	3,84 A ^a	(0,51)	1,47 A ^b	(0,37)

Letras maiúsculas iguais, no sentido vertical e letras minúsculas iguais, no sentido horizontal, representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P>0,05$).

Pela interpretação da Tabela 11, pode-se verificar que os valores médios de solubilidade de todos os materiais E, NC e TR II ($P<0,05$) foram menores em saliva artificial. No grupo de armazenagem em água, nenhuma diferença estatisticamente significativa foi observada entre E, NC e TR II ($P>0,05$). No grupo de armazenagem em saliva artificial, houve diferenças estatisticamente significantes entre valores de solubilidade dos materiais, podendo ser ordenados como: E < NC < TR II ($P<0,05$).

5.4 Grau de Conversão

Os valores originais de grau de conversão (%) de todos os materiais, bem como os espectros de FTIR, são respectivamente apresentados na Tabela A5, Gráficos 6-8 do Apêndice 2.

Resultado

O resumo da análise de variância está apresentado na Tabela 12, onde se observa efeito significativo para o fator *Material* ($P < 0,0001$) sobre o grau de conversão. Na Tabela 13, as médias e os resultados do teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) podem ser observados.

Tabela 12 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de grau de conversão (%)

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material	2	660,901	26,342	<0,0001
Resíduo	12	25,089		

Tabela 13 – Grau de conversão (%) e desvios-padrão dos materiais

Material		
E	NC	TR II
87,22 A	75,62 B	64,23 C
(6,66)	(4,54)	(3,21)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de média de grau de conversão dos materiais, podendo ser ordenados como: $E > NC > TR II$ ($P < 0,05$).

5.5 *Grau de inchamento*

Os valores originais de coeficiente de inchamento (cm^3/g) de todos os materiais são apresentados na Tabela A6 do Apêndice 2.

O resumo da análise de variância está apresentado na Tabela 14, onde se observa efeito significativo para o fator *Material* ($P < 0,0001$) sobre o coeficiente de inchamento. Na Tabela 15, as médias e os resultados do teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$) podem ser observados.

Resultado

Tabela 14 - Resumo da análise de variância relativa aos resultados de coeficiente de inchamento (cm^3/g)

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material	2	154,936	1674,741	<0,0001
Resíduo	12	0,093		

Tabela 15 – Coeficiente de inchamento (cm^3/g) e desvios-padrão dos materiais

Material		
E	NC	TR II
0,61 C (0,08)	10,93 A (0,46)	2,16 B (0,24)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P>0,05$).

Houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de média de grau de inchamento dos materiais, podendo ser ordenados como: $\text{NC} > \text{TR II} > \text{E}$ ($P < 0,05$).

5.6 Resistência à flexão

Os Gráficos 4 e 5 contém um diagrama de dispersão dos valores de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura (y) em relação à resistência no limite de proporcionalidade (x), a qual é descrita por $y=2,45x$. Com confiança de 95% pode-se estabelecer um coeficiente de regressão (a) igual a $2,45 \pm 0,02$, conferindo alta precisão entre as variáveis avaliadas para os materiais intactos ($r= 0,996$) e reembasados ($r= 0,998$).

Resultado

Gráfico 4 - Diagrama de dispersão de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura em relação à resistência no limite de proporcionalidade dos materiais intactos.

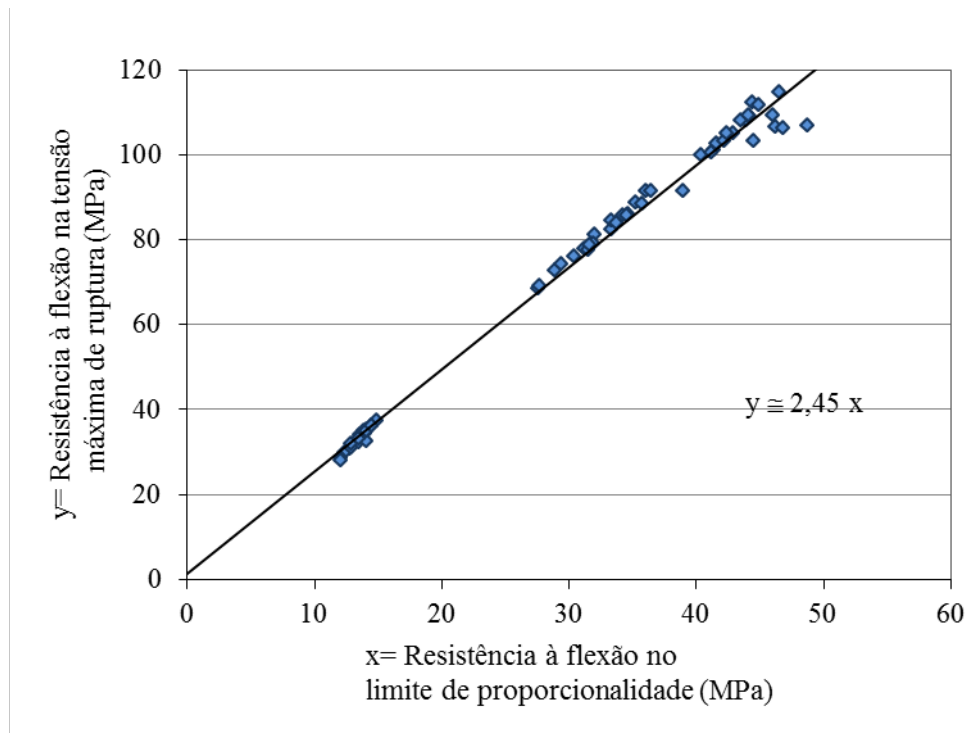
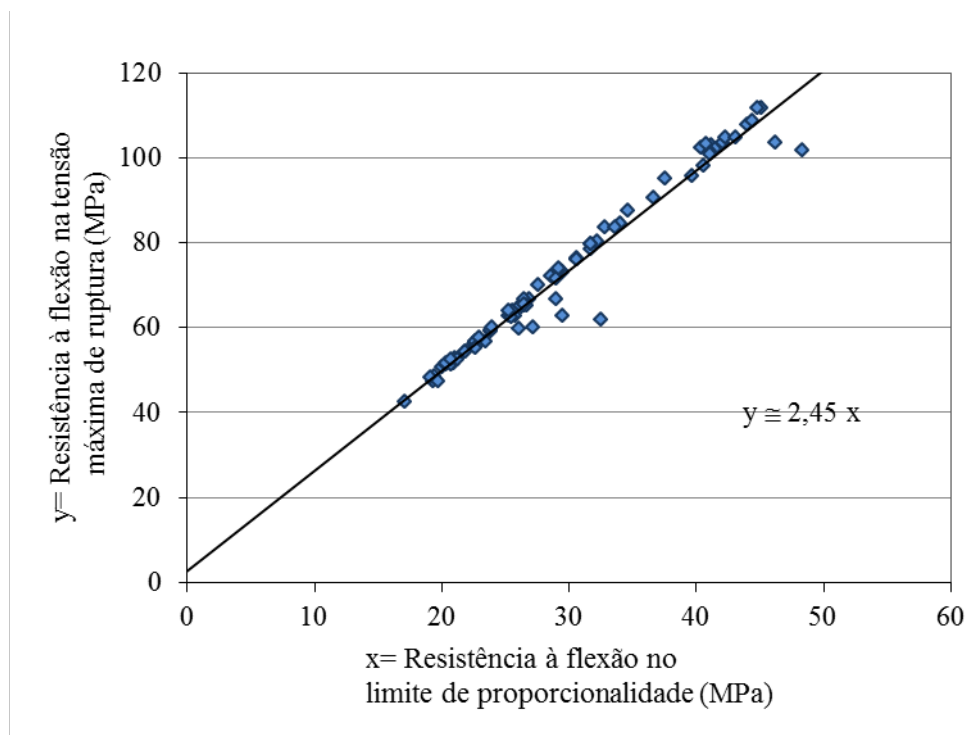


Gráfico 5 - Diagrama de dispersão de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura em relação à resistência no limite de proporcionalidade dos materiais reembasados.



Resultado

Os valores originais de resistência à flexão (MPa), na tensão máxima de ruptura e no limite de proporcionalidade, para os materiais intactos e reembasados de ambas as condições experimentais, são apresentados nas Tabelas A7 a A10 do Apêndice 2.

- **Resistência à flexão de materiais intactos**

As Tabelas 16 e 18 apresentam, respectivamente, o resumo da análise de variância relativo aos valores de resistência à flexão (MPa) na tensão máxima de ruptura e no limite de proporcionalidade dos materiais intactos, sob duas condições experimentais. Na Tabela 16, é possível observar somente o efeito significativo de *Material* ($P < 0,001$), mas não do fator *Armazenagem* ($P = 0,271$) e da interação entre *Material* e *Armazenagem* ($P = 0,125$). Os valores de média dos materiais intactos foram comparados, independentemente das condições experimentais, pelo Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) e podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 16 - Resumo da análise de variância de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura dos materiais intactos

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	2	27219,20	1054,54	<0,001
Armazenagem (A)	1	32,00	1,24	0,271
M*A	2	55,70	2,16	0,125
Erro	54	25,80		

Tabela 17 - Valores de média e desvios-padrão de resistência à flexão de cada material intacto

Material		
E	NC	TR II
105,73 A	81,17 B	33,20 C
(2,00)	(1,66)	(2,76)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Resultado

Na Tabela 17, pode-se verificar que houve diferenças estatisticamente significantes entre os valores de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura dos materiais intactos, podendo os resultados serem ordenados como: E > NC > TR II ($P < 0,05$).

No entanto, na Tabela 18, é possível observar o efeito significativo do fator *Material* ($P < 0,001$) e da interação entre *Material* e *Armazenagem* ($P = 0,048$). O fator *Armazenagem* não foi significativa ($P = 0,104$). Assim, os valores da interação foram comparados dois a dois pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$), conforme Tabela 19.

