MAURICIO NEVES GOMES

TRATAMENTO TÉRMICO PRÉ E PÓS-CURA DE DIFERENTES COMPÓSITOS: ANÁLISE TÉRMICA, RESISTÊNCIA À FLEXÃO E GRAU DE CONVERSÃO

São Paulo
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Mauricio Neves Gomes

Tratamento térmico pré e pós-cura de diferentes compósitos: análise térmica, resistência à flexão e grau de conversão

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o Título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Francci

São Paulo
2008

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gomes MN. Tratamento térmico pré e pós-cura de diferentes compósitos: análise térmica, resistência à flexão e grau de conversão [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

São Paulo, / /2008

Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). Carlos Eduardo Francci
Titulação: Prof. Doutor
Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof(a). Dr(a). Carlos Alberto dos Santos Cruz
Titulação: Prof Doutor
Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof(a). Dr(a).Jivaldo do Rosário Matos
Titulação: Prof Doutor
Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Manoel Gomes e Miriam Cristina Neves Gomes, os mestres de minha vida.

A minha irmã, Vanessa Neves Gomes, um rumo a seguir .

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a serenidade e a capacidade de concluir este desafio

Aos meus pais, por serem os responsáveis pela minha formação pessoal e profissional. Cada etapa de minha vida conquistada se deve ao constante esforço e educação que me proporcionaram ao longo destes anos.

A minha irmã, Vanessa Neves Gomes, excelente profissional pela qual, desde o início de minha carreira profissional vêm me direcionando e dando total apoio e segurança para que desenvolva o meu trabalho.

A minha avó, pelo apoio que vêm me dado e as constantes orações

A Mariana Ap. Brozoski e família, onde pude aprender muito da importância da relação humana e contribuiu muito para o meu crescimento pessoal. Parabéns pela educação e o amor que vocês dão ao seus filhos e a quem os rodeia. A fé e o amor são estímulos que ajudam a vencer os obstáculos, exemplo a ser seguido.

Ao meu orientador, Carlos Francci, de ter me aceitado como orientado sem nunca ter me visto na vida. Obrigado por ter encarado este desafio e que este trabalho seja apenas fruto de uma nova amizade advinda da pós-graduação. O caráter e profissionalismo são os combustíveis para o seu sucesso, características as quais procuro seguir.

A professora Rosa Helena Grande, através de sua coordenação e com os recados bem dados permite aos pós-graduandos a desenvolver o trabalho. Com o passar do tempo e experiência vamos compreendendo a importância em seguir as normas e os deveres. Obrigado pela confiança e a chance dada nesta nova casa que me acolheu.

Aos professores da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, especialmente, Profa. Ana Cláudia Pavarina, antiga mestranda Karin Hermana Neppelenbroek e Prof. Carlos Cruz, pessoas que ajudaram de certa forma a dar os primeiros passos na carreira científica e a estimular a pesquisar.

Ao Prof. Igor Studart Medeiros, por pura coincidência do destino tornei seu amigo. Foi um orientador não oficial antes do mestrado, período que através dos erros e das dificuldades passadas durante a pesquisa permitiu meu crescimento como pesquisador.

Ao Prof. Leonardo Eloy Rodrigues Filho, uma grande surpresa na pós-graduação. Com seu jargão "não é bem assim" e um coração enorme nos estimula a desvendar os segredos da Ciência e a aprender que as coisas não são tão simples quanto parecem. Exemplo de ser humano a ser seguido no meio acadêmico.

Ao Prof. Antonio Muench, "mestre dos mestres". Sua jovialidade e força de vontade faz refletir a pensar de como estamos ficando "velhos e acomodados". O aprender é constante em sua vida.

Ao Prof. Roberto Ruggiero Braga, cuja racionalidade, disciplina e objetividade refletem em seu trabalho. Através do convívio durante época de estágio permitiu conhecer o lado do docente nesta instituição. Exemplo a ser seguido na pesquisa pela sua dedicação.

Aos professores Walter Gomes Miranda Junior, Fernando Neves Nogueira, Josete Barbosa Cruz Meira, Paulo Francisco Cesar, Paulo Eduardo Capel Cardoso, Rafael Yagüe Ballester, pelo tempo de convivência durante o estágio e a pós-graduação tornaram-se colegas deste "universo" acadêmico. Prof Walter, pelas diversas "tiradas"; Prof. Fernando, pelos "esculachos", Profa. Jô pela oportunidade de eu ter realizado o primeiro estágio, quando coordenadora, Prof. PC, pelos "*happy hour"*do Grupo de Cerâmica e seus anexos, Prof Capel, pelas aulas *widescreen*, Prof. Rafael por sua busca constante dos mínimos detalhes que nos obrigam a estudar cada vez mais.

Ao Prof. Jivaldo do Rosário Matos e Profa. Lucildes Pita Mercuri, pessoas extremamente acolhedoras, espero um dia poder retribuir todo carinho e a amizade durante o período de pesquisa no LATIG. MUITO OBRIGADO, por ter permitido que o laboratório tornasse minha segunda casa. A etapa mais enriquecedora deste trabalho foi este intercâmbio entre as instituições.

Ao Prof. Yoshio Kawano, pela etapa do trabalho realizada no Instituto de Química e suas indagações essenciais para reflexão. Através de pequenos comentários nos leva a diversos pensamentos.

A Flávia Pires Rodrigues, colega unespiana e amiga verdadeira desde o estágio, famosa Flapiro, pronta para o que der e vier. Obrigado por sempre ter acreditado e dado força para não desistir do meu sonho.

A Nívea Fróes, braço direito da pós-graduação, sem me conhecer direito até hoje vivo pedindo sua opinião "na cara de pau". Espero um dia poder retribuir toda sua solicitude com metade da calma e de sua paciência.

Ao grupo NVNA (Vinícius Rosa, Caroline Lumi Miyazaki e Márcia Borba), comunidade Passofundense e membro externo Tathy Aparecida Xavier, grupo fundado em 2007 responsável pela maioria dos eventos sociais extra-grade curricular. Cada um com sua peculiaridade torna a pós-graduação mais divertida. Em cada momento junto com este grupo temos uma história nova para contar.

Aos colegas, José Roberto Bauer e Breno Mont'alverne Andrade Silva, apesar do completo desconhecimento sobre o assunto futebol, nossas discussões sempre levam a um momento de descontração.

As colegas Adriana Vasconcelos, Soraia de Fátima Carvalho de Souza, amigas do Maranhão, famosa terra do "ilustríssimo" Sarney que tanto admiram e a **colega manauara Andrea Mello**, obrigado pela convivência e tolerância. Não é *et al*?? Não podia perder a piada.

As colegas Carla Castiglia Gonzaga, Bárbara Pick, Carina Strano Castellan, Marcelo Mendes Pinto, Cristina Yuri Okada, Adriana Manso, Flávia Gonçalves, Letícia Boaro, Maria Tereza apesar de não ter tido contato muito próximo agradeço pela amizade de vocês e por alguns momentos inesquecíveis como um tal de rafting de 6 horas, aniversário em Santo André, festa junina na Vl. Matilde, show do Teatro Mágico, Outback etc.

A Rosinha e à Mirtes, pela paciência e por estar me aturando em todo este tempo, além das balas roubadas de sua mesa. Não é fácil agüentar 30 pós-graduandos perdidos com tanto documento. ahhaha

Agradeço aos técnicos Antônio e Sílvio, grandes amigos, principais responsáveis por muita pesquisa que vêm sendo realizada no Departamento. Com eles aprendi que não se pode passar dente no recortador de gesso. O trabalho destes dois gênios nos bastidores são essenciais para a condução das pesquisas, mesmo sendo um deles São Paulino, fato este lamentável...

Ao técnico Renato do IQ, por sempre estar nos ajudando nos momentos de apuro no LATIG no Instituto de Química e pela paciência em transmitir seus conhecimentos para nós “odontólogos” como éramos chamados.

Aos amigos, Álvaro e Jean Grechi Nunes, pelas conquistas nos basquetes na quadra 3, no Parque Ibirapuera, aos sábados pela manhã e pelos eventos sociais nas noites paulistanas e cidades adjacentes.

Aos amigos da Turma 75 – UNESP Araraquara, momentos mágicos de nossas vidas que sempre relembramos a cada reencontro.

Aos novos colegas da pós, André De Vito e Maico Dutra de Araújo, por sempre relembrarem o famoso momento: “Mauricio, copo de água, por favor”

As veteranas(os) da pós, Dra. Fernanda Sadek, Dra. Fernanda Calheiros, Dra. Carmen Pfeifer (especialista em Endnote e Dona Nena), Dra. Márcia Daronch, Dr. Marcelo Witzel e Dr. Cláudio Sato, referência na área científica para nós pós-

graduandos e motivo de orgulho pela convivência e proximidade destas materianas(os) de sucesso.

Aos professores da banca de qualificação, Dr. Mário Fernando de Góes, Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho e Dr. Carlos Francci, por terem compartilhado um pouco da experiência individual de cada um contribuindo para o enriquecimento deste trabalho de uma forma responsável.

Aos professores da banca de dissertação, Dr. Carlos Alberto dos Santos Cruz, Dr. Jivaldo do Rosário Matos e Dr Carlos Francci, por serem além de professores, pessoas especiais e verdadeiros seres humanos nas Instituições as quais pertencem.

A Rosalina, pelas diversas correções ortográficas.

Agradeço a SDO, pelo trabalho que vem sendo realizado nos bastidores.

A CAPES pelo apoio financeiro pela bolsa de Mestrado. Algo que deve ser enaltecido em um país carente como o nosso.

Gomes MN. Tratamento térmico pré e pós-cura de diferentes compósitos: análise térmica, resistência à flexão e grau de conversão [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

RESUMO

O objetivo deste estudo é realizar a caracterização térmica, resistência à flexão e o grau de conversão de um compósito nanoparticulado (Filtek Supreme XT: FT) e um microhíbrido (Esthet X: ET), cor A2, submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os grupos experimentais foram: G1: sem tratamento; G2: pré-aquecimento à 68°C com dispositivo Calset; G3: pós-aquecimento em forno MP-130, 10°C/min até 140°C e G4: pré e pós-aquecimento. Depois da fotoativação, foram realizadas análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar a estabilidade térmica dos compósitos, temperatura de transição vítrea (T_g), pico de exotermia e calor liberado após fotoativação. O ensaio de resistência à flexão foi realizado 24h após armazenagem dos corpos de prova em água destilada a 37°C. A análise do grau de conversão foi realizada com espectrofotômetro FT-Raman. Análise de variância e teste de Tukey ($p<0,05$) demonstraram que os compósitos FT e ET têm 25,8% e 23,7% de matriz orgânica em peso respectivamente e estabilidade térmica até 200°C. O pico exotérmico do G2 (63,5°C) é maior do que G1 (60,9°C). Os grupos G3 e G4 não apresentaram pico exotérmico e calor liberado. A t_g é de aproximadamente 160,5°C para o FT e de 161,4°C para o ET. A resistência à flexão (MPa) e grau de conversão(%) foram respectivamente: G1 (149,1; 60)=G2(152,5; 56,4) e G3 (170,5; 72,6)=G4 (178,2; 71,8) . O compósito ET apresenta maior grau de conversão que FT. À partir da caracterização térmica foi possível observar que o

pré-aquecimento em condições não isotérmicas não promoveu maior conversão e resistência à flexão. O tratamento térmico deve ser realizado acima de 160°C.

Palavras-Chave: Resinas compostas – Análise térmica diferencial calorimétrica – Resistência de materiais

Gomes MN. Heat treatment pre and post cured of differents composites: thermal analysis, flexural strength and degree of conversion [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

ABSTRACT

The aim of this study was to perform the thermal characterization,flexural strength and degree of conversion of two composites, a nanofilled (Filtek Supreme XT: FT) and a microhybrid (Esthet X: ET), shade A2, submitted to different thermal treatments. Methods: The experimental groups were: G1: no treatment; G2: pre-heated at 68°C with Calset device; G3: post-heated in a MP-130 (EDG) oven, 10 °C/min up to reach 140°C for 20min and G4: pre and post-heated. After curing, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC) were carried to determine thermal stability of the composites, glass transition temperature (T_g), exothermic peak and heat releasing after photoactivation. Three-point flexural test was performed after stored in water at 37°C for 24 hours. Degree of conversion was determined using a spectrophotometer FT-Raman. Analysis of variance and Tukey's test ($P<0.05$) showed that FT and ET composites have 25.8% and 23.7% of organic matrix in weight respectively and thermal stability at 200°C. The G2 group release more heat (9.9J/g) than G1 (7.3J/g). Exothermic peak of G2 group (63.5°C) is higher than G1 (60.9°C). G3 and G4 groups did not show exothermic peak and heat releasing. ET composite of G2 group presented the highest exothermic peak (65.2°C) of all groups. The T_g is nearly 160.5°C to FT and 161.4°C to ET. Flexural strength (MPa) and degree of conversion (%) were respectively: G1(149.1; 60) = G2(152.5; 56.4) and G3 (170.5; 72.6) = G4 (178,2; 71,8). ET composite presented

higher conversion values than FT. Pre-heating at non-isothermal conditions does not promote higher conversion and flexural strength. Heat treatment after cure can be carried through 160°C.

Keywords: Composite resins - Differential Scanning Calorimetry Analysis – Materials Resistance

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Potenciômetro, sensor e radiômetro 40

Figura 4.2 - Termopar na ponta do dispositivo de luz halógena..... 40

Figura 4.3 - Termopar tipo-K sob o dispositivo de pré-aquecimento 42

Figura 4.4 - Termobalança TGA-50 43

Figura 4.5 - Aparelho de calorimetria exploratória diferencial (DSC) 45

Figura 4.6 – Espectrofotômetro FT-Raman..... 46

Figura 5.1 – Curva de distribuição espectral da radiação emitida pelo dispositivo de luz halógena Optilux-501..... 48

Figura 5.2 – Valores médios de temperatura na ponta do dispositivo de luz halógena (Optilux-501) em cada período de 5s..... 49

Figura 5.3 – Valores médios da temperatura atingida no centro do compósito Filtek Supreme e Esthet-X na bandeja de aquecimento nos tempos (0, 60 e 90s) 51

Figura 5.4 – Curvas termogravimétricas para resina Filtek Supreme XT eEsthet-X..52

Figura 5.5 – Valores médios percentuais de conversão para os diferentes tratamentos térmicos: Sem, Pré, Pós e Pré/Pós cura para os diferentes compósitos 55

Figura 5.6 – Valores médios de resistência à flexão nos diferentes tratamentos térmicos: Sem, Pré, Pós e Pré/Pós-cura..... 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Materiais usados no estudo 38

Tabela 4.2 - Grupos experimentais de acordo com os diferentes tratamentos térmicos..... 39

Tabela 5.1 - Tempo para alcançar temperatura máxima, variação de temperatura da Temperatura ambiente até 68°C ajustado na unidade CALSET 50

Tabela 5.2 - Perda de massa (%) nas temperaturas máximas proposta pelo fabricante 68°C (tratamento pré-cura), 140°C (pós-cura), 200°C (temperatura do DSC) e 600°C (decomposição da matriz orgânica) .. 52

Tabela 5.3 - Médias da temperatura máxima de exotermia (°C), calor de exotermia (J/g) e temperatura de transição vítrea para o compósito Filtek Supreme XT e Esthet-X 53

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
bis-GMA	dimetacrilato de bisfenol A glicerolado
CETL	coeficiente de expansão térmica linear
DMA	análise termomecânica dinâmica
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTA	análise térmica diferencial
FTIR	Fourier Transform Infrared
FT-RAMAN	Fourier Transform Raman
GC	grau de conversão
HEMA	hidroxi etil metacrilato
IR	infravermelho
ISO	International Standards Organization
QTH	quartzo-tungstênio-halógeno
TEGDMA	dimetacrilato tri-etilenoglicol
T_g	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria
TMA	análise termomecânica
UDMA	dimetacrilato de uretano

SUMÁRIO

p.

