

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***“Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas:
grau de conversão, dureza e expansão térmica.”***

Renata Sanches Ferreira Rocha

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

**Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia do Campus de Ilha
Solteira – SP, Universidade Estadual
Paulista - UNESP, Departamento de
Física e Química, como parte das
exigências para a obtenção do Título
de Mestre em Ciência dos Materiais.**

Ilha Solteira – SP

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

R672e	Rocha, Renata Sanches Ferreira. Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas : grau de conversão, dureza e expansão térmica / Renata Sanches Ferreira Rocha – Ilha Solteira : [s.n.], 2006 73 p. : il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006 Orientador: João Carlos Silos Moraes Bibliografia: p. 58-64 1. Resinas dentárias. 2. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de. 3. Dureza – Propriedades mecânicas. 4. Dilatação linear.
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica

AUTORA: RENATA SANCHES FERREIRA ROCHA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

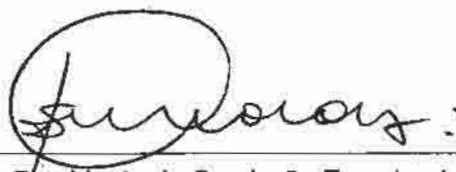
Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. CECILIA PEDROSO TURSSI

Departamento de Odontologia Restauradora - Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - USP

Data da realização: 10 de julho de 2006.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

DEDICATÓRIA

A **Deus**, por ter me permitido trilhar este caminho, protegendo-me com Seu Amor e orientando-me com Sua Sabedoria.

Aos meus pais, **José e Vera**

“De vocês recebi o dom da vida. Só por ela me sentiria infinitamente grata, mas vocês me presentearam com mais; revestiram-me de carinho, amor e dedicação. Trabalharam para que meus sonhos pudessem ser realizados, sacrificando os seus sonhos em favor dos meus, sempre se mostrando fortes e prontificados a me estimular nos momentos de fraqueza e insegurança.”

Aos meus irmãos, **Luciana e Júnior**, pelo companheirismo, apoio e o prazer da convivência fraterna.

Ao meu esposo **Antônio**, cujo apoio e incentivo tornaram a caminhada mais leve.

Ao meu filho **Caio**, que é o grande impulsor desta conquista e tem tornado tudo mais significativo.

Dedico a vocês que compartilharam comigo a alegria desta conquista e se realizam com minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. João Carlos Silos Moraes, meu orientador, pelos conhecimentos transmitidos, atenção e amizade. Agradeço a oportunidade que você me proporcionou e o aprendizado que tanto enriqueceram minha formação. Sua competência na arte de ensinar e compreensão das minhas limitações tornaram possível a realização deste trabalho. A você expresso minha admiração e respeito.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos Professores Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Devaney Ribeiro do Carmo, Edinilton Moraes Cavalcante, Eudes Borges Araújo, Hermes Adolfo de Aquino, Keizo Yukimitu, José Antônio Malmonge, Laércio Caetano, Luiz Francisco Malmonge, Maria Ângela Cordeiro, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto, que de um modo ou outro contribuíram para a realização deste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar.

Aos Professores João Manuel Marques Cordeiro e Cláudio Luiz Carvalho por comporem a comissão examinadora do exame de qualificação.

Ao Professor Jean Richard Dasnoy Marinho pela simpatia e atenção dispensada sempre que procurado.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Rosimary Galana Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pela gentileza e carinho.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos técnicos de laboratório Erlon Batista Nogueira, Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, que não pouparam esforços na elaboração deste trabalho.

Aos alunos da iniciação científica Augusto e Ana Paula, pela colaboração nos experimentos laboratoriais.

Aos colegas do departamento de Física e Química: Antônio Rafael, Augusto, Célio, Cleber, Élio, Érick, Egiane, Fábio, Fernanda, Giovana, Idalci, Luiz Henrique,

Joelson, Luciene, Michela, Moisés, Nair, Nylcinéia, Patrícia, Patrini, Paulo, Raphael, Reginaldo, Renato, Rudi, Salmo, Sílvia, Vabson, Willian. Muito obrigada pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária. Vocês estão guardados em meu coração.

Ao amigo Alailson, pela amizade sincera que cultivamos durante o curso e apoio nas horas de desânimo.

Ao amigo Cristiano pela amizade e valiosa ajuda na realização deste trabalho.

A Faculdade de Odontologia de Araçatuba, na pessoa do professor Dr. Alberto Carlos Botazzo Delbem, que permitiu a utilização do aparelho para as medidas de microdureza.

Ao meu sogro, sogra, tios, tias, primos, primas, cunhados e cunhadas, pela ajuda, amizade e estarem sempre a torcer por mim. Em especial minha tia Maria, que não ficou até o término deste trabalho, mas deixou meu coração marcado pelo seu carinho e com saudades.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, a todos vocês meu reconhecimento e eterna gratidão.

RESUMO

As resinas compostas vêm sendo estudadas de longa data, sempre na procura de propiciar aos clínicos um melhor entendimento do seu processo de polimerização e a obtenção de melhores resultados nos procedimentos restauradores. A proposta deste trabalho foi determinar o grau de conversão, a microdureza e o coeficiente de expansão térmica das resinas restauradoras TPH Spectrum (Dentsply) e Filtek P60 (3M), em função da profundidade. Os materiais foram polimerizados por uma fonte de luz halógena durante 40 segundos em anéis de alumínio em diferentes espessuras (1, 2, 3 e 4 mm). O grau de conversão foi determinado através da espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier, utilizando a razão entre bandas de absorção correspondentes às ligações duplas alifáticas e aromáticas. Para tanto, foram confeccionadas pastilhas contendo 20mg de resina e 150mg de KBr e os espectros foram obtidos em um espectrômetro Nexus 670 (Nicolet). As medidas de microdureza Vickers foram obtidas com um aparelho HVM 2000 (Shimadzu), utilizando uma amostra de cada espessura. A expansão térmica foi estudada através da técnica da extensometria. Os resultados mostraram que para as duas resinas ocorre uma diminuição no grau de conversão e na microdureza à medida que se aumenta a profundidade, como esperado. Para as medidas de expansão térmica, a resina Filtek P60 não apresentou diferenças significativas nas quatro profundidades, enquanto para a resina TPH Spectrum houve um aumento no coeficiente de expansão térmica com a profundidade. Não foi observada uma correlação entre o grau de conversão e a microdureza nas duas resinas estudadas. A determinação do grau de conversão através de espectros de absorção no infravermelho próximo mostrou-se mais preciso do que quando determinado a partir de espectros na região infravermelho médio.

ABSTRACT

The composite resins have been widely studied allowing a better understanding of the process of polymerization. As consequence, better results in the clinical procedures have been obtained. The purpose of this work was to study the degree of conversion, the hardness and the thermal expansion of the TPH Spectrum (Dentsply) and Filtek P60 (3M) resins in different depths. Samples were prepared for each resin using aluminum rings 10 mm in internal diameter and with different thickness (1, 2, 3, and 4 mm). Resin composites were cured with a halogen light curing unit for 40 s. The degree of conversion was determined from FTIR spectra by comparison of the aliphatic $=CH_2$ bond at 4743 cm^{-1} with that of the aromatic component at 4623 cm^{-1} for the cured and uncured states. For that, pellets containing 20 mg of resin powder (cured or uncured) and 150 mg of KBr powder were made. The near infra-red spectra were obtained in a FT-IR spectrophotometer (model Nexus 670, Nicolet). The Vickers hardness was measured with a Micro Hardness Tester (model HMV 2000, Shimadzu). The thermal expansion was studied through the strain gauge technique. The results showed a decrease in the value of DC and hardness as increases the depth. For Filtek P60 resin, it was not observed significant difference in the coefficient of thermal expansion at different depths. On the other hand, an increase was observed in the coefficient as it increases the depth for the TPH Spectrum resin. There is not correlation between the conversion degree and the microhardness for the two studied resins. DC values more accurate were obtained from near infra-red spectra when compared with those obtained from medium infra-red spectra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monômeros mais utilizados como matrizes orgânicas das resinas odontológicas.....	18
Figura 2: Mecanismo de formação de radicais livres após a ativação por luz.	20
Figura 3: Espectro Eletromagnético.	23
Figura 4: (A) e (B) Modos de deformação axial simétrica e assimétrica na molécula de CO ₂ , respectivamente; (C) Modo de deformação angular.....	25
Figura 5: Espectro do “background” na região do infravermelho médio.....	29
Figura 6: Coincidência entre linha de absorção da água (linha tracejada) presente no ar e banda de absorção (linha contínua)	29
Figura 7: Espectro do “background” na região do infravermelho próximo.	30
Figura 8: Espectros de absorção de uma resina composta. A linha contínua representa o espectro da resina não polimerizada e a linha tracejada da resina polimerizada.....	31
Figura 9 : Penetrador de Vickers e a impressão na superfície do material testado.	34
Figura 10: Esquema de um extensômetro com indicativo das principais partes.	37
Figura 11: Ponte de Wheatstone.....	37
Figura 12: Resinas compostas utilizadas.	39
Figura 13: Fotopolimerizador CL-K50 (Kondortech).....	40
Figura 14: Arranjo experimental utilizado na confecção das amostras.....	41
Figura 15: (A) Sistema utilizado no desgaste da resina acoplado na morsa da máquina fresadora; (B) visualização da amostra sendo desgastada.	42
Figura 16: Espectrômetro Nexus 670 (Nicolet).....	43
Figura 17: (A) Microdurômetro; (B) detalhe da indentação do disco de resina.....	44
Figura 18: Representação das localizações das indentações na face irradiada e não-irradiada dos corpos-de-prova.	44

Figura 19: Amostra com extensômetro colado em sua superfície.....	45
Figura 20: Circuito meia ponte de Wheatstone utilizado para o estudo de expansão térmica.	46
Figura 21: (A) Sistema utilizado para medidas de expansão térmica; (B) detalhe da amostra na estufa.	47
Figura 22: Representação gráfica do grau de conversão e profundidade das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum.	48
Figura 23: Representação gráfica da dureza e profundidade das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum.	51
Figura 24: Mudança do coeficiente de deformação em função da temperatura.	54
Figura 25: Expansão em função da temperatura da resina TPH Spectrum em quatro diferentes profundidades.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações dos compósitos estudados.....	39
Tabela 2: Grau de conversão (%) das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum. A espessura 0 mm corresponde à face da amostra irradiada.....	48
Tabela 3: Medida de microdureza Vickers (Kgf/mm ²) das resinas estudadas. A espessura 0 mm corresponde à face por onde a amostra foi irradiada.....	51
Tabela 4: Relação entre a dureza da superfície irradiada e não irradiada (%).	52
Tabela 5: Coeficiente de expansão térmica da resina Filtek P60, em $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, e temperatura de transição vítrea (Tg).....	54
Tabela 6: Coeficiente de expansão térmica da resina TPH Spectrum, em $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, e temperatura de transição vítrea (Tg).....	54

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	13
2.	Fundamentos teóricos.....	15
2.1.	Resinas restauradoras diretas.....	15
2.1.1.	Classificação das resinas compostas.....	21
2.2.	Espectroscopia no infravermelho	23
2.2.1.	Espectrômetro infravermelho	25
2.3.	Grau de conversão (GC).....	26
2.4.	Ensaio de dureza.....	32
2.5.	Coeficiente de expansão térmica e extensometria.....	35
3.	Metodologia.....	39
3.1.	Material.....	39
3.2.	Método.....	40
3.2.1.	Confecção das amostras	40
3.2.2.	Análise de grau de conversão (GC).....	41
3.3.	Ensaio de microdureza	43
3.4.	Expansão térmica.....	44
4.	Resultados e discussão	48
4.1.	Grau de conversão	48
4.2.	Ensaio de microdureza	50
4.3.	Expansão térmica.....	53
5.	Conclusão	57

6. Referências	58
Anexo 1: Dados de grau de conversão.....	66
Anexo 2: Dados de microdureza.....	69
Anexo 3: Dados de expansão térmica.....	70

1. INTRODUÇÃO

A busca por um material que reparasse a morfologia, a função e a estética aos dentes restaurados sempre foi uma preocupação da Dentística Restauradora, especialidade da Odontologia responsável por procedimentos preventivos e restauradores. Atualmente, dentre os materiais restauradores diretos utilizados as resinas compostas são as que mais têm se destacado. A exigência estética da sociedade atual, o desenvolvimento de novas técnicas restauradoras e o aprimoramento das resinas compostas tem levado a um desenvolvimento crescente no uso destes materiais. Com isso, suas indicações foram ampliadas e hoje é cada vez mais comum o uso das resinas tanto nos dentes anteriores quanto nos posteriores.

Desde a introdução dos materiais compostos em 1960, avanços significativos trouxeram melhorias nas propriedades das resinas, tais como resistência ao desgaste, às fraturas, à infiltração marginal, menor contração térmica e uma melhor estabilidade de cor¹. Uma outra importante evolução nas resinas compostas ocorreu em relação ao seu sistema de ativação. As primeiras resinas compostas quimicamente ativadas foram substituídas inicialmente pelas resinas compostas ativadas com luz ultravioleta, e posteriormente ativadas por luz visível.

Atualmente, as resinas fotopolimerizáveis têm sido largamente utilizadas na clínica odontológica, por permitir um tempo de trabalho controlado pelo profissional², fácil manuseio e inserção na cavidade, boa propriedade mecânica e excelente estética. Apesar de todo o desenvolvimento alcançado deficiências nas restaurações diretas ainda persistem como uma inerente contração de polimerização³, microinfiltração e uma profundidade de polimerização limitada⁴. Entre várias características essenciais para um material restaurador, as resinas devem possuir uma adequada resistência à compressão, resistência à tração, resistência ao desgaste e estabilidade dimensional sob todas as condições de uso, principalmente mudanças de temperatura. As grandes mudanças térmicas ocorridas na cavidade bucal tornam o coeficiente de expansão térmica relevante no uso dos materiais odontológicos e estudos têm sido feitos na tentativa de encontrar materiais que possuam o coeficiente de expansão térmica próxima ao das estruturas dentárias^{5,6}.

A adequada polimerização das resinas compostas é um fator fundamental para a obtenção de boas propriedades físicas e um melhor desempenho clínico das restaurações. Uma polimerização insuficiente desses materiais pode reduzir a dureza, a estabilidade de cor, a resistência, além de componentes não polimerizados poderem se desprender da restauração contribuindo para o aparecimento de cáries secundárias e causar danos pulpares^{7,8}. Diversos

trabalhos têm demonstrado a importância do grau de polimerização sobre as propriedades físicas e mecânicas das resinas compósitas^{9,10}.

Para a análise da profundidade de polimerização das resinas restauradoras métodos diretos e indiretos têm sido propostos. Como métodos indiretos utilizam-se a microscopia óptica, o método da raspagem e os testes de microdureza. Os métodos diretos, como a espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman, determinam o grau de conversão do monômero durante o processo de polimerização^{11,12}.

A espectroscopia no infravermelho vem se mostrando como o método mais confiável para analisar a profundidade de cura das resinas fotoativadas por determinar diretamente a quantidade de monômero que é convertido durante o processo de polimerização¹³. Duas regiões espectrais são utilizadas para a obtenção de espectros de absorção: regiões de infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR)¹⁴. A determinação do grau de conversão a partir da análise quantitativa de espectros NIR tem demonstrado ser mais preciso devido à ausência de absorção de água. O método indireto de microdureza tem como vantagens o fato de ser relativamente simples e por apresentar, para alguns materiais, uma correlação com o grau de conversão^{15,16,17}.

Este trabalho teve como proposta estudar o grau de conversão na polimerização de duas resinas em função da profundidade de cura, e o seu efeito em propriedades físicas como dureza e expansão térmica. Além disso, verificar se há correlação entre a dureza e o grau de conversão. Como consequência, busca-se conhecer melhor o comportamento das resinas estudadas visando obter melhores resultados no dia a dia dos clínicos, orientando estes quanto à otimização dos procedimentos restauradores.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. RESINAS RESTAURADORAS DIRETAS

As primeiras resinas para restaurações dentais diretas foram lançadas no mercado por Blumenthal, em 1936 durante a II Guerra Mundial. A composição deste material era um pó (metacrilato de glicidila) e um líquido (ácido acrílico) que polimerizava pelo processo de óxido-redução. As resinas acrílicas baseadas nos metacrilatos apresentavam boas características estéticas para a época, resistência e insolubilidade em fluídos orais, tornando-as superiores aos cimentos de silicato, materiais até então existentes. No entanto, a excessiva contração de polimerização, o elevado coeficiente de expansão térmica, porosidades e o manchamento resultavam em fracassos clínicos após um período curto de tempo¹⁸. No intuito de melhorar as propriedades físicas das resinas acrílicas, vários pesquisadores iniciaram seus estudos. Por volta de 1940, Paffenbarger adicionou partículas inorgânicas (partículas de cargas) à resina acrílica tentando diminuir o coeficiente de dilatação e aumentar a sua resistência mecânica. Em 1948, Ward alterou o sistema de polimerização para diminuir os problemas de óxido-redução e porosidade superficial, introduzindo um sistema de polimerização com o ácido sulfinico e não mais o ácido acrílico¹⁸. Em 1951, Knok e Glenn, baseados nas experiências de Paffenbarger adicionaram 15% de silicato de alumínio à resina acrílica, obtendo o que foi considerado na época como resina composta, uma vez que o produto obtido era formado por outros dois que não reagiam entre si. Porém este material não obteve sucesso, pois o silicato funcionava como cunha na resina acrílica, fraturando-se com facilidade.