Tabela 18 - Resumo da análise de variância de resistência à flexão no limite de proporcionalidade dos materiais intactos

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	2	4662,70	1117,72	<0,001
Armazenagem (A)	1	11,38	2,73	0,104
M*A	2	13,43	3,22	0,048
Erro	54	4,17		

Tabela 19 - Média (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) no limite de proporcionalidade dos materiais intactos

Material	Controle	Armazenagem
E	42,53 (2,14) A ^a	44,92 (2,18) A ^a
NC	32,91 (3,50) B ^a	32,04 (1,66) B ^a
TR II	12,96 (0,72) C ^a	14,07 (0,44) C ^a

Letras maiúsculas iguais, no sentido vertical e letras minúsculas iguais, no sentido horizontal, representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

A partir da interpretação da Tabela 19, pode-se verificar que a armazenagem em saliva artificial por 30 dias não alterou significativamente os valores de resistência à flexão no limite de proporcionalidade dos materiais intactos. Independente da condição experimental, diferenças estatisticamente significantes foram observadas entre os valores de resistência à flexão no limite de proporcionalidade dos materiais intactos, podendo os resultados ser ordenados como: E > NC > TR II ($P < 0,05$).

Resultado

- **Resistência à flexão de materiais reembasados**

Os resumos das análises de variância dos valores de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura e no limite de proporcionalidade dos corpos-de-prova reembasados são, respectivamente, apresentados nas Tabelas 20 e 22. Analisando a Tabela 20, é possível verificar o efeito significativo apenas do fator *Material* ($P < 0,001$), porém o fator *Armazenagem* ($P = 0,927$) e sua interação com *Material* ($P = 0,159$) não tiveram efeito significativo. Os valores de média dos materiais reembasados foram comparados, independente das condições experimentais, pelo Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) e podem ser visualizados na Tabela 21.

Tabela 20 - Resumo da análise de variância de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura dos materiais reembasados

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	3	9349,30	285,93	<0,001
Armazenagem (A)	1	0,30	0,01	0,927
M*A	3	58,10	1,78	0,159
Erro	72	32,70		

Tabela 21 - Valores de média e desvios-padrão de resistência à flexão de cada material reembasado

Material			
E-E	E-TR II	NC- NC	NC-TR II
102,65 A	62,85 C	75,08 B	52,60 D
(0,64)	(1,33)	(3,46)	(1,83)

Letras iguais representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Por meio da observação da Tabela 21, nota-se que houve diferenças estatisticamente significantes entre os valores de média dos materiais reembasados, podendo ser ordenados como: E-E > NC-NC > E-TRII > NC-TR II ($P < 0,05$).

Resultado

Entretanto, pela Tabela 22, o fator *Material* ($P < 0,001$) e a interação *Material x Armazenagem* ($P = 0,05$) foram significantes. O fator *Armazenagem* não foi significante ($P = 0,412$), e os valores de média de resistência à flexão no limite de proporcionalidade dos materiais reembasados em cada condição experimental são apresentados na Tabela 23, juntamente com os resultados do teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 22 – Resumo da análise de variância de resistência à flexão no limite de proporcionalidade dos materiais reembasados

Efeito	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Material (M)	3	1588,75	238,44	<0,001
Armazenagem (A)	1	4,54	0,68	0,412
M*A	3	18,24	2,74	0,050
Erro	72	6,66		

Tabela 23 - Média (desvio padrão) de resistência à flexão (MPa) no limite de proporcionalidade dos materiais reembasados

Material	Controle	Armazenagem
E-E	41,98 (1,85) A ^a	42,20 (3,62) A ^a
E-TR II	25,02 (1,74) C ^a	27,52 (2,18) B ^a
NC-NC	30,99 (2,20) B ^a	28,97 (4,32) B ^a
NC-TR II	20,55 (1,83) D ^a	21,77 (1,47) C ^a

Letras maiúsculas iguais, no sentido vertical e letras minúsculas iguais, no sentido horizontal, representam valores de médias estatisticamente semelhantes entre si ($P > 0,05$).

Na Tabela 23, nenhuma diferença estatisticamente significativa foi observada nos valores de resistência à flexão no limite de proporcionalidade após armazenagem em saliva artificial. No grupo controle, os valores médios dos materiais reembasados foram estatisticamente diferentes entre si, podendo-se estabelecer a seguinte relação: E-E > NC-NC > E-TRII > NC-TRII ($P < 0,05$). Da mesma forma, no grupo armazenagem, E-E apresentou maior valor de média ($P < 0,05$) e NC-TR II o menor valor ($P < 0,05$). Entretanto, não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os grupos E-TR II e NC-NC ($P > 0,05$).

Discussão

Discussão

6 Discussão

A caracterização de materiais dentários poliméricos é relevante na área odontológica para compreender o comportamento molecular e melhorar suas aplicações em situações clínicas. Neste estudo, resultados relevantes foram encontrados para as resinas de base de prótese e reembasamento por meio da avaliação das propriedades físicas-químicas e mecânicas.

A DMTA mostrou grande sensibilidade em medir as respostas dos polímeros (dentro e fora de fase) quando uma sollicitação dinâmico-mecânica controlada foi aplicada durante a variação de temperatura^{47,118}. As propriedades viscoelásticas (E' , $\tan \delta$ and T_g) obtidas neste estudo estão de acordo com estudos anteriores^{57,83}. Os resultados do primeiro ciclo de DMTA mostraram que as resinas para base de prótese E e NC produziram E' similares entre si e maiores do que o reembasador TR II. A 37 °C, os polímeros estão no estado vítreo no qual os grupos metacrilato e dimetacrilato não poderiam se movimentar. As diferenças na rigidez das resinas para base de prótese e reembasamento podem estar relacionadas à composição química, estrutura da cadeia polimérica e grau de conversão dos corpos-de-prova polimerizados. Os materiais E e NC possuem métodos de processamento diferentes, todavia, ambos requerem temperaturas elevadas para iniciar a reação de polimerização. O calor durante a polimerização facilita a movimentação da cadeia molecular e melhora a conversão das ligações duplas entre carbonos⁸⁷, resultando na redução da quantidade de monômeros residuais ou não-reagidos no interior resina polimerizada¹¹¹. Além do aquecimento gerado durante a polimerização, a resina para base de prótese E também é fotoativada durante 20 min por meio de 3 lâmpadas halógenas (150W) no interior da unidade polimerizadora. De acordo com Kawaguchi et al.⁵², a exposição prolongada à luz diminuiu a quantidade de monômeros não-reagidos em resinas fotoativados para reembasamento. Por

Discussão

outro lado, o reembasador rígido TR II depende de sua reação química à temperatura ambiente, ou no máximo a 37 °C (temperatura aproximada da cavidade bucal) para promover a conversão, clinicamente aceitável. Desta forma, uma maior quantidade de monômeros residuais das resinas acrílicas quimicamente ativadas em relação às resinas termicamente ativadas tem sido relatada¹¹⁰, podendo comprometer a rigidez e as respostas físicas frente às solicitações mecânicas^{14,36}.

Os fatores anteriormente descritos podem explicar as diferenças encontradas nos materiais E, NC e TR II com relação aos valores de $\tan \delta$, que indicam a contribuição relativa dos componentes elásticos e não-elásticos da matriz polimérica, apontando sua capacidade de retornar às dimensões originais após a remoção de carga mecânica^{47,118}. O alto valor de $\tan \delta$ de TR II indica que este material é mais viscoso e menos rígido do que E e NC. Este resultado está em concordância com outros estudos publicados^{57,68,83}, onde os valores de $\tan \delta$ de reembasadores imediatos variaram entre 0,126 a 0,302. O menor valor de $\tan \delta$ de E poderia estar relacionado à presença de partículas de carga e à alta quantidade de agente de ligação cruzada na composição química, as quais são responsáveis por diminuir a viscosidade e aumentar a rigidez do polímero^{37,64,68}. Por outro lado, a ausência de agentes de ligação cruzada em NC poderia explicar sua maior viscosidade em relação à E. Já, o maior grau de conversão em função da eficiência do método de polimerização de NC poderia explicar sua menor viscosidade e maior rigidez em relação a TR II.

A T_g dos polímeros avaliados é evidenciada quando a temperatura é elevada durante a DMTA e o estado de elástico é atingido. Isto indica se o movimento da cadeia molecular será facilitado ou impedido em temperaturas elevadas^{47,118}. No grupo controle, a T_g dos materiais pôde ser ordenada como $NC > TR II > E$. A alta T_g de NC está relacionada ao seu alto grau de conversão e a sua baixa quantidade de monômero residual²⁴. Durante o método de polimerização por micro-ondas, um campo magnético de alta frequência magnética

Discussão

atua diretamente sobre as moléculas dos monômeros, gerando aquecimento interno uniforme em toda a massa polimérica^{14,24}. A temperatura aumenta rapidamente no centro e na periferia do polímero ao mesmo tempo, resultando em baixas quantidades de monômero residual e alto grau de conversão^{14,24}. Desta forma, a estrutura molecular do PMMA formado pode indicar menor flexibilidade, a qual aumenta o valor da T_g em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, era esperado que E tivesse maior T_g , uma vez que seu grau de conversão e módulo de armazenamento são elevados. Assim, o menor valor de T_g de E pode estar associado à flexibilidade do monômero UDMA, o qual permite maior liberdade de rotação e movimentação dos segmentos da cadeia^{1,35}. Os valores de T_g de TR II encontrados (100,38 – 97,04 °C) estão de acordo com estudos prévios^{57,83}, os quais mostraram variações de T_g entre 94,3 – 97,5 °C. Esses resultados confirmam a confiabilidade do método de DMTA aplicado. O menor valor T_g de TRII, em comparação ao valor de T_g de NC, pode ser atribuído ao seu baixo grau de conversão em relação aos demais materiais, conforme demonstrado neste estudo. A presença de monômero residual pode plastificar a cadeia polimérica e diminuir a T_g ^{110,111}. Por outro lado, a grande quantidade de agente de ligação cruzada presente na composição de TR II⁸³, em conjunto à menor flexibilidade de PEMA, restringem a movimentação da cadeia polimérica⁶. Isto explicaria o maior T_g de TR II em relação à E.