1 INTRODUÇÃO 18

2 REVISÃO DA LITERATURA 21

2.1 Análise térmica empregada na Odontologia e no estudo da temperatura de transição vítrea de materiais resinosos 21

2.2 Pré aquecimento de compósitos e suas implicações 28

2.3 Pós-aquecimento e seus benefícios 32

2.4 Análise do grau de conversão de resina composta utilizando técnicas de infravermelho 34

3 PROPOSIÇÃO 37

4 MATERIAL E MÉTODOS 38

4.1 Caracterização da Fonte de Luz 39

4.2 Desempenho da Fonte Aquecedora 41

4.3 Análise Térmica 43

4.4 Análise do Grau de Conversão 45

4.5 Teste de Resistência à Flexão 46

5 RESULTADOS 48

5.1 Caracterização da Fonte de Luz 48

5.2 Desempenho da Fonte Aquecedora 49

5.3 Análise Térmica 51

5.4 Grau de conversão 54

5.5 Resistência à Flexão 55

6 DISCUSSÃO 57

6.1 Análise Térmica.....57

6.2 Grau de Conversão.....60

6.3 Resistência à flexão 63

7 CONCLUSÕES 66

REFERÊNCIAS 67

ANEXOS..... 77

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem havido grande demanda de restaurações estéticas para os dentes posteriores. Um dos materiais de eleição mais utilizados para restauração de uso direto e indireto são as resinas compostas.

Durante a polimerização das resinas compostas de uso odontológico ocorrem diversas modificações na conformação espacial da rede polimérica, com o surgimento de uma rede com diferentes graus de linearidade e de ligações cruzadas(1). A polimerização desses materiais restauradores fotoativados à base de dimetacrilato sempre resulta em uma conversão incompleta das ligações duplas de carbono dos grupos de metacrilatos, alcançando de 50 a 75% (2, 3). Tais moléculas não reagidas podem estar presentes como monômeros residuais ou grupos pendentes da rede polimérica (3). Quando na forma de monômeros não reagidos, em geral com valores próximos a 6% das duplas ligações alifáticas não convertidas após a cura, tais grupamentos podem atuar como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica e aumentando a absorção de água pelo material (4).

Para suprir esta limitação de polimerização existem diversas alternativas que estão sob controle do fabricante (fotoiniciadores, monômeros resinosos, quantidade de carga etc.) e do dentista (tratamentos térmicos antes ou após a fotoativação).

O tratamento térmico após a fotoativação, pela técnica de pós-aquecimento, é uma das formas mais utilizadas para se alcançar uma conversão adicional de monômeros residuais (5). Através do fornecimento de calor, com a associação de atmosfera de nitrogênio ou vácuo em compósitos de uso indireto, é possível trazer benefícios, tais como: aumento do grau de conversão, redução dos efeitos adversos

provenientes da liberação de monômeros residuais (6) e libertação de tensões de contração entre a matriz e as partículas de carga, contribuindo assim para o aumento das propriedades mecânicas do material (7).

A viscosidade dos monômeros e a temperatura de cura têm sido um dos maiores fatores que afetam a conversão das duplas ligações, enquanto iniciadores e inibidores apresentam papel secundário (8, 9). Monômeros utilizados na composição química das resinas compostas apresentam a seguinte ordem crescente de grau de conversão: bis-GMA<bis-EMA<UDMA<TEGDMA. Há uma relação inversa de viscosidade e grau de conversão(10). A presença de monômeros de uretano na cadeia alifática permite um aumento no grau de conversão (11).

Só é possível realizar o tratamento térmico para aumentar o grau de conversão devido à presença de radicais livres após a fotoativação, que pode permanecer dias ou meses. A presença destes radicais depende da densidade de ligações cruzadas, temperatura de armazenagem e atmosfera (12).

O tratamento térmico antes da fotoativação, através da técnica de pré-aquecimento, tem sido utilizado mais recentemente para compósitos de uso direto. O intuito do pré-aquecimento é provocar um aumento da conversão acima dos níveis encontrados para irradiações em temperatura ambiente(13), possibilitando um aumento das propriedades mecânicas do compósito. Além disso, o tempo de irradiação usado na fotoativação no compósito poderia ser reduzido, obtendo-se valores de grau de conversão similares às condições sem aquecimento (14). Como ganho adicional, o pré-aquecimento aumentaria a fluidez do compósito, melhorando a adaptação deste às paredes do preparo e reduzindo a microinfiltração (15).

Apesar da utilização freqüente de tratamento térmico com o intuito de otimizar as propriedades dos compósitos, pouco se sabe a respeito da temperatura a ser

utilizada e do comportamento térmico dos mesmos durante o aquecimento, tanto na técnica de pré-aquecimento, quanto durante o pós-aquecimento. Sabe-se que com o aumento da temperatura até a região da T_g, há um favorecimento da movimentação molecular, diminuição do módulo de elasticidade e aumento da expansão térmica. Transições β e γ, dentre outras, são observadas em temperaturas inferiores a T_g devido à movimentação da cadeia principal e das cadeias laterais do compósito (16).

Algumas das técnicas de análise térmica mais comumente utilizadas para avaliar perda de massa (17, 18) e variações de entalpia são termogravimetria (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) respectivamente. Estes métodos fornecem informações relevantes sobre as propriedades físicas dos materiais: estabilidade térmica, estimativa da composição, transições de fase, eventos de endotermia e exotermia do material(19). Neste estudo, será utilizada a termogravimetria (TG), técnica onde a estabilidade do material é avaliada, enquanto o compósito é submetido a um programa controlado de temperatura sob uma atmosfera específica. Outra técnica a ser utilizada é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, dentro de uma programação controlada da mesma (20).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Análise térmica empregada na Odontologia e no estudo da temperatura de transição vítrea de materiais resinosos

A definição de análise térmica por Mackenzie e a Conferência Internacional de Análises Térmicas (ICTA – *International Confederation for Thermal Analysis*) consiste em um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos da reação são medidas em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (21).

Existem três critérios necessários para que a análise térmica seja realizada:

- deve-se determinar a propriedade física a ser analisada;

- a medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) em função da temperatura; e

- deve haver um programa onde a temperatura é controlada.

Dentre as técnicas mais comumente utilizadas se destacam as seguintes:

Técnica	Abreviatura	Propriedade Física
termogravimetria	TG	massa
análise térmica diferencial	DTA	temperatura
calorimetria exploratória diferencial	DSC	entalpia
análise termomecânica análise térmica dinâmico mecânica	TMA DMTA	características mecânicas

Quadro 2.1 – Técnicas de análise térmica utilizadas e respectivas propriedades físicas analisadas

A **termogravimetria (TG)** é uma das primeiras técnicas a serem empregadas para caracterização de uma amostra desconhecida. Nesta técnica a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. É uma técnica basicamente de natureza quantitativa. Na década de 60 foi grande sua aplicação na área da química dos polímeros com uso de termobalanças de alta precisão. A TG é aplicada em diversas áreas: metalurgia, pintura, cerâmica, mineralogia, química orgânica e inorgânica, dentre outras.

A partir da curva termogravimétrica é possível obter informações como: a decomposição térmica do material ao longo do tempo, estabilidade térmica, composição da amostra inicial, composição intermediária, produtos voláteis originados de processos físico e químico (21-23). Este método apresenta alta correlação com a técnica mais tradicional de queima do compósito - *ashing air technique* (24).

O emprego da TG na área de Odontologia foi fundamental para estimar a temperatura máxima de estabilidade térmica das resinas compostas comerciais para uso indireto durante o aquecimento durante o tratamento térmico. A máxima perda de massa ocorre entre as temperaturas de 370 e 440°C, onde provavelmente são liberadas substâncias tais como: ácido propiônico, ácido metacrílico, grupamento fenol, HEMA e TEGDMA decorrentes da decomposição da matriz polimérica (25, 26). Devido a cisão térmica da matriz polimérica durante o aquecimento, a perda de massa pode ocorrer em mais de uma etapa (27).

Em relação ao uso da TG para verificar a composição de resinas compostas comerciais, foram verificadas diferenças de composição entre a informação fornecida pelo fabricante e os dados encontrados na análise termogravimétrica. Isto

ocorre porque alguns fabricantes determinam a porcentagem de carga inorgânica antes do processo de silanização, enquanto que outros incluem a porcentagem de silano em seus cálculos. Outra hipótese poderia ser a perda de massa devido à evaporação de algum componente (24).

Para facilitar a visualização das curvas termogravimétricas é possível obter a curva termogravimétrica derivada (DTG – *derivative curve termogravimetric*). A curva DTG não contém mais informação que a curva TG. Ela permite uma melhor visualização em eventos que são sobrepostos na curva TG e maior precisão em eventos de menor perda de massa. A partir da curva DTG é possível: verificar a temperatura máxima em que ocorre a maior perda de massa, determinar a área abaixo da curva DTG, que é diretamente proporcional à perda de massa, e fornecer a taxa de perda de massa naquela temperatura, através da altura do pico da DTG.

A termogravimetria é de grande relevância quando associada às técnicas de DTA e DSC, pois os eventos de origem física, para que sejam corretamente interpretados, não podem apresentar variação de massa da amostra durante o aquecimento. A termogravimetria permite analisar se há ou não perda de massa nas temperaturas de teste de DTA e DSC.

Dentre as primeiras técnicas de análise térmica a serem utilizadas na Odontologia destaca-se a **análise térmica diferencial (DTA).** Nesta técnica a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência termicamente inerte é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (20). Diferenças de temperatura que ocorrem durante as mudanças físicas ou químicas são detectadas por este método diferencial. Pequenas mudanças de temperatura geralmente não são detectadas por este método. A DTA tem sido usada para comparar rapidamente materiais similares

como controle de qualidade, medir regiões de fusão, condutividade térmica e estudar as reações que ocorrem em elevadas temperaturas (28). Na década de 70, a análise térmica foi utilizada para caracterizar materiais como cera, compósitos, gesso, amálgama, ligas de ouro, resina acrílica e guta-percha (29, 30). Além da caracterização dos diversos materiais dentários, também se utilizaram as técnicas de análise térmica para determinar calor de reação de compósitos, silicatos e ionômeros de vidro comparando os resultados obtidos por DSC e DTA (31, 32). Nessa época, havia a grande preocupação de quantificar o calor de reação proveniente do evento exotérmico da reação de presa dos cimentos, ou da polimerização de materiais resinosos, para evitar futura injúria pulpar.

Outra técnica que vem sendo muito empregada na indústria farmacêutica, química e na área da Odontologia é a **calorimetria exploratória diferencial (DSC).** Essa técnica é derivada da DTA. A DSC fornece dados quantitativos, enquanto que a DTA fornece dados qualitativos. Nas décadas de 60, 70 e 80, esta técnica foi utilizada para determinar capacidade térmica**,** condutividade e difusividade de compósitos (18, 33, 34).

Pela DSC se mede a diferença de energia fornecida à substância, e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Há dois tipos: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

O DSC de compensação de potência é um método que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e referência ficam em fornos separados idênticos. Parte do princípio que a amostra e a referência sejam mantidas em condição isotérmica. Qualquer alteração de temperatura é detectada pelos termopares, modificando a potência da entrada dos fornos de modo a igualar a

temperatura de ambos. Para eventos endotérmicos, o gráfico apresenta uma variação positiva e negativa para os exotérmicos.

O DSC de fluxo de calor é um método indireto derivado da análise térmica diferencial. A propriedade física medida é a diferença da temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco temoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. Para o cálculo do calor absorvido, ou liberado, utiliza-se a diferença de temperatura da amostra e da referência. Se o resultado for negativo, será considerado evento endotérmico e positivo para exotérmico.

Quando não há alteração de entalpia, graficamente a linha base fica posicionada no eixo *x*. Durante o aquecimento, ou resfriamento da amostra, para qualquer mudança relacionada ao calor específico, ocorre uma mudança na linha base. Este é um importante parâmetro para detectar temperatura de transição vítrea, T_g, nos polímeros. O maior uso do DSC tem sido para caracterização de polímeros.

Em 1980, Mc Cabe e Wilson (17) avaliaram a temperatura de transição vítrea de resinas para prótese. Os valores encontrados variam de 80 a 103°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Mais recentemente foi determinada a T_g de 272,7^{o}C para o compósito comercial Z100 polimerizado (35).

A técnica de DSC também vem sendo muito empregada para avaliar o calor de reação de polimerização ao medir o valor calórico do pico exotérmico(36). Antonucci e colaboradores e Ban e colaboradores monitoraram o calor de polimerização de bis-GMA/TEGDMA usando técnica DSC (9, 37). Morgan et al. (38) avaliaram o comportamento da polimerização da mistura de bis-GMA/TEGDMA

usando DSC isotérmico e dinâmico. Miyazaki et al. (39) usaram DSC para investigar a relação entre as características da polimerização e estruturas químicas dos monômeros com diferentes ligações cruzadas. Hayakawa et al. (40) usaram DSC para analisar a copolimerização térmica de monômeros resinosos.

Uma das recentes aplicações da técnica de DSC, na Odontologia, foi para estudar transformações térmicas de três diferentes protetores bucais (41).

Algumas técnicas de análise térmica mais recentes são empregadas para complementar ou suplementar as três principais técnicas descritas anteriormente TG, DTA e DSC. São métodos termomecânicos (TDA-*termodilatometry,* TMA - *thermomechanical analysis* e DMTA - *dynamic thermomechanometry*). Mudanças de volume, forma, tamanho e outras propriedades físicas constituem a área de análise térmica por método termomecânico(21).

Além do DSC**,** a **análise termomecânica (TMA)** também é utilizada para avaliar temperatura de transição vítrea de compósitos através da alteração dimensional, com ou sem carga, em função da temperatura. Mudança na facilidade em deformar com o aumento da temperatura indica a presença de transição. Especialmente no caso dos polímeros, ocorre uma grande mudança do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) do estado vítreo para o estado borrachóide na temperatura de transição vítrea. Este método pode medir o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura.

A importância do CETL do material polimérico na faixa da T_g permite ao cirurgião dentista minimizar futuras infiltrações marginais das restaurações decorrentes do aumento de temperatura (42).

A **análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA),** também, é outro método utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea. Apresenta a vantagem

de ser um método direto de medição. Fornece informações a respeito do módulo de elasticidade, do módulo de dissipação viscosa e do amortecimento mecânico ou atrito interno, quando sujeito a uma solicitação dinâmica.

Greener e Bakir (43) determinaram a transição vítrea (T_g) de compósitos pela análise termomecânica dinâmica. Em polímeros lineares, qualquer alteração abrupta altera as propriedades físicas, facilitando a determinação da T_g. No entanto, com o aumento das ligações cruzadas, essa alteração abrupta torna-se menos evidente, dificultando sua determinação. Greener e Bakir definiram a T_g como sendo o máximo valor da tanδ (uma medida da dissipação friccional da energia elástica como calor).

Wilson e Turner (44) determinaram a T_g de compósitos pela DMTA. Quando analisado apenas o copolímero bis-GMA e TEGDMA apresentou valor de T_g de -25°C pela medida indireta do módulo de elasticidade. Os valores obtidos foram, respectivamente para o compósito Command Ultrafine (Kerr) a base de Bis-GMA após a segunda corrida os valores se elevaram para T_g=50°C e 135°C, deduzindo que houve uma polimerização posterior ao primeiro ensaio, observando que o aquecimento elevou o valor da T_g. O mesmo compósito polimerizado com uma o valor de T_g subiu para 170°C e 210° C respectivamente.

Lázaro Filho (45) utilizou a DMTA para determinar a T_g do compósito Filtek A110, quando fotoativado com alta intensidade 1000mW/cm^2 apresentou T_g de 97°C. Dewaele et al. (46) determinaram a T_g da matriz orgânica por DMTA e encontraram inicialmente 55ºC e após a cura final 150ºC.

Ao avaliar a temperatura de transição vítrea pela DSC encontram-se diversas discrepâncias de valores, quando comparado com outros métodos de análise térmica, como análise termomecânica e análise termomecânica dinâmica. Todos os

métodos de análise térmica, anteriormente relatados para avaliar o comportamento térmico dos materiais, apresentam suas limitações inerentes à técnica empregada.

Com isso, a grande discrepância de valores de temperatura de transição vítrea encontrada na literatura pode ser explicada pela diversidade de variáveis decorrentes das diferentes estruturas poliméricas das amostras e da metodologia utilizada. Das variáveis relacionadas à amostra temos: polímeros com diferentes grupos funcionais e grupos flexíveis na cadeia lateral que implicam em diferentes forças intermoleculares e densidades de ligações cruzadas. Das variáveis relacionadas à metodologia: razão de aquecimento utilizada, tipo de análise térmica utilizada, leitura da curva de aquecimento segundo a ASTM E 1356 ou a ASTM D 3418. Estas variáveis relacionadas ao compósito e à metodologia influem diretamente na determinação da temperatura de transição vítrea.