Um maior avanço na história das resinas ocorreu com os estudos de Raphael Lee Bowen. Motivado pelas limitações das resinas acrílicas, iniciou suas experiências desenvolvendo as resinas epoxídicas, e em 1951, reforçou as resinas epoxídicas com partículas de carga. As deficiências das resinas epoxídicas, como a lenta velocidade de polimerização e a instabilidade de cor, estimularam este pesquisador em combinar as vantagens das resinas epoxídicas com as resinas acrílicas¹⁹. O produto da reação entre um Bisfenol A e o metacrilato de glicidila (GMA) formou a molécula de dimetacrilato de bisfenol A-bis-glicidila (Bis-GMA) ou molécula de Bowen, que ainda hoje é matriz orgânica em vários materiais de aplicações odontológicas.

Em 1963, Bowen²⁰ sugeriu que o aumento da parte inorgânica e o tratamento da superfície das partículas inorgânicas com um vinil silano resultariam no aumento da

resistência mecânica e no módulo de elasticidade e uma relativa redução da contração de polimerização e do coeficiente de expansão térmica. Este achado fez com que os compósitos ou resinas compostas rapidamente substituíssem os cimentos de silicato e as resinas acrílicas, até então utilizados.

O material compósito é geralmente formado de dois ou mais constituintes insolúveis um no outro e, esta combinação, possui propriedades superiores ou intermediárias daquelas dos componentes originais. Compósito, em odontologia, se refere à estrutura que apresenta uma combinação de fase orgânica e inorgânica em sua composição. As resinas compostas representam um bom exemplo, uma vez que são compostas principalmente por uma matriz orgânica, cargas inorgânicas e um silano (agente de união entre as duas fases)¹⁸. O termo resinas compostas é mais frequentemente utilizado para denominação dos compósitos restauradores.

As resinas compostas são baseadas em sistemas multicomponentes de monômeros metacrilatos. Estes monômeros são usualmente difuncionais, embora os monômeros monofuncionais também sejam usados. A funcionalidade é baseada nos grupos metacrilatos reativos na polimerização⁷.

O componente orgânico de um compósito dental polimerizado é a matriz polimérica. O polímero é uma macromolécula formada pela união de várias unidades estruturais recorrentes chamadas monômeros. O processo pelo quais os monômeros são unidos e convertido em polímero é chamado de polimerização. Os monômeros usados na Odontologia são geralmente líquidos que se convertem em sólidos durante o processo de polimerização²¹. A polimerização dos monômeros dimetacrilatos ocorre através de um mecanismo de poliadicação iniciado por radicais livres, que ocorre em três estágios distintos e concomitantes: iniciação, propagação e terminação.

Os monômeros dimetacrilatos polimerizam formando cadeias tridimensionais com grande quantidade de ligações cruzadas, as quais conferem grande resistência mecânica à cadeia reticulada²².

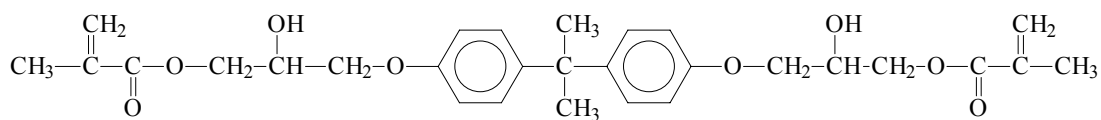
A maioria das resinas compostas emprega como matriz orgânica monômeros que são substâncias aromáticas como o Bis-GMA e/ou diacrilatos alifáticos como os uretanos dimetacrilatos.

A molécula de Bis-GMA, principal monômero formador da maioria dos compósitos disponíveis comercialmente, pode ser descrita como um éster aromático de um dimetacrilato, sintetizado a partir de uma resina epoxídica (etilenoglicol de bisfenol A) e metilmetacrilato. Apresenta alto peso molecular e reduzida flexibilidade, devido à presença de dois grupos

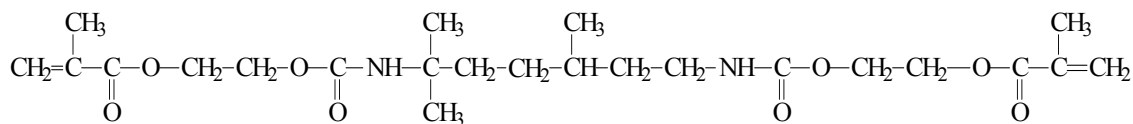
aromáticos no centro da cadeia²¹. Os monômeros de alto peso molecular, como o Bis-GMA, são altamente viscosos à temperatura ambiente. O uso de monômeros diluentes é essencial para produzir pastas de melhor consistência na prática clínica bem como aumentar a incorporação de partículas de carga. Os monômeros de baixa viscosidade frequentemente empregados como diluentes são o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato) e o EGDMA (etilenoglicol dimetacrilato). A adição do TEGDMA ou outra molécula de baixo peso molecular aumenta o grau de conversão do compósito, mas também a contração de polimerização, um fator que limita a quantidade de monômero de baixo peso molecular que pode ser adicionado em um composto¹⁹.

Entre os produtos que empregam os monômeros uretanos dimetacrilatos, o dimetacrilato de isooctil-bis-etilenoglicouretano (UEDMA), mais conhecido por etileno uretano dimetacrilato, é o mais utilizado. Estes monômeros também apresentam alto peso molecular, mas menor viscosidade e uma grande flexibilidade devido à ligação uretano²¹. Alguns compósitos associam monômeros de Bis-GMA com UEDMA, além de outras matrizes orgânicas, como o Bis-EMA (dimetacrilato de bisfenol A bis-etilenoglicol). O Bis-EMA é um homólogo do Bis-GMA, sem a presença dos grupos hidroxila, o que promove significativa redução nas pontes de hidrogênio intermoleculares, resultando em maior mobilidade²¹. A Figura 1 mostra os monômeros mais utilizados.

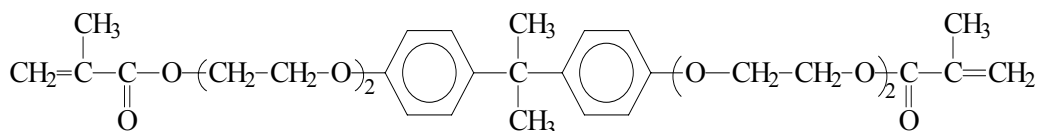
A incorporação das partículas inorgânicas à matriz orgânica melhora consideravelmente as propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Assim, há uma diminuição na contração de polimerização e no coeficiente de expansão térmica e um aumento na resistência a abrasão e a compressão¹⁸. Além disso, o volume, tamanho e a distribuição por tamanho das cargas inorgânicas são fatores determinantes nas propriedades e no desempenho clínico do compósito. As partículas inorgânicas mais utilizadas são os vidros de bário, boro, zinco, estrôncio, quartzo, zircônia, sílica pirolítica e o silicato-lítio-alumínio.



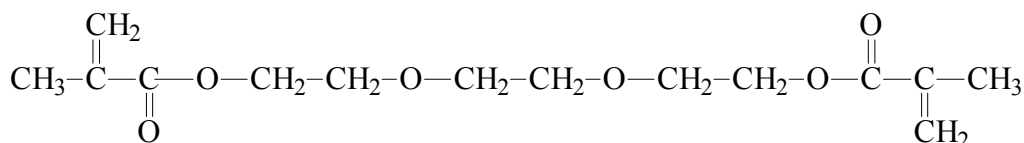
Bis-GMA



UEDMA



Bis-EMA



TEGDMA

Figura 1: Monômeros mais utilizados como matrizes orgânicas das resinas odontológicas.

As partículas inorgânicas são tratadas com agentes de união como os silanos orgânicos, que são usados para promover a adesão entre a carga inorgânica e a matriz da resina, provendo uma estabilidade hidrolítica e prevenindo a penetração de água na interface resina/carga. Pequenas quantidades de outros aditivos como um sistema ativador-iniciador é necessário para a polimerização. Inibidores como a hidroquinona aumentam a estabilidade de armazenagem e previnem a polimerização prematura do produto. Pigmentos fornecem tonalidades de cores semelhantes às estruturas dentárias. Os radiopacificadores permitem a detecção das restaurações num exame radiológico.

As primeiras resinas compostas eram ativadas quimicamente e eram fornecidas em duas pastas. Os radicais livres gerados pela reação química entre o peróxido de benzoíla como agente iniciador e a amina terciária como ativador, iniciavam a polimerização dos metacrilatos. A desvantagem da incorporação de bolhas no interior da massa durante a

espatulação inibindo a polimerização, além do reduzido tempo de trabalho fez com que as resinas ativadas quimicamente ou autopolimerizáveis fossem substituídas por materiais ativados fisicamente (luz ou calor).

No início na década de 70 surgiram os compósitos polimerizados com o uso da luz, denominados fotopolimerizáveis. Os primeiros sistemas fotoativados usavam luz ultravioleta (comprimentos de onda de 10 nm a 380 nm), que agia como ativador e excitava o iniciador, normalmente um éter, que por meio de energização quebrava as duplas ligações carbono-carbono e gerava os radicais livres. Estes por sua vez, também buscavam novas ligações para conseguirem estabilidade formando os polímeros²³. Alguns inconvenientes como uma limitada profundidade de penetração, preocupações com o efeito da luz ultravioleta sobre a retina e tecidos orais não pigmentados levaram ao desenvolvimento do sistema de ativação por luz visível (comprimentos de onda situados no espectro da cor visível entre 400 a 700 nm).

Os sistemas de iniciação nas resinas ativadas por luz visível consistem de uma molécula fotoiniciadora, geralmente a canforquinona e uma amina terciária ativadora, a dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA). A canforquinona tem uma faixa de absorção óptica entre 400 e 500 nm, zona azul do espectro visível, ocorrendo uma máxima absorção em 467 nm²⁴. Quando submetida à radiação da luz visível, as moléculas de canforquinona passam para um estado triplete excitado e reage com as aminas terciárias (DMAEMA), formando “excíplexes” (excitações complexas), que convertem a canforquinona e o DMAEMA em radicais livres. Estes, por apresentarem um elétron sem par, ficam muito reativos e excitam as ligações duplas alifáticas existentes entre os átomos de carbono (C=C) do monômero, formando um par com um dos elétrons da ligação dupla, deixando os outros membros do par livres e igualmente reativos que darão continuidade à reação²⁵. A Figura 2 ilustra esta reação.

Diferentemente das resinas compostas autopolimerizáveis que se polimerizam de maneira uniforme, desde que a mistura seja correta, a polimerização das resinas fotopolimerizáveis somente se efetiva onde houver uma incidência de luz capaz de ativar a canforquinona. A luz visível é absorvida, dispersada e conseqüentemente atenuada durante a sua passagem através do material. Portanto, superfícies mais próximas à fonte de irradiação de luz podem se apresentar mais eficientemente polimerizadas do que aquelas mais profundas. Desta forma, a inserção da resina em pequenas camadas (incrementos) é indicada e os fabricantes costumam recomendar um tempo de exposição e uma espessura adequada para a polimerização dos incrementos.

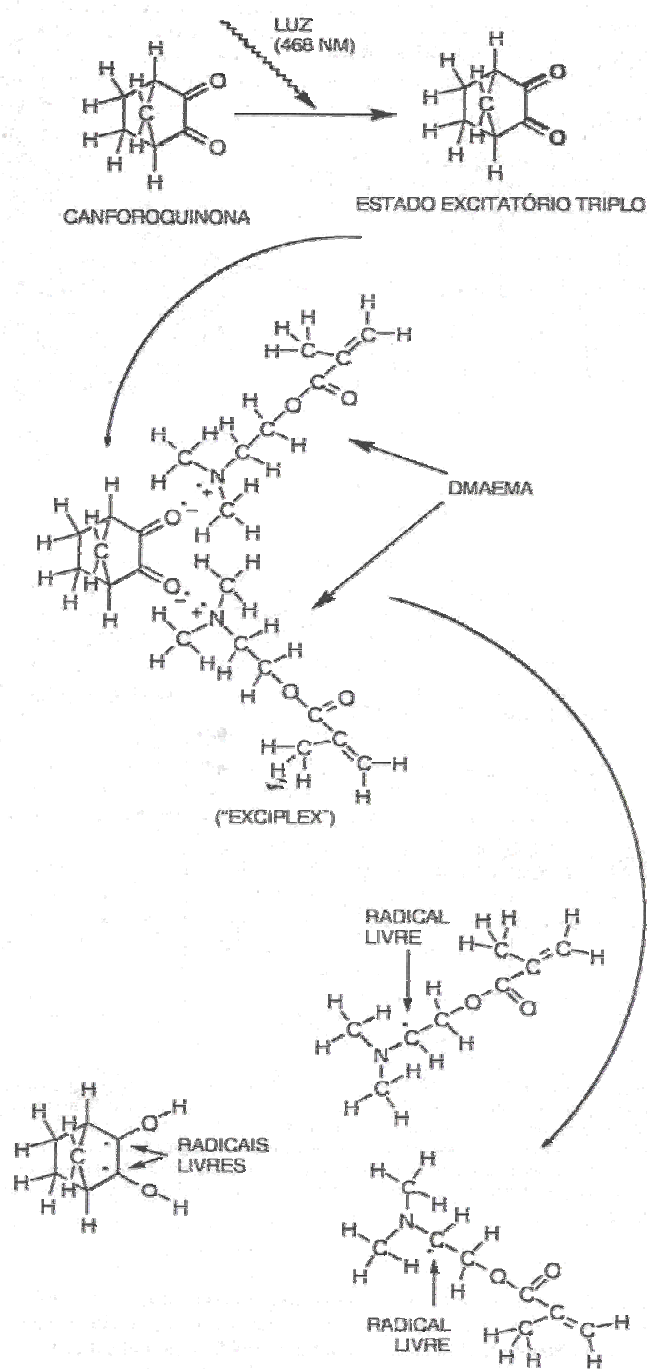


Figura 2: Mecanismo de formação de radicais livres após a ativação por luz¹⁹.

Desde o surgimento dos compósitos fotoativados por fontes de luz visível, diferentes fontes foram introduzidas no mercado. Os equipamentos comumente utilizados atualmente são os aparelhos de luz halógena convencional e a base de LEDs (diodos emissores de luz). Os fotopolimerizadores baseados em luz halógena, por terem efetividade comprovada e custo relativamente baixo, são os mais utilizados pelos profissionais de Odontologia²⁶. A luz

halógena é gerada quando a corrente elétrica aquece um filamento de tungstênio, levando a emissão de um feixe de luz com vários comprimentos de onda. Além da lâmpada, o aparelho possui um sistema de refrigeração, um contador de tempo, um filtro e um cabo, geralmente de fibras ópticas, que conduz a luz até a área de aplicação²⁷. O filtro é posicionado entre a lâmpada e o cabo condutor, tendo como função selecionar comprimentos de onda entre 400 e 500 nm²⁸.

2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS RESINAS COMPOSTAS

Vários sistemas de classificação têm sido propostos para as resinas restauradoras. Uma das classificações¹⁹ utilizadas considera o tamanho médio das partículas de cargas em maior proporção na sua composição, sugerindo uma divisão em:

1- Compósitos tradicionais: Também denominados de convencionais ou macroparticulados. Sua utilização nos últimos anos tem sido restrita, devido principalmente ao surgimento dos compósitos híbridos. A carga comumente utilizada é o quartzo moído com tamanho médio de 8 a 12 μm , na proporção de 70 a 80% em peso. A grande quantidade de carga confere boas propriedades mecânicas. Em relação a contração de polimerização são superiores às resinas acrílicas e possuem baixo coeficiente de expansão térmica linear (CETL). Clinicamente apresentam alta rugosidade superficial e tendência à descoloração.

2- Compósitos microparticulados: Atualmente ainda são muito utilizados. A sílica coloidal ou pirolítica com um tamanho médio de 0.04 a 0,4 μm e 35 a 60 % em peso, representam as partículas inorgânicas destes materiais. A grande quantidade de matriz traz alguns problemas, tais como: baixa resistência mecânica, maior contração de polimerização e maior CETL em relação às convencionais. Apresentam grande lisura superficial e facilidade de polimento, sendo indicadas para restaurações estéticas de faces lisas dos dentes.

3- Compósitos de partículas de cargas pequenas: Foram desenvolvidos para alcançar a lisura semelhante aos de micropartículas e obter as propriedades físicas e mecânicas dos tradicionais. O tamanho médio das partículas varia de 1 a 5 μm e contêm 80% em peso de carga. Alguns compósitos usam o quartzo como carga, mas a maioria incorpora vidros que contêm metais pesados. A sílica coloidal é geralmente adicionada em 55% em peso para

ajustar a viscosidade da pasta. Houve uma melhora na resistência desses compósitos; a contração e o coeficiente de expansão térmica são menores que as resinas convencionais e apresentam uma razoável lisura.