Independente dos materiais, a armazenagem em saliva artificial não causou efeito deletério sobre as propriedades viscoelásticas. Entretanto, E e TR II obtiveram T_g semelhante após armazenagem. Esses resultados poderiam estar relacionados ao efeito plastificante da saliva artificial em ambos os materiais, que será melhor discutido nos resultados de sorção e solubilidade. Embora as análises estatísticas não tenham revelado diferenças após armazenagem em saliva artificial, diferenças mínimas foram observadas quando as curvas de $\tan \delta$ de E e TR II (grupos controle e armazenagem) foram plotadas

(Gráfico 3). Esse resultado sustenta a hipótese de que E e TR II foram plastificados pela saliva artificial, apresentando T_g similares.

O método utilizado na DMTA também induziu pós-polimerização nos corpos-de-prova, uma vez que mais de um ciclo térmico foi aplicado^{57,64,83}. O deslocamento das curvas de $\tan \delta$ do primeiro para o segundo ciclos de DMTA (Gráfico 2) sustenta a hipótese de que todos os materiais testados sofreram pós-polimerização. Isto indica que todos os materiais possuem monômeros residuais aprisionados no interior da cadeia polimérica, os quais são dependentes da eficiência da conversão inicial^{1,110}. As mínimas diferenças encontradas a 37 °C foram mais pronunciadas à temperaturas elevadas, quando os picos $\tan \delta$ também foram deslocados. O deslocamento na T_g pode resultar em alterações nas propriedades mecânicas dos polímeros e afetar seu comportamento durante o uso clínico. Lombardo et al.⁵⁷, demonstraram que as propriedades viscoelásticas das resinas PMMA e PEMA não foram afetadas de forma negativa após tratamentos pós-polimerização em temperaturas próximas a T_g . Estudos futuros deveriam avaliar as propriedades mecânicas do UDMA utilizado para base de prótese, após curta exposição a temperaturas altas ou longa exposição a temperaturas mais baixas. Isto avaliaria o comportamento mecânico de uma base de prótese após utilização por um longo período de tempo na cavidade bucal (37 °C), e também, após exposição rápida com alimentos e bebidas quentes.

Independente do meio de imersão, os resultados deste estudo demonstraram que os valores médios de sorção poderiam ser dispostos como $NC > E > TR II$. A sorção é um processo físico-químico dirigido pela cinética de difusão, a qual depende da estrutura química dos monômeros^{38,81,117}. Gonçalves et al.⁴³ comprovaram que a sorção em saliva artificial de diferentes metacrilatos dependia da estrutura química dos monômeros. Os maiores valores de sorção de NC podem estar relacionados à estrutura química de MMA. Polímeros originados de acrilato [$CH_2=CH-CO-OH$] e metacrilato [$CH_2=C(CH_3)-CO-OH$] possuem maior

Discussão

hidrofilicidade devido às pontes de hidrogênio (-OH-) estabelecidas^{26,97}. Isto faz com que a matriz polimérica seja mais susceptível à sorção em água³⁸. Por outro lado, a resina para base de prótese E é composta de UDMA, que possui longa cadeia e heterogeneidade devido aos grupos imina [-NH-CO-O-]. De acordo com Ferracane³⁸, o UDMA e EGDMA também possuem grupos hidroxílicos, porém eles são menos hidrofílicos do que o MMA devido à presença de grupos imina. Isto explicaria as diferenças nos valores de sorção entre E e NC. A resina TR II apresentou os menores valores de sorção e isto pode estar aliado à presença de alta porcentagem de agente de ligação cruzada (1,9-NDMA)⁸³. Estudos têm relatado que os agentes de ligação cruzada formam um complexo de cadeias poliméricas longas e entrelaçadas, diminuindo os espaços intersticiais da matriz^{11,38,62}. Assim, a difusão de moléculas no interior da matriz polimérica é limitada, reduzindo os valores de sorção.

Independente dos materiais testados, os valores médios de sorção em água foram maiores do que os valores médios de sorção em saliva artificial. Estes resultados estão de acordo com os de Yanikoglu, Duymus¹¹⁹, que verificaram que reembasadores acrílicos possuíam maior sorção em água do que em saliva artificial após longos períodos de armazenagem. De acordo com a literatura^{4,38,108,121}, a saliva artificial é composta por sais (NaCl, KCl, CaCl₂.2H₂O, NaH₂PO₄.2H₂O, Na₂S.9H₂O); uréia e água destilada em pH neutro. Por outro lado, a água é o solvente universal composto por moléculas polares, excluindo a presença de íons. A concentração de íons entre polímero/solvente e a redução da pressão osmótica podem explicar a redução da sorção em saliva artificial. Opostamente, Zang, Xu¹²¹, demonstraram que a sorção de dimetacrilatos foi a mesma em ambos os meios, e outros autores^{5,121} demonstraram que a resistência à flexão, módulo de elasticidade e dureza de resinas compostas não foram diferentes após armazenagem em ambos os meios. Dessa forma, a avaliação das propriedades mecânicas de E, NC e TR II, armazenadas em meios diferentes, poderiam confirmar esta hipótese.

Discussão

O processo de solubilidade ocorre concomitantemente ao processo de sorção do solvente, onde subprodutos intrínsecos da matriz polimérica são lixiviados para o meio de imersão^{38,61,70,99,108,109,117}. Os valores de solubilidade de E, NC e TR II mostraram ser comandados pela natureza do meio de imersão e pela composição química dos polímeros. Em comparação à solubilidade em água, a imersão em saliva artificial reduziu a solubilidade de todos os materiais. Resultados similares foram encontrados por [Martin et al.](#)⁶¹, onde a solubilidade em saliva artificial de resinas de UDMA foi mais baixa que a solubilidade em água, sugerindo que a lixiviação dos íons hidroxílicos segue um gradiente osmótico⁹⁷. A ausência de íons e a alta polaridade da água facilitam a lixiviação de grupos hidroxílicos, aumentando a solubilidade polimérica. Além disso, a concentração elevada de íons em saliva artificial reduz a lixiviação de grupos hidroxílicos, diminuindo a solubilidade polimérica^{97,38}. Neste estudo, os materiais E, NC e TR II obtiveram solubilidade em água semelhantes, apresentando, no entanto, solubilidade diferente após imersão em saliva artificial. A semelhança dos valores de solubilidade em água entre os materiais pode estar relacionada à lixiviação da mesma quantidade de grupos hidroxílicos e outros componentes residuais, visto que a água facilita a difusão dos mesmos. As diferenças de solubilidade entre E, NC e TR II estão relacionadas às estruturas química, estrutura da cadeia polimérica, grau de conversão, monômero residual e agente de ligação cruzada^{15,32,56}. Conforme discutido anteriormente, o método de processamento irá definir a magnitude do grau de conversão e a presença de monômero residual²⁴. Mesmo apresentando alto grau de conversão, monômeros não-reagidos podem ser encontrados na matriz polimérica e sua quantidade está associada aos valores de solubilidade^{38,44}. Durante a polimerização, o monômero não-reagido fica aprisionado no interior da matriz polimérica, podendo reagir com a cadeia polimérica vizinha (efeito plastificante) ou ficar aprisionado nos microporos, estando vulnerável à lixiviação⁹⁷. O baixo valor de solubilidade em saliva de E e o maior valor de TR II podem estar relacionados à

Discussão

densidade da matriz polimérica e às ligações cruzadas. Os dimetacrilatos formam uma estrutura molecular com alta densidade devido a suas reações inter-moleculares estabelecidas pelos agentes de ligação cruzada, que reduzem o volume livre na matriz polimérica^{11,97,117}. Assim, o aumento da densidade do polímero e a redução de seu volume livre limitam a mobilidade de monômeros não-reagidos e conseqüentemente sua solubilidade¹¹. [Gonçalves et al.](#)⁴³, observaram que polímeros com alto grau de conversão possuíam menor solubilidade em saliva artificial. Isto pode explicar o alto valor de solubilidade em saliva artificial obtido por TR II e os valores intermediários de NC. O valor negativo obtido por E sugere que algo proveniente da composição da saliva ficou aprisionado no interior do polímero, aumentando a massa durante a armazenagem. Este achado está de acordo com [Tuna et al.](#)¹⁰⁷ e [Martin et al.](#)⁶¹, os quais encontraram valores de solubilidade negativa (-0,05 a -0,14 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$), em resinas a base de metacrilatos e dimetacrilatos, após armazenagem em água e em saliva artificial. Esses autores alertaram para o fato de que o influxo de espécies iônicas da saliva para o interior do material é maior do que o fluxo de íons lixiviados, seguindo um gradiente osmótico.

Apesar das variações observadas, todos os materiais produziram valores de sorção de água abaixo do valor máximo (32 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) estabelecido pela norma [ISO 1567](#)⁴⁸. O contrário ocorreu com E e NC que apresentaram maior solubilidade em água, excedendo o valor de solubilidade estabelecido pela [ISO](#) (1,6 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) para resinas de base de prótese. A resina para reembasamento imediato TR II esteve de acordo com a [ISO 1567](#)⁴⁸.

O grau de conversão dos materiais foi medido pela espectrometria FTIR a qual têm sido utilizada ao longo de décadas⁶⁷. De acordo com [Silverstein](#)⁹⁸, a radiação infravermelho é absorvida por uma molécula orgânica e convertida em energia de vibração molecular. Esta absorção é quantificada e os espectros vibracionais aparecem como bandas, ocorrendo particularmente entre 4000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou comprimento de onda da absorção depende das massas relativas de átomos, das constantes de força das ligações e da

Discussão

geometria dos átomos. As intensidades da banda podem ser expressas em transmitância ou absorvância. A transmitância é a proporção da energia radiante transmitida por uma amostra pela energia radiante incidente na amostra. Já a absorvância é o logaritmo da recíproca de transmitância. Neste estudo, o método de transmitância foi utilizado devido às diferenças de consistência física das amostras e aos métodos de polimerização entre E, NC e TR II. Além disso, os raios infra-vermelhos penetram diretamente na amostra sem reflexão de luz, tornando-se um método mais sensível do que FTIR- ATR, o qual é baseado na absorção de luz refletida sobre a camada superficial do corpo-de-prova. Isto pode ajudar a explicar o menor grau de conversão encontrado para o PMMA e o PEMA, os quais apresentaram maior grau de conversão em um estudo anterior⁸³. O método de transmitância demonstrou ser uma ferramenta precisa para identificar as bandas de C=C de E, NC e TR II.