2.2 Pré aquecimento dos compósitos e suas implicações

Com o sucesso estético do emprego da resina composta na região anterior, muitos dentistas acabaram extrapolando a sua utilização para dentes posteriores da cavidade oral, em substituição às antigas restaurações de amálgama. Para aumentar a resistência mecânica e diminuir o desgaste, os fabricantes aumentaram o conteúdo de carga inorgânica em sua composição, aumentando assim a viscosidade do material.

Para facilitar a adaptação na cavidade e diminuir a porosidade na interface dente-restauração, alguns clínicos têm utilizado resinas compostas mais fluidas (resinas *flowable*) (47-49). No entanto, por apresentar menor conteúdo de carga

inorgânica, apresenta maior contração de polimerização, maior coeficiente de expansão térmica linear, maior sorção de água e menor resistência mecânica (50).

Com o objetivo de reduzir a viscosidade das resinas compostas, sem alterar o conteúdo de carga, surge a técnica de pré-aquecimento. Esta técnica utiliza um dispositivo comercial que surgiu em 1999, idealizado por Joshua Friedman (51, 52). Além do emprego do pré-aquecimento para resinas compostas, também pode ser utilizado para aquecer: agentes cimentantes, clareadores e materiais de moldagem.

Este dispositivo é constituído de uma base e um suporte feito de um material condutor, onde os compules são depositados e aquecidos em três diferentes temperaturas: 37, 54 e 60°C e armazenados nestas temperaturas até o momento da utilização. Mais recentemente surgiu novo dispositivo que aquece até 68°C. As diferentes temperaturas são indicadas pelas diferentes cores do LED (verde, laranja e vermelho, respectivamente).

A viscosidade da resina composta depende da composição da matriz resinosa, conteúdo e formato da carga (51-54). Portanto, os compósitos comerciais terão diferentes espessuras de filme quando o pré-aquecimento for utilizado (15).

Foi constatado que além de reduzir a viscosidade com o aumento da temperatura de polimerização, torna-se possível também atrasar a autodesaceleração (4), o ponto de vitrificação para conversões mais elevadas (10, 55), aumentar a densidade de ligações cruzadas (56) e o grau de conversão (14). Estas alterações ocorrem pelo efeito da temperatura na redução da viscosidade e mobilidade dos comonômeros (4, 15).

O aumento da conversão em decorrência do aumento da temperatura em dimetacrilatos ocorre até uma temperatura limítrofe. Para monômeros, como Bis-GMA ou BisEMA, este limite ocorre a 90°C (1, 2). Há uma diminuição da conversão

de monômeros em temperatura acima de 160°C, devido à evaporação e degradação do fotoiniciador (14).

O pré-aquecimento, além de aumentar a conversão imediata, promove maior profundidade de cura (57), aumento da dureza Vickers (14), aumento da taxa de cura e da conversão na taxa máxima de cura (13). Além disso, há um ganho de tempo operatório, pois o tempo de fotoativação do compósito pode ser reduzido, obtendo-se valores de grau de conversão similares às condições sem aquecimento, com tempo mais elevado (13, 14, 58).

Estes benefícios do pré-aquecimento somente ocorrem se for mantida a temperatura de pré-aquecimento até o momento da fotoativação. Sabe-se que, em condição clínica, ao inserir o compósito pré-aquecido na cavidade dental, ocorre uma queda de temperatura a fim de alcançar o equilíbrio térmico com a estrutura dental. Em apenas 2 minutos ocorre uma queda de temperatura de 50% (13). Esta temperatura se situa entre a temperatura corporal (37°C) e a temperatura ambiente, aproximadamente 30°C (59), dependendo da localização na cavidade oral, respiração do paciente e a utilização de isolamento de lençol de borracha (14). Além do problema da queda de temperatura do dispositivo de pré-aquecimento comercial CALSET, sabe-se que o aquecimento chega a valores inferiores à temperatura de 54 e 60°C (13).

Para tentar minimizar esta queda de temperatura na transferência do dispositivo de pré-aquecimento para a cavidade oral, Joshua Friedman, em novembro de 2001, cria um dispensador em formato de pistola para conservar a temperatura(60). A queda da temperatura é minimizada quando se utiliza a seringa pré-carregada com o compósito dispensado mais rapidamente na cavidade (13).

Além do controle da temperatura até o momento da fotoativação, outra preocupação que se deve ter quanto à técnica do pré-aquecimento seriam os danos causados pelo aumento da temperatura intrapulpar e o aumento da tensão de contração da polimerização da resina composta.

A temperatura utilizada no aparelho de pré-aquecimento está entre 50 e 70°C, o que é bem tolerado para dentes sadios e a mucosa adjacente (61). A injeção da resina composta pré-aquecida a 54°C no preparo cavitário resulta em um aumento da temperatura pulpar de somente 1,6^{o}C, quando temos 1 mm de dentina remanescente. Em outro trabalho em que foi aferido o aumento de temperatura no centro da massa do compósito pré-aquecido a 54,5^{o}C, foi detectado um aumento de temperatura de 6,15^{o}C ao fotoativar com lâmpada halógena por 40s (14).

Apesar da aparente segurança da utilização da técnica de pré-aquecimento, existem outros fatores que podem influenciar o aumento da temperatura intrapulpar, tais como: tipo de fonte de luz, densidade de potência, duração da exposição, distância entre dente e/ou compósito e a ponta da fonte de luz, cor, espessura do compósito e da dentina remanescente e exotermia de reação (62-67).

A reação exotérmica é dependente da resina composta utilizada, sendo proporcional à quantidade de resina disponível para polimerização e o grau de conversão das duplas ligações de carbono. Diferentes compósitos poderão ter diferentes aumentos de temperatura para uma mesma fonte de luz (68). A maioria do aumento de temperatura proveniente do evento exotérmico ocorre nos 10s iniciais da fotoativação, e o maior responsável por essa elevação da temperatura é a fonte de luz utilizada. Para cores mais claras, como B1 e C2, este pico ocorre nos 5s iniciais, enquanto para cores mais escuras B3 e A4 ocorre após 10s (62). Sugere-se para proteção da polpa frente a qualquer aumento de temperatura durante a

fotoativação, uma dentina remanescente de no mínimo 1,9mm (68, 69). Até o presente momento a avaliação da elevação de temperatura da resina composta foi realizada com poucas marcas disponíveis comercialmente, não sendo possível extrapolar os resultados para as demais resinas compostas.

Outra possível desvantagem em relação ao uso do pré-aquecimento se deve ao aumento do grau de conversão. Há um aumento da tensão residual e da contração de polimerização da resina composta pré aquecida (70, 71).

2.3 Pós – aquecimento e seus benefícios

O fornecimento de calor após a fotoativação propicia o aumento de algumas propriedades mecânicas (resistência à tração diametral, desgaste, flexão, tenacidade à fratura e dureza) do compósito quando os espécimes são avaliados a seco, logo após a fotoativação (5, 6, 72-77). Além do fornecimento de calor, a associação com atmosfera de nitrogênio ou vácuo durante a polimerização produz um meio livre de oxigênio, permitindo assim um maior grau de conversão (78). Até mecanismos simples como a cura secundária por fervura ou autoclave pode ser usado para otimizar as propriedades mecânicas (79, 80).

O principal benefício do pós-cura seria a libertação de tensões entre a interface carga/matriz e a relaxação interna proveniente do estágio gel de polimerização (74), proporcionando melhora das propriedades mecânicas em curto prazo (5, 7).

O tratamento térmico pós-cura não pode ser realizado muito distante da fotoativação, pois há uma queda, no decorrer do tempo, no número de radicais livres (81-83). Após 5 dias do momento da fotoativação, a quantidade de radicais livres presentes no compósito é muito pequena. Sabe-se que há um aumento contínuo de conversão do compósito fotoativado independente de se realizar o tratamento térmico após a fotoativação inicial (84).

O tratamento térmico, sendo realizado até 6h após fotoativação inicial, somente seria benéfico para reduzir a lixiviação dos componentes do compósito, melhorando a cura e aumentando a biocompatibilidade (82).

Não há um consenso a respeito do tempo e da temperatura mínima ideais para realizar a pós-cura e melhorar as propriedades mecânicas e físicas. O efeito da temperatura pós-cura é 12 vezes mais influente que a duração do calor (85). Quando a temperatura de pós-cura se aproxima da temperatura de transição vítrea da matriz, há um aumento na mobilidade dos segmentos longos da cadeia, permitindo a colisão com vizinhos próximos, aumentando a probabilidade de reação. Os radicais não irão difundir através da matriz porque eles estão ligados por ligação covalente no final da cadeia polimérica. Caso ocorra uma reação do radical no local e aumento do tamanho da cadeia ou de ligações cruzadas, resultará a um aumento da T_g.

Greener (86) relatou que aquecer a resina acima da temperatura de transição vítrea não melhora as propriedades mecânicas, se não for utilizado um tempo adequado. Takeshige, Kinomoto e Torii (63) consideraram 100ºC por 15min suficiente para melhorar as propriedades mecânicas. Bagis e Rueggeberg (85) recomendaram que a temperatura e tempo ideais seria 125ºC por 7 min para

conseguir o máximo das propriedades mecânicas e o máximo de conversão. Razak e Harrison (87) mostram que o ciclo de cura de 100ºC e 5min é mais apropriado.

Alguns autores relatam que tais benefícios de aumento das propriedades mecânicas e do grau de conversão dos compósitos tratados termicamente são transitórios (88, 89). Ao realizar o armazenamento dos espécimes tratados termicamente em água, ocorre uma redução das propriedades mecânicas devido ao efeito plastificante da água na interface carga/matriz ou trincas na matriz polimérica (89). As propriedades mecânicas se tornam equivalentes entre o grupo sem tratamento com o tratado termicamente, quando avaliado após a armazenagem(7).

A longo prazo, o aumento do grau de conversão devido ao tratamento térmico não preveniria o compósito do fenômeno da degradação hidrolítica.

2.4 Análise do grau de conversão de resina composta utilizando técnicas de infravermelho

O uso de calor após a fotoativação aumenta a mobilidade dos segmentos poliméricos e dos radicais livres reativos formados durante a polimerização. Isto permite um maior grau de conversão e aumento das ligações cruzadas das unidades poliméricas (32).

Para se calcular o grau de conversão (GC) de compósitos tem sido utilizados métodos diretos com técnicas de infravermelho (IR) (8, 90) e, por métodos indiretos, como dureza ou análise térmica diferencial (DTA). Propriedades mecânicas como dureza (8, 91), resistência à tração(8), resistência à compressão, resistência e

módulo flexional(11) apresentaram uma correlação positiva com GC. Ruyter encontrou GC variando de 65 a 85% para selantes (92). Para compósitos comerciais o GC está na faixa de 52 a 75% (8, 11, 93).

A técnica que utiliza o método direto estuda a transição das vibrações normais moleculares e engloba duas técnicas: a absorção no IR e o espalhamento Raman. O número de ondas mais utilizado corresponde à região média (MIR), que compreende de 400 a 1800 cm^{-1}, conhecida como a região da impressão digital do espectro IR.

No caso de polímeros que contêm elevado número de átomos, a interpretação espectral é feita empiricamente, comparando as freqüências vibracionais observadas com as freqüências fundamentais dos grupos funcionais característicos. Quanto maior a massa atômica, menor será a freqüência; e quanto maior a distância internuclear, a freqüência também será menor (19).

Além do espectrofotômetro por IR discutido anteriormente, existe a espectroscopia Raman e FT Raman. Estas duas técnicas fornecem resultados idênticos, sendo que esta última é utilizada para amostras com alta fluorescência, o que é encontrado frequentemente em compósitos comerciais (23). No espectro fluorescente frequentemente predominam os sinais Raman mais fracos(94).

Um importante avanço do FT-Raman foi o uso do laser infra-vermelho como fonte de excitação para a luz difusa Raman: a baixa radiação infra-vermelha não excita as transições eletrônicas da amostra, que é responsável pela tão desejada fluorescência.

As vantagens do FT-Raman são as seguintes:

1- amostras de maior espessura podem ser analisadas porque a radiação incidente pode ser focalizada na amostra e a radiação espalhada coletada por sistemas ópticos;
2- algumas cargas inorgânicas, como a sílica, com pobre espalhamento Raman, aparecem como sinal fraco;
3- sensibilidade do espalhamento Raman às vibrações C=C altamente simétricas das resinas de dimetracrilato usadas na Odontologia(23).
4- método não destrutivo

No entanto, o grau de conversão calculado é uma medida média, e não leva em conta a disparidade de áreas com qrande ou pequena quantidade de ligações rompidas. Além disso, polímeros com valores de conversão semelhantes podem ter diferentes densidades de ligações cruzadas e linearidades, o que resultará em propriedades mecânicas distintas para esses materiais (73, 95).

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo é analisar termicamente dois compósitos, um nanoparticulado e um microhíbrido, e avaliar a influência dos tratamentos térmicos pré e/ou pós-cura em seu grau de conversão e resistência à flexão. Assim, as seguintes hipóteses serão testadas: (a) Os compósitos apresentam estabilidade térmica nas temperaturas de pré-aquecimento (68°C) e de pós-aquecimento (140°C); (b) O compósitos pré-aquecidos e pós-aquecidos apresentam menor liberação de calor após a fotoativação; (c) A temperatura de transição vítrea é diferente entre os compósitos e entre os diferentes tratamentos térmicos; (d) O pré-aquecimento isoladamente, ou associado ao pós-aquecimento, otimiza a conversão e a resistência à flexão dos compósitos estudados; (e) O compósito microhíbrido se comporta da mesma forma que um compósito nanoparticuldado frente ao pré ou pós-aquecimento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a confecção dos corpos de prova foram utilizados um compósito nanoparticulado (Filtek Supreme XT - 3M ESPE) e um microhíbrido (Esthet-X - Dentsply), ambos na cor A2, fotoativados com irradiância de 448,2 mW/cm^2 por 40s com um aparelho de luz halógena (Optilux 501 - Kerr, Danbury, CT, EUA) com diâmetro de ponta de 11mm (Tabela 4.1). As condições experimentais testadas neste estudo encontram-se a seguir (Tabela 4.2).

Tabela 4.1 – Materiais utilizados no estudo

Material	Fabricante	Composição	Lote
Filtek Supreme XT	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA	bis-GMA*, bis-EMA**, UDMA***, TEG-DMA****; carga (partículas de sílica/zircônia entre 5 e 20nm, organizadas em clusters de 0,6 a 1,4μm): 78,5% em peso ou 59,5% em volume	5AG;5AE
Esthet X	Dentsply, Caulk, Milford, DE,EUA	bis-GMA, bis-EMA, TEGDMA; Carga(partículas de fluorborosilicato de bário alumínio entre 0,6-0,8μm com nanopartículas de dióxido de silício de 10 a 20ηm): 77% em peso e 60% em volume	0510281; 0409072

*Dimetacrilato de bisfenol A glicerolado; ** Dimetacrilato bisfenol A etoxilato;
*** Dimetacrilato de uretano, **** Dimetacrilato tri-etilenoglicol

Tabela 4.2 – Grupos experimentais de acordo com os diferentes tratamentos térmicos

Grupos*	**Tratamento**		**Descrição do tratamento**
	Antes da fotoativação	**Após a fotoativação**	
Convencional **(Controle)**	Não	Não	-
Pré-aquecimento (**Pré)**	Pré-aquecimento por 10min com dispositivo (CALSET - Ad Dent, Danbury, CT, EUA)	Não	Pré-aquecimento do compósito por 10 min a 63°C e fotoativação
Pós aquecimento (**Pós)**	Não	Aquecimento em forno MP-130 (EDG, São Carlos,SP, Brasil) em atmosfera de nitrogênio sob pressão de 60 PSI.	Fotoativação e aquecimento na razão de 10°C/min da temperatura ambiente até 140 ^{o}C sendo mantida por 20min
Pré-aquecimento e Pós Aquecimento **(Pré/Pós**)	Pré-aquecimento por 10min com dispositivo (CALSET)	Aquecimento em forno MP-130 (EDG) em atmosfera de nitrogênio sob pressão de 60 PSI.	Associação da técnica de pré e pós aquecimento

4.1 Caracterização da Fonte de Luz

A irradiância do aparelho de luz halógena (Optilux 501 - Kerr, Danbury, CT, EUA) com ponta de 11mm foi verificada em radiômetro (Model 100 Optilux Radiometer/Kerr, Danbury, CT, EUA) e caracterizada com espectroradiômetro (Ocean Optics 1000 Dunedin, FL, EUA) e um potenciômetro Ophir 10a-V2-SH (Ophir

Optronics, Har- Hotzvim, Jerusalém, Israel) acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics, Har- Hotzvim, Jerusalém, Israel) (Figura 4.1).