4- Compósitos híbridos: Surgiram da combinação das propriedades mecânicas das resinas compostas convencionais e a textura superficial das resinas de partículas pequenas. As resinas mais modernas possuem sílica coloidal preenchendo os espaços entre as partículas de vidros moídos com tamanho médio de 0,6 a 1,0 μm , constituindo um conteúdo de carga de aproximadamente 75 a 80% em peso (a sílica coloidal representa 10 a 20% em peso deste conteúdo). O CETL e contração de polimerização são relativamente baixos quando comparados aos macroparticulados. Apresentam uma lisura superficial razoável. Segundo Busato¹⁸, ainda existe a possibilidade de fazer uma subdivisão neste grupo, dependendo do tamanho das partículas convencionais em macrohíbridas e microhíbridas. Embora suas propriedades mecânicas sejam um tanto inferior às dos compósitos de partículas pequenas e ainda apresentem alto grau de desgaste em relação ao amálgama, os híbridos são os mais utilizados atualmente.

A preocupação com a toxicidade em potencial do mercúrio contido no amálgama e o maior interesse por restaurações estéticas nos dentes posteriores direcionaram pesquisas para a obtenção de um material mais adequado para estes dentes. Uma maior resistência ao desgaste tem sido alcançada modificando a composição, tamanho, formato e distribuição das partículas de carga ou a própria matriz orgânica. Estas resinas receberam inicialmente a denominação de condensáveis, mas como não reduzem de volume na sua compactação devem ser denominadas de resinas de alta densidade ou até mesmo compactáveis²⁹. As resinas compactáveis apresentam alta viscosidade, melhores propriedades mecânicas e menor contração de polimerização em relação às resinas compostas tradicionais. Devido a sua maior viscosidade são inseridas na cavidade similarmente ao amálgama, diminuindo o tempo de trabalho para o dentista.

Cada tipo de resina, porém, tem sua indicação, dependendo do tipo de restauração e das características determinadas pelas partículas de carga. Os resultados clínicos serão melhores à medida que o profissional considerar a correta indicação, o aprimoramento técnico exigido para o procedimento restaurador e a higienização do paciente.

2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação no infravermelho foi descoberta por Herschel em 1800 e, por volta de 1900, Colblentz obteve os espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos³⁰. Disponível comercialmente desde 1940, os espectrômetros infravermelho obtiveram um grande avanço na década de 60 com a introdução de instrumentos interferométricos e dos computadores para realizar a transformada de Fourier. A técnica apresenta várias vantagens, tais como uma melhor razão sinal-ruído, menor tempo para obtenção dos espectros, além de maior ganho de energia ao detector³¹. O desenvolvimento dos computadores também permitiu que moléculas complexas pudessem ser estudadas com grande rapidez e refinamento. Na odontologia, a técnica da espectroscopia no infravermelho vem sendo aplicada no monitoramento em tempo real das cinéticas de polimerização dos monômeros^{32,33} e na determinação do grau de conversão na polimerização das resinas^{15,16}.

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões: o infravermelho distante ($400 - 25 \text{ cm}^{-1}$), o infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e o infravermelho próximo ($14285 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). A Figura 3 ilustra o espectro eletromagnético enfatizando as regiões do infravermelho.



Figura 3: Espectro Eletromagnético³⁴.

A radiação eletromagnética é composta por dois campos que oscilam em planos perpendiculares entre si, o campo elétrico e o campo magnético, ambos propagando em direção perpendicular ao seu plano de oscilação. Uma radiação eletromagnética se propaga com a velocidade da luz, portanto, constante para todas as regiões do espectro. A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia vibracional da molécula e a frequência da radiação eletromagnética³⁰.

$$\Delta E = h \nu \quad (1)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js) e ν a frequência.

Um espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através amostra, determinando a fração da radiação incidente que é absorvida pela amostra. A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância ou absorbância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide³⁵. A absorbância é o logaritmo decimal do recíproco da transmitância:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2)$$

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 das moléculas.

As posições das bandas no espectro de infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda ou número de ondas. Os espectroscopistas costumam utilizar a unidade número de ondas (cm^{-1}) por ser a mesma diretamente proporcional à energia e à frequência

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \bar{\nu} \quad (3)$$

sendo c a velocidade da luz (3×10^8 m/s) e $\bar{\nu}$ o número de ondas.

Para que ocorra a absorção, além do acoplamento entre a frequência da radiação incidente com a frequência vibracional molecular, é necessário que haja uma variação no momento de dipolo elétrico total ($\vec{\mu}$) durante esta vibração. O momento de dipolo elétrico é uma medida da assimetria de carga de uma molécula. A magnitude do momento dipolo pode ser escrita pela equação:

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (4)$$

sendo $|\vec{\mu}|$ a magnitude do momento dipolo, q a carga e $|\vec{r}|$ a distância entre as cargas, que formam o dipolo.

A absorção da radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo $|\vec{\mu}|$, ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência da radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. Quanto maior for a mudança no dipolo mais intensa será a banda de absorção. As oscilações normais que não geram variações no momento de dipolo elétrico não contribuem para a absorção no

infravermelho. As frequências que as moléculas vibram correspondem às frequências normais de vibração que, por sua vez, correspondem às frequências que as moléculas absorvem.

Os dois principais tipos de vibrações moleculares são as deformações axiais (stretching) e as deformações angulares (bending). Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem às variações do ângulo de ligação.

Utilizando a molécula de CO_2 como exemplo, duas vibrações com deformações axiais são possíveis, uma simétrica e outra assimétrica, como mostram as Figura 4A e 4B.

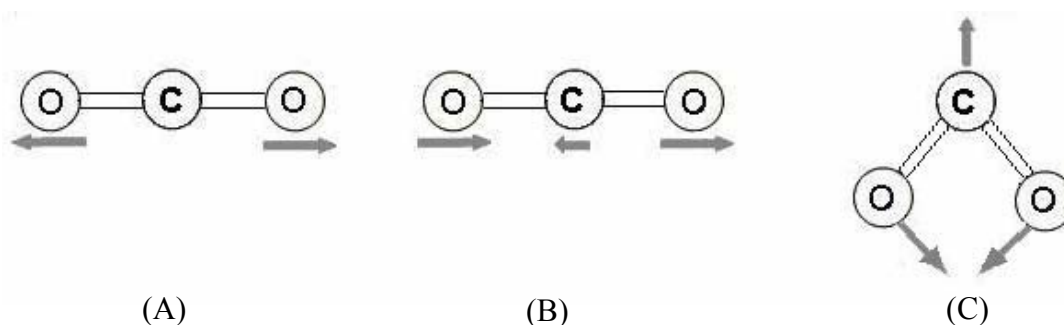


Figura 4: (A) e (B) Modos de deformação axial simétrica e assimétrica na molécula de CO_2 , respectivamente; (C) Modo de deformação angular.

A resultante do momento de dipolo da molécula CO_2 , para a vibração com deformação axial simétrica é nula, conseqüentemente, este modo não é ativo no infravermelho. Já na deformação axial assimétrica, ocorre uma variação do momento de dipolo elétrico da molécula, fazendo com que este modo vibracional seja ativo no infravermelho. A figura 4C mostra a vibração de deformação angular, que é ativa no infravermelho, uma vez que há variação do momento de dipolo elétrico.

2.2.1. ESPECTRÔMETRO INFRAVERMELHO

Os espectrômetros mais modernos baseiam-se na interferometria para a obtenção do espectro, e a técnica é chamada de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estes equipamentos consistem em cinco partes principais: a fonte de radiação, o compartimento de amostras, o banco óptico, o detector e o computador.

O banco óptico dos instrumentos FTIR é constituído basicamente de um interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsáveis pela divisão e recombinação dos feixes produzidos pela fonte que serão analisados antes e depois de terem passado pela amostra³⁴. O interferômetro de Michelson é o dispositivo fundamental no espectrofotômetro. A radiação infravermelha produzida pela fonte é dividida em dois feixes, perpendiculares entre si, por um separador de feixes (“beamsplitter”). Um dos feixes incidirá em um espelho fixo e o outro em um espelho móvel. Ambos os feixes retornam para o “beamsplitter” se recombinando, e uma diferença de fase entre eles é introduzida devido à diferença de caminho ótico percorrido pelos dois feixes, gerando interferência construtiva ou destrutiva. Após atravessar a amostra o feixe resultante é coletado por um detector, que produz um sinal elétrico em resposta à intensidade de cada comprimento de onda que chega nele. Como resultado, um interferograma é gerado e enviado para o computador que faz a transformada de Fourier. Através da transformada de Fourier, o computador transforma o sinal do interferograma em um espectro de absorção, caracterizando a amostra estudada quanto à intensidade em função do comprimento de onda.

2.3. GRAU DE CONVERSÃO (GC)

Propriedades físicas e mecânicas das resinas são influenciadas pelos níveis de conversão alcançados durante a polimerização. O grau de conversão corresponde a medida da porcentagem de ligações duplas entre carbonos do monômero que se convertem em ligações simples decorrente do processo de polimerização. No caso dos monômeros de alto peso molecular como o Bis-GMA ou UEDMA, há sempre uma incompleta e significativa concentração de ligações duplas remanescentes no interior das resinas quando curados com luz visível^{17,36}. A limitada conversão encontrada em muitas cadeias poliméricas deve-se a mobilidade restrita das cadeias terminais dos radicais, dos metacrilatos pendentes e a ordenação dos monômeros em altas densidades de ligações cruzadas³⁷. Nas reações de ligações cruzadas, os monômeros residuais podem prender as cadeias e limitar a reação adicional dos grupos funcionais pendentes de carbonos insaturados. A reação de polimerização não apresenta uma terminação efetiva imediatamente após a irradiação ter cessado e uma conversão adicional é possível após o tempo de exposição à luz, se houver radicais livres que persistem na cadeia após a irradiação e a possibilidade de movimentação do monômero dentro da massa reacional⁹. Durante a armazenagem no escuro, a conversão

pode aumentar de 5 a 10%, mesmo que o polímero formado seja muito vítreo; a natureza heterogênea da cadeia polimérica permite uma conversão adicional. Stansbury e Dickens¹⁴ não encontraram diferenças significativas no grau de conversão entre 24 horas e 7 dias.

Devido às limitações impostas durante a polimerização, o grau de conversão em compósitos à base de Bis-GMA, analisado por diversos pesquisadores com a espectroscopia no infravermelho, está em torno de 43 a 73%^{4,17,36}. Isto não implica que o restante das moléculas do monômero não tenham sido incorporadas na resina, pois um grupo metacrilato da molécula de Bis-GMA pode ter reagido e estar unido covalentemente à estrutura do polímero¹⁹. Independente disto, ainda existirá Bis-GMA não reagido (monômero residual). Peutzfeldt²¹ relatou que entre 25 a 50% dos grupos metacrilatos que aparecem como não reagidos, aproximadamente um décimo está presente como monômero residual.

Diversos trabalhos têm demonstrado que muitas das propriedades físicas e químicas das resinas compostas, como dureza, desgaste, resistência compressiva e de tensões, resistência à flexão, estabilidade dimensional, solubilidade, reações de descoloração e degradação, dependem do grau de polimerização dos seus componentes^{7,10,15,17}. As reações de degradação além da redução na estabilidade de cor e na resistência ao desgaste podem levar a liberação de subprodutos como formaldeído e o ácido metacrílico, comprometendo a biocompatibilidade das resinas²¹. Apesar de melhores propriedades físicas e mecânicas através de maiores níveis de conversão sejam desejáveis, o elevado grau de conversão pode acarretar uma alta contração de polimerização³⁶. Portanto, é imprescindível que se leve em consideração este efeito a fim de se minimizar as tensões de contração de polimerização e preservar a integridade da interface dente-restauração.

Diversos fatores interferem no grau de conversão, como a matriz resinosa, concentração de diluentes, concentração de fotoiniciador e amina, tonalidade e translucidez do material, formato e quantidade das partículas inorgânicas, índices refrativos da matriz e das partículas inorgânicas^{38,39,40}. E ainda relacionados à fotoativação, podemos citar o comprimento de onda e a intensidade da fonte de luz, o tempo de irradiação e a distância entre a fonte de luz e a superfície da resina^{24,41,42,43}.

A espectroscopia no infravermelho oferece uma aproximação direta na avaliação da profundidade de cura dos compósitos fotoativados¹³. A técnica determina o grau de conversão baseada na absorção da radiação no intervalo de frequência infravermelho, devido às vibrações moleculares dos grupos funcionais contidos nas cadeias poliméricas¹⁷.

Alguns métodos têm sido propostos para a análise do grau de conversão com a espectroscopia de infravermelho nas resinas odontológicas. Técnicas na preparação das

amostras introduzidas por Ruyter, consistem num método de transmissão de um filme fino desenvolvido inicialmente para selantes. Outros pesquisadores propuseram modificações nas técnicas de preparação das amostras incluindo a medição da conversão dos polímeros em blocos de resinas ("bulks") ou ainda analisando espécimes de compósito utilizando pastilhas com KBr prensadas, pelo método de transmissão FTIR⁴.

A determinação do grau de conversão dos metacrilatos utilizando o infravermelho médio (MIR) baseia-se na diminuição da intensidade do modo stretching C=C do metacrilato, em 1638 cm⁻¹, durante o processo de polimerização. Este procedimento espectroscópico necessita da presença de uma banda de absorção estável que não muda em consequência da polimerização. Em resinas com composição baseadas no Bis-GMA (ou aquelas relacionadas com monômeros aromáticos), bandas de absorção C=C aromáticas em 1608 ou 1583 cm⁻¹ podem servir como padrão interno de normalização, eliminando assim a necessidade de se considerar a espessura da amostra. Nas resinas baseadas em uretanos-dimetacrilatos, as absorções N-H e C=O podem ser usadas como parâmetros internos. O percentual das ligações duplas de carbono que não reagiram durante a polimerização é obtido pela equação:

$$(\% C = C) = \frac{[Abs(alifática C = C) / Abs(aromática C = C)]_{polímero}}{[Abs(alifática C = C) / Abs(aromática C = C)]_{monômero}} \times 100 \quad (5)$$

$$GC = 100 \% - (\% C = C) \quad (6)$$

O grau de conversão (equação 6) é determinado pela subtração do percentual de ligações duplas não convertidas (%C=C) de 100%.

A região espectral MIR, embora seja rotineiramente utilizada na análise do grau de conversão das resinas, coincide com a região em que a molécula de água apresenta absorção. Previamente a coleta dos espectros das amostras em estudo, um espectro sem amostra é obtido (denominado de fundo ou "background"), com a finalidade de zerar as condições do meio. A Figura 5 mostra um "background" da região do infravermelho médio, onde se observa fortes absorções de água.

Qualquer variação na umidade do ar dentro do espectrômetro, durante a obtenção dos espectros do "background" e da amostra pode causar diferenças na intensidade das linhas de absorção da água, gerando deformações principalmente na banda centrada em 1638 cm⁻¹, associada a C=C alifática.

A Figura 6 mostra o espectro do "background" (linha tracejada) e um espectro de uma resina composta, no caso, a resina TPH (linha contínua), onde se observa uma absorção da

água coincidindo com a banda de absorção alifática C=C, causando visível deformação na mesma.

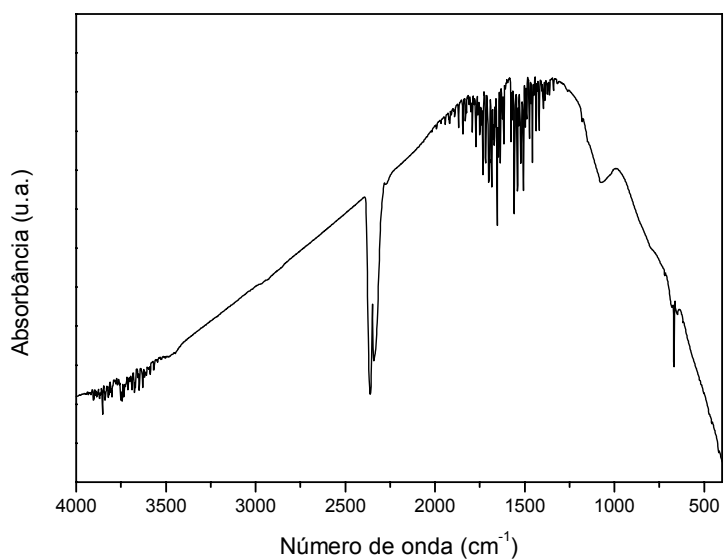


Figura 5: Espectro do "background" na região do infravermelho médio.

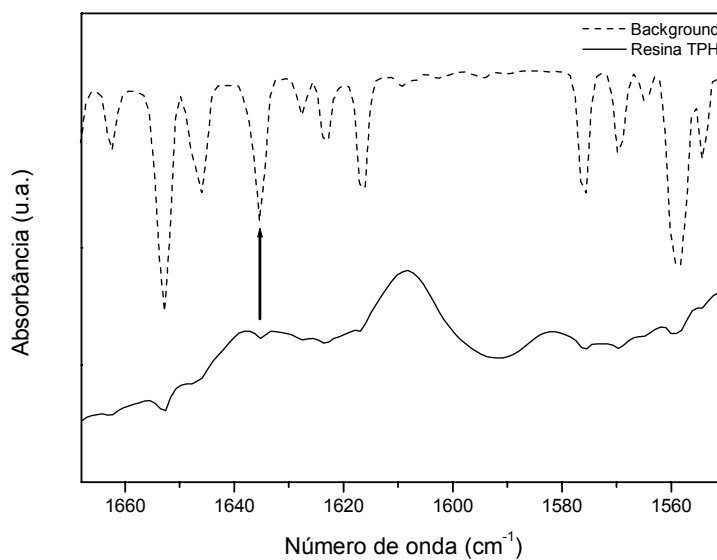


Figura 6: Coincidência entre linha de absorção da água (linha tracejada) presente no ar e banda de absorção (linha contínua) ²⁵.