Este estudo indicou diferenças no grau de conversão entre E, NC e TR II, podendo estas diferenças estarem relacionadas aos diferentes métodos de polimerização, à cinética polimerização, aos agentes de ligação cruzada e ao grau de inchamento dos materiais. O maior grau de conversão de E pode estar relacionado à flexibilidade do UDMA e a sua baixa T_g . Estes fatores facilitam a movimentação da cadeia molecular durante a polimerização e aumentam o grau de conversão⁷⁶. De acordo com Achilias et al.¹, a presença de grupos N-H na estrutura química do UDMA aumenta a viscosidade do polímero devido às pontes de hidrogênio, aumentando a cinética de polimerização. Além disso, este resultado demonstrou que a fotoativação provou ser altamente eficiente para excitar os fotoiniciadores e iniciar a conversão⁷¹. O oposto ocorreu com TR II e NC, os quais obtiveram menor grau de conversão em relação à E. Isto poderia estar associado ao método de polimerização e a elevada T_g de TR II e NC. Certamente, uma T_g mais elevada resulta em impedimento da movimentação da cadeia molecular diminuindo o grau de conversão⁸³. Apesar da alta T_g , o baixo grau de conversão de TR II também poderia estar relacionado ao alto número de ligações cruzadas

Discussão

entre os monômeros 1,9-NDMA; AAEM e o polímero PEMA à temperatura ambiente⁸³. Por outro lado, a elevada temperatura atingida durante a polimerização de NC e a sua baixa quantidade de agentes de ligação cruzada podem ter influenciado o seu grau de conversão, apresentando em maior T_g . Isto explicaria as diferenças encontradas no grau de conversão entre NC e TR II.

O grau de inchamento demonstrou que a densidade de ligações cruzadas de E e TR II são maiores em relação à NC. Isto significa que os agentes de ligação cruzada tendem a diminuir a separação da cadeia polimérica durante a sorção do clorofórmio, e conseqüentemente, incharia menos do que os polímeros sem agentes de ligação³⁹. Esse resultado está em concordância com os resultados anteriores obtidos neste estudo, confirmando a hipótese da existência de ligação cruzada nas matrizes poliméricas de E e TR II. De acordo com esta consideração, o grau de conversão dos materiais também pode estar relacionado à cinética de polimerização dos materiais testados. Nos polímeros com alta quantidade de agente de ligação cruzada, a polimerização de monômeros multivinílicos ($C=CH_2$) resulta em ligações duplas pendentes ao longo da cadeia polimérica formada^{1,35}. De acordo com [Ellittott, Bowman](#)³⁵, ligações duplas pendentes reagem intramolecularmente com radicais da própria cadeia através de reações de ciclização (primária ou secundária). Estas ligações duplas pendentes também reagem através de reações cruzadas (intermolecularmente). No fenômeno de ciclização primária, há formação de microgels devido ao entrelaçamento de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de pequenas alças que influenciam na formação de ligações cruzadas, modificam a cinética de polimerização e influenciam as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos polímeros. Este fenômeno ocorre com maior frequência no início da polimerização, e poderia estar mais pronunciado na resina TR II do que na resina E em função do aumento de ligações duplas pendentes e conseqüente redução do grau de conversão. O alto grau de conversão de E poderia estar relacionado, ainda, à ausência de

Discussão

núcleos aromáticos em UDMA e de sítios reativos que permitiriam sua mobilidade durante a polimerização¹. De acordo [Elliot, Bowman³⁵](#), durante a polimerização, existe uma competição entre ciclização (limitação de propagação de radicais) e ligações cruzadas (elevado número de ligações duplas formadas), influenciando diretamente as propriedades mecânicas dos polímeros.

Os resultados de contração linear de polimerização estão em concordância com os resultados de grau de conversão e inchamento, onde E apresentou menor valor que NC. O alto grau de conversão, as reações de ligação cruzada, as pontes de hidrogênio e provavelmente ao baixo nível de monômero residual e as ligações duplas pendentes podem explicar o baixo valor de contração linear de polimerização de E²¹. Além disto, a existência de partículas de carga nas resinas fotoativadas reduz a fase orgânica do polímero e contribui para a redução da contração de polimerização^{21,38,96}. A existência de uma fase inorgânica no material E necessita ser confirmada em estudos futuros para validar esta hipótese. A alta contração de polimerização observada em NC pode estar relacionada à sua baixa quantidade de agente de ligação cruzada e método de polimerização, mesmo apresentando alto grau de conversão. Durante o início da polimerização, a matriz polimérica está em um estado viscoso o qual é rapidamente transformado em um estado vítreo (alto módulo de elasticidade)²¹ após 3 min de irradiação por micro-ondas. O alto grau de conversão associado a este fator poderia justificar a alta contração linear de polimerização de NC. A contração linear de polimerização de TR II foi avaliada 30 min após sua polimerização e apresentou valor semelhante a E e NC. Segundo [Ruyter, Øysaed⁸⁷](#), durante a reação de polimerização, os radicais livres da cadeia polimérica interagem com as ligações insaturadas dos monômeros, resultando na aproximação intermolecular. O alto conteúdo de agentes de ligação cruzada em TR II favorece a ligação com grupos pendentes, reduzindo os espaços intersticiais (volume livre) na matriz polimérica^{21,77}. Consequentemente, a contração de polimerização de TR II poderia ser maior

Discussão

mesmo apresentando baixo grau de conversão e maior viscosidade^{21,77} conforme observado para resinas compostas. O método empregado para mensurar a contração de polimerização deste estudo não permite realizar uma avaliação tridimensional da superfície dos materiais. Mesmo assim, essa técnica tem demonstrado resultados satisfatórios para a comparação direta da contração linear entre resinas para base de prótese e reembasamento^{16,58,95}. Segundo [Monteiro et al.](#)⁶⁶, a comparação da contração de polimerização de polímeros deve ser realizada utilizando-se somente o mesmo método de mensuração. Apesar disto, a porcentagem de contração linear de polimerização em até 1% tem sido aceitável clinicamente, não interferindo a adaptação das bases de prótese na cavidade bucal⁹⁵.

No presente estudo, os testes de correlação, entre a resistência máxima à flexão e o limite de proporcionalidade, comprovaram que a tensão máxima de ruptura foi 2,45 vezes superior à deformação permanente, tanto dos corpos-de-prova intactos quanto dos corpos-de-prova reembasados. Estes resultados indicam que a resistência à deformação permanente de E, NC e TR II, intactos ou reembasados, pode ser prevista com base nos resultados de resistência à flexão máxima de ruptura.

Os maiores valores de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura foram produzidos pelas resinas de base de prótese E e NC, seguido do reembasador TR II. Estes resultados estão associados principalmente à composição química da matriz polimérica, ao método de processamento e polimerização e, conseqüentemente, ao grau de conversão de cada material. Estes fatores influenciaram significativamente não só a resistência à flexão de E, NC e TR II como também as propriedades avaliadas neste estudo; os quais foram detalhadamente discutidos anteriormente. A resina de base de prótese E apresentou alto valor de resistência à flexão na tensão máxima de ruptura. Este resultado esta de acordo com os resultados publicados na literatura^{3,29,58,60}, onde resinas compostas por UDMA exibiram alta resistência em relação aos materiais compostos por PMMA. Além disso, foi possível verificar

Discussão

a alta capacidade de deformação da resina E durante os ensaios mecânicos, mesmo apresentando alto módulo de elasticidade e baixo amortecimento mecânico. Esta característica pode estar relacionada à alta flexibilidade molecular do UDMA em relação ao PMMA e ao PEMA⁵¹.

Considerando os resultados de resistência à flexão dos corpos-de-prova reembasados, foi possível estimar o comportamento clínico de uma prótese confeccionada com resinas de base E ou NC, reembasadas por diferentes materiais. Os resultados mostraram que as resinas de base de prótese reembasadas pelo próprio material (E-E, NC-NC) apresentaram maior resistência à flexão em relação às reembasadas com a resina TR II (E-TR II; NC-TR II). A resistência de um corpo-de-prova reembasado é dependente da resistência tanto da resina de base de prótese quanto da resina para reembasamento⁸⁴. Deste modo, a resistência à flexão de TR II é menor do que E e NC e, conseqüentemente, qualquer resina para base de prótese terá sua resistência diminuída após reembasamento com TR II. Além disso, a resistência à flexão na tensão máxima de ruptura de um corpo-de-prova reembasado também é dependente da união estabelecida entre a resina de base e o reembasador^{2,78,84}. Isto foi possível ser observado, pois os materiais reembasados com resinas de composição química semelhante à da base de prótese (E-E, NC-NC) tiveram resistência à flexão muito próxima dos materiais intactos. No entanto, a resistência à flexão foi reduzida quando as resinas de base foram reembasadas com TR II, material de composição química diferente (UDMA-PEMA; PMMA-PEMA). Considerando esses resultados e a observação de delaminação entre E e TR II, era esperado que E-TR II tivesse menor resistência à flexão do que NC-TRII. Porém, o inverso ocorreu neste estudo, evidenciando que o fator resistência sobrepôs o fator união dos materiais. De acordo com fabricante, o adesivo utilizado para o reembasamento com TR II é composto por etil acetato e acetona. Este adesivo pode ter dissolvido mais facilmente a superfície do PMMA do que a superfície do UDMA e, conseqüentemente, ter promovido

Discussão

maior união entre NC-TR II do que entre UDMA-TRII (delaminação). Estudos futuros são necessários para avaliar a resistência de união entre PMMA e UDMA, visto que falhas adesivas foram encontradas entre esses materiais^{2,78}.