Painel de leitura

Sensor

Radiômetro

Figura 4.1 – Potenciômetro, sensor e radiômetro

As distribuições do espectro emitido pela fonte de luz foram obtidas com auxílio de um espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado a um computador.

Os valores de densidade de potência (mW/cm^2) e dos espectros emitidos foram transferidos para o programa Origin 6.1 (OriginLab Corp. Northampton, MA, EUA) para se obter, através de cálculos integrais de área, os valores de irradiância.

O aumento de temperatura da fonte de luz também foi verificado. O aumento foi verificado usando termômetro digital usando termopares do tipo K (Salcas, São Paulo, SP, Brasil), posicionado em contato com a ponta da fonte de luz. Os valores relativos foram medidos a cada 5 segundos, até 40s (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Termopar na ponta do dispositivo de luz halógena

4.2 Desempenho da Fonte Aquecedora

4.2.1 Mensuração da temperatura na bandeja de aquecimento

Foi verificado o desempenho do dispositivo pré-aquecedor (Calset, Ad Dent, Danbury, CT, EUA) utilizando termopares tipo-K (Salcas, SP, Brasil). Foram realizadas 3 repetições na unidade aquecedora (referência n° 659573). Foi aferida a leitura da temperatura com o aquecedor desligado. A seguir, o aquecedor foi ligado e selecionado para atingir temperatura de 68°C, segundo o fabricante (LED cor vermelha piscando), sendo verificado o tempo até o dispositivo indicar a temperatura selecionada (estabilização do LED vermelho). Após a estabilização do LED foi aguardado mais 10 min para aferir a temperatura máxima atingida pelo dispositivo.

Nos diferentes testes realizados foram utilizados termopares-tipo K onde suas extremidades foram fixadas na bandeja de aquecimento do dispositivo pré-aquecedor (Figura 4.3). Para verificar o funcionamento dos termopares foi realizado “banho de gelo” previamente aos testes. Todos os experimentos foram realizados em ambiente a 25°C.

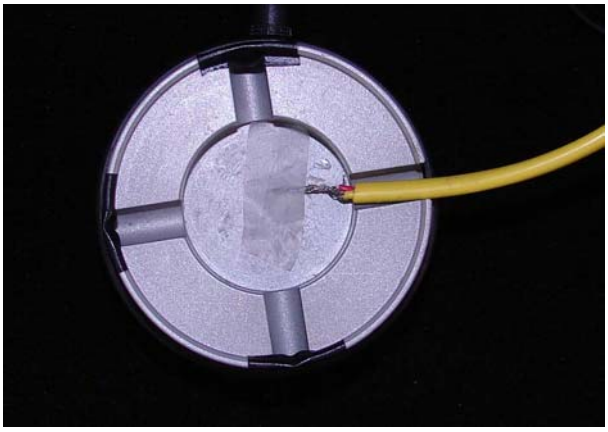


Figura 4.3 - Termopar tipo – K sobre o dispositivo para pré-aquecimento

4.2.2 Temperatura no centro da massa do compósito pré-aquecido

Para cada compósito, Filtek Supreme XT e Esthet X, foram realizadas 3 repetições. Foi padronizado o volume de compósito a ser pré-aquecido no dispositivo Calset, utilizando-se uma matriz de Teflon bipartida com dimensões de 5mm de diâmetro e 2mm de altura. Após atingida a temperatura de 68°C, segundo o fabricante, foi registrada a temperatura nos tempos de: 0, 60 e 90 segundos com o termopar no centro da massa de resina composta sobre o dispositivo de aquecimento.

Os valores de temperatura no centro do compósito foram submetidos à análise de Variância e ao teste de Tukey para contrastes de médias (α=0,05).

4.3 Análise Térmica

4.3.1 Análise termogravimétrica

Curvas TG/DTG foram obtidas com uma termobalança modelo TGA 50 (Shimadzu, Kyoto, Japão) ao realizar um aquecimento de 25 a 900ºC, utilizando cadinho de platina com 10 a 15mg do compósito fotoativado, sob atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 50ml/min e taxa de aquecimento de 10ºC/min. O *software* TA 60 foi utilizado para calcular a temperatura de estabilidade térmica do compósito. Sabendo-se a temperatura em que o material iniciará a perda de massa, determina-se a temperatura máxima possível para a realização do ensaio de DSC (Figura 4.4).

Figura 4.4 - Termobalança TGA - 50

4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A célula DSC foi calibrada e/ou verificada antes dos ensaios no eixo de temperatura utilizando padrões de índio (Tfusão= 156,6^{o}C) e zinco (Tfusão= 419,5^{o}C) metálicos com pureza de 99,99%. Para a quantidade de calor utilizou-se o ΔH fusão do índio metálico (28,7 J.g^{-1}). Também antes do início dos experimentos, foi realizado o ajuste da linha base. O valor da linha base não pode variar mais de 0,5mV para que haja fidelidade no teste.

Nesse estudo foram realizados dois aquecimentos no aparelho DSC do Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolito do Instituto de Química da USP. Tensões acumuladas na amostra como resultado do processamento, tratamento ou história térmica são liberadas quando o material é aquecido. Isso acaba dificultando a leitura da T_g durante o primeiro aquecimento devido à sobreposição destes eventos térmicos. O fenômeno é irreversível e o pico desaparece na curva DSC do segundo aquecimento da mesma amostra. Por essa razão a Tg deve ser determinada no segundo aquecimento da amostra.

Curvas de DSC foram obtidas em um aparelho DSC-50 (Shimadzu,Kyoto, Japão), utilizando-se cadinhos de alumínio com aproximadamente 25-30mg do compósito fotoativado, sob atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 100ml/min e taxa de aquecimento de 10ºC/min na 1º corrida e 20ºC/min na segunda corrida, a uma temperatura inicial de 25ºC até 200ºC (Figura 4.5). O calor de reação observado (J/g) é medido pela área abaixo do evento exotérmico. Foram utilizados 3 corpos de prova para cada condição experimental.

Os valores de calor de reação e pico de exotermia foram submetidos à Análise de Variância e ao teste de Tukey para contraste de médias (α=0,05).

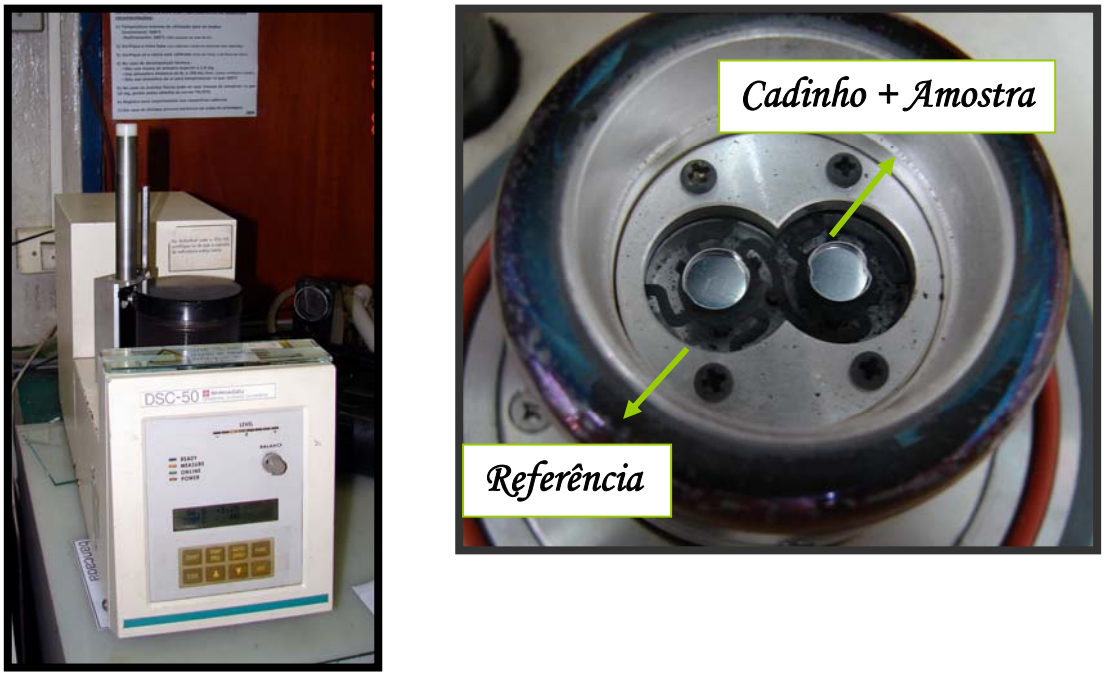


Figura 4.5 – Aparelho de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

4.4 Análise do Grau de Conversão

Para o ensaio de grau de conversão, três amostras de cada condição experimental foram preparadas utilizando uma matriz cilíndrica de teflon com as seguintes dimensões: 2mm de altura e 5mm de diâmetro interno. O compósito foi inserido em um único incremento e as superfícies foram cobertas por folhas de acetato. Os corpos de prova foram armazenados por 3 horas em ambiente escuro e seco, para serem então submetidos ao teste de grau de conversão. Tanto a face voltada para a luz (irradiada) quanto a oposta (não irradiada) foram analisadas e

consideradas. Para obtenção do espectro da resina composta foi utilizado o espectrofotômetro FT-Raman (RFS 100/S, Bruker), com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans (Figura 4.6). Os valores de grau de conversão foram obtidos através do cálculo das alturas relativas aos picos de 1610cm^{-1} e 1640cm^{-1}, que correspondem respectivamente às duplas ligações C=C aromáticas e alifáticas, nos compósitos não-polimerizado e polimerizado de acordo com a seguinte fórmula:

GC (%) = 100 (1 – (R polimerizada/Rnão polimerizada), sendo R a razão entre o pico de 1640 cm^{-1} e o pico de 1610cm^{-1}.

A análise estatística dos dados tabulados foi feita através da Análise de Variância de 3 fatores, sendo eles (tipo de resina X tratamento térmico X face) e teste de Tukey para contrastes (α=0,05).

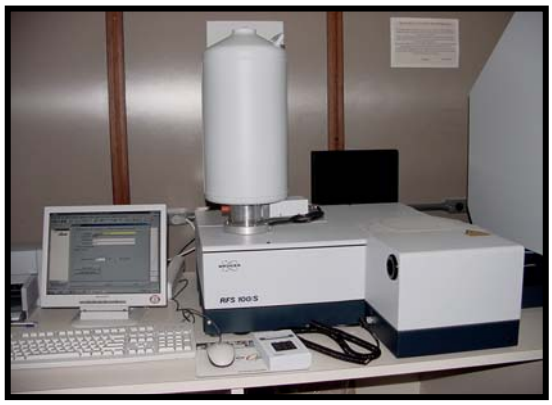


Figura 4.6 - Espectrofotômetro FT-Raman

4.5 Teste de Resistência à Flexão

Para o ensaio de resistência à flexão, 10 amostras de cada condição experimental foram preparadas utilizando–se uma matriz de aço inoxidável bipartida

(10x2x2mm). Após a fotoativação, a face irradiada foi demarcada e posteriormente todos os corpos de prova foram armazenados em água destilada a 37°C por 24 h.

O teste de dobramento em três pontos foi realizado em uma máquina de ensaios universal modelo 3119 – 405 (Instron SFL, Bristol, Reino Unido) sendo a distância entre os apoios de 8 mm e a velocidade de avanço da cabeça de 0,5mm/min.

A resistência à flexão foi calculada utilizando a fórmula conforme a norma ISO 4049:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2},$$

onde σ é a resistência à flexão em MPa, *F* é a carga em Newtons, *l* é a distância entre os suportes, *b* é a largura e *h* a altura em milímetros das amostras.

Os valores obtidos foram então tabulados e submetidos à Análise de Variância de dois fatores (tipo de resina X tratamento térmico) e teste de Tukey para contraste de médias (α=0,05).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização da Fonte de Luz

A irradiância do aparelho de luz halógena (Optilux 501 - Kerr, Danbury, CT, EUA) verificada pelo radiômetro foi de 448,2 mW/cm^2 e a dose de energia utilizada para fotoativação foi de 17,9 J/cm^2.

O perfil espectral da emissão luminosa do aparelho de fotoativação Optilux 501 encontra-se a seguir (Figura 5.1). O pico da curva de distribuição espectral, aproximadamente no comprimento de onda de 492ηm, encontra-se ligeiramente deslocado à direita do pico de absorção do fotoiniciador canforquinona (468ηm).

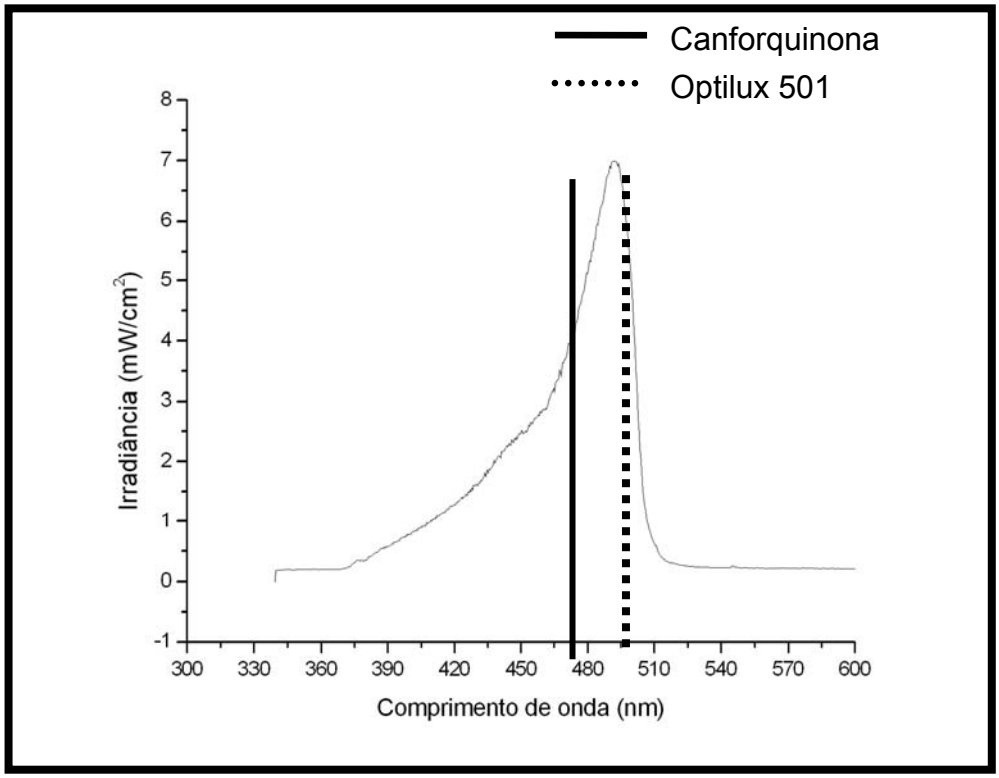


Figura 5.1 - Curva de distribuição espectral da radiação emitida pelo dispositivo de luz halógena Optilux 501

A Figura 5.2 mostra a temperatura na ponta do fotoativador Optilux501 em função do tempo de fotoativação. Nos primeiros 5 segundos ocorre o maior aumento de temperatura da ponta do fotoativador (9,4°C). Entre 5 e 40 segundos, o aumento de temperatura ocorre lentamente até a temperatura de 38,7°C, ocorrendo uma ligeira queda de temperatura nos segundos finais.