O uso da região no infravermelho próximo (NIR) ainda tem sido pouco utilizado na determinação do grau de conversão de monômeros odontológicos. Espectros no infravermelho

próximo são compostos principalmente de absorções baseadas em ligações contendo átomos de hidrogênio (C-H, O-H, N-H). Bandas overtone da maioria das absorções fundamentais fortes no MIR são muito fracas para o registro no NIR. Uma comparação de espectros NIR de monômeros de Bis-GMA/TEGDMA e o seu polímero revelaram que bandas de absorção nesta região podem ser úteis na determinação da conversão de monômeros metacrilatos¹⁴. Estes apresentam a primeira banda overtone em 6165 cm^{-1} , uma combinação de bandas $=\text{C-H}$ localizadas em 4743 cm^{-1} e uma absorção aromática C-H em 4623 cm^{-1} .

O grande interesse no estudo do grau de conversão utilizando a espectroscopia NIR é atribuído à região utilizada para o estudo. No intervalo espectral em que estão localizadas as bandas de absorção utilizadas para o cálculo do grau de conversão (6165 cm^{-1} , 4743 cm^{-1} e 4623 cm^{-1}) não há absorção de água. Isto é ilustrado pela Figura 7, onde se observa o “background” na região NIR.

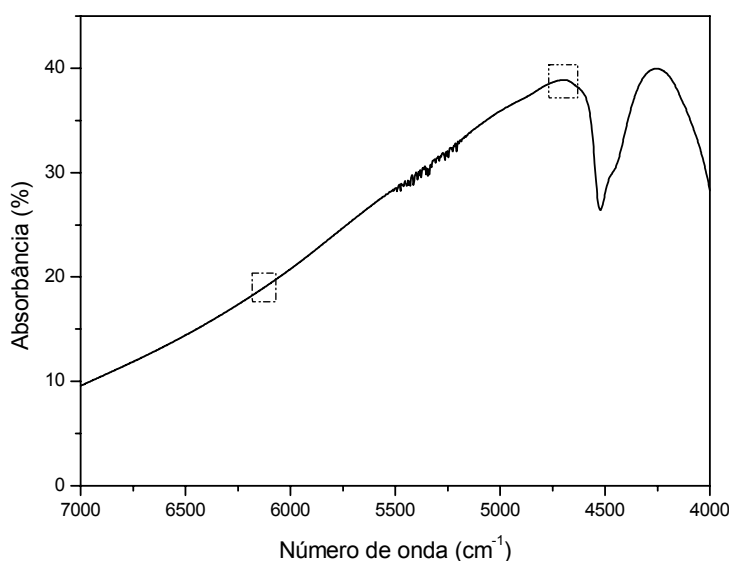


Figura 7: Espectro do “background” na região do infravermelho próximo.

A técnica da espectroscopia no NIR para medição da conversão das resinas dentárias foi avaliada por Stansbury e Dickens¹⁴. O grau de conversão entre as regiões NIR e MIR foram comparados. A análise revelou que a região NIR apresentou vantagens, como precisão, em relação à região MIR. Os autores sugeriram que resultados de conversão obtidos usando um pico aromático como referência interna geralmente tem boa concordância com valores de conversão determinados pela intensidade em 6165 cm^{-1} . Entretanto, para algumas resinas

foram encontrados valores de conversão anômalos com o uso de referência interna, devendo o pico aromático em 4623 cm^{-1} ser usado com cuidado.

Estudos realizados por Conti et al.⁴⁴ compararam o grau de conversão determinado pela espectroscopia NIR utilizando as bandas em 6165 cm^{-1} ($=\text{CH}$ overtone) e em 4623 cm^{-1} (C-H como referência interna) da resina composta comercial Esteht-X, baseada em Bis-GMA, obtendo êxito na determinação do grau de conversão usando espectros nesta região.

A proposta do presente trabalho é um estudo com base na variação da intensidade da banda alifática $=\text{CH}_2$, em 4743 cm^{-1} , utilizando como padrão interno a absorção aromática C-H, em 4623 cm^{-1} . A Figura 8 apresenta espectros característicos de absorção de uma resina odontológica na região entre 4500 a 4800 cm^{-1} .

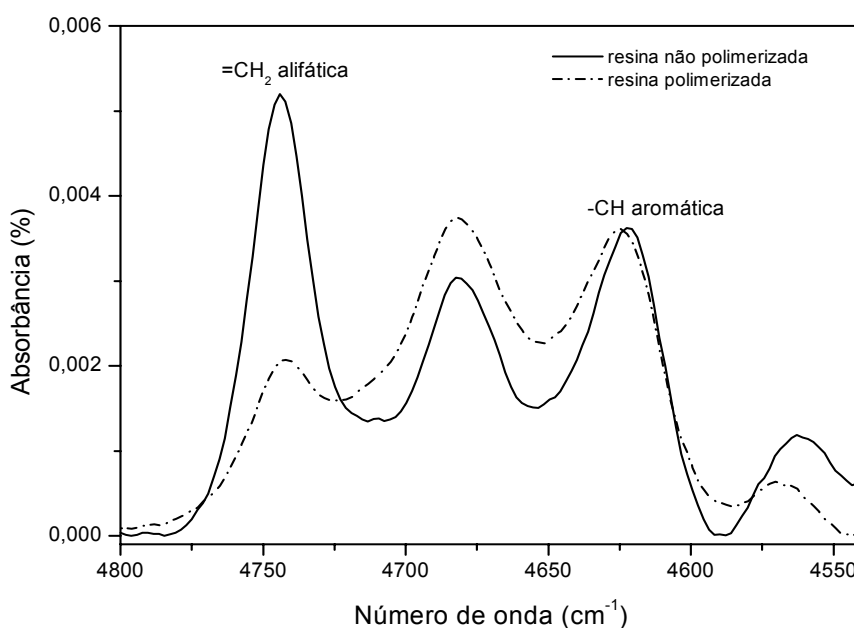


Figura 8: Espectros de absorção de uma resina composta. A linha contínua representa o espectro da resina não polimerizada e a linha tracejada da resina polimerizada.

O grau de conversão é obtido pela razão da intensidade de absorção entre os picos do grupamento CH_2 alifáticos localizados em 4743 cm^{-1} e os picos aromáticos localizados em 4623 cm^{-1} antes e após a polimerização, utilizando as equações 5 e 6.

2.4. ENSAIO DE DUREZA

A dureza é definida como a resistência de um material à penetração em sua superfície. Os ensaios de dureza são amplamente utilizados na caracterização de materiais e no estudo de propriedades mecânicas. Conforme são conduzidos, os ensaios de dureza podem ser divididos em três principais grupos: dureza por choque, por risco e por penetração.

Os ensaios de dureza por risco foram os primeiros a serem realizados e são baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar um outro. Um sistema qualitativo e arbitrário de indexação da dureza surgiu em 1822, conhecido por escala de Mohs⁴⁵. Esta escala consiste em uma tabela de 10 minerais padrões arranjados em ordem crescente quanto à possibilidade de ser riscado pelo mineral seguinte. A escala se apresenta da seguinte forma: talco, gipsita, calcita, fluorita, apatita, ortoclásio, quartzo, safira e diamante. A dureza por risco é mais utilizada no ramo da mineralogia ou em certos estudos de pesquisa mais especializados.

O ensaio de dureza por choque consiste de um ensaio dinâmico cuja impressão na superfície do material é causada pela queda livre de um êmbolo com uma ponta padronizada de diamante. Nos ensaios de dureza dinâmica, o valor da dureza é proporcional à energia de deformação consumida para formar a marca no corpo de prova e representada pela altura alcançada no rebote do êmbolo. Nessas condições, um material dúctil consome mais energia na deformação do corpo de prova e o êmbolo alcançará uma altura menor no retorno, indicando, conseqüentemente, uma dureza menor. Desses métodos destaca-se a dureza Shore. O equipamento de dureza Shore é leve e portátil, sendo adequado para ensaios em campo e determinação de dureza de peças grandes e de alta dureza.

Os ensaios de dureza por penetração ou indentação são os mais utilizados no ramo da Metalurgia e da Mecânica e citados nas especificações técnicas. Nestes ensaios, um penetrador ou indenter é forçado contra a superfície do material testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. A área da marca superficial formada ou a sua profundidade são medidas e correlacionadas com um valor numérico que representa a dureza do material. Esta correlação é baseada na tensão de que o penetrador necessita para vencer a resistência da superfície do material e depende diretamente das forças de ligações entre os átomos, íons ou moléculas, assim como da resistência mecânica⁴⁶. Quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o valor de dureza.

A dureza é definida como a razão entre a carga aplicada (P) e a área superficial da impressão (A) provocada na superfície do material.

$$Dureza = \frac{P}{A} \quad (7)$$

A carga e a forma do penetrador variam para cada tipo de ensaio. Cada teste apresenta uma equação para o cálculo da dureza que leva em consideração a carga aplicada e parâmetros da figura impressa pelo penetrador na superfície da amostra. Os testes de dureza mais utilizados são os de dureza Brinell (HB), Rockwell (HR), Knoop (HK) e o Vickers (HV). Os dois últimos testes são conhecidos como testes de microdureza por causar uma impressão microscópica no material testado. São ideais para medir a dureza de materiais frágeis, de peças pequenas ou extremamente finas.

O ensaio de dureza Brinell, inicialmente proposto em 1900, foi o primeiro ensaio de penetração padronizado e reconhecido industrialmente. Consiste em comprimir uma esfera de aço temperado ou de carboneto de tungstênio, na superfície do material a ser testado com carga de 500 a 3000 kgf e tempo de 10 a 15 segundos, formando uma calota esférica. O diâmetro da impressão é medido por meio de microscópio.

O ensaio de dureza Rockwell foi introduzido em 1922 e é o método mais utilizado internacionalmente. O penetrador pode ser um diamante esferocônico com ângulo de 120° e ponta ligeiramente arredondada ou uma esfera de aço endurecida de diâmetros variados. A carga pode variar entre 3 a 150 kgf.

A dureza Vickers, introduzida em 1925, usa como penetrador uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de 136° entre faces opostas. Durante os ensaios de microdureza a carga pode variar de 0,01 a 1kgf e é mantida constante por um tempo específico entre 10 a 30 s. O penetrador de Vickers, como mostra a Figura 9, é pressionado na amostra deixando uma pirâmide de base quadrada em sua superfície. O número da dureza Vickers é uma função da carga aplicada (P) e da diagonal (d) da base quadrada da impressão na superfície do material, conforme a equação abaixo:

$$HV = \frac{1,854P}{d^2} \quad (8)$$

Como a carga é dada em kgf ou N e a diagonal em mm, a dimensão da dureza Vickers é geralmente expressa em N/mm² ou kgf/mm².

O teste de microdureza Knoop é semelhante à microdureza Vickers, permitindo aplicação de cargas entre 0,01 e 1 kgf, diferenciando basicamente pela forma piramidal alongada do penetrador.

Os ensaios de microdureza requerem uma preparação cuidadosa dos corpos de prova (lixamento e polimento) para que a impressão seja nítida. Quando o corpo-de-prova é muito pequeno é recomendável embuti-lo em baquelite, para uma maior fixação e tornar a sua superfície perpendicular ao penetrador⁴⁷.

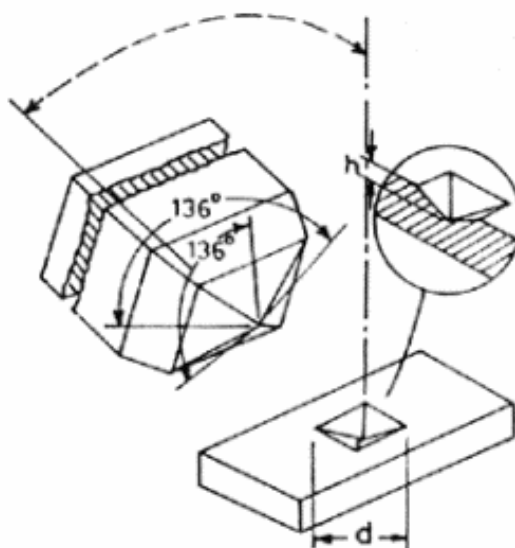


Figura 9 : Penetrador de Vickers e a impressão na superfície do material testado.

Os ensaios de microdureza Knoop e Vickers são muito utilizados para a análise dos materiais odontológicos. A profundidade de cura das resinas compostas têm sido frequentemente avaliadas por testes de microdureza. Estes testes apresentam as vantagens de serem relativamente baratos, não destrutivos, rápidos e de ter boa correlação com o método de grau de conversão de espectroscopia infravermelha^{15,16,38,48}. Conti et al.⁴⁴ avaliaram a microdureza Vickers e o grau de conversão com a espectroscopia NIR da resina composta Esthet X e mostraram que os dois parâmetros estão relacionados.

2.5. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA E EXTENSOMETRIA

Uma boa adaptação marginal entre o material restaurador e a estrutura dental é um fator importante para o sucesso do tratamento clínico. As condições clínicas a que são submetidos os materiais restauradores, relacionadas às mudanças térmicas intra-orais, podem produzir alterações volumétricas e comprometer a integridade da interface dente-restauração. A cavidade bucal é um meio que está constantemente sofrendo variações de temperatura. Spierings et al.⁴⁹ relataram uma temperatura mínima de 14°C e máxima de 56 °C no meio bucal. Palmer et al.⁵⁰ sugeriram valores de 0 °C a 67 °C para as variações de temperatura no meio bucal, associadas à dieta alimentar. Mediante as variações de temperatura na cavidade bucal, uma importante propriedade dos materiais de uso odontológico é o coeficiente de expansão térmica, definido como a razão entre a variação percentual de uma de suas dimensões e a variação de temperatura.

Grandes diferenças entre o coeficiente de expansão térmica das estruturas dentárias e dos materiais restauradores podem levar as diferentes mudanças dimensionais e causar fraturas, microinfiltrações, sensibilidade, cáries secundárias e exposições pulpares. Bullard et al.⁵¹, demonstraram uma correlação entre microinfiltração e o coeficiente de expansão térmica, sugerindo que com o uso de materiais restauradores de baixo coeficiente de expansão térmica controla-se melhor a microinfiltração. Assim, um importante critério a ser considerado para a seleção de um material restaurador em sua aplicação clínica é um coeficiente de expansão térmica com valores próximos às estruturas dentais. O coeficiente de expansão térmica dos compósitos dentais tem sido estudado por diversos pesquisadores e está entre 20 e 80 $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$ ^{52,53,54}. Já o coeficiente de dilatação térmica de dentes humanos foi estudado por Henschang⁵⁵ apresentando os seguintes valores: 17 $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$ (ou $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) para o esmalte, 11 $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$ para dentina e 9 $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$ para a raiz.

O coeficiente de expansão térmica linear é uma propriedade física inerente a cada material. A dilatação térmica é dada pela equação:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T \quad (9)$$

sendo ΔL a variação do comprimento do material, L_0 o seu comprimento inicial e α o coeficiente de dilatação (ou expansão) linear.

Para se determinar o coeficiente de expansão térmica, técnicas como dilatometria⁵⁵, análise termomecânica (TMA)^{52,53,56} e a extensometria^{6,57,58} têm sido utilizadas.

A extensometria tem sido empregada com certa frequência no estudo de expansão térmica de materiais odontológicos. Versluis et al.⁵⁷ utilizaram a extensometria para avaliar o

coeficiente de expansão térmica de resinas compostas, fazendo uma variação de temperatura entre 26°C e 75°C. Para os autores, a técnica demonstrou facilidade de uso e eficiência, devido à alta sensibilidade dos extensômetros, capazes de medir qualquer variação na expansão ou contração das resinas. Sakagushi et al.^{59,60} utilizaram a extensometria para medir a contração de polimerização das resinas, verificando que a técnica também é eficiente para estudar o processo de cura dos materiais e, conseqüentemente, estudar a cinética de polimerização. Santos⁶ utilizou a extensometria para avaliar a expansão térmica do cimento endodôntico MTA e de um cimento endodôntico experimental (intitulado de CER). Seixas⁵⁸ através da técnica determinou o coeficiente de expansão térmica de compósitos utilizados na colagem ortodôntica.

Na técnica de extensometria, são utilizados dispositivos conhecidos com extensômetros ou "strain gauge", que consistem em elementos resistivos sensíveis, capazes de transformar pequenas variações de dimensões em variações equivalentes de sua resistência elétrica⁶¹.

O surgimento da extensometria ocorreu em 1856, quando William Thompson percebeu a variação da resistência elétrica de um condutor quando submetido à força de tração. Na década de 1930 a 1940, Roy Carlson aplicou este princípio na construção do extensômetro de fio livre. Em 1937, Edward Simmons e Arthur Ruge, trabalhando independentemente, utilizaram pela primeira vez, fios metálicos colados à superfície de um corpo de prova para a medida de deformações, o que levou ao desenvolvimento dos extensômetros atualmente utilizados.