A resistência à flexão no limite de proporcionalidade está relacionada à habilidade do material em resistir à deformação permanente. Devido à alta correlação com os resultados de tensão máxima de ruptura, as mesmas diferenças foram observadas para os materiais intactos e reembasados no limite de proporcionalidade. Apesar disto, a armazenagem em saliva artificial não foi significativa para os resultados obtidos na tensão máxima de ruptura, mas foi para os resultados obtidos no limite de proporcionalidade. Através destes resultados, foi possível verificar que a armazenagem em saliva artificial por 30 dias não alterou os resultados de resistência à flexão, porém E-TRII e NC-NC tiveram resistências semelhantes no limite de proporcionalidade. A armazenagem em saliva artificial, conforme avaliado neste estudo, interfere no processo de solubilidade dos polímeros, reduzindo a lixiviação de subprodutos e íons hidroxílicos para o meio. Isto poderia produzir maior ação de pós-polimerização, formação de pontes de hidrogênio, ao invés de produzir efeito plastificante sobre a cadeia polimérica. Deste modo, a semelhança entre a resistência à flexão no limite proporcional de E-TR II e NC-TR II pode ter ocorrido devido a pós-polimerização de TR II e a baixa sorção de E e TR II em relação a NC.

Conclusão
concluído

Conclusão

7 Conclusão

A partir dos resultados obtidos e considerando as limitações do presente estudo foi possível concluir que:

1. As resinas para base de prótese apresentaram maior rigidez e menor viscosidade do que o reembasador imediato;
2. As resinas a base de PMMA e PEMA apresentaram maior T_g em relação a resina de UDMA;
3. A resina fotoativada E apresentou o menor valor de contração linear de polimerização em relação à NC e TR II;
4. O meio de imersão não foi significativo para a sorção dos materiais. A solubilidade de E, NC e TR II foi reduzida após imersão em saliva artificial.
5. As resinas para base de prótese, E e NC exibiram maior grau de conversão do que o reembasador imediato TR II.
6. A resina NC apresentou maior coeficiente de inchamento em relação a E e TR II, evidenciando baixa quantidade de agente de ligação cruzada.
7. As resinas para base de prótese, E e NC, produziram resistência à flexão superior ao reembasador imediato TR II.
8. O reembasamento E-E produziu o maior valor de resistência à flexão. A resistência a flexão de E-TR II foi maior do que NC-TR II.
9. A armazenagem em saliva artificial não teve efeito deletério sobre a T_g e a resistência à flexão dos materiais E, NC e TR II.

Referências

Referências

8 Referências

1. Achilias SD, Karabela MM, Sideridou ID. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins: Part I. Isoconversional kinetic analysis. *Thermochim Acta*. 2008; 472(1): 74-83.
2. Ahmad F, Dent M, Yunus N. Shear bond strength of two chemically different denture base polymers to reline materials. *J Prosthodont*. 2009; 18(7): 596-602.
3. Ali IL, Yunus N, Abu-Hassan MI. Hardness, flexural strength, and flexural modulus comparisons of three differently cured denture base systems. *J Prosthodont*. 2008; 17(7): 545-9.
4. Al-Mulla MAS, Murphy WM, Huggett R, Brooks SC. Effect of water and artificial saliva on mechanical properties of some denture-base materials. *Dent Mater*. 1989; 5(6): 399-402.
5. Al-Mulla MAS, Huggett R, Brooks SC, Murphy WM. Some physical and mechanical properties of a visible light-activated material. *Dent Mater*. 1988; 4(4): 197-200.
6. Alves NM, Ribelles JLG, Mano JF. Enthalpy relaxation studies in polymethyl methacrylate networks with different crosslinking degrees. *Polymer*. 2005; 46(1): 491-504.
7. American Society for Testing and Materials. Standard D471: standard test method for rubber property-effect of liquids. 1979 ed. United States: ASTM; 1979.
8. American Society for Testing and Materials. Standard D1239-07: standard test method for resistance of plastic films to extraction by chemicals. 1979 ed. United States: ASTM; 1979.
9. American society for testing and materials. Standard E 1252: standard practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis. 2007 ed. United States: ASTM; 2007.

*De acordo com o estilo Vancouver. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Referências

10. Anderson GC, Schulte JK, Arnold TG. Dimensional stability of injection and conventional processing of denture base acrylic resin. *J Prosthet Dent.* 1988; 60(3): 394-8.
11. Arima T, Murata H, Hamada T. The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin. *J Oral Rehabil.* 1996; 23(7): 476-80.
12. Azevedo A, Machado AL, Giampaolo ET, Pavarina AC, Vergani CE. The effect of water immersion on the shear bond strength between chairside reline and denture base acrylic resins. *J Prosthodont.* 2007; 16(4): 255-62.
13. Azevedo A, Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, Magnani R. Effect of disinfectants on the hardness and roughness of reline acrylic resins. *J Prosthodont.* 2006; 15(4): 235-42.
14. Azzarri MJ, Cortizo MS, Alessandrini JL. Effect of the curing conditions on the properties of an acrylic denture base resin microwave-polymerized. *J Dent.* 2003; 31(7): 463-8.
15. Bartoloni JA, Murchison DF, Wofford DT, Sarkar NK. Degree of conversion in denture base materials for varied polymerization techniques. *J Oral Rehabil.* 2000; 27(6): 488-93.
16. Basso MFM, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC, Ribeiro RC. Influence of microwave disinfection on the dimensional stability of denture reline polymers. *J Prosthodont.* 2010; 19(5): 364-8.
17. Bettencourt AF, Neves CB, Almeida MS, Pinheiro LM, Oliveira AS, Lopes LP, et al. Biodegradation of acrylic based resins: a review. *Dent Mater.* 2010; 26(5): 171-80.
18. Beyli MS, Von Fraunhofer JA. An analysis of causes of fracture of acrylic resin dentures. *J Prosthet. Dent.* 1981; 46(3): 238-41.
19. Boone ME. New materials and techniques in prosthodontics. *Dent Clin North Am.* 1983; 27(4): 793-803.

Referências

20. Braden M, Davy KWM, Parker S, Ladizesky NH, Ward IM. Denture base poly (methyl methacrylate) reinforced with ultrahigh modulus polyethylene fibers. *Br Dent J.* 1988; 164(4): 109-13.
21. Braga RR, Ballester YR, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005; 21(10): 962-70.
22. Bural C, Bayraktar G, Aydın I, Yusufoglu I, Uyumaz N, Hanzade M. Flexural properties of repaired heat-polymerizing acrylic resin after wetting with monomer and acetone. *Gerodontology.* 2010; 27(3): 217-23.
23. Canevarolo SVJ. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* 2nd ed. São Carlos: Artliber; 2006.
24. Çelebi N, Yüzügüllü B, Canay S, Yücel Ü. Effect of polymerization methods on the residual monomer level of acrylic resin denture base polymers. *Polym Adv Technol.* 2008; 19(3): 201-6.
25. Coelho CM, Sousa YT, Dare AM. Denture-related oral mucosal lesions in a Brazilian school of dentistry. *J Oral Rehabil.* 2004; 31(2): 135-9.
26. Danesh G, Lippold C, Mischke KL, Varzideh B, Reinhardt KJ, Dammaschke T, Schäfer E. Polymerization characteristics of light- and auto-curing resins for individual splints . *Dent Mater.* 2006; 22(5): 426-33.
27. Del Bel Cury AA, Rached NR, Ganzarolli M. Microwave-cured acrylic resins and silicone-gypsum moulding technique. *J Oral Rehabil.* 2001; 28(5): 433-8.
28. Dhir G, Berzins DW, Dhuru VB, Periathamby AR, Dentino A. Physical properties of denture base resins potentially resistant to candida adhesion. *J Prosthodont.* 2007; 16(6): 465-72.

Referências

29. Diaz-Arnold AM, Vargas MA, Shaull KL, Laffoon JE, Qian F. Flexural and fatigue strengths of denture base resin. *J Prosthet Dent.* 2008; 100(1): 47-51.
30. Dixon DL, Breeding LC. The transverse strengths of three denture base resins reinforced with polyethylene fibers. *J Prosthet Dent.* 1992; 67(3): 417-9.
31. Dixon DL, Ekstrand KG, Breeding LC. The transverse strengths of three denture base resins. *J Prosthet Dent.* 1991; 66(4): 510-3.
32. Dogan A, Çevik NN, Usanmaz A. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. *J Dent.* 1995; 23(5): 313-8.
33. Douglass CW, Watson AJ. Future needs for fixed and removable partial dentures in the United States. *J Prosthet Dent.* 2002; 87(1): 9-14.
34. Douglass CW, Shih A, Ostry L. Will there be a need for complete dentures in the United States in 2020? *J Prosthet Dent.* 2002; 87(1): 5-8.
35. Elliott JE, Bowman Christopher N. Kinetics of primary cyclization reactions in cross-linked polymers: an analytical and numerical approach to heterogeneity in network formation. *Thermochim Acta.* 1999; 32(25): 8621-28.
36. Emami N, Söderholm K. Young's modulus and degree of conversion of different combination of light-cure dental resins. *Open Dent J.* 2009; 3(1): 202-7.
37. Emami N, Söderholm K. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. *Dent Mater* 2005; 21(10): 977-83.
38. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mat.* 2005; 22(3): 211-22.
39. Flory PJ, Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J Chem Phys.* 1943; 11(11): 521-6.