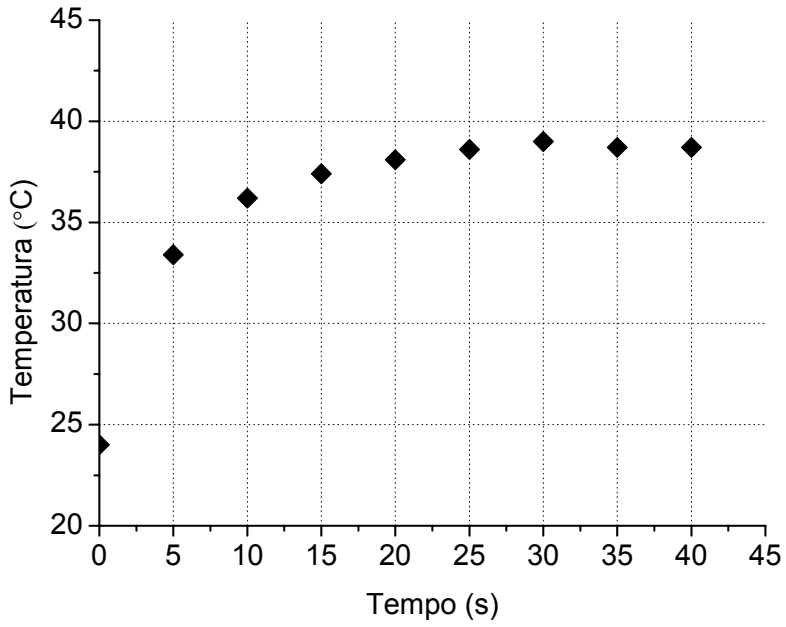


Figura 5.2 - Valores médios de temperatura da ponta do dispositivo de luz halógena (Optilux 501) em cada período de 5s

5.2 Desempenho da Fonte Aquecedora

5.2.1 Mensuração da temperatura na bandeja de aquecimento

O dispositivo de aquecimento não atingiu a temperatura de 68°C proposta pelo fabricante, chegando a temperatura máxima de 61,7°C. O tempo de 16min foi o

suficiente para atingir a temperatura máxima programada pelo fabricante (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Tempo para alcançar a temperatura máxima, variação de temperatura de 25°C até 68°C ajustado da unidade CALSET

	Termopar A	**Termopar B**	**Termopar C**	**Média/DP**
Tempo para alcançar temperatura máxima (minutos)	16	17	15	16 ±1
Tmax atingida(°C)	57,5	63,8	63,7	61,7 ±3,6
Tmax atingida depois de 10min (°C)	58,7	64,7	64,8	62,7 ±3,5
Variação de temperatura da Tamb Baseline (°C)	41,7	44	34,8	40,2 ±4,8

T_{amb}= temperatura ambiente Tmax= temperatura máxima

5.2.2 Temperatura no centro da massa do compósito pré-aquecido

Em relação à temperatura no centro do compósito na bandeja de aquecimento, os fatores tipo de resina (p= 0,15), tempo (p= 0,45) e a interação resina *x* tempo (p= 0,44) não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

A temperatura no centro da porção de resina composta na bandeja de aquecimento durante o pré-aquecimento apresentou temperatura inferior a 68°C, tanto para o compósito Filtek Supreme XT, quanto para a Esthet-X. As temperaturas máximas atingidas no centro da porção do compósito foi de 45,4°C para o compósito Filtek Supreme XT e 44,2 °C para o compósito Esthet X (Figura 5.3).

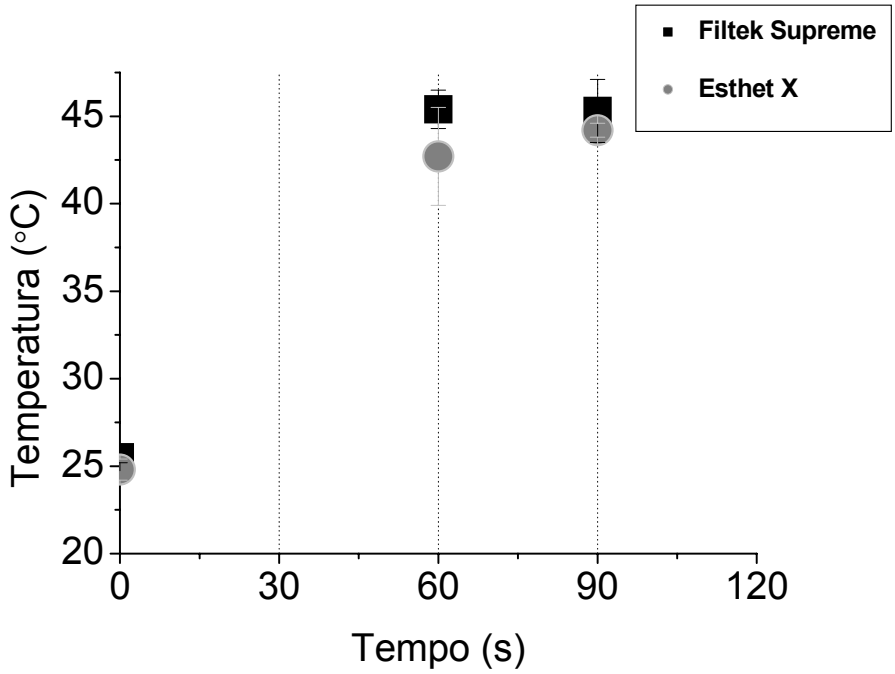


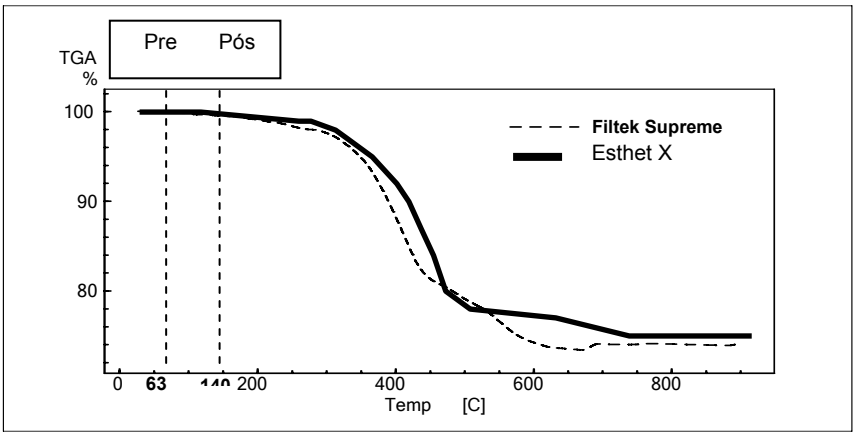
Figura 5.3 - Valores médios da temperatura atingida no centro do compósito Filtek Supreme e Esthet-X na bandeja de aquecimento nos tempos (0, 60 e 90s)

5.3 Análise Térmica

5.3.1 Análise termogravimétrica

Nas curvas termogravimétricas da Figura 5.4 observam-se as perdas de massa dos compósitos em função do aumento de temperatura. As temperaturas de início, pico e fim da decomposição para o compósito Filtek Supreme XT foram respectivamente (336, 396 e 460°C) e para Esthet X (369, 413 e 460°C); A perda de massa decorrente do aquecimento da temperatura ambiente até 600°C corresponde a todo conteúdo orgânico do compósito. A porcentagem em peso da matriz orgânica

para o Filtek Supreme XT e para o Esthet-X são respectivamente 25,8 e 23,7%. A perda de massa nas temperaturas máximas do dispositivo de pré-aquecimento (63°C) e pós-cura (140°C) para ambos os compósitos foram inferiores a 1% (Figura 5.4 e Tabela 5.2).



63°C= temperatura de pré-aquecimento 140°C= temperatura de pós-aquecimento

Figura 5.4 - Curvas termogravimétricas para os compósitos Filtek Supreme XT e Esthet-X

Tabela 5.2 - Perda de massa (%) nas temperaturas máximas propostas pelos fabricantes: 68°C (tratamento pré-cura); 140°C (pós-cura); 200°C (temperatura do DSC) e 600°C (decomposição de matriz orgânica)

Temperatura (°C)		**Resina Composta**	
Início	**Fim**	**Filtek Supreme**	**Esthet-X**
25	68	0,1	0,05
	140	0,5	0,2
	200	0,9	0,4
	600	25,8	23,7

5.3.2 Pico de exotermia, calor liberado e temperatura de transição vítrea

O comportamento térmico dos compósitos estudados em relação ao pico de exotermia, calor liberado e temperatura de transição vítrea estão expressos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Médias da temperatura máxima de exotermia (^oC), calor de exotermia (J/g) e temperatura de transição vítrea para os compósitos Filtek Supreme XT e Esthet-X

Compósito	**Tratamento**	**Pico**	**Calor (J/g)**	**Tg (^oC)**
Filtek Supreme XT	Convencional	$61,7^b$	6.9^β	$160,5^A$
	Pré	$61,8^b$	$9,5^\alpha$	$161,2^A$
	Pós	-	-	$160,8^A$
	Pré+Pós	-	-	$159,8^A$
Esthet X	Convencional	$60,1^b$	$7,7^\beta$	$160,6^A$
	Pré	$65,2^a$	$10,2^\alpha$	$162,8^A$
	Pós	-	-	$161,2^A$
	Pré + Pós	-	-	$161,8^A$

Letras semelhantes indicam semelhança estatística, sendo $p<0.05$

Em relação ao pico de exotermia, o fator tratamento térmico (p= 0,01) e a interação tratamento térmico e tipo de resina (p=0,01) foram significativos. Já o fator principal tipo de resina (p=0,26) não foi significativo. O grupo com pré-aquecimento apresentou pico de exotermia maior (63,5^{o}C) após a fotoativação, quando comparado ao grupo convencional (60,9 ^{o}C). O compósito Esthet-X, quando pré-aquecido, apresentou maior pico de exotermia dentre os grupos estudados.

Em relação ao calor de reação, o fator tratamento térmico foi o único a apresentar diferença estatística (p=0,03). Os demais fatores, tipo de resina (p=0,45)

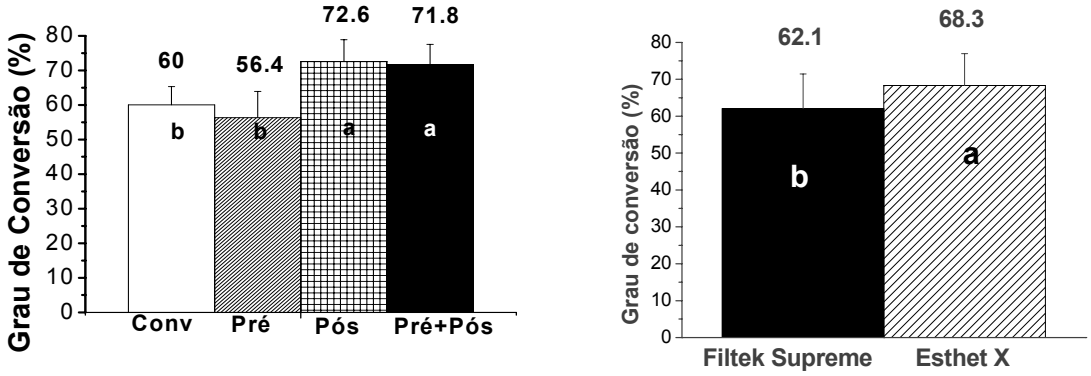
e interação resina e tratamento térmico (p=0,11) não apresentaram diferenças estatísticas. O grupo que foi submetido ao tratamento de pré-aquecimento apresentou maior liberação de calor (9,9J/g) quando comparado com o grupo convencional (Anexos A, B, C, D).

Os grupos pós-cura e pré/pós-cura não apresentaram picos de exotermia e calor liberado após a fotoativação (Anexos E, F, G, H).

Em relação à temperatura de transição vítrea, os fatores principais tratamento térmico (p=0,5), tipo de resina (p=0,11) e a respectiva interação (p=0,13) não apresentaram diferenças significativas. Não houve diferença estatística entre as temperaturas de transição vítrea (Anexos F, H, I, J, K, L).

5.4 Grau de conversão

O fator tratamento térmico (p<0,001) e tipo de resina (p=0,001) apresentam diferenças estatísticas significativas. O fator superfície (p=0,49) e as demais interações são estatisticamente semelhantes. O tratamento pré-cura não proporcionou aumento do grau de conversão quando comparado ao grupo sem tratamento. O tratamento pré-cura não teve influência para os maiores valores de conversão do grupo Pré/Pós. O compósito Esthet X apresentou maiores valores de grau de conversão comparado ao Filtek Supreme XT (Figura 5.5).



* letras diferentes representam diferenças estatísticas ao nível de 1%

Figura 5.5 - Valores médios percentuais de conversão para os diferentes tratamentos térmicos: Sem,Pré, Pós e Pré-Pós cura para os diferentes compósitos

5.5 Resistência à Flexão

Os fatores tratamento térmico e tipo de resina apresentaram diferença estatística (p=0,001 para ambos). No entanto a interação entre estes dois fatores não apresentou significância (p=0,38).

O grupo que não foi submetido a nenhum tratamento térmico (149,1±15,4MPa) teve resistência à flexão semelhante ao grupo que foi submetido à pré-cura (152,5 ±15,8MPa). Os grupos pós-cura (170,5±20,6MPa) e pré-pós cura (178,2±14MPa) foram semelhantes entre si, com valores de resistência à flexão maiores em comparação ao grupo sem tratamento e com pré cura (Figura 5.6).

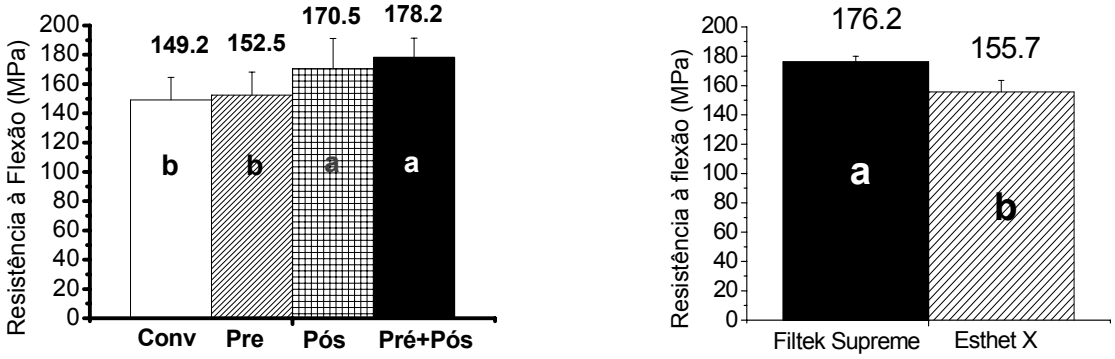


Figura 5.6 - Valores médios de resistência à flexão para os diferentes tratamentos térmicos: Sem, Pré, Pós e Pré/Pós-cura, e para os diferentes compósitos

6 DISCUSSÃO

Uma das grandes dificuldades em relação ao pré-aquecimento está em se manter a temperatura do compósito pré-aquecido até o momento da fotoativação. O dispositivo utilizado para pré-aquecimento do compósito atingiu a temperatura máxima de 62,7±3,5^{o}C, não atingindo portanto a temperatura de 68°C informada pelo fabricante. Sabe-se que ao transferir o compósito do dispositivo de pré-aquecimento para cavidade oral, existe uma queda de temperatura aproximada de 50% em apenas 2 minutos (13)., devido ao estabelecimento de equilíbrio térmico com a estrutura dental, cuja temperatura é de aproximadamente 30°C (59) dependendo da localização na boca, respiração do paciente e a utilização de isolamento de lençol de borracha (14).

6.1 Análise Térmica

Além da queda de temperatura do compósito pré-aquecido, outra questão relevante seria a estabilidade térmica dos recentes compósitos comerciais durante o tratamento térmico. Análise termogravimétrica mostra-se como um bom método para determinar a estabilidade térmica e carga em peso das resinas compostas dentais. Sabbagh e colaboradores, em 2004, demonstraram que os valores obtidos por este método apresenta alta correlação com a técnica mais tradicional (*ashing air technique)* (24).