A técnica da extensometria possui grande aceitação e aplicações em diversas áreas apresentando grande confiabilidade nos resultados. Algumas das vantagens em relação à dilatométrica são: alta precisão de medida, baixo custo, facilidade de uso, possibilidade de se efetuar medidas à distância, em meio aquoso ou gasoso, além de permitir variação do formato da amostra e no tipo de material. Uma desvantagem é o não reaproveitamento do extensômetro.

O extensômetro é basicamente formado por uma base, grade com um elemento resistivo e terminais (Figura 10).

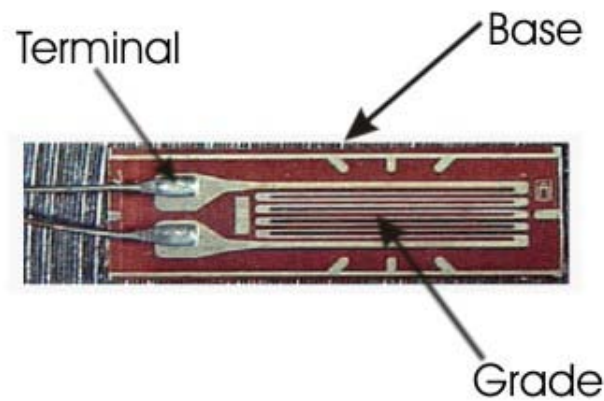


Figura 10: Esquema de um extensômetro com indicativo das principais partes.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se num circuito elétrico do tipo Ponte de Wheatstone (Figura 11) e no fato da resistência elétrica de um material ser diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional a área transversal, ou seja,

$$R = \rho \left(\frac{L}{A} \right) \quad (10)$$

sendo L o comprimento da resistência do extensômetro, A é a área da secção transversal do fio da resistência que compõe o extensômetro e ρ a resistividade do material com que é feito o extensômetro.

A ponte de Wheatstone foi descrita pela primeira vez por Christie em 1833, a qual é formada por quatro resistências, uma fonte de alimentação e um galvanômetro⁶¹.

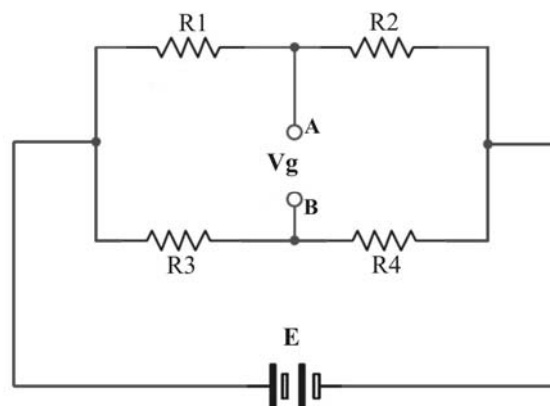


Figura 11: Ponte de Wheatstone.

A característica principal deste circuito é que quando esta ponte está em equilíbrio, ou seja, quando o produto das resistências opostas for igual ($R_1R_4 = R_2R_3$), a diferença de potencial (V_g) entre os pontos A e B é igual à zero. Se por algum motivo, o valor da resistência de um dos elementos que faz parte desta ponte é modificado, aparecerá uma diferença de potencial V_g diferente de zero. A medida de expansão térmica por extensometria baseia-se exatamente neste fato.

Na técnica, o extensômetro é colado na amostra da qual se deseja estudar a expansão térmica e o conjunto formado será um dos braços da ponte de Wheatstone. Quando ocorrer qualquer variação na resistência do extensômetro devido a variação térmica da amostra, uma tensão V_g será registrada. A tensão V_g , neste caso pode ser descrita como:

$$V_g = \frac{E}{4} K \varepsilon = \frac{E}{4} \frac{\Delta R}{R} \quad (11)$$

sendo E a tensão de alimentação do circuito, K o fator do extensômetro, ε ($\Delta L/L_0$) a deformação, ΔR a variação da resistência e R a resistência inicial do extensômetro.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAL

As resinas utilizadas (ambas na cor A3) são apresentadas na Figura 12 e informações das mesmas são apresentadas na Tabela 1.



Figura 12: Resinas compostas utilizadas.

Tabela 1: Informações dos compósitos estudados.

Material	Composição				
	Matriz Orgânica	Partículas Inorgânicas			
		Tipo	Peso (%)	Volume (%)	Tamanho Médio (µm)
TPH Spectrum	Bis-GMA Uretano Modificado	Boro Silicato de Alumínio, Bário Silanizado e Sílica Pirolítica	79*	57*	0,8*
Filtek P60	Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA	Zircônia / Sílica	83**	61	0,19 a 3,3

*Dados obtidos em contato com o fabricante: www.dentsply.com.br

** Dados obtidos em contato com o fabricante: www.3m.com.br

A resina TPH Spectrum é um material micro-híbrido, indicado para dentes anteriores e posteriores. Sua recomendação técnica é de incremento máximo de 2 mm com ciclos de polimerização de no mínimo 20 segundos.

A resina Filtek™ P60 é um material indicado para dentes posteriores. Sua recomendação técnica é de incrementos em espessura inferior a 2,5 mm com fotopolimerização de 20 segundos por incremento.

Como fonte de luz fotopolimerizadora foi utilizada o aparelho de luz halógena convencional (CL-K50 da Kondortech), com comprimento de onda de 400 a 500 nm, ponteira com diâmetro de 9,5 mm e densidade de potência de 233 mW/cm² (Figura 13).



Figura 13: Fotopolimerizador CL-K50 (Kondortech).

3.2. MÉTODO

3.2.1. CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a obtenção das amostras, anéis de alumínio de 1, 2, 3 e 4 mm de espessura e 9,5 mm de diâmetro foram preenchidos com a resina não polimerizada. Uma placa de vidro foi revestida por um plástico preto sobre o qual foi posicionada uma laminula de vidro e em seguida o anel (Figura 14). Com o auxílio de uma presilha o anel foi preso à placa de vidro impedindo a movimentação deste durante a inserção da resina.

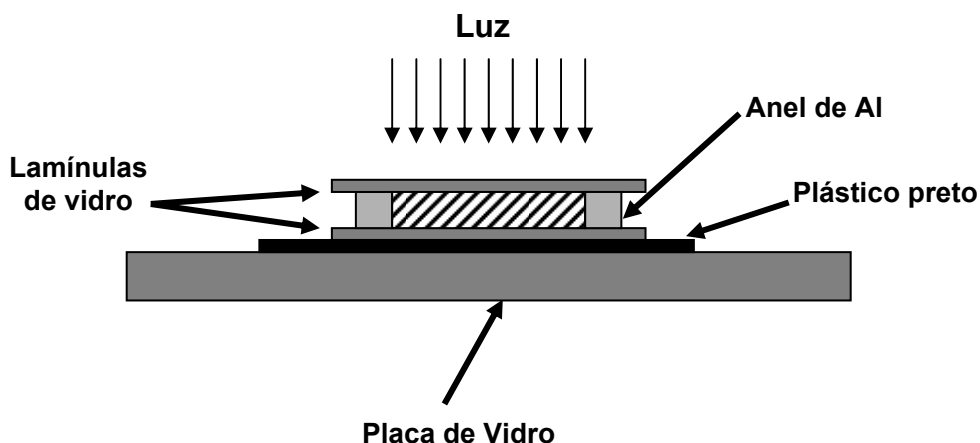


Figura 14: Arranjo experimental utilizado na confecção das amostras.

Após o preenchimento dos anéis com o compósito, outra lâmina e placa de vidro foram posicionadas sobre o anel para regularização das superfícies. Após esta regularização, a placa de vidro foi removida e a resina polimerizada com tempo de exposição de 40 segundos. A fonte de luz foi mantida o mais próximo possível do material a ser polimerizado. Após a fotoativação, as amostras foram armazenadas em ambiente escuro durante 24 horas. Decorrido este período, os discos de resina foram removidos dos anéis e submetidos às análises de grau de conversão, ao ensaio de microdureza e medidas de expansão térmica.

3.2.2. ANÁLISE DE GRAU DE CONVERSÃO (GC)

Para facilitar a compreensão, as medidas de grau de conversão foram divididas em 3 etapas.

1ª Etapa: Desgaste das amostras

Nesta etapa, o objetivo é retirar material das superfícies (irradiada e não irradiada) de cada amostra, controlando a profundidade de extração. Para tanto, os discos de resina foram colados em um dispositivo, confeccionado no próprio laboratório, acoplado a um micrômetro Mitutoyo de precisão de 0,01mm. Tal dispositivo foi preso a uma furadeira fresadora com coordenada XY, marca Cardoso modelo FFPC-35 (Figura 15A) e com uma fresa de topo da OSG modelo EMS D844 de 3,0 mm de diâmetro (Figura 15B) realizou-se o desgaste uniforme das amostras em dois décimos de milímetro a uma rotação de 500 rpm.

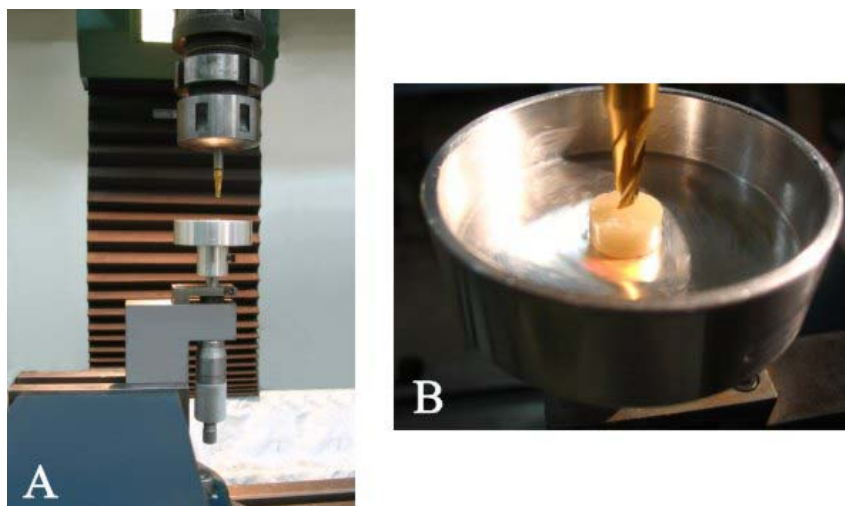


Figura 15: (A) Sistema utilizado no desgaste da resina acoplado na morsa da máquina fresadora; (B) visualização da amostra sendo desgastada.

2ª Etapa: Confeção das pastilhas

Para a preparação das pastilhas, misturou-se 20 mg do compósito não polimerizado com 150 mg de brometo de potássio (KBr), utilizando um almofariz e pistilo de ágata durante 50 minutos. O pó resultante foi colocado em um pastilhador e prensado em um anel de alumínio com uma pressão de 10MPa, obtendo-se, desta forma, pastilhas com espessuras variando entre 0,5 e 0,6 mm. Para pastilhas do compósito polimerizado foi realizado o mesmo procedimento, porém utilizando-se 20 mg do pó da resina extraído das superfícies dos discos de resina.

3ª Etapa: Obtenção e análise dos espectros

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrômetro FTIR da Nicolet, modelo Nexus 670 (Figura 16), na região espectral entre 5.000 e 4.500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras, utilizando o método de transmissão.

A análise dos espectros foi feita em um programa do próprio espectrômetro denominado Omnic, no qual se obteve as intensidades das bandas de absorção. Para a determinação percentual do grau de conversão (GC) dos monômeros em polímero, foram utilizadas as equações 5 e 6.



Figura 16: Espectrômetro Nexus 670 (Nicolet).

Para medidas de grau de conversão foram feitas três amostras de cada espessura. Para cada amostra foram coletadas 15 corridas, obtendo-se uma média destas 15 repetições para cada amostra.

3.3. ENSAIO DE MICRODUREZA

Para a análise de microdureza foi preparada uma amostra para cada espessura. Os testes foram realizados no aparelho HMV 2000, da Shimadzu (Figura 17), utilizando o método de Vickers, com carga de 50 gramas por 15 segundos.

Para a realização das indentações nos corpos-de-prova, as superfícies foram limpas com papel toalha. As medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas superfícies irradiadas (faces voltadas à fonte de luz) e nas superfícies não irradiadas (faces opostas à fonte de luz) correspondentes às profundidades entre 1 e 4 mm, em cinco diferentes pontos (Figura 18). Após cada indentação, foram mensuradas as diagonais da base da pirâmide impressa no material, sendo transformadas em valores de microdureza Vickers (HV) diretamente pelo aparelho. Em seguida, obteve-se a média das cinco leituras realizadas em cada superfície analisada.

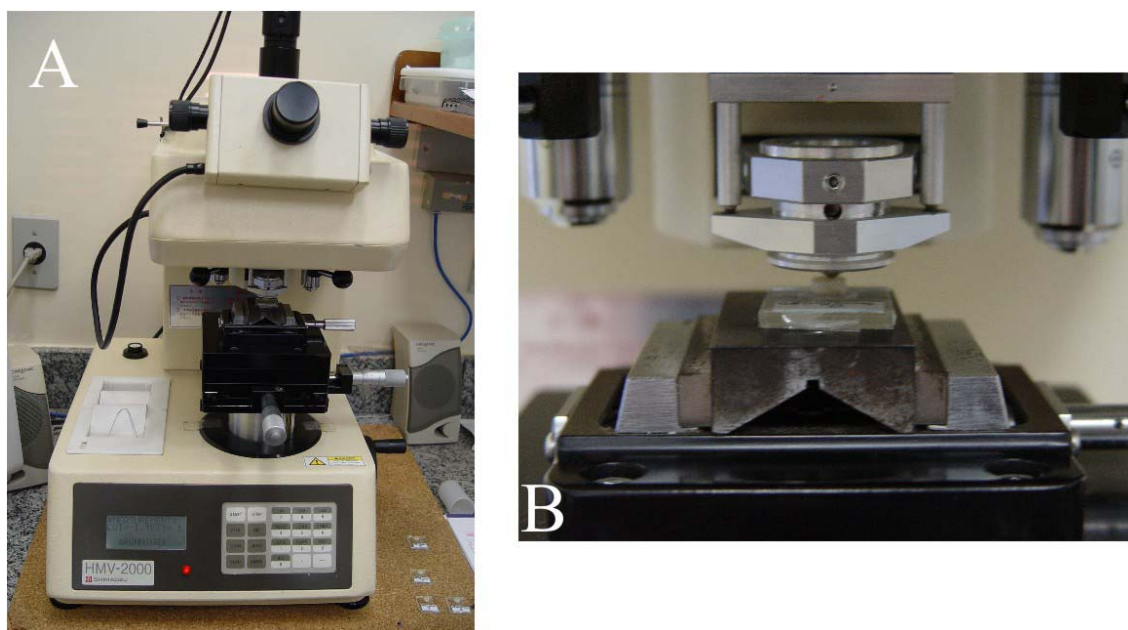


Figura 17: (A) Microdurômetro; (B) detalhe da indentação do disco de resina.

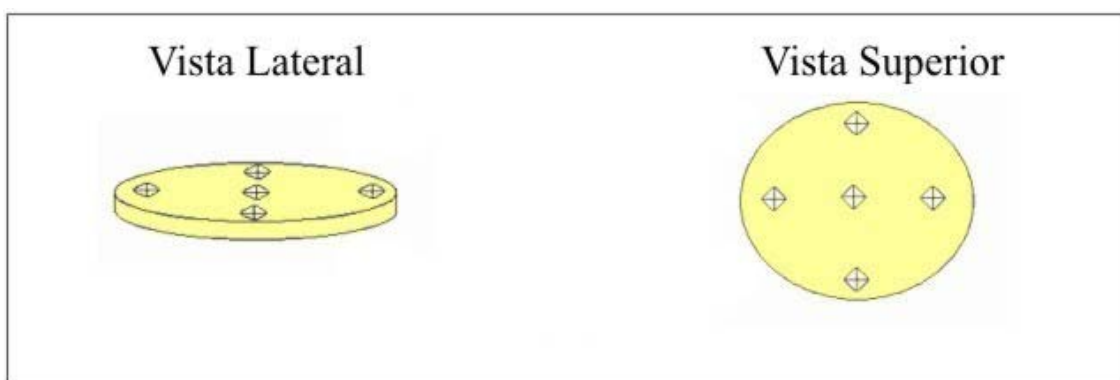


Figura 18: Representação das localizações das indentações na face irradiada e não-irradiada dos corpos-de-prova.

3.4. EXPANSÃO TÉRMICA

Para o estudo de expansão térmica foi preparada uma amostra para cada espessura de resina (1, 2, 3 e 4 mm). Decorrido o período de 24 horas, extensômetros (KFG-02-120-C1-11, KYOWA) foram colados na base das amostras (superfície não irradiada diretamente) seguindo recomendações do fabricante. Inicialmente as amostras foram lixadas, no intuito de obter uma superfície plana com ranhuras transversais para melhorar adesão do extensômetro; em seguida as amostras foram limpas com gaze e clorethene VG para remoção de qualquer resíduo que possa ter permanecido na sua superfície. Para a colagem foi usada uma cola

apropriada (M Bond AE 10, da Measurements Group, INC), que suporta temperaturas entre -195°C e 95°C. A base do extensômetro foi posicionada no centro de cada amostra. Tanto a amostra como a base do extensômetro recebeu uma camada de cola. O conjunto foi colocado entre duas barras de silicone, as quais foram mantidas prensadas por uma pinça por um período de 12h. Para finalizar o preparo das amostras, os cabos do extensômetro foram soldados a terminais próprios e estes, por sua vez, a fios com medidas padronizadas (diâmetro de 0,62 mm). A Figura 19 mostra o extensômetro colado na superfície da amostra de resina e soldado nos terminais.



Figura 19: Amostra com extensômetro colado em sua superfície.

Para determinação do coeficiente de expansão térmica, estudou-se a variação de deformação térmica do material em função da temperatura, mais especificamente no intervalo de temperatura de 30 a 66°C. No entanto, neste caso, faz-se necessário eliminar a expansão térmica do próprio extensômetro. Para tanto, utilizou-se uma amostra de quartzo como referência, fixando em sua superfície um extensômetro do mesmo tipo e resistência. O quartzo possui um coeficiente de expansão térmica muito baixo ($0,55 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$) quando comparado ao da amostra em estudo. Consequentemente, um circuito meia ponte de Wheatstone foi utilizado (Figura 20), onde duas resistências eram externas, ou seja, extensômetros colados na amostra e no quartzo, e outras duas são fixas e contidas internamente ao equipamento indicador.

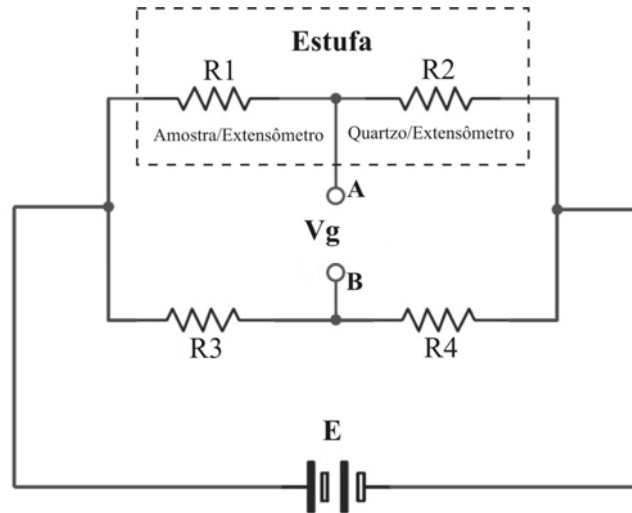


Figura 20: Circuito meia ponte de Wheatstone utilizado para o estudo de expansão térmica.

Neste caso, como duas resistências do circuito são submetidas à variação de temperatura, a equação da tensão V_g passa a ser:

$$V_g = \frac{E}{4} K(\varepsilon_a - \varepsilon_q) \quad (12)$$

sendo ε_a e ε_q são o coeficiente de expansão térmica da amostra mais do extensômetro e do quartzo mais do extensômetro, respectivamente. Como o coeficiente de expansão térmica do quartzo é conhecido, o coeficiente de expansão térmica da amostra é determinado a partir de V_g .

O indicador de deformação usado para realizar tais medidas foi um TRANSDUTEC, modelo TMDA. O sistema amostra e quartzo, ambos com extensômetro, foi posicionado no interior de uma estufa odontológica (Figura 21) e as leituras no indicador de deformação foram feitas a cada 3°C, no intervalo de 30 a 66°C. A temperatura foi monitorada por um termopar de cromel-alumel (tipo K) ligado a um multímetro digital Icel, modelo 5770A com precisão de 1°C. Para cada amostra foram realizados cinco ciclos de medidas, procurando sempre partir das mesmas condições de temperatura. Para uma melhor acomodação das tensões, geralmente existentes no material referência, na amostra, na película de cola entre extensômetro e material, e na solda dos fios⁶², os dois primeiros ciclos não foram considerados. Além disso, mudanças no coeficiente de expansão térmica entre o primeiro e o segundo ciclo térmico pode ser resultado de uma polimerização adicional durante o primeiro ciclo de aquecimento⁶³.

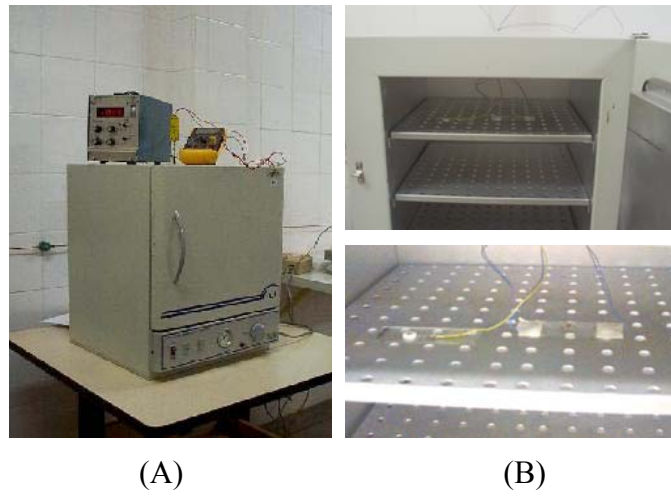


Figura 21: (A) Sistema utilizado para medidas de expansão térmica; (B) detalhe da amostra na estufa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. GRAU DE CONVERSÃO

Os resultados de grau de conversão obtidos são apresentados na Tabela 2 e representados graficamente na figura 22. Estas medidas foram realizadas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 mm. Os valores da tabela são as médias entre os valores de DC de 3 amostras de cada espessura. O valor de DC de cada amostra é a média entre valores obtidos de 15 espectros. O anexo 1 apresenta a razão das alturas das bandas de absorção utilizadas na determinação do grau de conversão.

Tabela 2: Grau de conversão (%) das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum. A espessura 0 mm corresponde à face da amostra irradiada.

Resina \ Espessuras (mm)	0	1	2	3	4
Filtek P60	63,6 ± 0,3	62,9 ± 0,2	61,9 ± 0,1	60,4 ± 0,1	57,4 ± 0,1
TPH Spectrum	58,8 ± 0,2	57,1 ± 0,6	56,5 ± 0,5	54,2 ± 0,5	52,0 ± 0,2

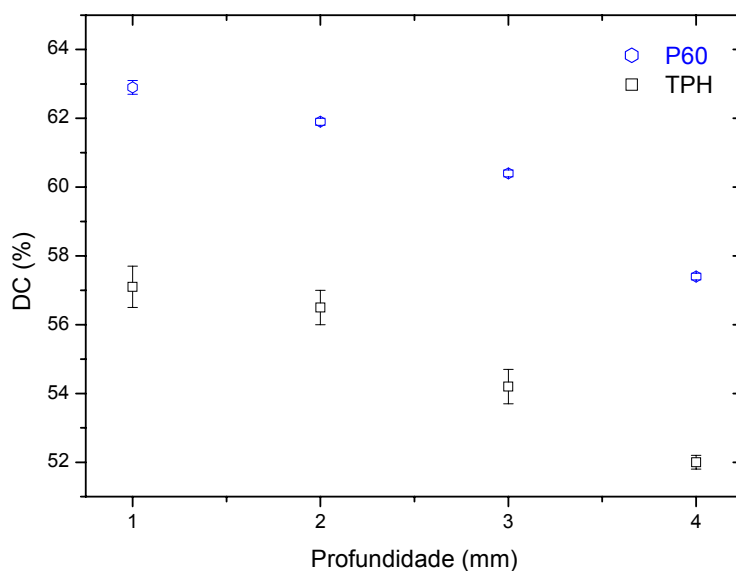


Figura 22: Representação gráfica do grau de conversão e profundidade das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum.

Nota-se uma diminuição no grau de conversão em profundidade para as duas resinas. A resina Filtek P60 apresentou diferenças significativas entre as profundidades, demonstrando uma maior diminuição no grau de conversão a partir da profundidade de 3 mm. Para a resina

TPH Spectrum, houve também uma redução no grau de conversão nas profundidades estudadas e diferença significativa só foi observada a partir da profundidade 2 mm. A diminuição do grau de conversão em profundidade das resinas fotoativadas já era esperada, tendo em vista que a intensidade da radiação decai exponencialmente com a espessura do material. Desta forma, as moléculas de canforquinona localizadas em regiões mais profundas receberão menor intensidade de radiação. Consequentemente, menos radicais livres serão formados acarretando menor grau de conversão^{38,64}. A polimerização em diferentes profundidades utilizando fontes de luz com diferentes densidades de potência foi estudada por Rueggeberg et al.⁴¹. A variação de DC com a profundidade aqui reportada concorda com os resultados de Rueggeberg et al. quando utilizaram fonte de luz de mesma densidade de potência do presente trabalho.

A técnica da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) foi utilizada por Bala et al.⁶⁵ no estudo do grau de conversão de algumas resinas restauradoras usando amostras na forma de "bulk" de 2 mm de espessura. As resinas foram polimerizadas por 40 segundos com uma fonte de luz halógena com uma ponteira de diâmetro de 8 mm e intensidade de 600mW/cm². Dentre as resinas estudadas a Filtek P60 apresentou um valor médio de grau de conversão de (55,6±0,7)%, portanto não concordando com os nossos resultados. Esperar-se-ia que com uma densidade maior de energia a média obtida no "bulk" fosse maior que na profundidade de 2 mm.

Alguns fatores relacionados à composição da resina podem interferir no grau de conversão. A resina Filtek P60 apresentou valores de grau de conversão superiores àqueles obtidos com a TPH Spectrum em todas as profundidades. O maior grau de conversão, neste caso, pode ser atribuído à presença do monômero Bis-EMA na composição da resina Filtek P60. Sideridou et al.⁶⁶ analisaram a influência da estrutura química sobre o grau de conversão dos monômeros dimetacrilatos usados na preparação das resinas dentais. Em seu estudo, afirmaram que os monômeros à base de Bis-EMA, apresentam uma maior mobilidade. O Bis-EMA é estruturalmente análogo ao Bis-GMA com um anel central rígido, sem dois grupos hidroxila pendentes, que são responsáveis pela sorção de água e alta viscosidade do Bis-GMA, devido as fortes ligações de hidrogênio. A menor viscosidade do Bis-EMA promove um aumento na mobilidade das moléculas dos monômeros e na flexibilidade da cadeia polimérica e, consequentemente na frequência e probabilidade de reação entre os monômeros, condição que contribuiria para um maior grau de conversão. As partículas de cargas também exercem um importante papel na atenuação da luz e consequentemente sobre a profundidade de cura. Quanto maior a proporção das partículas inorgânicas, maior a dificuldade de

penetração da luz⁶⁴. Ruyter e Oyased⁴ relataram que o máximo espalhamento da luz ocorre quando o tamanho das partículas inorgânicas corresponde à metade do comprimento de onda da luz ativadora. O pico de comprimento de onda da luz incidente é de aproximadamente 0,47 μm , portanto o máximo espalhamento ocorreria para partículas com tamanho de aproximadamente 0,24 μm . Este espalhamento pode reduzir a quantidade de luz que é transmitida através da resina. O tamanho de partículas inorgânicas da Filtek P60 está no intervalo entre 0,19 e 3,3 μm e a resina TPH Spectrum contem partículas com tamanho médio de 0,8 μm . Apesar da distribuição de tamanho de partículas ser desconhecida, tudo indica que a resina Filtek P60 contém um maior número de partículas com dimensões mais distantes de 0,24 μm . Consequentemente, as partículas espalhariam menos luz o que contribui para um maior grau de conversão.

O grau de conversão utilizando espectros na região do infravermelho médio (MIR) foi determinado por Moraes²⁵. Não foi possível comparar os valores de grau de conversão aqui apresentados com àqueles obtidos por Moraes²⁵. Apesar de ter sido utilizada a mesma fonte, observamos que a mesma não fornecia a mesma potência que antes. Mesmo se este fato não ocorresse, a comparação só seria possível para a resina Filtek P60, já que a composição de TPH Spectrum foi alterada entre um trabalho e outro. De qualquer maneira, é importante ressaltar a diferença na precisão dos valores obtidos. Os erros do grau de conversão das medidas de Moraes²⁵ são da ordem de $\pm 3\%$. Acreditamos que este maior erro é devido à presença de transições de absorção da água na região MIR. Moraes²⁵ mediu um número elevado de espectros de uma mesma amostra até obter uma quantidade de espectros que permitissem determinar o grau de conversão. Nós não tivemos a mesma dificuldade devido a baixa dispersão dos resultados (ver os dados no anexo 1).

Os resultados de grau de conversão utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo apresentaram um erro de décimo de per cento, mostrando que a região NIR é melhor para a determinação do grau de conversão. A não existência da absorção de água permitiu a obtenção de espectros com bandas bem definidas (sem deformações) e a reprodutibilidade dos resultados.

4.2. ENSAIO DE MICRODUREZA

Os resultados obtidos da microdureza Vickers das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum na superfície irradiada e nas profundidades de 1 a 4 mm estão resumidos na Tabela 3 e representados graficamente na Figura 23. Os valores correspondem ao valor médio das 5

leituras realizadas para cada amostra. O anexo 2 apresenta todas as medidas realizadas para cada face (irradiada e não irradiada) das amostras.

Tabela 3: Medida de microdureza Vickers (Kgf/mm^2) das resinas estudadas. A espessura 0 mm corresponde à face por onde a amostra foi irradiada.

Resina \ Espessuras (mm)	0	1	2	3	4
Filtek P60	89 ± 1	88 ± 2	87 ± 3	77 ± 2	62 ± 4
TPH Spectrum	58 ± 2	56 ± 2	54 ± 1	54 ± 2	42 ± 2

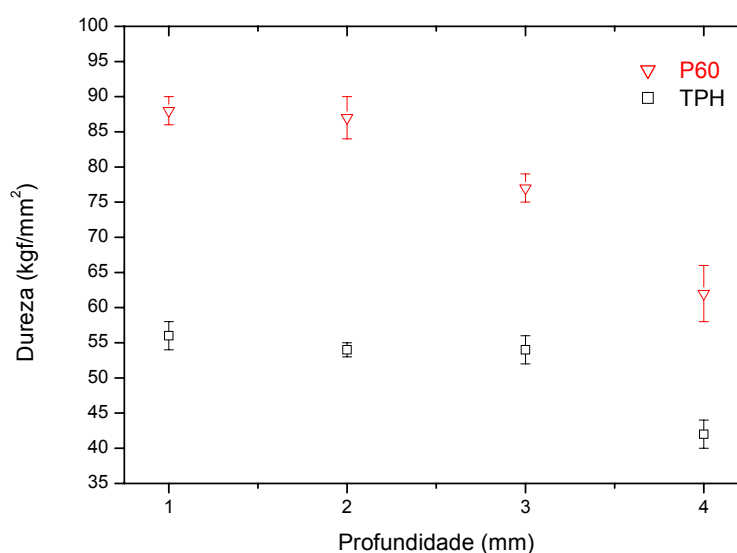


Figura 23: Representação gráfica da dureza e profundidade das resinas Filtek P60 e TPH Spectrum.

A resina Filtek P60 apresentou maiores valores de microdureza quando comparada com a resina TPH Spectrum. Tal fato poderia ser explicado pelo maior conteúdo de partículas inorgânicas da resina Filtek P60, 61% em volume contra 57% na resina TPH Spectrum. Alguns autores^{10,15} encontraram uma correlação positiva entre a fração em volume de partículas inorgânicas e a microdureza Knoop. Além disso, a resina Filtek P60 apresenta como partículas inorgânicas a zircônia que possui dureza superior às partículas de vidro contidas na resina TPH Spectrum. A zircônia na escala Mohs apresenta dureza entre 7 e 8, enquanto os vidros apresentam dureza entre 4,5 e 6,5 na mesma escala⁶⁷. Outro provável fator que contribuiu para o aumento da dureza é o maior grau de conversão encontrado para Filtek P60.

Os valores de microdureza da resina Filtek P60 até a profundidade de 2 mm não apresentaram diferenças significativas em relação à superfície irradiada. Por outro lado, para a resina TPH Spectrum diferença significativa só foi observada para a profundidade acima de 3 mm. Estes resultados são discordantes com os estudos de Rueggeberg e Craig¹⁶, onde a dureza Knoop iniciou a discriminação na profundidade de polimerização de 1 mm, enquanto as diferenças no grau de conversão ocorreram acima de 2 mm.

Estudos utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizados por Yoon et al.⁶⁴ que comprovaram que a técnica se apresentou mais eficiente em verificar o grau de polimerização em relação aos testes de dureza superficial que, medem apenas indiretamente o processo. Dewald e Ferracane¹³ compararam a técnica de dureza com a de FTIR e concluíram que a melhor técnica para avaliar o grau de conversão é a FTIR, visto que este método é mais sensível do que a técnica da dureza para avaliar as mudanças ocorridas nos primeiros estágios da polimerização. Além disso, Ferracane¹⁵ relatou que um número absoluto de dureza não pode ser utilizado para prever um valor de grau de conversão, pois as propriedades mecânicas das resinas são também dependentes da formação da cadeia polimérica, o que pode não ser equivalente à conversão do material.

Para uma correta indicação das resinas é importante uma análise de todas as propriedades, tais como resistência flexural, abrasão, fratura, dureza, entre outras. Vários autores procuram relacionar a dureza com outras propriedades mecânicas das resinas. Embora a dureza seja um típico parâmetro para se indicar o grau de polimerização das resinas compostas, uma elevada dureza superficial não assegura a adequada polimerização em todo corpo da restauração. Assim, faz-se necessária uma avaliação da dureza nas camadas profundas da restauração. Estudos realizados por Yap⁶⁸ comprovaram a eficiência da polimerização em profundidade por meio da razão entre a dureza na profundidade e a dureza na superfície irradiada, considerando uma polimerização adequada em profundidade quando essa razão alcançasse valores de no mínimo 80% em relação à dureza superficial. No presente estudo, quando se avalia a relação dureza profundidade/superfície pôde se observar que as resinas alcançariam uma dureza adequada até a profundidade de 3 mm.

Tabela 4: Relação entre a dureza da superfície irradiada e não irradiada (%).

Resina \ Espessuras	0	1	2	3	4
Filtek P60	100,0	99,2	98,1	86,8	69,9
TPH Spectrum	100,0	96,6	93,1	93,1	72,4

A dureza Knoop da resina Filtek P60 com diferentes métodos de fotoativação foi avaliada por Obici et al.⁶⁹, que independente do método utilizado, relataram não haver decréscimo na dureza até a profundidade de 2 mm, confirmando o resultado aqui obtido.

No estudo de dureza Knoop com a resina Filtek P60 com fonte de 620mW/cm² de densidade de potência, Herrero et al.⁷⁰ obtiveram uma razão entre a microdureza na profundidade a 2 mm e a superfície irradiada de 91,9%, diferindo do resultado encontrado em nosso estudo (98,1%), valor inferior mesmo utilizando fonte de luz com densidade de potência três vezes maior.

Os resultados aqui reportados não permitiram estabelecer uma correlação entre o grau de conversão e a microdureza.

4.3. EXPANSÃO TÉRMICA

As curvas de expansão térmica em função da temperatura mostraram claramente mudança de inclinação entre 40 - 45°C (Figura 24). Este mesmo comportamento foi observado por Sideridou et al.⁷¹, que associaram este fato à temperatura de cristalização vítrea do material (Tg). Assumindo que as resinas TPH e P60 possuem uma Tg em torno desta temperatura, os coeficientes de expansão térmica foram determinados antes e após a Tg. O valor de Tg foi determinado igualando-se as funções lineares de expansão térmica obtidas antes e após a mudança de inclinação. Para confirmar que a mudança observada é devido à transição vítrea faz-se necessário realizar medidas térmicas através de técnicas como TMA (análise termomecânica) e relaxações anelásticas.

Os coeficientes de expansão térmica e as Tg obtidas são apresentadas nas Tabelas 5 e 6. Os valores correspondem ao valor médio de três ciclos realizados para cada material nas quatro diferentes profundidades. O anexo 3 apresenta todas as medidas realizadas para cada amostra.

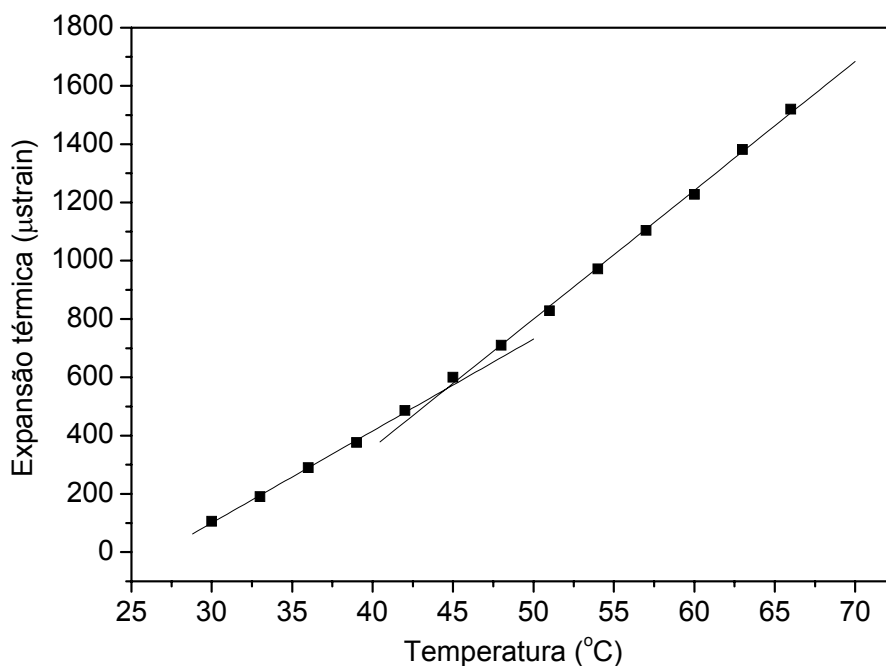


Figura 24: Mudança do coeficiente de deformação em função da temperatura.

Tabela 5: Coeficiente de expansão térmica da resina Filtek P60, em $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, e temperatura de transição vítrea (T_g).

Filtek P60			
Espessura (mm)	30°C - T_g	T_g - 66°C	T_g (°C)
1	$42,4 \pm 0,3$	$54,9 \pm 0,7$	$41,4 \pm 0,8$
2	$42,0 \pm 1,0$	$54,3 \pm 0,9$	$41,0 \pm 3,0$
3	$46,0 \pm 1,0$	$55,4 \pm 0,4$	$47,0 \pm 2,0$
4	$41,0 \pm 0,6$	$55,1 \pm 0,4$	$44,5 \pm 0,4$

Tabela 6: Coeficiente de expansão térmica da resina TPH Spectrum, em $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, e temperatura de transição vítrea (T_g).

TPH Spectrum			
Espessura (mm)	30°C - T_g	T_g - 66°C	T_g (°C)
1	$30,2 \pm 0,7$	$45,6 \pm 0,4$	$44,8 \pm 0,6$
2	$43,0 \pm 1,0$	$52,0 \pm 1,0$	$43,0 \pm 3,0$
3	$41,0 \pm 1,0$	$53,0 \pm 1,0$	$43,6 \pm 0,6$
4	$48,7 \pm 0,8$	$68,3 \pm 0,4$	$42,7 \pm 0,4$

Como a maioria dos valores obtidos apresenta erro maior que $0,5 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, o valor do coeficiente da referência (quartzo) não foi levado em consideração na determinação dos coeficientes das resinas.

Ambas as resinas apresentaram um valor médio de T_g por volta de 43°C . Acima da T_g foi encontrado um maior coeficiente de expansão térmica. Isto ocorre devido à mudança no volume livre da resina após a T_g . O volume livre abaixo da T_g é menor permitindo somente vibrações das ligações, enquanto que acima da T_g (estado borrachoso) o volume livre é maior e vários tipos de movimentos dos segmentos das cadeias podem ocorrer⁷¹. Sideridou et al.⁷¹, estudando o coeficiente de expansão térmica de algumas resinas comerciais com a análise termomecânica, também encontraram uma T_g entre 40 e 45°C e maiores valores na expansão térmica após a T_g .

A resina Filtek P60 apresentou um coeficiente de expansão térmica semelhante nas quatro diferentes profundidades após a T_g . O mesmo foi observado antes da T_g , exceção para a amostra de 3 mm que apresentou um coeficiente maior. Para a resina TPH Spectrum, observa-se um aumento no coeficiente de expansão térmica com o aumento da profundidade antes e após a T_g , apesar de não haver diferença significativa nos coeficientes para as profundidades de 2 e 3 mm .

O grau de conversão não afetou o coeficiente de expansão térmica para a resina Filtek P60, pois com o decréscimo no grau de conversão o coeficiente de expansão térmica permaneceu constante. A resina TPH Spectrum não apresentou um decréscimo nas medidas de grau de conversão nas mesmas proporções em que houve um aumento no coeficiente de expansão térmica. Tal resultado poderia ser justificado pelo fato do aumento no grau de conversão diminuir a mobilidade de algumas cadeias poliméricas durante o aquecimento e reduzir a expansão térmica da matriz polimérica⁶³.

Vários fatores relacionados à composição das resinas podem influenciar a expansão térmica nas resinas. Sideridou et al.⁷¹, demonstraram que a estrutura química da matriz orgânica influencia o coeficiente de expansão térmica. As duas resinas estudadas apresentam em sua composição os mesmos monômeros, sendo que a resina Filtek P60 possui adicionalmente o monômero Bis-EMA. Este monômero, embora apresente tamanho similar ao Bis-GMA, não apresenta os dois grupos pendentes hidroxila presente no Bis-GMA, os quais podem formar fortes ligações intermoleculares de hidrogênio. A não existência destas ligações de hidrogênio e uma estrutura relativamente mais flexível do Bis-EMA seria provavelmente responsável pelo maior coeficiente de expansão térmica da resina Filtek P60. Além disso, os diferentes tipos de partículas inorgânicas, sua diferente aglomeração e a

distribuição destas nas resinas seria uma possível explicação para as diferenças encontradas nos coeficientes de expansão térmica⁶³. Yamaguchi et al.⁵³ não encontraram correlação entre a expansão térmica e quantidade de partículas inorgânicas, e sugeriram que a expansão térmica é também afetada por outros fatores em potencial. Dentre estes fatores, as características térmicas das partículas inorgânicas, as condições de silanização entre as partículas inorgânicas e a matriz orgânica, e a composição química da matriz resinosa.

As duas resinas apresentaram um coeficiente de expansão muito maior do que o observado por Hengchang et al.⁵⁵ para o esmalte dental ($17 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$) e a dentina ($11 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$). Em condições de variações de temperatura, comuns ao meio bucal, tais diferenças podem contribuir para formação de fendas entre o dente e restauração, comprometendo o selamento marginal das restaurações.

Os resultados obtidos de expansão térmica para a resina TPH Spectrum são apresentados graficamente na Figura 25. Observou-se que com o aumento da profundidade há uma maior inclinação da reta, o que implica no aumento do coeficiente de expansão térmica.

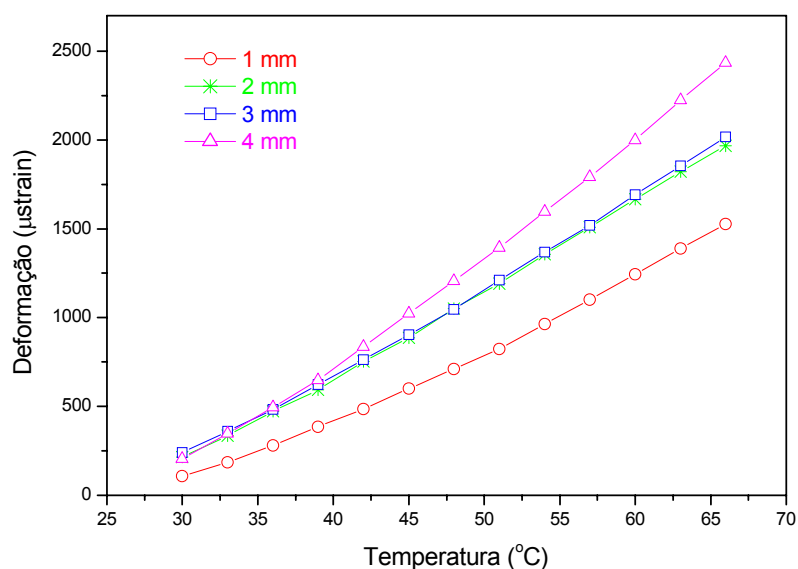


Figura 25: Expansão em função da temperatura da resina TPH Spectrum em quatro diferentes profundidades.

5. CONCLUSÃO

Como consequência da investigação do grau de conversão, dureza e expansão térmica nas resinas Filtek P60 e TPH Spectrum podemos concluir:

- A resina Filtek P60 apresenta um grau de conversão aproximadamente 10% maior do que a TPH Spectrum. Há diferença significativa no valor de DC a partir da profundidade 1 mm e 2 mm para as resinas P60 e TPH, respectivamente.
- Para a resina Filtek P60, a propriedade mais afetada pela variação de DC com a profundidade foi a dureza. Não foi observado variação no coeficiente de expansão térmica nas espessuras de 1 a 4 mm. Por outro lado, para a resina TPH Spectrum, a variação de DC afetou mais a expansão térmica. Apesar de não haver diferença significativa nas profundidades 2 e 3 mm, o coeficiente de expansão térmica aumentou com a profundidade.
- O uso de espectros na região NIR permitiu obter valores de DC com erros dez vezes menores do que aqueles obtidos de espectros na região MIR. Para eliminar o principal fator que causa os altos erros de DC no uso de espectros na região MIR é necessário purgar o equipamento com gás inerte.
- Não foi possível estabelecer uma correlação entre o grau de conversão e a dureza para as duas resinas investigadas.

6. REFERÊNCIAS

- 1 SOUZA, JÚNIOR M.H.S.; CARVALHO, R.M.; MONDELLI, R.F.L. **Odontologia estética. Fundamentos e aplicações clínicas - restaurações com resina composta**. Rio de Janeiro: Livraria Santos, 2000.
- 2 KAWAGUCHI, M.; FUKUSHIMA, T.; MIYAZAKI, K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.2, n.73, p.516-525, 1994.
- 3 LIM, S.B.; FERRACANE, J.L.; SAKAGUCHI, R.L.; CONDON, J. R. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. **Dental Materials**, v.18, p. 436-444, 2002.
- 4 RUYTER, I.E.; OYASED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light-activated composite materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, Oslo, v.40, p.179-192, 1982.
- 5 POWERS, J.M.; HOSTETLER, R.W.; DENNISON, J. B. Thermal expansion of composite resins and sealants. **Journal of Dental Research**, Washington, v.58, n.2, p. 584-587, 1979.
- 6 SANTOS, A D. **Estudo de propriedades físicas e químicas de um novo cimento selador endodôntico**. Ilha Solteira, 2004. 60f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 7 IMAZATO, S. et al. Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v.14, n.1, p.23-30, 1995.
- 8 RUYTER, I.E ; SVENDSEN, S.A. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, Oslo, v.36, p.75-82, 1977.
- 9 LOVELL, L.G.; NEWMAN, S. M.; DONALDSON, M.M.; BOWMAN, C. N. The effect of light intensity on double conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. **Dental Materials**, Kidlington, v.19, p.458-465, 2003.
- 10 CHUNG, K.H.; GREENER, H.E. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.17, p.487-494, 1990.

- 11 SHIN, W.S.; LI, F. X.; SCHWARTZ, B., WUNDER, S.L., BARAN, G.R. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. **Dental Materials**, Kidlington, v.9, p.317-324, 1993.
- 12 FERRACANE, J.L; GREENER, E.H. Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins- Methods Comparison. **Journal of Dental Research**, Washington, v.63, n.8, p.1093-1095, 1984.
- 13 DeWALD, J.P.; FERRACANE, J.L A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.66, n.3, p.727-730, 1987.
- 14 STANSBURY, J.W.; DICKENS, S.H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, Kidlington, v.17, p.71-79, 2001.
- 15 FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dental Materials**, Kidlington, v.1, p.11-14, 1985.
- 16 RUEGGEBERG, F.A.; CRAIG, R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. **Journal of Dental Research**, Washington, v.67, n.6, p.932-937, 1988.
- 17 CHUNG, K.H.; GREENER, H.E. Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.15, p.555-560, 1988.
- 18 BUSATO, A.L.S. **Dentística: Restaurações em dentes anteriores**. São Paulo: Artes Médicas, 1997.
- 19 ANUSAVICE, K.J. **Phyllips Materiais Dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.
- 20 BOWEN, R.L. Properties of silica reinforced polymer of dental restorations. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v.1, n.66, p.57-64, 1963.
- 21 PEUTZFELDT, A. Resins composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal Oral Sciences**, Copenhagen, v.105, p.97-116, 1997.

- 22 MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.
- 23 POULOS, J.G.; STYNER, D.L. Curing lights: changes in intensity output with use over time. **General Dentistry**, Chicago, v.45, n.1, p.70-73, 1997.
- 24 NOMOTO, R. Effect of Light Wavelength on Polymerization of Light-cured Resins. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v.16, p.60-73, 1997.
- 25 MORAES, L.G.P. **Análise quantitativa de espectros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos fotoativados**. Ilha Solteira, 2004. 49f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 26 CHAIN, M.C.; REBELATTO, C. **LEDs em odontologia**. Disponível em: Arquivo Dental Gaúcho, Estética, < www.dentalgaucho.com.br >. Acesso em: 23 fev 2002.
- 27 PEREIRA, S.K. **Avaliação da intensidade de luz e profundidade de polimerização de aparelhos fotopolimerizadores para resinas compostas**. Araraquara, 1995. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- 28 JANDT, K.D.; MILLS, R.W.; BLACKWELL, G.B.; ASHWORTH, S.H. Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs). **Dental Materials**, Kidlington ,v.16, p.41-47, 2000.
- 29 PINTO, R.R.C. **Resinas condensáveis: evoluindo em busca de uma alternativa para o amálgama dental**. São José dos Campos, 2001. Monografia (Trabalho de Graduação) - Universidade Vale do Paraíba - Faculdade de Ciências da Saúde, São José dos Campos, 2001.
- 30 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Unesp, 1995.
- 31 STUART, B.; GEORGE, B.; MCLNTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. University of Greenwich Editora, c.1996.
- 32 LIN, Y.; STANSBURY, J.W. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. **Polymer**, v.44, 4781-4789, 2003.
- 33 TRUJILLO, M.; NEWMAN, S.M.; STANBURY, J.W. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. **Dental Materials**, Kidlington, v.20, 766-777, 2004.

- 34 GUARANY, C.A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Ilha Solteira, 2004. 89f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 35 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- 36 SILIKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, Kidlington, v.16, p.292-296, 2000.
- 37 HALVORSON, R. H.; ERICKSON, R.L.; DAVIDSON, C.L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dental Materials**, Kidlington, v.19, p. 327-333, 2003.
- 38 YEARN, J. A. Factors affecting cure of visible light activated composites. **International Dental Journal**, Bristol, v.35, n.3, p.218-225, 1985.
- 39 FERRACANE, J.L.; ADAY, P.; MATSUMOTO, H.; MARKER, V.A. Relationship between shade and depth of cure for light-activated dental resin composites. **Dental Materials**, Kidlington, v.2, p.80-84, 1986.
- 40 THIRTHA, R.; FAN, P.L.; DENNISON, J.B.; POWERS, J.M. In vitro depth of cure of photo-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.61, p.1184-1187, 1982.
- 41 RUEGGEBERG, F.A; CAUGHMAN, W.F.; CURTIS, Jr J.W.; DAVIS, H.C. Factors affecting cure at depth within light-activated resin composites. **American Journal Of Dentistry**, San Antonio, v.6, n.1, p.91-95, 1993.
- 42 COOK, W.D.; STANDISH, P.M. Cure of resin based restorative materials white light photopolymerized resins. **Australian Dental Journal**, North Sydney, v.28, p.307-311, 1983.
- 43 McCABE, J.F.; CARRICK, T.E. Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 68, p.1534-1539, 1989.

- 44 CONTI, C., GIORGINI E., LANDI L., PUTIGNANO A., TOSI G. Spectroscopic and mechanical properties of dental resin composites cured with different light sources. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v.744-747, p.641-646, 2005.
- 45 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 46 GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C.A. **Ensaaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- 47 SOUZA, S.A. **Ensaaios mecânicos de materiais metálicos**. 3.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.
- 48 ASMUSSEN, E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. **Scandinavian Journal Of Dental Research**, Copenhagen, v.90, p.484-489, 1982.
- 49 SPIERINGS, T. A. M; PETERS, M. C. R. B.; BOSMAN, F.; PLASSCHAERT, A.J.M. Verification of theoretical modeling of heat transmission in teeth by in vivo experiments. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 66, p. 1336-39, 1987.
- 50 PALMER, D. S.; BARCO, M. T.; BILLY, E. J. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Sain Louis, v. 67, p.325-327, 1992.
- 51 BULLARD, R.H.; LEINFELDER, K.F.; RUSSEL, C.M, Effect of thermal expansion on microleakage. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v.116, n.7, p.871-874, 1988.
- 52 POWERS, J.M.; HOSTETLER, R.W.; DENNISON, J. B. Thermal expansion of composite resins and sealants. **Journal of Dental Research**, Washington, v.58, n.2, p. 584-587, 1979.
- 53 YAMAGUCHI R. POWERS J.M., DENNISON JB. Thermal expansion of visible light-cured composite resins. **Operative Dentistry**, Washington, v.14, p.64-7, 1989.
- 54 HASHINGER, D.T.; FAIRHURST, C.W. Thermal expansion and filler content of composite resins. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v.52, p.506-10, 1984.

- 55 HENCHANG, X.; WENGLI, L.; TONG, W.; Measurements of thermal expansion coefficient of human teeth. **Australian Dental Journal**, North Sydney, v.34, p.530-535, 1989.
- 56 SIDERIDOU, I.; D.S. ACHILIAS; KYRIKOU E. Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites. **Biomaterials**, Greece, v.25, p.3087-3097, 2004.
- 57 VERSLUIS, A.; DOUGLAS, W. H.; SAKAGUCHI, R. L. Thermal expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges. **Dental Materials**, Kidlington, v.12, p.290-294, 1996.
- 58 SEIXAS, M.M.D. **Estudo de propriedades físicas de materiais adesivos ortodônticos**. Ilha Solteira, 2005. 68f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- 59 SAKAGUSHI, R. L.; SASIK, J. L.; BUNCZAK, M. A.; DOUGLAS, W. H. Strain gauges method for measuring polymerization contraction of composite restoratives. **Journal of Dentistry**, Bristol, v.19, n.5, p.312-316, 1991.
- 60 SAKAGUSHI, R. L., PETERS, M.C.R.B., NELSON, R.S., DOUGLAS, H.W., POORT, H. W. Effects of polymerization contraction in composites restorations. **Journal of Dentistry**, Bristol, v.20, n.3, p.178-182, 1992.
- 61 BARRETO, Jr.E. Conhecendo o extensômetro elétrico de resistência. p.3.
- 62 VISHAY, VISHAY MICRO-MEASUREMENTS. **Measurement of thermal expansion coefficient using strain gauges**. Malvern, PA-USA. (Tech Note TN-513-1).
- 63 SÖDERHOLM, K.J. Influence of silane treatment and filler fraction thermal expansion of composite resins. **Journal of Dental Research**, Washington, v.63, n.11, p.1321-1326, 1984.
- 64 YOON, T. H.; LEE, Y. K., LIM, B.S.; KIM, C. W. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. **Journal of Oral Rehabilitation**, Seoul, v. 29, p.1165-1173, 2002.
- 65 BALA, O.; OLMEZ, A.; KALAYCI, E.S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 32, p.134-140, 2005.

- 66 SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, Surrey, v.23, p.1819-1829, 2002.
- 67 WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. 58th.ed. Boca Raton: CRC Press, 1977-1978.
- 68 YAP, A.U.J. Effectiveness of polymerization in composite restoratives claiming bulkplacement: impact of cavity depth and exposure time. **Operative Dentistry**, Washington, v.25, n.2, p.113-120, 2000.
- 69 OBICI, A.C.; SINHORETI, M.A.C.; DE GOES M.F.; CONSANI, S.; SOBRINHO, L.C.Effect of the photo-activation method on polymerization on shrinkage of restorative composites. **Operative Dentistry**, Washington, v.27, n. 2, p.192-198, 2002.
- 70 HERRERO, A.A; YAMAN, P.; DENNISON, J.B.Polymerization shrinkage and depth of cure of packable composites. **Quintessence International**, Berlin, v.36, n.1, p.25-31, 2005.
- 71 SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D.S.; KYRIKOU, E. Thermal expansion characteristics of light-cured resins and resins composites. **Biomaterials**, Surrey, v.25, p.3087-3097, 2004.

ANEXOS

ANEXO 1: DADOS DE GRAU DE CONVERSÃO

Resina não polimerizada

FILTEK P60			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	1,420	1,447	1,448
2	1,475	1,444	1,448
3	1,491	1,454	1,450
4	1,407	1,458	1,449
5	1,448	1,451	1,448
6	1,458	1,460	1,436
7	1,419	1,454	1,442
8	1,424	1,444	1,464
9	1,441	1,451	1,446
10	1,441	1,448	1,445
11	1,415	1,439	1,454
12	1,452	1,442	1,446
13	1,492	1,443	1,458
14	1,484	1,451	1,454
15	1,467	1,448	1,446
Média	1,449	1,449	1,449

TPH SPECTRUM			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	1,106	1,099	1,092
2	1,129	1,099	1,082
3	1,118	1,088	1,087
4	1,107	1,100	1,083
5	1,096	1,089	1,083
6	1,136	1,089	1,094
7	1,115	1,077	1,102
8	1,105	1,101	1,097
9	1,136	1,101	1,086
10	1,123	1,090	1,103
11	1,126	1,079	1,115
12	1,091	1,089	1,094
13	1,105	1,101	1,089
14	1,096	1,101	1,103
15	1,107	1,112	1,106
Média	1,113	1,094	1,094

Resina polimerizada

FILTEK P60 – SUPERFÍCIE IRRADIADA			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,534	0,533	0,525
2	0,535	0,541	0,535
3	0,534	0,530	0,517
4	0,529	0,538	0,538
5	0,517	0,541	0,532
6	0,536	0,534	0,523
7	0,515	0,532	0,526
8	0,525	0,533	0,520
9	0,523	0,530	0,525
10	0,520	0,532	0,523
11	0,520	0,520	0,519
12	0,522	0,540	0,525
13	0,522	0,518	0,520
14	0,514	0,534	0,515
15	0,532	0,530	0,517
Média	0,525	0,532	0,524

FILTEK P60 - 1 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,546	0,549	0,532
2	0,542	0,535	0,527
3	0,545	0,532	0,536
4	0,540	0,535	0,534
5	0,538	0,534	0,544
6	0,544	0,535	0,557
7	0,541	0,543	0,528
8	0,541	0,535	0,549
9	0,547	0,537	0,522
10	0,548	0,544	0,542
11	0,541	0,542	0,540
12	0,532	0,544	0,524
13	0,539	0,543	0,535
14	0,528	0,532	0,525
15	0,532	0,546	0,529
Média	0,540	0,539	0,535

FILTEK P60 - 2 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,555	0,545	0,550
2	0,561	0,546	0,547
3	0,536	0,553	0,555
4	0,550	0,570	0,562
5	0,556	0,550	0,546
6	0,571	0,552	0,552
7	0,549	0,566	0,556
8	0,538	0,546	0,562
9	0,551	0,541	0,551
10	0,549	0,550	0,556
11	0,552	0,554	0,562
12	0,539	0,544	0,556
13	0,546	0,561	0,540
14	0,552	0,552	0,550
15	0,550	0,556	0,552
Média	0,550	0,552	0,553

FILTEK P60 - 3 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,575	0,574	0,575
2	0,573	0,563	0,566
3	0,580	0,569	0,576
4	0,575	0,570	0,571
5	0,575	0,572	0,582
6	0,579	0,573	0,565
7	0,579	0,572	0,573
8	0,569	0,577	0,565
9	0,576	0,567	0,580
10	0,569	0,571	0,571
11	0,572	0,575	0,568
12	0,576	0,577	0,567
13	0,573	0,580	0,570
14	0,575	0,578	0,571
15	0,575	0,586	0,575
Média	0,575	0,574	0,572

FILTEK P60 - 4 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,636	0,618	0,625
2	0,632	0,624	0,620
3	0,630	0,630	0,626
4	0,619	0,630	0,618
5	0,612	0,618	0,617
6	0,609	0,624	0,622
7	0,620	0,623	0,625
8	0,615	0,610	0,615
9	0,613	0,606	0,617
10	0,605	0,623	0,613
11	0,613	0,623	0,614
12	0,613	0,624	0,612
13	0,610	0,613	0,613
14	0,612	0,619	0,611
15	0,604	0,618	0,612
Média	0,616	0,620	0,617

TPH SPECTRUM - SUPERFÍCIE IRRADIADA			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,458	0,453	0,451
2	0,458	0,453	0,455
3	0,455	0,452	0,451
4	0,456	0,455	0,455
5	0,460	0,456	0,447
6	0,463	0,451	0,448
7	0,456	0,452	0,455
8	0,455	0,454	0,448
9	0,458	0,452	0,452
10	0,460	0,452	0,447
11	0,453	0,454	0,449
12	0,455	0,454	0,449
13	0,451	0,453	0,452
14	0,449	0,455	0,453
15	0,447	0,455	0,452
Média	0,456	0,453	0,451

TPH SPECTRUM - 1 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,472	0,483	0,474
2	0,467	0,48	0,474
3	0,471	0,475	0,472
4	0,472	0,481	0,477
5	0,465	0,481	0,471
6	0,466	0,479	0,481
7	0,467	0,476	0,478
8	0,468	0,481	0,474
9	0,468	0,476	0,471
10	0,466	0,482	0,474
11	0,465	0,482	0,478
12	0,466	0,477	0,471
13	0,466	0,479	0,479
14	0,463	0,483	0,475
15	0,466	0,482	0,475
Média	0,467	0,480	0,475

TPH SPECTRUM - 2 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,480	0,482	0,472
2	0,482	0,481	0,471
3	0,485	0,479	0,477
4	0,481	0,482	0,491
5	0,485	0,477	0,464
6	0,486	0,480	0,467
7	0,482	0,482	0,470
8	0,482	0,480	0,480
9	0,477	0,477	0,473
10	0,483	0,480	0,458
11	0,484	0,481	0,480
12	0,485	0,478	0,479
13	0,489	0,477	0,475
14	0,487	0,479	0,480
15	0,480	0,479	0,474
Média	0,483	0,480	0,474

TPH SPECTRUM - 3 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,484	0,501	0,500
2	0,488	0,501	0,509
3	0,486	0,495	0,498
4	0,483	0,496	0,501
5	0,485	0,502	0,500
6	0,484	0,499	0,499
7	0,482	0,501	0,494
8	0,485	0,491	0,498
9	0,480	0,496	0,494
10	0,482	0,499	0,506
11	0,481	0,490	0,509
12	0,482	0,491	0,498
13	0,480	0,496	0,501
14	0,483	0,503	0,500
15	0,478	0,505	0,499
Média	0,483	0,498	0,500

TPH SPECTRUM - 4 mm			
REPETIÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	0,532	0,533	0,525
2	0,535	0,532	0,530
3	0,531	0,532	0,520
4	0,533	0,53	0,529
5	0,524	0,525	0,519
6	0,527	0,532	0,525
7	0,528	0,534	0,529
8	0,529	0,532	0,53
9	0,533	0,519	0,526
10	0,53	0,531	0,526
11	0,527	0,520	0,530
12	0,529	0,517	0,521
13	0,536	0,527	0,528
14	0,532	0,531	0,522
15	0,535	0,532	0,532
Média	0,531	0,528	0,526

ANEXO 2: DADOS DE MICRODUREZA

FILTEK P60					
Posição indentação	Espessuras				
	0	1	2	3	4
centro	88	90	89	78	68
frente	88	88	89	79	59
fundo	89	89	85	77	59
direita	89	86	84	74	66
esquerda	90	86	90	78	59

TPH SPECTRUM					
Posição indentação	Espessuras				
	0	1	2	3	4
centro	61	56	56	53	45
frente	58	57	53	53	41
fundo	57	54	54	53	41
direita	56	58	54	56	43
esquerda	57	57	55	56	40

ANEXO 3: DADOS DE EXPANSÃO TÉRMICA

FILTEK P60 1 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	174	158	194
33	292	280	322
36	412	406	452
39	556	538	578
42	730	690	736
45	874	836	914
48	1038	988	1036
51	1196	1166	1202
54	1354	1314	1372
57	1534	1476	1510
60	1704	1630	1694
63	1876	1804	1864
66	2030	1976	2020

FILTEK P60 2 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	208	220	184
33	328	344	318
36	460	460	442
39	602	592	558
42	746	722	728
45	910	872	884
48	1064	1016	1040
51	1244	1174	1212
54	1410	1324	1372
57	1578	1494	1536
60	1750	1664	1714
63	1880	1818	1884
66	2024	1992	2024

FILTEK P60 3 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	62	96	112
33	200	216	234
36	326	366	360
39	470	512	498
42	604	644	646
45	762	792	788
48	904	936	946
51	1064	1090	1094
54	1222	1258	1256
57	1380	1414	1420
60	1574	1566	1574
63	1720	1758	1758
66	1892	1950	1940

FILTEK P60 4 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	258	286	266
33	376	406	386
36	486	532	510
39	624	658	638
42	758	794	766
45	882	946	920
48	1036	1092	1064
51	1198	1250	1210
54	1350	1420	1366
57	1518	1566	1544
60	1704	1742	1704
63	1858	1922	1870
66	2026	2088	2042

TPH SPECTRUM 1 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	108	144	106
33	186	226	190
36	280	312	290
39	386	410	376
42	486	528	486
45	600	634	600
48	710	750	710
51	824	870	828
54	964	988	972
57	1100	1144	1104
60	1244	1270	1228
63	1388	1426	1382
66	1526	1570	1520

TPH SPECTRUM 2 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	216	398	178
33	336	518	300
36	474	656	432
39	592	794	564
42	752	930	696
45	886	1086	832
48	1050	1240	976
51	1190	1384	1114
54	1356	1526	1274
57	1508	1678	1420
60	1666	1836	1584
63	1822	1998	1760
66	1966	2156	1926

TPH SPECTRUM 3 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	240	226	158
33	360	336	252
36	484	456	384
39	624	592	514
42	764	732	636
45	904	866	778
48	1046	1012	928
51	1212	1160	1070
54	1370	1326	1232
57	1520	1464	1402
60	1692	1624	1542
63	1854	1792	1704
66	2016	1944	1874

TPH SPECTRUM 4 mm			
TEMPERATURA (° C)	CICLOS		
	1	2	3
30	174	158	194
33	292	280	322
36	412	406	452
39	556	538	578
42	730	690	736
45	874	836	914
48	1038	988	1036
51	1196	1166	1202
54	1354	1314	1372
57	1534	1476	1510
60	1704	1630	1694
63	1876	1804	1864
66	2030	1976	2020