Referências

40. Franklin P, Wood DJ, Bubb NL. Reinforcement of poly (methyl methacrylate) denture base with glass flake. *Dent Mat.* 2005; 21(4): 365-70.
41. Garfunkel E. Evaluation of dimensional changes in complete dentures processed by injection-pressing and the pack-and-press technique. *J Prosthet Dent.* 1983; 50(6): 757-61.
42. Gee G. The interaction between rubber and liquids. II. The thermodynamical basis of the swelling and solution of rubber. *Trans Faraday Soc.* 1942; 38(1): 276-82.
43. Gonçalves L, Filho JDN, Guimarães JGA, Poskuz LT, Silva EM. Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007; 85(2): 320-5.
44. Gonçalves AR, Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC. Effect of disinfection on adhesion of relined polymers. *J Adhes.* 2007; 83(2): 139-50.
45. Gonçalves AR, Machado AL, Giampaolo ET, Pavarina AC, Vergani CE. Linear dimensional changes of denture base and hard chair-side relined resins after disinfection. *J Appl Polymer Sci.* 2006; 102(2): 1821-6.
46. Graham R, Mihaylov S, Jepson N, Allen PF, Bond S. Determining 'need' for a removable partial denture: a qualitative study of factors that influence dentist provision and patient use. *Br Dent J.* 2006; 200(3): 155-8.
47. Huggett R, Brooks SC, Campbell AM, Satguranathan R, Bell GA. Evaluation of analytical techniques for measurement of denture-base acrylic resin glass-transition temperature. *Dent Mater.* 1990; 6(1): 17-9.
48. International Organization for Standardization. Specification 1567: denture base polymers. 2nd ed. Switzerland: ISO; 1998.
49. Jacobsen PH, Darr AH. Static and dynamic moduli of composite restorative materials. *J Oral Rehabil.* 1997; 24(4): 265-73.

Referências

50. Jagger DC, Harrison A, Jandt KD. The reinforcement of dentures. *J Oral Rehabil.* 1999; 26(3):185-94.
51. Kanie T, Kadokawa A, Arikawa H, Fuji K, Ban S. Flexural properties of ethyl or methyl methacrylate-UDMA blend polymers. *Dent Mater J.* 2010; 29(5): 575-81.
52. Kawaguchi M, Takahashi Y, Fukushima T, Habu. Effect of light-exposure duration on the amount of leachable monomers from light-activated reline material. *J Prosthet Dent.* 1996; 75(2): 183-7.
53. Kawano F, Dootz ER, Koran A 3rd, Craig RG. Bond strength of six soft denture liners processed against polymerized and unpolymerized poly (methyl methacrylate). *Int J Prosthodont.* 1997; 10(2): 178-82.
54. Kelly M, Steele J, Nuttal N. Adult dental health survey: oral health in the United Kingdom 1998. London: HMSO; 2000.
55. Kimura H, Teraoka F, Ohnishi H, Saito T, Yato M. Applications of microwave for dental technique (part 1). Dough-forming and curing of acrylic resins. *J Osaka Univ Dent S Mater.* 1983; 23(1): 43-9.
56. Koroglu A, Ozdemir T, Pamir AD, Usanmaz A. Residual acrylic monomer content of denture base resins with different fiber systems. *J Appl Polym Sci.* 2012; 125(1): 471-6.
57. Lombardo CE, Canevarolo SV, Reis JM, Machado AL, Pavarina AC, Giampaolo ET et al. Effect of microwave irradiation and water storage on the viscoelastic properties of denture base and reline acrylic resins. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2012; 5(1): 53-61.
58. Machado AL, Puckett AD, Breeding LC, Wady FA, Vergani CE. Effect of thermocycling on the flexural and impact strength of urethane-based and high-impact denture base resins. *Gerodontology.* 2012; 29(2): 318-23.

Referências

59. Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC. Effect of a heat-treatment on the linear dimensional change of a hard chairside reline resin. *J Prosthet Dent.* 2002; 88(6): 611-5.
60. Machado C, Sanchez E, Azer SS, Uribe JM. Comparative study of the transverse strength of three denture base materials. *J Dent.* 2007; 35(12): 930-3.
61. Martin N, Jedyakiewicz MN, Fisher AC. Higrscopic expansion and solubility of composite restoratives. *Dent Mater.* 2003; 19(2): 77-86.
62. Meloto CB, Silva-Concílio LR, Machado C, Ribeiro MC, Joia FA, Rizzatti-Barbosa CM. Water sorption of heat-polymerized acrylic resins processed in mono and bimaxillary flasks. *Braz Dent J.* 2006; 17(2): 122-5.
63. Memon MS, Yunus N, Razak AAA. Some mechanical properties of a highly-cross-linked, microwave-polymerized, injection molded denture base polymer. *Int J Prosthodont.* 2001; 14(3): 214-8.
64. Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dent Mater.* 2008; 24(5): 623-32.
65. Minami H, Suzuki S, Minesaki Y, Kurashige H, Tanaka T. In vitro evaluation on the influence of repairing condition of denture base resin on the bonding of autopolymerizing resins. *J Prosthet Dent.* 2004; 91(2): 164-70.
66. Monteiro GQM, Montes MA, Rolim TV, Mota CCO, Kyotoku BBC, Gomes AS, Freitas AZ. Alternative methods for determining shrinkage in restorative resin composites. *Dent Mater.* 2011; 27(8): 176-85.
67. Moraes LG, Rocha RS, Menegazzo LM, de Araújo EB, Yukimito K, Moraes JC. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J Appl Oral Sci.* 2008; 16(2): 145-9.

Referências

68. Murata H, Seo RS, Hamada T, Polyzois GL, Frangou MJ. Dynamic mechanical properties of hard, direct denture reline resins. *J Prosthet Dent.* 2007; 98(4): 319-26.
69. Murata H, Taguchi N, Hamada T, Kawamura M, McCabe JF. Dynamic viscoelasticity of soft liners and masticatory function. *J Dent Rest.* 2002; 81(2): 123-8.
70. Munksgaard EC. Leaching of plasticizers from temporary denture soft lining materials. *Eur J Oral Sci.* 2004; 112(1): 101-4.
71. Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater.* 2006; 22(6): 576-84.
72. Ogle RE, Sorensen SE, Lewis EA. A new visible light-cured resin system applied to removable prosthodontics. *J Prosthet Dent.* 1986; 56(4): 497-506.
73. Panagoda, GJ, Ellepola ANB, Samaranayake LP. Adhesion of *Candida parapsilosis* to epithelial and acrylic surfaces correlates with cell surface hydrophobicity. *Mycoses.* 2001; 44(1-2): 29-35.
74. Park SE, Chao M, Raj PA. Mechanical properties of surface charged poly (methyl methacrylate) as denture resins. *Int J Dent.* 2009; 2009 (1): 1-6.
75. Patil SB, Naveen BH, Patil NP. Bonding acrylic teeth to acrylic resin denture bases: a review. *Gerodontology.* 2006; 23(3): 131-9.
76. Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Cabrerizo-Vílchez MA, Nunes TG, Kalachandra S. Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties. *Dent Mater.* 2007; 23(10): 1189-98.
77. Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J.* 2011; 47(2): 162-70.

Referências

78. Pfeiffer P, An N, Schmage P. Repair strength of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent.* 2008; 100(4): 292-301.
79. Pfeiffer P, Rosenbauer EU. Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent.* 2004; 92(1): 72-8.
80. Phoenix RD, Manusetto MA, Ackerman NA, Jones RE. Evaluation of mechanical and thermal properties of commonly used denture base resins. *J Prosthodont.* 2004; 13(1): 17-27.
81. Polydorou O, Huberty Catherine, Wolkewitz M, Bolek R, Hellwig E, Kümmerer K. The effect of storage medium on the elution of monomers from composite materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012; 100(1): 68-74.
82. Radzi Z, Abu Kasim NH, Yahya NA, Gan SN, Daud NM, Saffai L et al. Impact strength of an experimental polyurethane-based polymer. *Annal Dent Univ Malaya.* 2007; 14(1): 46-51.
83. Reis JMSN, Giampaolo ET, Pavarina AC, Machado AL, Erxleben J, Vergani CE. Exothermic behavior, degree of conversion, and viscoelastic properties of experimental and commercially available hard chairside reline resins. *J Appl Pol Sci.* 2011; 122(3): 1669-76.
84. Reis JM, Vergani CE, Pavarina AC, Giampaolo ET, Machado AL. Effect of relining, water storage and cyclic loading on the flexural strength of a denture base acrylic resin. *J Dent.* 2006; 34(7): 420-6.
85. Rodford RA, Braden M. Further observations on high impact strength denture-base materials. *Biomaterials.* 1992; 13(10): 726-8.
86. Rodford RA. Further development and evaluation of high impact strength denture base materials. *J Dent.* 1990; 18(3): 151-7.
87. Ruyter IE, Øysaed H. Conversion in denture base polymers. *J Biomed Mater Res.* 1982; 16(5): 741-54.

Referências

88. Ruyter IE, Svendsen SA. Flexural properties of denture base polymers. *J Prosthet Dent.* 1980; 43(8): 95-104.
89. Rueggeberg FA. Determination of resin cure using infrared analysis without an internal standard. *Dent Mater.* 1994; 10(4): 282-6.
90. Salim S, Sadamori S, Hamada T. The dimensional accuracy of rectangular acrylic resin specimens cured by three denture base processing methods. *J Prosthet Dent.* 1992; 67(6): 879-81.
91. Samaranayake LP. Host factors and oral candidosis. In: Samaranayake LP, MacFarlane TW. *Oral candidosis.* London: Wright; 1990. p. 66-132.
92. Sanders J, Levin B, Reitz PV. Porosity in denture acrylic resins cured by microwave energy. *Quintessence Int.* 1987; 18(7): 453-6.
93. Seó RS, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, Reis JMSN, Machado AL. Effect of disinfection by microwave irradiation on the strength of intact and relined denture bases and the water sorption and solubility of denture base and reline materials. *J Appl Polymer Sci.* 2008; 107(1): 300-8.
94. Seó RS, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, Machado AL. Effect of a post-polymerization treatments on the flexural strength and Vickers hardness of reline and acrylic denture base resins. *J Appl Oral Sci.* 2007; 15(6): 506-11.
95. Seó RS, Vergani CE, Pavarina AC, Compagnoni MA, Machado AL. Influence of microwave disinfection on the dimensional stability of intact and relined acrylic resin denture bases. *J Prosthet Dent.* 2007; 98(3): 216-23.
96. Sideridou I, Achilias DS, Kyrikou E. Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites. *Biomaterials.* 2004; 25(15): 3087-97.

Referências

97. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003; 24 (4): 655-65.
98. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed. Danvers: John Wiley & Sons; 2005.
99. Söderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *J Dent Res*. 1996; 75(9): 1692-9.
100. Stafford GD, Smith DC. A preliminary report on the use of polycarbonates as a denture base material. *Dent Pract Dent Rec*. 1967; 17(6): 217-23.
101. Takahashi Y, Chai J, Kawaguchi M. Equilibrium strengths of denture polymers subjected to long-term water immersion. *Int J Prosthodont*. 1999; 12(4): 348-52.
102. Takahashi Y, Chai J, Kawaguchi M. Effect of water sorption on the resistance to plastic deformation of a denture base material relined with four different denture reline materials. *Int J Prosthodont*. 1998; 11(1): 49-54.
103. Takahashi Y, Kawaguchi M, Chai J. Flexural strength at the proportional limit of a denture base material relined with four different denture reline material. *Int J Prosthodont*. 1997; 10(6): 508-12.
104. Tan HK, Brudvik JS, Nichols JI, Smith DE. Adaptation of a visible light-cured denture base material. *J Prosthet Dent*. 1989; 61(3): 326-31.
105. Tanoue N, Nagano K, Matsumura H. Use of a lighth-polymerized composite removable partial denture base for a patient hypersensitive to poly (methyl methacrylate), polysulfone, and polycarbonate: a clinical report. *J Prosthet Dent*. 2005; 93(1): 17-20.
106. Ten Cate JM, Duijsters PP. Alternating demineralization and remineralization of artificial enamel lesions. *Caries Res*. 1982; 16(3): 201-10.

Referências

107. Tuna SH, Key F, Gumus HO, Uzun C. The evaluation of water sorption/solubility on various acrylic resins. *Eur J Dent.* 2008; 2(3): 191-7.
108. Urban VM, Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, Cass QB. Leachability of degradation products from hard chairside reline resins in artificial saliva: effect of water-bath post polymerization treatment. *J Appl Polymer Sci.* 2011; 123(2): 732-9.
109. Urban VM, Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, de Almeida FG et al. Effect of water-bath post-polymerization on the mechanical properties, degree of conversion, and leaching of residual compounds of hard chairside reline resins. *Dent Mater.* 2009; 25(5): 662-71.
110. Urban VM, Machado AL, Oliveira RV, Vergani CE, Pavarina AC, Cass QB. Residual monomer of reline acrylic resins. Effect of water-bath and microwave post-polymerization treatments. *Dent Mater.* 2007; 23(3): 363-8.
111. Vallittu PK, Ruyter IE, Buykuilmaz S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. *Eur J Oral Sci.* 1998; 106(1): 588-93.
112. Vallittu PK, Narva K. Impact strength of a modified continuous glass fiber poly (methyl methacrylate). *Int J Prosthodont.* 1997; 10(2): 142-8.
113. Vallittu PK, Miettinen V, Alakuijala P. Residual monomer content and its release into water from denture base materials. *Dent Mater.* 1995; 11(6): 338-42.
114. Vallittu PK, Lassila VP, Lappalainen R. Wetting the repair surface with methyl methacrylate affects the transverse strength of repaired heat-polymerized resin. *J Prosthet Dent.* 1994; 72(6): 639-43.
115. Vergani CE, Seó RS, Reis JM, Giampaolo ET, Pavarina AC, Machado AL. Effect of water storage on the shear strength and fatigue limit of the reline resin bond to denture base resins. *J Adhes Dent.* 2010; 12(4): 319-27.

Referências

116. Vergani CE, Seó RS, Pavarina AC, Reis JMSN. Flexural strength of autopolymerizing denture reline resins with microwave post-polymerization treatment. *J Prosthet Dent.* 2005; 93(6): 577-83.
117. Wang BG, Yamaguchi T, Nakao SI. Solvent diffusion in amorphous glassy polymers. *J Polymer Sci: Part B: Polymer Physics.* 2000; 38(6): 846-56.
118. Waters M, Jagger R, Williams K, Jerolimov V. Dynamic mechanical thermal analysis of denture soft lining materials. *Biomaterials.* 1996; 17(16): 1627-30.
119. Yanikoglu ND, Duymus YZ. Comparative study of water sorption and solubility of soft lining materials in the different solutions. *Dent Mater J.* 2004; 23(2): 233-9.
120. Yunus N, Rashid AA, Azmi LL. Some flexural properties of a nylon denture base polymer. *J Oral Rehabil.* 2005; 32(1): 65-71.
121. Zhang Y, Xu J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci: Mater Med.* 2008; 19(6): 2477-83.

Apêndice



9 Apêndice

Apêndice 1

Tabela A1- Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Material	Nº corpos-de-prova	
	Controle	Armazenagem*
E	2	2
NC	2	2
TRII	2	2

*Armazenagem em saliva artificial por 30 dias

Tabela A2 - Resistência à flexão de corpos-de-prova intactos e reembasados

Material	Nº corpos-de-prova	
	Controle	Armazenagem *
E	10	10
NC	10	10
TRII	10	10
E-E	10	10
NC-NC	10	10
E-TRII	10	10
NC-TRII	10	10

*Armazenagem em saliva artificial por 30 dias

Tabela A3- Sorção e solubilidade em água e em saliva

Material	Nº corpos-de-prova	
	Controle (Água)	Saliva
E	6	6
NC	6	6
TRII	6	6

Tabela A4 - Contração linear de polimerização

Material	Nº corpos-de-prova
E	10
NC	10
TRII	10

Tabela A5 - Grau de conversão por espectroscopia de infravermelho- FTIR

Material	Nº corpos-de-prova
E	5
NC	5
TRII	5

Tabela A6 - Grau de inchamento

Material	Nº corpos-de-prova
E	5
NC	5
TRII	5

Apêndice 2

Tabela A1 - Valores originais de E' (MPa) e $\tan \delta$ a 37 °C e T_g (°C) do primeiro e segundo ciclos de DMTA, de cada grupo experimental

	Material	1º Ciclo			2º Ciclo		
		E' (MPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)	E' (MPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)
Controle	E 1	2874	0,05035	93,93	2996	0,05156	97,77
	E 2	2999	0,04607	94,20	2973	0,05599	97,85
	NC 1	3170	0,08398	128,02	3223	0,09679	129,05
	NC 2	3002	0,08407	127,83	3067	0,09423	129,02
	TR 1	1328	0,15860	100,50	1525	0,14210	96,21
	TR 2	1439	0,14910	100,25	1607	0,14380	96,12
Armazenagem	E 1	3030	0,04635	83,79	2972	0,06022	89,88
	E 2	2995	0,04765	84,93	2954	0,06157	91,23
	NC 1	3143	0,08322	125,95	3089	0,09522	128,91
	NC 2	3003	0,08091	125,88	3005	0,09383	128,91
	TR 1	1260	0,14760	97,00	1359	0,16080	92,99
	TR 2	1245	0,14910	97,08	1367	0,16060	92,11

Tabela A2 - Valores originais de contração linear de polimerização (%)

E	NC	TR II
-0,0690	-0,1973	-0,1833
-0,1333	-0,2157	-0,1840
-0,1233	-0,1873	-0,2290
-0,0923	-0,1980	-0,1697
-0,0917	-0,1927	-0,1413
-0,1710	-0,2040	-0,1540
-0,1717	-0,1543	-0,1580
-0,2120	-0,1567	-0,2517
-0,1807	-0,1867	-0,1643
-0,2080	-0,2047	-0,1297

Apêndice

Tabela A3 - Valores originais de sorção e solubilidade em água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)

Sorção			Solubilidade		
E	NC	TR II	E	NC	TR II
21,85	27,71	20,52	3,50	2,97	3,95
23,30	25,30	17,11	3,64	3,06	3,27
23,42	27,60	20,66	3,92	3,38	4,71
22,98	27,63	16,97	3,40	3,09	3,93
19,11	27,55	19,52	2,40	3,26	3,43
19,92	29,34	20,18	2,71	3,62	3,72

Tabela A4 - Valores originais de sorção e solubilidade em saliva artificial ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)

Sorção			Solubilidade		
E	NC	TR II	E	NC	TR II
20,96	27,16	17,36	-0,31	1,30	1,65
19,66	26,19	16,41	-0,59	0,00	1,54
21,36	26,46	17,43	-0,19	0,14	1,18
20,74	26,89	17,85	-0,17	0,56	2,05
21,53	29,39	16,80	-0,44	0,73	1,36
20,93	26,20	18,29	-0,65	0,64	1,01

Tabela A5 - Valores originais de grau de conversão (%)

Material		
E	NC	TR II
94,29	78,41	59,29
77,31	80,06	65,77
85,57	70,35	63,00
86,60	71,10	65,48
92,35	78,19	67,60

Apêndice

Gráfico 6 - Curvas espectrais da resina E

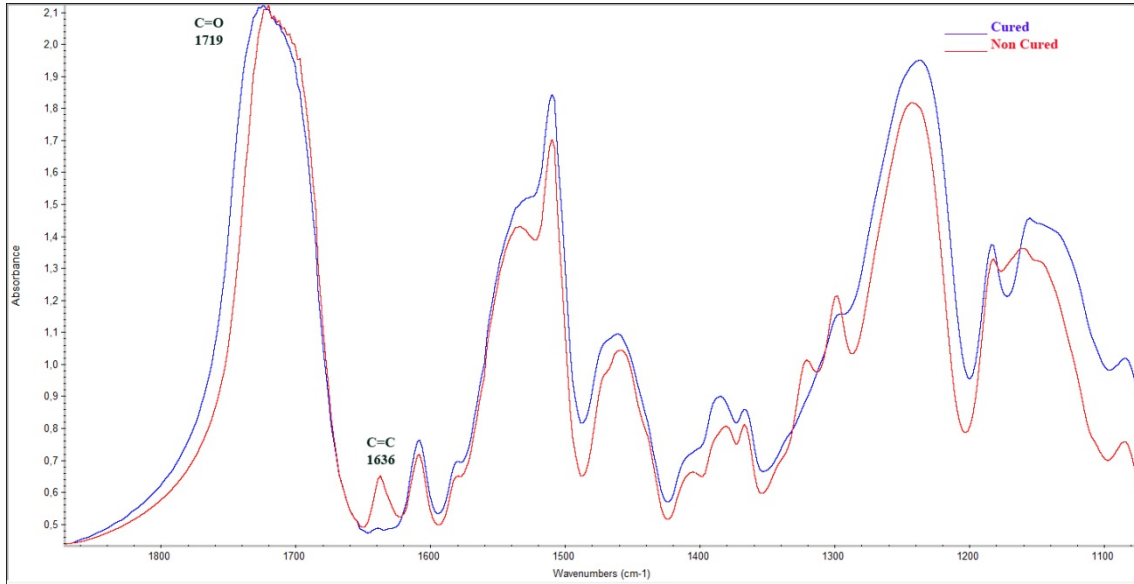
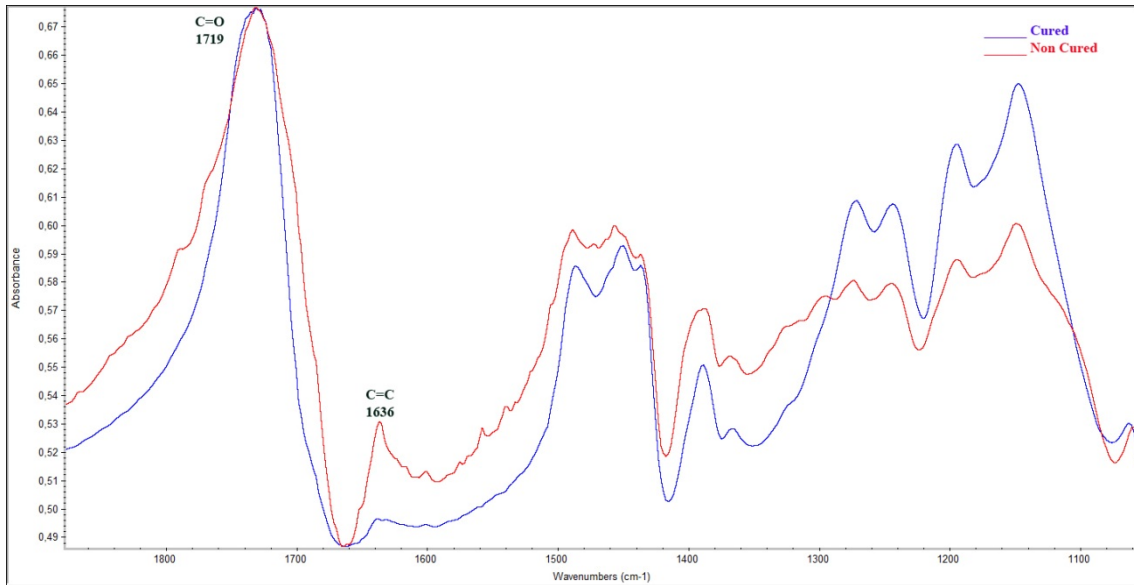
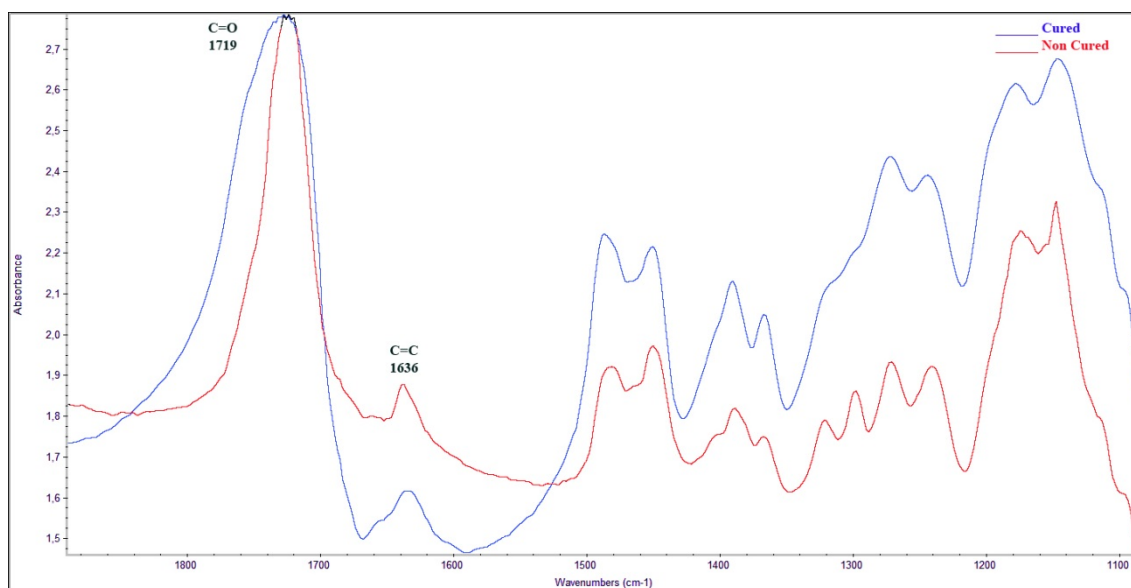


Gráfico 7 - Curvas espectrais da resina NC



Apêndice

Gráfico 8 - Curvas espectrais da resina TR II

Tabela A6 – Valores originais de massa inicial (M_0), massa final (M) em gramas (g) e valores de grau de inchamento (cm^3/g)

Material	M_0 (g)	M (g)	Q (cm^3/g)
E1	0,3899	0,5398	0,57
E2	0,3814	0,572	0,74
E3	0,4214	0,5715	0,53
E4	0,3861	0,5506	0,63
E5	0,3972	0,5514	0,58
NC1	0,3997	3,2688	10,65
NC2	0,3874	3,0866	10,33
NC3	0,386	3,3391	11,35
NC4	0,3802	3,1785	10,91
NC5	0,3912	3,4026	11,42
TRII 1	0,3743	0,8705	1,97
TRII 2	0,3517	0,9131	2,37
TRII 3	0,3462	0,7762	1,84
TRII 4	0,3576	0,9023	2,26
TRII 5	0,3604	0,9313	2,35

Tabela A7 - Valores originais de resistência à flexão dos materiais intactos, na tensão máxima (MPa) de ruptura

Material					
Controle			Armazenagem		
E	NC	TR II	E	NC	TRII
114,60	68,41	32,64	109,17	85,67	34,81
108,14	69,02	30,91	103,14	74,33	37,39
109,01	82,48	29,74	105,17	77,88	36,25
91,42	72,72	31,22	106,71	81,15	34,13
101,12	88,68	32,38	112,44	79,04	35,18
99,84	88,41	34,39	107,04	77,57	34,28
102,57	84,61	28,77	100,64	75,99	33,28
108,04	91,53	27,92	109,28	78,92	34,86
105,05	91,42	32,53	106,19	85,65	35,14
103,41	86,18	31,98	111,65	83,82	36,17

Tabela A8 - Valores originais de resistência à flexão dos materiais intactos, no limite de proporcionalidade (MPa)

Material					
Controle			Armazenagem		
E	NC	TR II	E	NC	TRII
46,52	27,62	13,23	45,98	34,20	13,90
43,85	27,72	12,76	44,49	29,35	14,88
44,22	33,36	12,31	42,37	31,18	14,43
39,00	28,93	12,83	46,26	31,98	13,57
41,33	35,18	13,42	44,40	31,93	14,12
40,38	35,78	13,95	48,70	31,47	13,82
41,54	33,36	12,07	41,17	30,44	13,46
43,47	36,08	12,04	44,06	31,59	13,85
42,85	36,47	14,11	46,84	34,52	14,10
42,18	34,62	12,91	44,89	33,75	14,52

Apêndice

Tabela A9 - Valores originais de resistência à flexão dos materiais reembasados, na tensão máxima (MPa) de ruptura

Material							
Controle				Armazenagem			
E-E	E-TR II	NC-NC	NC-TRII	E-E	E-TR II	NC-NC	NC-TRII
107,73	65,19	80,38	59,94	100,95	60,11	87,55	56,02
103,69	66,70	75,94	48,65	101,64	62,87	76,33	56,71
101,98	62,70	78,65	42,51	104,83	65,18	79,56	55,98
103,48	62,82	72,11	54,28	102,34	66,85	79,59	56,63
98,06	65,05	84,57	54,36	108,66	59,79	56,84	48,42
104,83	51,47	73,44	50,77	95,02	61,81	73,51	55,20
103,06	63,89	83,57	51,18	111,85	63,88	71,59	57,66
101,96	62,54	83,50	51,18	103,28	65,20	51,56	52,43
95,62	59,27	73,03	47,36	90,67	66,83	76,03	52,50
101,60	59,54	70,10	52,79	111,76	65,40	73,83	47,35

Tabela A10 - Valores originais de resistência à flexão dos materiais reembasados, no limite de proporcionalidade (MPa)

Material							
Controle				Armazenagem			
E-E	E-TR II	NC-NC	NC-TRII	E-E	E-TR II	NC-NC	NC-TRII
43,97	26,46	32,24	23,96	41,08	27,18	34,67	22,49
46,16	26,86	30,57	19,43	48,31	29,48	30,59	23,40
41,31	25,29	31,66	17,12	43,10	26,15	31,74	22,77
42,09	25,71	28,54	21,81	40,38	26,51	31,74	22,65
40,61	26,28	33,97	21,82	44,37	26,05	22,64	19,13
42,30	20,96	29,34	19,99	37,54	32,48	29,21	22,59
41,14	25,55	32,86	20,35	45,11	25,21	28,98	22,93
41,47	25,42	33,60	20,70	40,74	26,68	20,33	21,23
39,71	23,84	29,52	19,28	36,60	28,94	30,57	20,71
41,08	23,85	27,61	21,03	44,81	26,48	29,19	19,76

Autorizo a reprodução deste trabalho.

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 18 de julho de 2013.

CARLOS EDUARDO LEÃO LOMBARDO