A perda de massa nas temperaturas máximas do dispositivo de pré-aquecimento (68°C) e de pós-cura (140°C) para ambos os compósitos foram inferiores a 1%, provavelmente referente a algum componente da matriz polimérica. Isso confirma a estabilidade térmica dos compósitos nas duas técnicas de tratamento térmico testadas em relação à perda de massa. Em temperaturas mais elevadas (373°C para Filtek Supreme XT e 369°C para Esthet-X) inicia uma acentuada perda de massa de matriz polimérica, provavelmente decorrente da liberação de ácido propiônico, ácido metacrílico, grupo fenol, HEMA e TEGDMA (26).

Neste estudo, a porcentagem em peso de matriz inorgânica encontrada foi de 74,2% para o Filtek Supreme XT e 76,2% para o Esthet-X, diferente do que foi informado pelo fabricante. Sabbagh et al. (24) relataram que para alguns compósitos realmente ocorre esta diferença devido ao fato de alguns fabricantes determinarem a porcentagem de carga inorgânica antes do processo de silanização, enquanto que outros incluem a porcentagem de silano em seus cálculos. Outra hipótese poderia ser a perda de massa devido à evaporação de algum componente.

Outra técnica de análise térmica que vem sendo muito empregada para caracterização de polímeros é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Pela variação de entalpia é possível detectar diferenças entre polímeros, tais como: calor de reação (J/g), temperatura máxima atingida em eventos exotérmicos, transições de fase, etc (19).

Durante a polimerização das resinas compostas a base de dimetacrilato, a quebra das insaturações (C=C) presentes no monômero resulta em liberação de calor (96). O calor molar de polimerização dos dimetacrilatos é de 113,8 kJ/mol, correspondente a uma conversão de 100%. Não é possível calcular o grau de conversão neste estudo pelo método de DSC, pois foram utilizadas resinas

compostas comerciais, cujos valores em mols dos dimetacrilatos não são fornecidos pelos fabricantes. Através do cálculo da liberação de calor do compósito, após a fotoativação, é possível estimar maior ou menor presença de insaturações no compósito após o tratamento térmico. O compósito pré-aquecido apresentou maior pico de exotermia e liberação de calor após a fotoativação, quando comparado ao compósito sem tratamento térmico, sugerindo que a resina composta pré-aquecida apresenta maior quantidade de insaturações após a fotoativação. No entanto, ao analisar o grau de conversão pela técnica FT-Raman, tanto o grupo pré-aquecido (60%) quanto o grupo sem tratamento (56,4%) não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Esta discrepância de resultados entre a técnica de calorimetria exploratória diferencial e a espectroscopia por FT-Raman se deve há uma falta de sensibilidade do DSC nos estágios iniciais (14).

A temperatura máxima do pico do evento exotérmico no DSC corresponde à taxa máxima de reação(97). O compósito Esthet X pré–aquecido apresentou pico de exotermia superior (65,2^{o}C) ao Filtek Supreme XT (61,8^{o}C) provavelmente devido sua menor viscosidade. O compósito Filtek Supreme XT ao ser pré-aquecido a 130°C reduz sua viscosidade em 39%, enquanto que o compósito Esthet-X reduz 68%(15). Há um maior aumento da difusão das espécies reativas e, conseqüentemente, maior a probabilidade entre cadeias se encontrarem e ocorrer o estágio de terminação durante a polimerização (97). Além das diferenças de viscosidades, existem outros fatores que interferem no pico de exotermia dos diferentes compósitos comerciais estudados, tais como concentração de ativador, inibidores e quantidade de diluente.

A temperatura de transição vítrea é observada no DSC pelo aumento do calor específico da amostra durante o aquecimento devido ao aumento da mobilidade

molecular dos polímeros. Os valores de T_g são mais dependentes das ligações cruzadas comparados aos de conversão dos monômeros isoladamente (73).

A T_g para o Filtek Supreme XT foi de 160,5°C e para o Esthet-X de 161,4°C. Todos os grupos de cada compósito não apresentaram diferença estatística da T_g, porque durante a técnica de DSC foi indiretamente fornecido calor para as amostras. Apesar de cada grupo iniciar a técnica de DSC com um determinado tratamento térmico, no fim do ensaio de DSC todas as amostras foram aquecidas na razão de 10°C e 20°C/min até 200°C não havendo diferenças de T_g entre os tratamentos térmicos utilizados.

6.2 Grau de Conversão

O grau de conversão isoladamente não indica a performance da restauração, por exemplo, polímeros com valores de conversão semelhantes podem ter diferentes densidades de ligações cruzadas (73), o que resultará em propriedades mecânicas distintas para esses materiais. Outros fatores, como diferenças de transições vítreas, ou densidades de ligações cruzadas, devem ser avaliados para melhor diferenciação entre as estruturas poliméricas dos compósitos estudados.

O compósito Esthet-X apresenta maiores valores de conversão (68.3%) após o tratamento térmico pós-cura comparado ao compósito Filtek Supreme XT (62.1%). Teoricamente, a freqüência da colisão dos grupos ativos que não reagiram e dos radicais aumenta com a elevação da temperatura, desde que esta fique abaixo da temperatura de transição vítrea (72). A taxa de polimerização de dimetacrilatos

aumenta com a temperatura até 160°C. Após esta temperatura há um declínio e acima de 210°C, a taxa aproxima-se de zero (98).

O pré-aquecimento em condições isotérmicas permite aumento da conversão imediata da taxa de cura e da conversão na taxa máxima de cura (13). Com o aumento da temperatura de polimerização, torna-se possível atrasar a autodesaceleração (4), o ponto de vitrificação e aumentar o grau de conversão (14). Este atraso ocorre pelo efeito da temperatura na viscosidade e mobilidade dos comonômeros (4). Além disso, há um ganho de tempo operatório, pois o tempo de fotoativação do compósito pode ser reduzido, obtendo-se valores de grau de conversão similares às condições sem aquecimento com tempo mais elevado (13, 14, 58).

Os estudos de Trujillo, Newman e Stansbury (70), Daronch et al. (13) e Prasanna et al. (71) mostraram que o pré-aquecimento contribuiu para aumentar o grau de conversão. Estes autores utilizaram uma placa aquecedora que manteve a temperatura do compósito pré-aquecido (condição isotérmica) no momento da análise do grau de conversão, diferentemente deste estudo em que o pré-aquecimento não foi efetivo. Ocorreu uma queda de temperatura do momento em que o compósito foi pré-aquecido, até a temperatura após a fotoativação.

Talvez uma solução seria realizar o pré-aquecimento em temperatura controlada, com a temperatura mais próxima do dispositivo, ou seja, a 68°C para maior conservação do calor.

Daronch sugere em seu estudo que, mesmo ocorrendo a queda de temperatura abaixo dos 50°C, o pré-aquecimento seria benéfico para o aumento no grau de conversão (13). No entanto, neste estudo foi verificado que mesmo após aguardar um tempo para homogeneização da temperatura na massa da resina

composta as temperaturas máximas no centro da porção do compósito na bandeja de aquecimento atingiram 45,4^{o}C para o compósito Filtek Supreme XT e 44,2 ^{o}C para o Esthet X. Isto se deve à baixa difusividade e condutividade térmica da resina composta aproximadamente 5,15x10-3cm^{2}/s e 2,61x10^{-3}cal/cm/s/ºC (33, 34) que influenciam diretamente para que ocorra uma diferença na homogeneização da temperatura do compósito quando aquecido na bandeja do dispositivo de pré-aquecimento. O amálgama tem uma condutividade térmica aproximadamente 17 vezes maior comparada à dos compósitos (28).

A condutividade térmica de compósitos é dependente tanto da relação carga/matriz, quanto do tipo de carga utilizada. Como o compósito Filtek Supreme XT apresenta partículas de sílica/zircônia, o Esthet-X fluorborosilicato de bário alumínio, irão apresentar diferentes condutividades térmicas. Mesmo apresentando aproximadamente a mesma relação de peso para cargas inorgânicas, há uma menor condutividade das partículas de vidro de borosilicato do que da sílica amorfa, do sal refratário ou do quartzo (28).

Portanto, a queda de temperatura pode chegar a valores inferiores a 40°C ao transferir o compósito pré-aquecido para a cavidade oral, caso não seja utilizado nenhum meio de armazenamento de calor. Apesar de ter ocorrido queda de temperatura existem outros fatores como exotermia de reação e, principalmente, a fonte de luz utilizada que contribuem para um aumento de temperatura nos 10s iniciais do início da fotoativação (62). Foi encontrado um aumento de 13,7^{o}C na ponta do dispositivo de luz halógena, no final dos 40s de fotoativação que contribuirá para um aumento da temperatura dos compósitos utilizados.

Nestas condições clínicas, em que não há um controle da temperatura até o momento da fotoativação, o pré-aquecimento não contribui para o aumento de conversão.

6.3 Resistência à Flexão

A resistência à flexão do grupo que foi pré-aquecido (152,5MPa) foi semelhante ao grupo que não foi submetido ao tratamento térmico (149,1MPa). Para alguns compósitos há um aumento da resistência à flexão quando fotoativado em temperatura superior à temperatura ambiente, simulando as condições intraorais (99). Os maiores valores foram encontrados nos grupos em que o tratamento térmico pós-cura foi realizado. O benefício do tratamento térmico pós-cura se deve ao maior grau de conversão e a relaxação das tensões entre carga e matriz polimérica, aumentando os valores de resistência à flexão (7).

Alguns autores relatam que o aquecimento do compósito acima da temperatura de transição vítrea do material não melhora as propriedades mecânicas (86) e que o tratamento térmico abaixo da T_g seria uma temperatura segura para que seja realizada a cura adicional e melhorar as propriedades mecânicas (63, 87). No entanto, na região de transição vítrea, há uma favorecimento da movimentação molecular devido ao enfraquecimento de ligações polares e o espaçamento entre as cadeias que acaba permitindo movimentações da cadeia principal (mecanismo Schatzki –Crankshaft) e das cadeias laterais (16).

O compósito Filtek Supreme XT apresentou maiores valores de resistência à flexão (176,2MPa) quando comparado com o Esthet-X (155,7MPa). Por apresentarem semelhantes porcentagens em volume de carga inorgânica (aproximadamente 60%) os maiores valores se devem às características inerentes ao tamanho e distribuição das cargas inorgânicas. O formato esférico das partículas do compósito Filtek Supreme XT permite aumentar a fração volumétrica das cargas no compósito (50). Partículas lisas, arredondadas, também aumentam a resistência à fratura do material. Evita-se assim que tensões se concentrem nas irregularidades da interface carga/matriz, ângulos e protuberâncias das partículas de carga que são locais onde as trincas se iniciam (23, 100). Outros estudos onde não foram realizados tratamentos térmicos não se encontra diferença na resistência à flexão entre Filtek Supreme (nanoparticulada) e alguns compósitos microhíbridos (22, 101, 102) Os compósitos nanoparticulados são capazes de resistir às tensões tão bem quanto os compósitos híbridos(24).

Apesar do aumento imediato de resistência à flexão e do grau de conversão nos grupos que tiveram tratamento pós-cura, esta informação deve ser analisada com cautela. Estudo de Ferracane e colaboradores, em 1995 (89), relata que para determinados tipos de compósitos esse aumento nas propriedades mecânicas não ocorre a longo prazo, quando armazenados os corpos de prova em água por 30 dias. O aumento do grau de conversão devido ao tratamento térmico, a longo prazo, não preveniria o compósito do fenômeno da degradação hidrolítica. A razão pela redução das propriedades mecânicas estaria na interface carga/matriz ou trincas na matriz polimérica. O benefício do tratamento pós-cura seria o aumento do grau de conversão e a redução dos efeitos adversos provenientes da liberação de

monômeros residuais (6), se o mesmo for realizado dentro de um período curto após a fotoativação (81, 88, 103).

Há uma correlação direta entre resistência à flexão e grau de conversão, principalmente quando a fotoativação é realizada em temperatura elevada (11) e a mensuração de conversão é realizada em condições onde haja controle da temperatura.

7 CONCLUSÕES

Baseado nas limitações deste estudo, é licito afirmar que:

1) Os compósitos nanoparticulado e micro-híbrido apresentam estabilidade térmica, nas temperaturas de pré-aquecimento e de pós-aquecimento**;**

2) O compósito microhíbrido pré-aquecido apresenta maior pico de exotermia comparado com o compósito nanoparticulado.

3) Não há diferença da temperatura de transição vítrea dos compósitos tratados termicamente quando analisado após a fotoativação pelo método de calorimetria exploratória diferencial.

4) O dispositivo de pré-aquecimento em condição não-isotérmica não contribuiu para o aumento do grau de conversão e da resistência à flexão para os dois tipos de compósitos.

5) O compósito microhíbrido apresentou maior grau de conversão e menor resistência à flexão do que o compósito nanoparticulado quando submetido ao tratamento térmico de pós-cura.

REFERÊNCIAS[1]

1. Lecamp LY, B, Bunel C, Lebaudy, P. Photoinitiated polymerization of a diethacrylate oligomer: 1. Influence of photinitiator concentration, temperature and light intensity. Polymer 1997;38(25):6089-96.

2. Cook WDSGP, Burchill, PJ. Curing kinetics and thermal properties of vynil ester resins. J Appl Polym Sci 1997;64:769-81.

3. Kloosterboer JGL.Thermal and mechanical analysis of a photopolymerization process. Polymer 1987;28:1149-55.

4. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. J Dent Res 1999 Aug;78(8):1469-76.

5. Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography. Dent Mater 1992 Sep;8(5):290-5.

6. Wendt SL Jr. The effect of heat used as a secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength, and marginal dimensional stability. Quintessence Int 1987 Apr;18(4):265-71.

7. de Gee AJ, Pallav P, Werner A, Davidson CL. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. Dent Mater 1990 Oct;6(4):266-70.

8. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. Scand J Dent Res 1982 Dec;90(6):484-9.

9. Antonucci JM, Toth EE. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J Dent Res 1983 Feb;62(2):121-5.

10. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials 2002 Apr;23(8):1819-29.

[1] De acordo com estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

11. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J Biomed Mater Res 1986 Jan;20(1):121-31.

12. Zhu STY, Hamielec, AE, Eaton DR. Radical concentrations in free radical copolymerization of MMA/EGDMA. Polymer 1990 31(1): 154-159.

13. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. J Dent Res 2005 Jul;84(7):663-7.

14. Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. Dent Mater 2004 Oct;20(8):766-77.

15. Blalock J S, Holmes RGB. Effect of temperature on unpolymerized composite resin film thickness. J Prosthet Dent 2006; 96(4): 424-32.

16. Sperling LH. Introduction to physical polymer science. New York: Willey Interscience; 1992.

17. McCabe JF, Wilson HJ. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. Part II. Denture base materials. J Oral Rehabil 1980 May;7(3):235-43.

18. McCabe JF, Wilson HJ. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. I. Cements, cavity lining materials and anterior restorative materials. J Oral Rehabil 1980 Mar;7(2):103-10.

19. Canevarolo Jr SV. Técnica de caracterização de polímero. São Paulo: Artliber; 2004.

20. Giolito I, Ionashio M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. Cerâmica 1988;34(225): 163-64.

21. Wendlandt WW. Thermal Analysis. Wiley Interscience1986; 19(2): 814.

22. Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. Dent Mater 2007 Jan;23(1):51-9.

23. Khan AM, Suzuki H, Nomura Y, Taira M, Wakasa K, Shintani H, et al. Characterization of inorganic fillers in visible-light-cured dental composite resins. J Oral Rehabil 1992 Jul;19(4):361-70.

24. Sabbagh J, Ryelandt L, Bacherius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, et al. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. J Oral Rehabil 2004 Nov;31(11):1090-101.

25. Acharya A, Greener EH. Thermogravimetric analysis of composite restorative resins. J Dent Res 1972 Sep-Oct;51(5):1363-8.

26. Teshima WNY, Ikeda A, Kawahara T, Okazaki M, Nahara Y. Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins. Polymer & Degrad Stab 2004 Apr;84(1):167-72.

27. Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Wang Y, Viswanadhan T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. J Oral Rehabil 1992 Jan;19(1):49-64.

28. Brady AP, Lee H, Orlowski JA. Thermal conductivity studies of composite dental restorative materials. J Biomed Mater Res 1974 Nov;8(6):471-85.

29. Brauer GM, Termini DJ, Burns CL. Characterization of components of dental materials and components of tooth structure by differential thermal analysis. J Dent Res 1970 Jan-Feb;49(1):100-10.

30. Rootare HM, Powers JM. Determination of phase transitions in gutta-percha by differential thermal analysis. J Dent Res 1977 Dec;56(12):1453-62.

31. Lloyd CH, Brown EA. The heats of reaction and temperature rises associated with the setting of bonding resins. J Oral Rehabil 1984 Jul;11(4):319-24.

32. McCabe JF. Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). Dent Mater 1985 Dec;1(6):231-4.

33. Pearson GJ, Wills DJ, Braden M, McCabe JF. The relationship between the thermal properties of composite filling materials. J Dent 1980 Jun;8(2):178-81.

34. Civjan S, Barone JJ, Reinke PE, Selting WJ. Thermal properties of nonmetallic restorative materials. J Dent Res 1972 Jul-Aug;51(4):1030-7.

35. Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. J Dent 2004 May;32(4):321-6.

36. Horie KOA, Muraoka M, Mita II. Calorimetric investigation of polymerization reactions. V. Crosslinked copolymerization of methyl methacrylate with ethylene dimethacrylate. J Polym Sci 1975;13:445-54.

37. Ban S, Hasegawa J. Heat of polymerization of dimethacrylate monomers investigated by isothermal DSC measurement. Dent Mater J 1984 Jun;3(1):85-92.

38. Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, Stejskal EO. Analysis of a dimethacrylate copolymer (bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and 13C solution and solid-state NMR spectroscopy. Biomaterials 2000 Sep;21(18):1897-903.

39. Miyazaki K, Horibe T. Polymerization of multifunctional methacrylates and acrylates. J Biomed Mater Res 1988 Nov;22(11):1011-22.

40. Hayakawa T, Takahashi K, Kikutake K, Yokota I, Nemoto K. Analysis of polymerization behavior of dental dimethacrylate monomers by differential scanning calorimetry. J Oral Sci 1999 Mar;41(1):9-13.

41. Meng FH, Schricker SR, Brantley WA, Mendel DA, Rashid RG, Fields HW, Jr., et al. Differential scanning calorimetry (DSC) and temperature-modulated DSC study of three mouthguard materials. Dent Mater 2007 Dec;23(12):1492-9.

42. Craig RG. Restorative dental materials. 10 ed. St. Louis: Mosby Company; 1997.

43. Freedman G, Krejci I. Warming up to composites. Compend Contin Educ Dent 2004 May;25(5):371-4, 6; quiz 8.

44. Wilson TW, Turner DT. Characterization of polydimethacrylates and their composites by dynamic mechanical analysis. J Dent Res 1987 May;66(5):1032-5.

45. Lázaro Filho M. Viscoelasticidade em função dos modos de fotoativação de compósitos [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia Universidade de Sao Paulo; 2004.

46. Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, et al. A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. Dent Mater 2006 May;22(5):405-12.

47. Miguez PA, Pereira PN, Foxton RM, Walter R, Nunes MF, Swift EJ, Jr. Effects of flowable resin on bond strength and gap formation in Class I restorations. Dent Mater 2004 Nov;20(9):839-45.

48. Unlu N, Krakaya S, Ozer F, Say EC. Reducing microleakage in composite resin restorations: an in vitro study. Eur J Prosthodont Restorative Dent 2003 Dec;11(4):171-5.

49. Al-Sharaa KA, Watts DC. Stickiness prior to setting of some light cured resin-composites. Dent Mater 2003 May;19(3):182-7.

50. Bayne SC, Heymann HO, Swift EJ Jr. Update on dental composite restorations. J Am Dent Assoc 1994 Jun;125(6):687-701.

51. Friedman J, inventor Heating assembly for preheating dental materials. United States. 2001. US Patent 6.236.020

52. Friedman J, inventor. 6,320,162. Method for preheating dental materials. United States. 2001.

53. Roeters JJ, Shortall AC, Opdam NJ. Can a single composite resin serve all purposes? Br Dent J 2005 Jul;199(2):73-9; quiz 114.

54. Hervas-Garcia A, Martinez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fos-Galve P. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 2006 Mar;11(2):E215-20.

55. Scherzer TD, U. The effect of temperature on the kinetics of diacrylate photopolymerization studied by real-time FTIR spectroscopy. Polymer 2000;41:7681-90.

56. Draughn RA. Effects of temperature on mechanical properties of composite dental restorative materials. J Biomed Mater Res 1981 Jul;15(4):489-95.

57. Schortall, A C, Burtcher PRV. Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. J Dent Res 2008 March; 87(1): 84-8.

58. Littlejohn LG, Puckett, A.D. and Fitchie, J. Curing Efficiency of a direct composite at different temperatures 32nd Annual Meeting and Exhibition of the AADR 2003 March 12-15, 2003; 2003.

59. Brown AC, Goldberg MP. Surface temperature and temperature gradients of human teeth in situ. Arch Oral Biol 1966 Oct;11(10):973-82.

60. Friedman J, inventor. Heating assembly for preheating dental materials. United States patent 6,236,020. 2001.

61. Youngson CC, Barclay CW. A pilot study of intraoral temperature changes. Clin Oral Investig 2000 Sep;4(3):183-9.

62. Al-Qudah AA, Mitchell CA, Biagioni PA, Hussey DL. Effect of composite shade, increment thickness and curing light on temperature rise during photocuring. J Dent 2007 Mar;35(3):238-45.

63. Takeshige F, Kinomoto Y, Torii M. Additional heat-curing of light-cured composite resin for inlay restoration. J Osaka Univ Dent Sch 1995 Dec;35:59-66.

64. Hofmann N, Markert T, Hugo B, Klaiber B. Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part I. Temperature rise and polymerization shrinkage. Am J Dent 2003 Dec;16(6):421-30.

65. Hofmann N, Hugo B, Klaiber B. Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness. Eur J Oral Sci 2002 Dec;110(6):471-9.

66. Knezevic A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G. Influence of light intensity from different curing units upon composite temperature rise. J Oral Rehabil 2005 May;32(5):362-7.

67. Weber J, Rumel A, Netto NG. Medida da espessura da dentina remanescente após prepare cavitário. Métodos radiográficos e diretos. Rev Assoc Paul Cir Dent 1980 Nov-Dec;34(6):452-61.

68. Al-Qudah AA, Mitchell CA, Biagioni PA, Hussey DL. Thermographic investigation of contemporary resin-containing dental materials. J Dent 2005 Aug;33(7):593-602.

69. Stanley HR. Dental iatrogenesis. Int Dent J 1994 Feb;44(1):3-18.

70. Stansbury, JW, Trujillo-Lemon MLH. Conversion dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. Dent Mater 2005 Jan; 21(1): 56-67.

71. Prasanna N, Pallavi Reddy Y, Kavitha S, Lakshmi Narayanan L. Degree of conversion and residual stress of preheated and room-temperature composites. Indian J Dent Res 2007 Oct-Dec;18(4):173-6.

72. Bausch JR, de Lange C, Davidson CL. The influence of temperature on some physical properties of dental composites. J Oral Rehabil 1981 Jun;8(4):309-17.

73. Asmussen E, Peutzfeldt A. Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. Scand J Dent Res 1990 Dec;98(6):564-7.

74. Dionysopoulos P, Watts DC. Dynamic mechanical properties of an inlay composite. J Dent 1989 Jun;17(3):140-4.

75. Gregory WA, Berry S, Duke E, Dennison JB. Physical properties and repair bond strength of direct and indirect composite resins. J Prosthet Dent 1992 Sep;68(3):406-11.

76. Covey DA, Tahaney SR, Davenport JM. Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials. J Prosthet Dent 1992 Sep;68(3):458-61.

77. Soares CJ, Pizi EC, Fonseca RB, Martins LR. Mechanical properties of light-cured composites polymerized with several additional post-curing methods. Oper Dent 2005 May-Jun;30(3):389-94.

78. Cesar PF, Miranda WG Jr., Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. J Prosthet Dent 2001 Sep;86(3):289-96.

79. Reinhardt KJ, Smolka R. [Posterior acrylics--filling or inlay?]. Dtsch Zahnarztl Z 1988 Aug;43(8):909-13.

80. da Silva GR, Simamoto-Junior PC, da Mota AS, Soares CJ. Mechanical properties of light-curing composites polymerized with different laboratory photo-curing units. Dent Mater J 2007 Mar;26(2):217-23.

81. Wu WF. Post-curing of dental restorative resin polymer. Polymer Eng Sci 1983;23:704-7.

82. Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. Dent Mater 1993 Jul;9(4):218-21.

83. Lecamp LY, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P. Phooinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: Part 3. Postpolymerization study. Polymer 1999;40:6313-20.

84. Johnston WM, Leung RL, Fan PL. A mathematical model for post-irradiation hardening of photoactivated composite resins. Dent Mater 1985 Oct;1(5):191-4.

85. Bagis YH, Rueggeberg FA. Mass loss in urethane/TEGDMA- and Bis-GMA/TEGDMA-based resin composites during post-cure heating. Dent Mater 1997 Nov;13(6):377-80.

86. Greener EHB, N. Glass transition temperatures in posterior composites. [Abstract 450]. J Den Res 1986; 65: 219.

87. Razak AA, Harrison A. The optimum curing cycle for a light- and heat-cured composite inlay material. J Oral Rehabil 1997 Apr;24(4):297-302.

88. Loza-Herrero MA, Rueggeberg FA, Caughman WF, Schuster GS, Lefebvre CA, Gardner FM. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. J Dent Res 1998 Feb;77(2):426-31.

89. Ferracane JL, Hopkin JK, Condon JR. Properties of heat-treated composites after aging in water. Dent Mater 1995 Nov;11(6):354-8.

90. Vankerckhoven H, Lambrechts P, van Beylen M, Davidson CL, Vanherle G. Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. J Dent Res 1982 Jun;61(6):791-5.

91. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater 1985 Feb;1(1):11-4.

92. Ruyter IEG. An infrared spectroscopy study of sealants. Scand J Dent Res 1976;84:396-400.

93. Ruyter IES. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. Acta Odontol Scand 1979;36:75-82.

94. Tsuda H, Arends J. Raman spectroscopy in dental research: a short review of recent studies. Adv Dent Res 1997 Nov;11(4):539-47.

95. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. J Dent Res 2001 Jun;80(6):1570-3.

96. Lee H, Colby C. Heat of polymerization of nine mono-, di-, and trimethacrylate esters tested neat and with low levels of peroxide by dynamic differential scanning calorimetry. Dent Mater 1986 Aug;2(4):175-8.

97. Tanimoto Y, Hayakawa T, Nemoto K. Analysis of photopolymerization behavior of UDMA/TEGDMA resin mixture and its composite by differential scanning calorimetry. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2005 Feb 15;72(2):310-5.

98. Broer DJM, Challa G. Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates. Polymer 1991;32(4):690-5.

99. Walker MP, Haj-Ali R, Wang Y, Hunziker D, Williams KB. Influence of environmental conditions on dental composite flexural properties. Dent Mater 2006 Nov;22(11):1002-7.

100. Clarke RL. Polymeric dental materials. London: Springer; 1997.

101. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc 2003 Oct;134(10):1382-90.

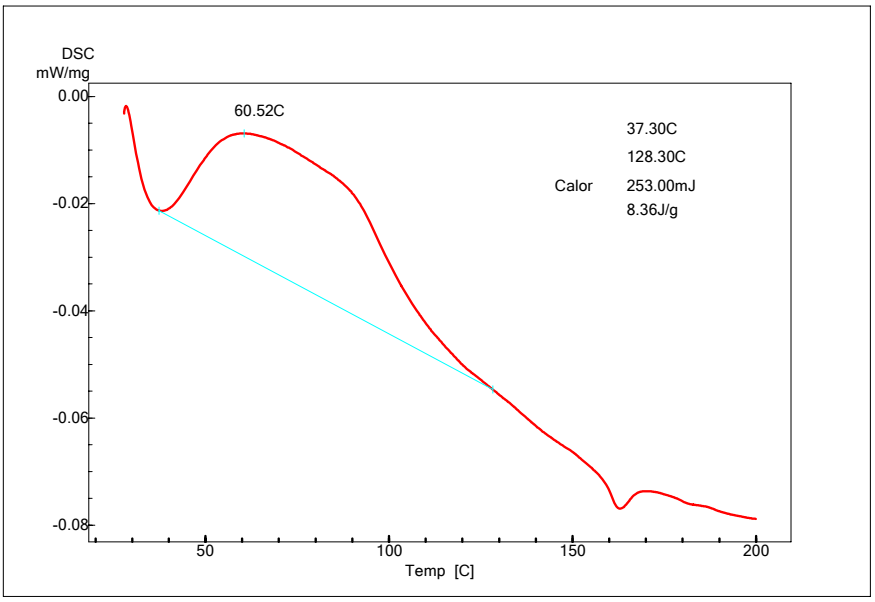
102. Rodrigues SA Jr., Ferracane JL, Bona AD. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. Dent Mater In press Mar 2008.

103. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA. Degree of double bond conversion in light-cured composites. Dent Mater 1987 Feb;3(1):19-25.

Grupo Pré Aquecimento

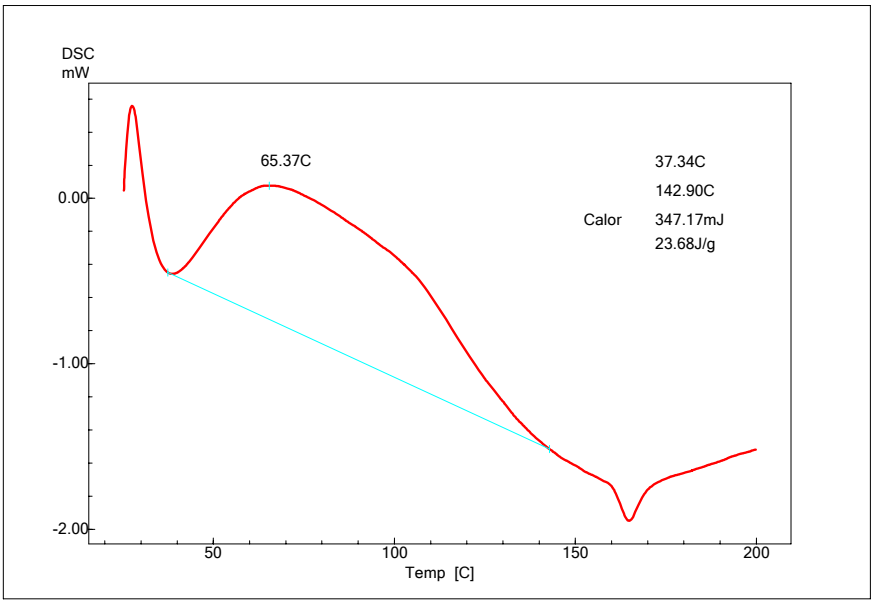
Filtek Supreme

ANEXO A - 1ª corrida



Esthet - X

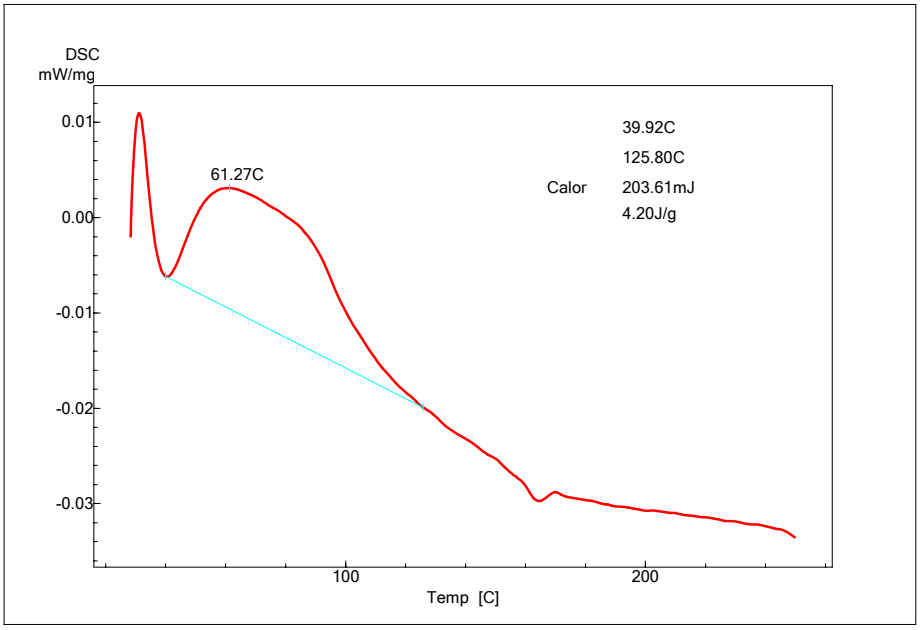
ANEXO B - 1ª corrida



Grupo sem tratamento térmico

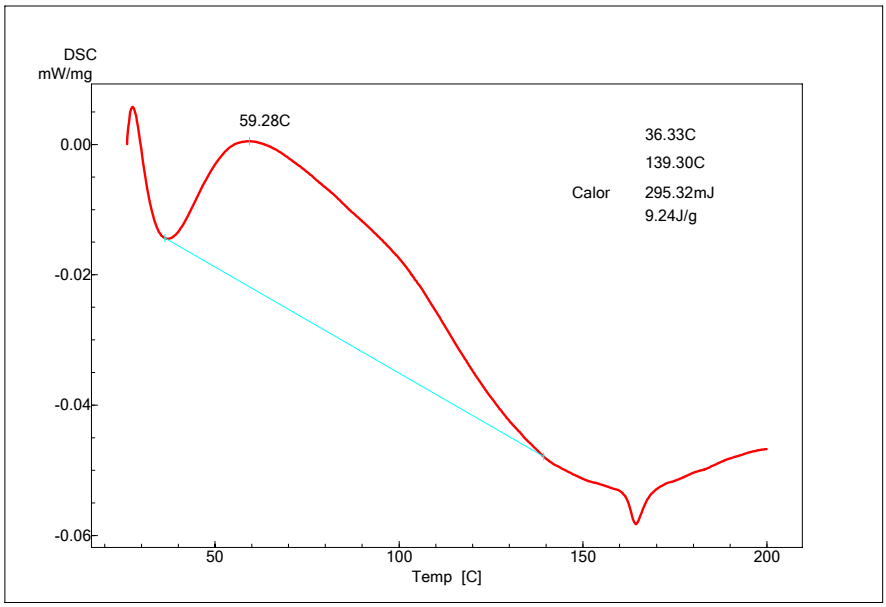
Filtek Supreme

ANEXO C - 1ª corrida



Esthet - X

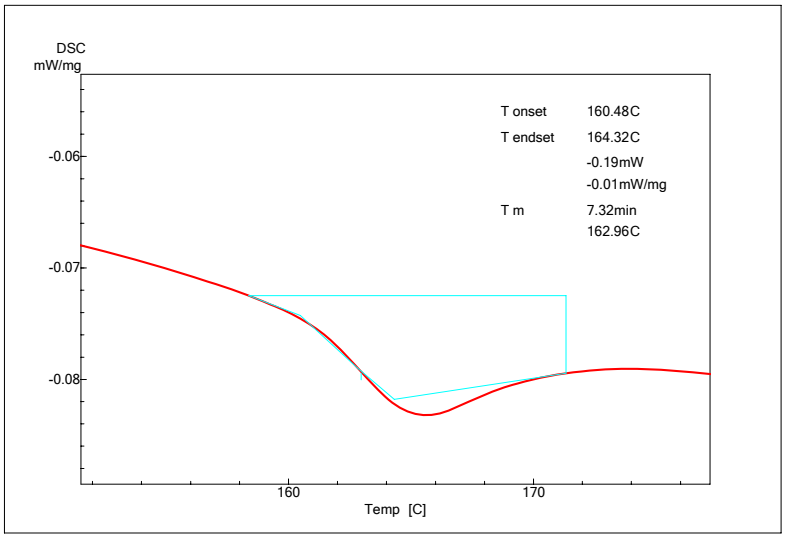
ANEXO D - 1ª corrida



*Grupo Pós Aquecimento

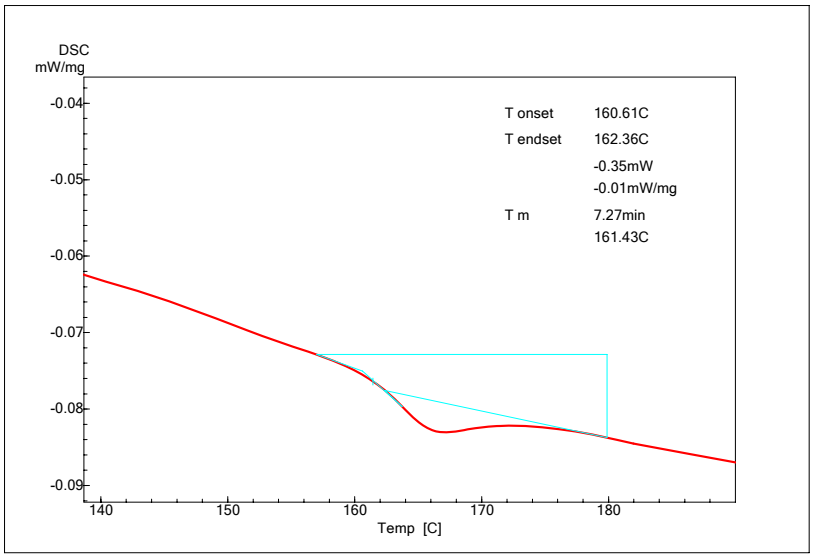
Filtek Supreme

ANEXO E - 2ª corrida



Esthet – X

ANEXO F - 2ª corrida

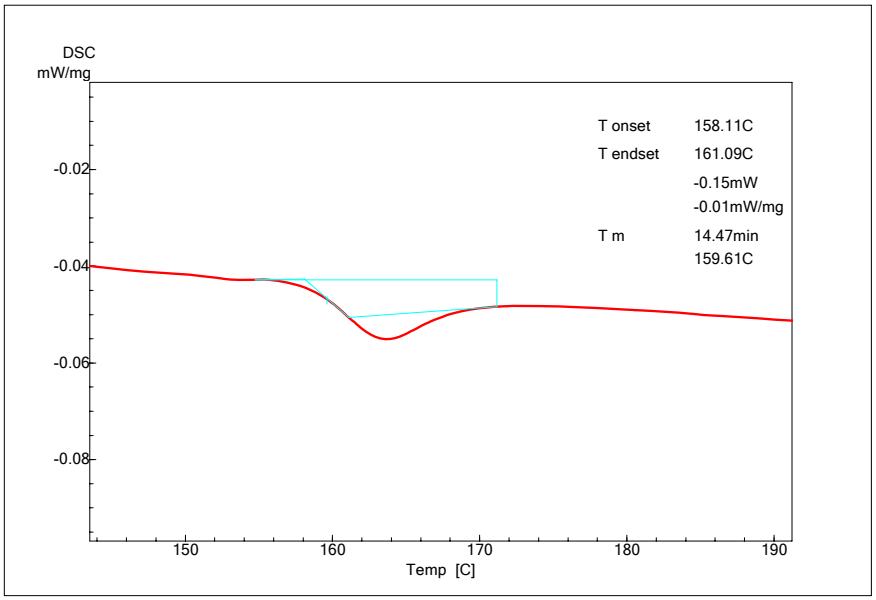


*** Grupos: (Pré+Pós e Pós aquecimento) não foram realizadas duas corridas pois não apresentaram evento exotérmico durante o aquecimento**

*Grupo Pré+ Pós Aquecimento

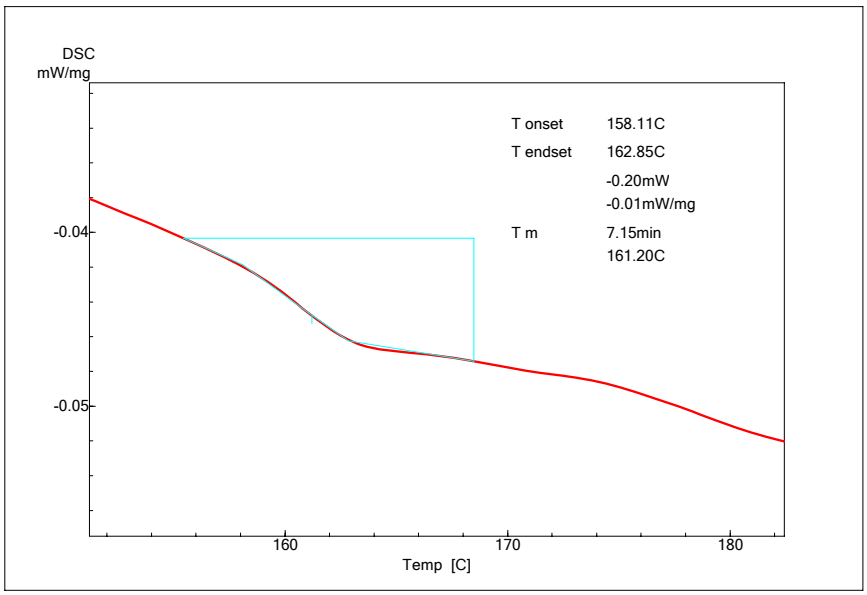
Filtek Supreme

ANEXO G - 2ª corrida



Esthet – X

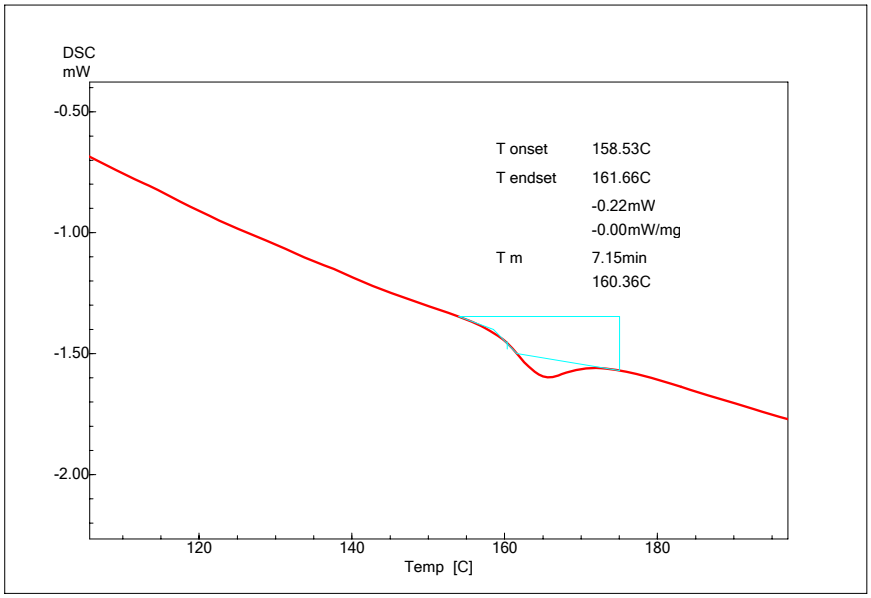
ANEXO H - 2ª corrida



Grupo sem tratamento térmico

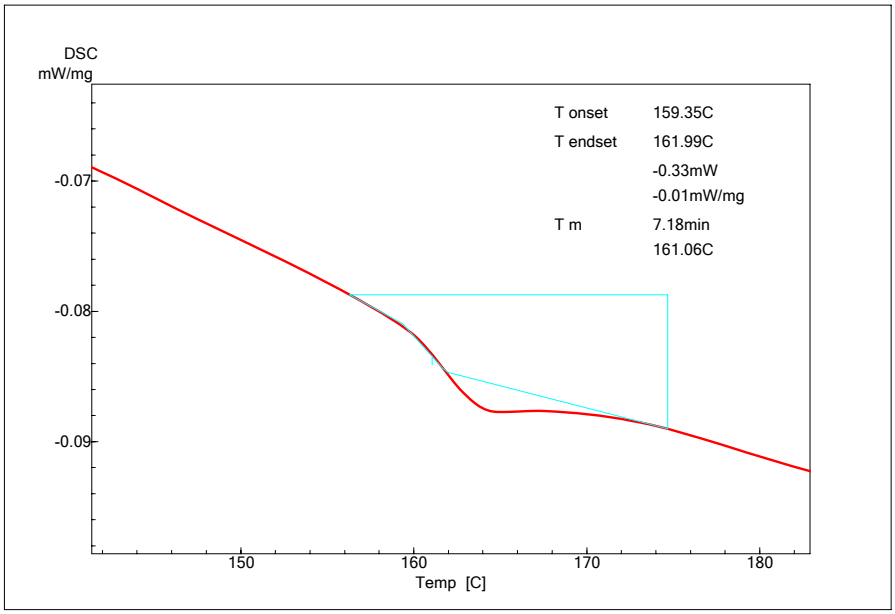
Filtek Supreme

ANEXO I - 2ª corrida



Esthet - X

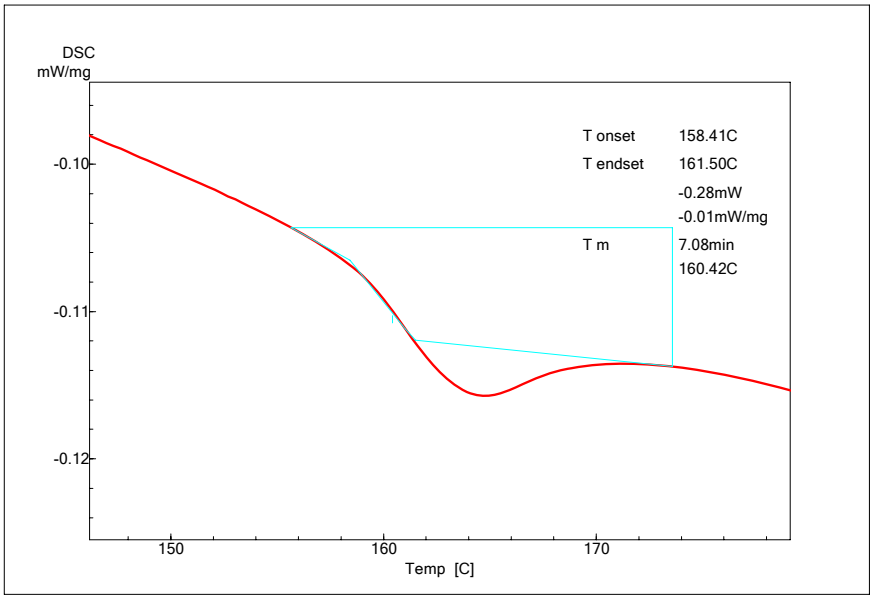
ANEXO J - 2ª corrida



Grupo Pré-Aquecimento

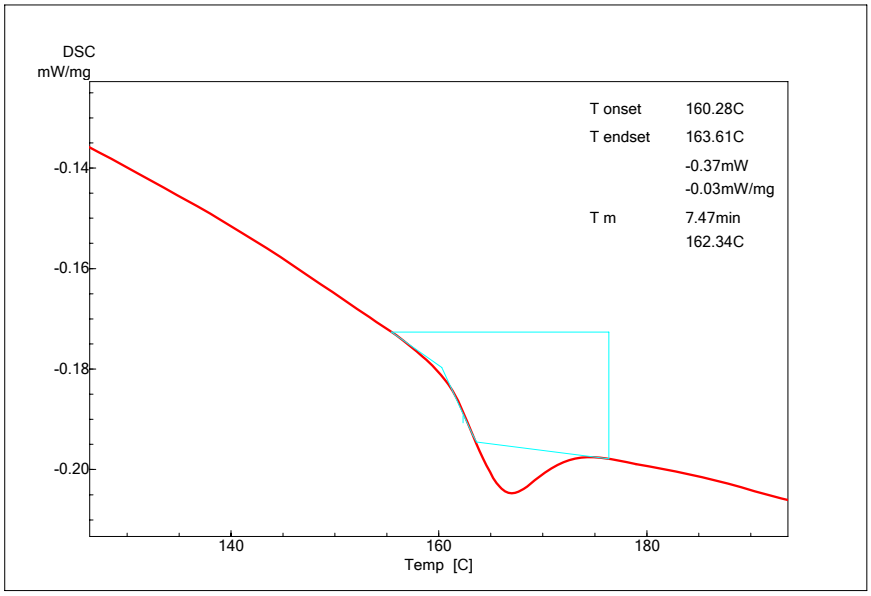
Filtek Supreme

ANEXO K - 2ª corrida



Esthet - X

ANEXO L – 2ª corrida



Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo