

**FLÁVIA GONÇALVES**

**Influência do conteúdo inorgânico e da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais**

São Paulo

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**FLÁVIA GONÇALVES**

**Influência do conteúdo inorgânico e da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutor, pelo Programa de Pós-graduação em Odontologia.

Área de concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga

São Paulo

2010

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação  
Serviço de Documentação Odontológica  
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Gonçalves, Flávia

Influência do conteúdo inorgânico e da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais / Flávia Gonçalves; orientador Roberto Ruggiero Braga. -- São Paulo, 2010.

82p. : fig., tab.; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Matriz resinosa (Odontologia) – Tensão de polimerização. 2. Materiais dentários – Propriedades mecânicas. I. Braga, Roberto Ruggiero. II. Título.

CDD 617.695  
BLACK D15

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Gonçalves F. Influência do conteúdo inorgânico e da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências Odontológicas.

São Paulo,    /    / 2010

### Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). \_\_\_\_\_

Titulação: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

2) Prof(a). Dr(a). \_\_\_\_\_

Titulação: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

3) Prof(a). Dr(a). \_\_\_\_\_

Titulação: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

4) Prof(a). Dr(a). \_\_\_\_\_

Titulação: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

5) Prof(a). Dr(a). \_\_\_\_\_

Titulação: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

## **DEDICATÓRIA**

A meus pais Maria Aparecida Rastelli Gonçalves e Roque Gonçalves que sempre se fizeram presentes, com um carinho imenso me apoiando e incentivando. Assim, sendo fundamentais para que eu pudesse dar este e todos os passos em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A *Deus* por seu infinito amor e pela sua constante presença em minha vida. Obrigada por não desistir de mim e me dar forças e esperança para sempre seguir adiante.

A *meus pais e à minha irmã* por todo apoio, carinho e confiança e pelo exemplo de ser humano que são para mim. A vida fica bem mais fácil com pessoas como vocês por perto.

A *Miguel Domingues* por todo carinho e incentivo. Obrigada por fazer meus dias mais felizes e por compartilhar esse momento comigo.

Ao *meu orientador Roberto Ruggiero Braga*, pelo exemplo de seriedade e determinação. Obrigada por me mostrar e me guiar pelo apaixonante mundo da pesquisa. É muito prazeroso e motivador poder trabalhar com alguém que faz bem feito aquilo que gosta.

Ao meu co-orientador *Jack Ferracane*, um profissional e ser humano maravilhoso. Obrigada por me receber de braços abertos em Portland, por sua dedicação e prestatividade, sempre preocupado com meu bem estar e pronto a me ajudar, quer esteja perto ou distante.

Ao *Prof. Dr. Caio Lucidius Naberezny Azevedo*, professor do Departamento de Estatística do Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação da UNICAMP, pela grandiosa contribuição na realização da análise estatística da minha tese de doutorado.

Ao *professor Prof. Dr. Yoshio Kawano*, Professor Titular do Departamento de Química fundamental do Instituto de Química da USP, obrigada pela paciência e dedicação de tantas horas em frente ao FT-Raman e pelas contribuições com meus estudos pilotos.

À *Profa. Dra. Rosa Helena Miranda Grande*, por toda dedicação para propiciar-nos uma pós-graduação de qualidade.

Aos *professores Antônio Muench, Carlos Francci, Fernando Nogueira, Josete Meira, Igor Medeiros, Leonardo Eloy Filho, Paulo Capel, Paulo César, Rafael Ballester e Walter Miranda*, do Departamento de Materiais Dentários da FOU SP, que são meus referenciais como professores de Materiais Dentários. Obrigada pelo crescimento que me proporcionaram como aluno desse programa de pós-graduação.

Aos *professores Ronald Sakaguchi, John Mitchell, Tom Hilton e David Mahler* do Departamento de Dentística Operatória, divisão de Biomateriais e Biomecânica da Oregon Health and Science University, por serem sempre tão prestativos e por me receberem tão bem.

À *professora Juliana Da Costa e à aluna Sophia Trieu* pelo companheirismo, pela amizade e pelo trabalho em equipe. Vocês foram fundamentais para que a minha vida na OHSU fosse mais leve e alegre.

À *Profa. Dra. Carmem Pfeifer, professora da University of Colorado Health Sciences Center*, por todo o conhecimento compartilhado, por toda ajuda prestada, pela sua amizade, por ter me acolhido na sua casa, no seu trabalho e me propiciado tantos momentos agradáveis na minha estadia no Colorado.

Aos *professores Jeffrey Stansbury e Sheldon Newman* por me acolherem no Departamento de Biologia Craniofacial da Universidade do Colorado e por colaborarem para o desenvolvimento de um dos estudos pilotos dessa tese

À *amiga Letícia Boaro*, amiga de toda hora e para todas as coisas, obrigada pelo tempo que esteve comigo em Portland, pelo trabalho em equipe, pelas longas conversas, pelos desabaços, por sonhar comigo, pelo apoio, pelos desafios vividos juntos, pelos bons e maus momentos compartilhados.



Aos amigos *Harry Daves, Jonh Dosset, Lucas Ferracane e Charles Murchison* por muito me ajudarem a desvendar o mundo e as máquinas dos laboratórios da OHSU.

Aos amigos de pós-graduação, todos sem exceção, que compartilharam esses anos de doutorado. Pelas conversas, pelo apoio, pela cumplicidade e por tornarem a vida e a pós-graduação mais leve e divertida.

Ao *Antônio Lascala e ao Silvio Peixoto Soares*, técnicos do Departamento de Materiais Dentários da FOUSP, por toda colaboração e esforços para que tudo funcionasse perfeitamente nos nossos laboratórios e em nosso delineamento experimental.

Às secretárias *Rosa Cristina Nogueira e Elidamar Bastos Clemente Guimarães* por todo auxílio e prestatividade nas questões burocráticas que nos rodeiam.

Aos *técnicos do laboratório de prótese da FOUSP*, por me receberem de portas abertas e disponibilizarem o uso de equipamentos.

Às minhas amigas *Eliana, Michelle, Raquel, Tatiane e Viviane* pelo apoio e incentivo e por estarem sempre presentes ao longo dessa caminhada, suavizando os obstáculos e dando mais cor à vida.

Ao meu primo *Márcio Gulmini* por toda dedicação e paciência em me ajudar com as documentações necessárias ao longo desses anos.

À *Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo e a Oregon Health & Science University*, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para execução desse estudo.

À *ESSTECH* pela doação dos monômeros utilizados nesse projeto.

À *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)*,  
pelas bolsas concedidas, no Brasil e bolsa PDEE (processo 3283-08-9).

## RESUMO

Gonçalves F. Influência do conteúdo inorgânico e da composição da matriz resinosa no desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

Objetivo: avaliar a relação de dependência da tensão de polimerização (TP), grau de conversão (GC), taxa máxima de reação de polimerização ( $R_{p_{max}}$ ), contração volumétrica (CV), módulo de elasticidade (E) e tangente de delta ( $\tan\delta$ ) com o conteúdo inorgânico e proporção de BisGMA:TEGDMA e verificar as possíveis relações de dependência entre a TP e as demais variáveis-resposta. Material e métodos: Foram preparadas vinte formulações, com concentrações de carga de 40, 50, 60 ou 70 % em peso de vidro de bário e proporções molares de BisGMA:TEGDMA de 3:7, 4:6, 5:5, 6:4 ou 7:3. TP (n=7) foi determinada pela inserção do compósito entre bastões de acrílico fixados às garras de uma máquina universal de ensaios e dividindo-se a máxima força de contração registrada pela secção transversal dos bastões. GC e  $R_{p_{max}}$  foram determinados por espectroscopia no infra-vermelho próximo (n=5). CV foi mensurada em dilatômetro de mercúrio (n=3). E foi obtido através do teste de flexão em três pontos (n=10).  $\tan\delta$  foi determinada por nanoindentação dinâmica (n=3). Foram realizadas análises de regressão para avaliar a influência da fração inorgânica e da proporção monomérica nas variáveis estudadas e para avaliar o efeito das variáveis-resposta na determinação da TP. Resultados: Todas as variáveis se mostraram dependentes da concentração inorgânica e conteúdo monomérico. TP, GC e  $R_{p_{max}}$  foram mais influenciados pela matriz, enquanto que CV, E e  $\tan\delta$  apresentaram maior efeito da concentração de carga. TP mostrou-se dependente dos fatores CV e GC. Conclusões: a formulação de compósitos com baixa TP deve observar criteriosamente a fração inorgânica e o conteúdo monomérico, sendo o principal desafio encontrar formulações com baixa CV, uma vez que os demais fatores demonstraram não ter influência significativa e o GC do material não deve ser sacrificado com o propósito de reduzir a TP.

Palavras-chave: Resinas Compostas. Matriz orgânica. Conteúdo inorgânico. Tensão de polimerização. Propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

Gonçalves F. Influence of inorganic content and resin matrix composition on polymerization stress development [Thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

Objective: To evaluate the dependence relationship of polymerization stress (PS), degree of conversion (DC), maximum polymerization rate ( $R_{p_{max}}$ ), volumetric shrinkage (VS), elastic modulus (E) and loss tangent ( $\tan\delta$ ) with the inorganic content and BisGMA:TEGDMA ratio and verify possible relationship among PS and the others variables. Materials and Methods: twenty resin composites were studied, having barium glass concentration of 40, 50, 60 or 70 wt% and BisGMA:TEGDMA molar ratio of 3:7, 4:6, 5:5, 6:4 or 7:3. PS (n=7) was determined inserting the composite between acrylic rods fixed to clamps of an universal test machine and dividing the maximum load recorded by the rods cross-sectional area. DC and  $R_{p_{max}}$  were determined by near infrared spectroscopy in real time (n=5). VS was measured by mercury dilatometer (n=3). E was obtained by three-point bending test (n=10).  $\tan\delta$  was determined by dynamic nanoindentation (n=3). Regression analyses were performed to evaluate the relationship of inorganic content and monomeric ratio on studied variables and to evaluate the effect of the variables on the polymerization stress development. Results: All variables showed dependence on inorganic concentration and monomeric content. PS, DC and  $R_{p_{max}}$  were more affected by resin matrix whereas VS, E and  $\tan\delta$  were more strongly influenced by filler fraction. PS was dependent on both volumetric shrinkage and degree of conversion. Conclusions: in order to obtain composites formulations which provide low polymerization, the inorganic concentration and monomeric content have to be carefully observed. The main challenge is to design formulations with low VS since the others factors apparently do not have significance and PS should not come at the expense of DC.

Keywords: Resin composites. organic matrix. inorganic content. polymerization stress. mechanical properties.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
2.1 MATRIZ ORGÂNICA .....	16
<b>2.1.1 Monômeros constituintes da matriz orgânica</b> .....	16
2.1.1.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização .....	16
2.1.1.2 Influência sobre a tensão de polimerização .....	20
<b>2.1.2 Fotoiniciadores e inibidores</b> .....	21
2.1.2.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização .....	22
2.1.2.2 Influência sobre a tensão de polimerização .....	23
2.2 CONTEÚDO INORGÂNICO .....	24
<b>2.2.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização</b> .....	24
<b>2.2.2 Influência sobre a tensão de polimerização</b> .....	25
2.3 AGENTE DE UNIÃO CARGA-MATRIZ .....	26
<b>2.3.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização</b> .....	27
<b>2.3.2 Influência sobre a tensão de polimerização</b> .....	28
<b>3 PROPOSIÇÃO</b> .....	30
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
4.1 MANIPULAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	31
4.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO .....	33
4.3 GRAU DE CONVERSÃO E TAXA MÁXIMA DE POLIMERIZAÇÃO .....	36
4.4 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA .....	37
<b>4.4.1 Cálculo da densidade dos compósitos</b> .....	37
<b>4.4.2 Contração volumétrica propriamente dita</b> .....	38
4.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO .....	41
4.6 TANGENTE DE DELTA .....	43
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	44
<b>5 RESULTADOS</b> .....	46
5.1 ANÁLISE DESCRITIVA .....	46
5.2 ANÁLISE INFERENCIAL .....	59
<b>5.2.1 Análises de regressão das variáveis-resposta em função do conteúdo inorgânico e da matriz monomérica</b> .....	59

<b>5.2.2 Análise da tensão de polimerização em função das outras variáveis-resposta</b> .....	63
<b>6 DISCUSSÃO</b> .....	65
6.1 GRAU DE CONVERSÃO E TAXA MÁXIMA DE REAÇÃO .....	65
6.2 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA.....	66
6.3 MÓDULO DE ELASTICIDADE .....	67
6.4 TANGENTE DE DELTA .....	68
6.5 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO .....	69
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	73
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de compósitos resinosos para restaurações de dentes posteriores vem aumentando nas últimas décadas. Entretanto, restaurações em compósito apresentam longevidade inferior a restaurações construídas em amálgama (Simecek et al., 2009; Sunnegardh-Gronberg et al., 2009). As principais causas de insucesso de restaurações em compósito devem-se ao desenvolvimento de cáries secundárias e fratura do material. Fatores de apelo estético, como o manchamento marginal e alterações de cor também são determinantes para a sua substituição (Burke et al., 1999; Heintze, 2007; Opdam et al., 2007; Soncini et al., 2007; Gordan et al., 2009; Simecek et al., 2009).

O desempenho clínico de restaurações em compósito é determinado por aspectos relacionados ao paciente (higienização, dieta, risco de cárie), ao cirurgião-dentista (experiência, técnica), a cavidade a ser restaurada (localização, extensão, remanescente dentário, grau de mineralização) e ao material restaurador (módulo de elasticidade, grau de conversão, contração volumétrica) (Frankenberger et al., 2007; Heintze, 2007). Diante de tantas variáveis, um único teste laboratorial não é capaz de prever o desempenho clínico das restaurações. Entretanto, algumas correlações podem ser traçadas. Por exemplo, a largura da fenda formada entre o dente e o material restaurador apresentou correlação direta com o desenvolvimento de cárie secundária, tanto no que se refere ao grau de desmineralização quanto à profundidade da lesão (Totiam et al., 2007; Cenci et al., 2009). A presença de descoloração marginal é mais freqüente que a presença de cárie secundária, sendo que fendas de menor extensão são suficientes para promover alteração de cor nas margens da restauração (Heintze, 2007).

A formação de fendas *in vitro* apresenta correlação com algumas variáveis relacionadas à composição do material mensuráveis em laboratório, como contração volumétrica, módulo de elasticidade, viscosidade e velocidade da reação (Kakaboura et al., 2007; Moreira da Silva et al., 2007; Santos et al., 2007) que, por sua vez, também são fatores determinantes da tensão de polimerização (Feilzer; Dauvillier, 2003; Kleverlaan; Feilzer, 2005; Koplín et al., 2009; Lu et al., 2005; Gonçalves et al., 2008a).



Embora a correlação entre a tensão de polimerização e contração volumétrica, módulo de elasticidade, grau de conversão ou cinética de polimerização tenha sido descrita em diversos estudos (Feilzer; Dauvillier, 2003; Kleverlaan; Feilzer, 2005; Koplín et al., 2009; Lu et al., 2005; Gonçalves et al., 2008a), a contribuição relativa de cada uma dessas variáveis ainda não está elucidada. A literatura mostra certa divergência na influência da contração volumétrica e do módulo de elasticidade no desenvolvimento da tensão de polimerização. Estudos com compósitos comerciais observaram correlação inversa entre tensão de polimerização e contração volumétrica (Kleverlaan; Feilzer, 2005) e correlação direta entre a tensão de polimerização e o módulo de elasticidade (Condon; Ferracane, 2000; Kleverlaan; Feilzer, 2005). Entretanto, esses estudos avaliaram a tensão de polimerização em sistemas de teste rígidos. Ao se empregar sistemas de teste menos rígidos observou-se forte correlação da tensão de polimerização com a contração volumétrica e correlação mais fraca com o módulo de elasticidade (Feilzer; Dauvillier, 2003; Gonçalves et al., 2008a; Boaro et al., 2010; Gonçalves et al., 2010b). Quando compósitos experimentais com diferentes concentrações de carga foram avaliados em um sistema pouco rígido também foi observada correlação direta entre tensão de polimerização e contração volumétrica e correlação inversa entre tensão de polimerização e módulo de elasticidade (Gonçalves et al., 2010a). A influência da velocidade de polimerização sobre o desenvolvimento de tensões de polimerização é um tema controverso na literatura. Enquanto alguns estudos têm mostrado que a redução da velocidade da reação seria capaz de deslocar o ponto gel da reação para graus de conversão mais elevados, permitindo um maior escoamento viscoelástico e reduzindo a tensão de polimerização (Bouschlicher; Rueggeberg, 2000; Witzel et al., 2005), outros estudos mostraram que a redução da taxa de polimerização não afeta os valores de tensão, uma vez que esta se desenvolve em estágio tardio da conversão (acima de 50%) (Lovell et al., 1999; Lu et al., 2004, 2005).

Recentemente, o desenvolvimento das tensões de polimerização em função do tempo, concomitantemente ao desenvolvimento do módulo de elasticidade, contração volumétrica e da viscosidade do material, foi estudado através de análise de elementos finitos (Li et al., 2008; Petrovic; Atanackovic, 2008; Koplín et al., 2009). A contração volumétrica apresentou-se como principal parâmetro a influenciar a tensão de polimerização, seguido pelo módulo de elasticidade. A viscosidade e a

taxa da reação apresentaram apenas ligeira influência na região superficial da restauração simulada (Li et al., 2008).

Todas as características e propriedades supracitadas são determinadas pela composição monomérica e pelo conteúdo inorgânico dos compósitos resinosos, (Asmussen; Peutzfeldt, 1998; Condon; Ferracane, 2000; Dewaele et al., 2006; Floyd; Dickens, 2006; Petrovic; Atanackovic, 2008; Koplín et al., 2009). A interação entre eles na determinação da tensão de polimerização é um mecanismo complexo, que carece de um estudo sistemático com abordagem multifatorial. Ao se determinar a contribuição relativa de cada um desses fatores, bem como a influência das composições monomérica e inorgânica, seria possível direcionar melhor os esforços para o desenvolvimento de formulações que minimizem o desenvolvimento da tensão de polimerização.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo abordará a literatura disponível a respeito da influência dos constituintes dos compósitos odontológicos (matriz orgânica, carga e agente silano) no desenvolvimento das tensões de polimerização na interface dente-restauração, bem como nos fatores diretamente relacionadas ao seu desenvolvimento: grau de conversão, contração volumétrica, módulo de elasticidade, velocidade da reação de polimerização e tangente de delta.

### 2.1 MATRIZ ORGÂNICA

#### 2.1.1 Monômeros constituintes da matriz orgânica

##### 2.1.1.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização

Os monômeros empregados na formulação do compósito são fundamentais na determinação de suas propriedades físico-químicas. O BisGMA (metacrilato de glicidila bisfenol A ou 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metilacriloxipropoxi)-fenil]propano) (Figura 2.1), desenvolvido em 1956 por Bowen, é a principal base dos compósitos restauradores atuais (Ilie, 2009). Apresenta alto peso molecular ( $M_w = 512\text{g/mol}$ ) e alta rigidez, devido à presença de dois anéis aromáticos na sua estrutura. Pontes de hidrogênio intermoleculares estabelecidas entre seus grupamentos hidroxila são responsáveis por propiciar-lhe alta viscosidade ( $\eta = 1369\text{ Pa.s}$ ). Como consequência da baixa mobilidade do meio de reação, matrizes com alta concentração de BisGMA tendem a apresentar baixo grau de conversão e baixa contração volumétrica (Sideridou et al., 2002; Feilzer; Dauvillier, 2003; Atai; Watts, 2006; Floyd; Dickens, 2006).

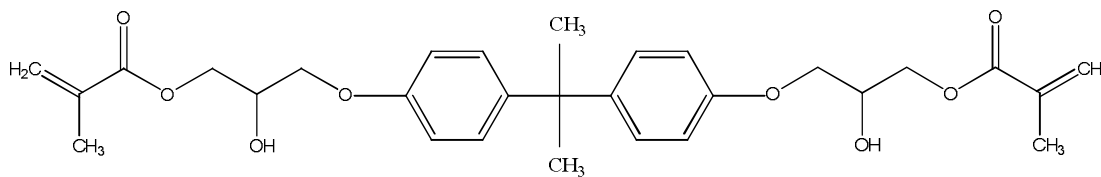


Figura 2.1 - Fórmula estrutural do monômero BisGMA

Com o objetivo de permitir a incorporação de carga e dos componentes do sistema de fotoativação e aumentar o grau de conversão do polímero, o BisGMA é associado a outros monômeros de menor peso molecular e viscosidade. O comonômero mais amplamente usado em associação com o BisGMA é o TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol ou 2-metil-2-acido propenóico;  $M_w = 286\text{g/mol}$ ;  $\eta = 0,05\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) (Figura 2.2). A presença de grupos éter confere grande flexibilidade à molécula, o que possibilita aumentar a mobilidade do meio da reação, levando ao aumento do grau de conversão. Entretanto, seu baixo peso molecular também está associado à alta contração volumétrica (Lovell et al., 1999; Sideridou et al., 2002; Feilzer; Dauvillier, 2003; Dewaele et al., 2006).

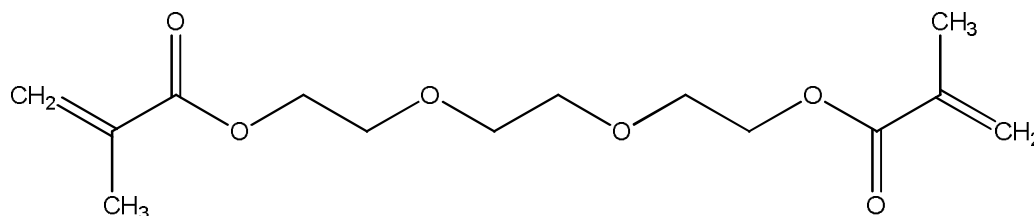


Figura 2.2 - Fórmula estrutural do monômero TEGDMA

Os monômeros UDMA (dimetacrilato de uretano) e BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado) foram introduzidos na odontologia a partir da década de 1970, na tentativa de aliar alta conversão com baixa contração volumétrica (Foster; Walker, 1973; Schmitt et al., 1974; Peutzfeldt, 1997). Ambos apresentam alto peso molecular ( $M_w = 480$  e  $540\text{ g/mol}$ , respectivamente) e baixa viscosidade ( $\eta = 28$  e  $\eta = 3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) (Dickens et al., 2003). A baixa viscosidade do UDMA é dada em função de sua fórmula estrutural flexível e à ausência de anéis aromáticos, enquanto que a do

BisEMA é dada pela ausência dos grupamentos hidroxilas e, conseqüentemente, das pontes de hidrogênio (Sideridou et al., 2002).

Homopolímeros de BisGMA apresentam estrutura polimérica heterogênea, em função da dificuldade de propagação da reação e da maior concentração de pontes de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas da rede polimérica (Jancar et al., 2000; Barszczewska-Rybarek, 2009) e menor densidade de ligações cruzadas (Sideridou et al., 2003). O TEGDMA, em função da grande mobilidade e flexibilidade, estaria mais propício à ciclização (quando a extremidade do radical livre estabelece ligação covalente com uma dupla ligação pendente de sua própria cadeia), o que também proporcionaria a formação de uma rede heterogênea (Elliott et al., 2001). A densidade de ligações cruzadas do homopolímero de TEGDMA é menor do que a observada com o homopolímero de BisGMA (Floyd; Dickens, 2006). Entretanto, a associação destes dois monômeros em diferentes proporções permite a obtenção de redes poliméricas com um amplo espectro de propriedades físico-químicas.

A polimerização de dimetacrilatos é uma reação em cadeia difuso-controlada (Andrzejewska, 2001; Atai; Watts, 2006). Em graus de conversão baixos, a terminação e propagação da reação são controladas quimicamente, ou seja, a mobilidade do meio da reação é elevada e não há restrição na movimentação dos macrorradicais. Entretanto, com a progressiva diminuição da mobilidade do meio da reação resultante do crescimento das cadeias, a restrição da movimentação dos macrorradicais aumenta, reduzindo a ocorrência de terminação bimolecular. Nesta fase em que a terminação passa a ser controlada por difusão ocorre um aumento abrupto da taxa de propagação, e conseqüentemente da velocidade da reação até um valor máximo ( $R_{p_{max}}$ ), o que caracteriza o estágio de autoaceleração, também denominado “efeito gel” (ou efeito Trommsdorff). Após atingir a taxa máxima, o progressivo aumento da viscosidade faz com que a propagação da reação também passe a ser difuso-controlada, o que se traduz em uma redução acentuada da velocidade de reação, caracterizando o estágio de autodesaceleração da reação. A redução progressiva da mobilidade do meio em que a reação ocorre causa o aprisionamento dos radicais livres antes que todas as duplas ligações tenham sido consumidas (Odian, 1991; Lovell et al., 1999; Atai; Watts, 2006). Portanto, sempre existe no co-polímero formado uma porcentagem elevada de grupos metacrilatos não-reagidos, da ordem de 40 %, na forma de monômeros residuais ou duplas ligações pendentes (Jancar et al., 2000).

Em misturas BisGMA:TEGDMA, o aumento da concentração de TEGDMA aumenta a mobilidade do meio, fazendo com que os estágios de autoaceleração e autodesaceleração sejam alcançados mais tardiamente, com conseqüente aumento da velocidade da reação e do grau de conversão (Lovell et al., 1999; Dickens et al., 2003). Entretanto, isso é válido até concentrações de TEGDMA ao redor de 75 % em peso (ou 84% em mol), pois acima desta concentração há um retardo ainda maior para se atingir os estágios de terminação difuso-controlada (autoaceleração), em função da maior mobilidade do meio, da menor restrição estérica da molécula de TEGDMA e maior ocorrência de ciclizações, levando a uma menor velocidade de reação com conseqüente redução no grau de conversão final, uma vez que propagação e terminação seriam quimicamente controlados durante grande parte da reação (Lovell et al., 1999; Dickens et al., 2003).

Variações no grau de conversão decorrentes da proporção BisGMA:TEGDMA têm grande influência sobre o desenvolvimento das tensões de polimerização, uma vez que a contração volumétrica do compósito e, em menor escala, o módulo de elasticidade estão diretamente relacionados à conversão final (Venhoven et al., 1993; Dewaele et al., 2006; Floyd; Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2008b). Além disso, ao TEGDMA é atribuído um efeito de agente de ligações cruzadas, favorecendo a aproximação entre as moléculas em função do baixo peso molecular e flexibilidade, o que reduz o volume livre, aumenta a densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, aumenta a contração volumétrica do material (Sideridou et al., 2003; Floyd; Dickens, 2006;).

Aparentemente, a matriz orgânica não exerce forte influência sobre a determinação do módulo de elasticidade, pois ao mesmo tempo em que copolímeros com maior concentração de diluentes apresentam maior grau de conversão e densidade de ligações cruzadas (Dewaele et al., 2006; Floyd; Dickens, 2006), moléculas flexíveis e de baixo peso molecular como o TEGDMA aumentam a flexibilidade do polímero formado (Asmussen; Peutzfeldt, 1998; Ellakwa et al., 2007; Lemon et al., 2007; Gonçalves et al., 2008a). Por exemplo, misturas BisGMA:TEGDMA em concentrações molares de 3:7 a 7:3 com 78 % em peso de partículas de vidro (5  $\mu$ m) apresentaram variação do módulo de elasticidade entre 10,9 e 9,3 GPa (Asmussen; Peutzfeldt, 1998). Em outro estudo, proporções de 2:8 a 8:2 de BisGMA:TEGDMA e 15 % em peso de sílica apresentaram variações no módulo de elasticidade entre 1,2 e 0,5 GPa (Gonçalves et al., 2010b).

Estudo avaliando diferentes sistemas poliméricos observou que a estrutura e composição monomérica, o grau de ligações cruzadas, quantidade de monômeros residuais e plastificantes internos afetam o comportamento viscoelástico do polímero, sendo que o BisGMA está associado a uma alta temperatura de transição vítrea e baixa tangente de delta, quando comparado ao poli(metacrilato de metila) (Clarke; Braden, 1982).

#### 2.1.1.2 Influência sobre a tensão de polimerização

Estudos avaliando o desenvolvimento das tensões de polimerização em função da proporção BisGMA/TEGDMA verificaram aumento da tensão de polimerização em materiais com maior concentração de diluente, associado à maior contração volumétrica e grau de conversão (Dauvillier, 2003; Charton et al., 2007; Feilzer; Gonçalves et al., 2008a). O aumento da fluidez da mistura pela maior incorporação de TEGDMA que prolongaria a fase pré-gel (teoricamente contribuindo para um maior escoamento viscoso) não contribuiu para reduzir os valores de tensão de polimerização (Feilzer; Dauvillier, 2003). Em outro estudo, foi observada correlação entre tensão de polimerização e grau de conversão ( $R^2=0,905$ ), contração volumétrica ( $R^2=0,825$ ) e módulo de elasticidade ( $R^2=0,623$ ) para razões molares de 2:1, 1:1 e 1:2 entre BisGMA e TEGDMA em compósitos com 40% de carga (Gonçalves et al., 2008a). Em resinas sem carga, o aumento da concentração de TEGDMA de 50 para 70 % em peso praticamente duplicou o valor de tensão de polimerização o que, segundo os autores, está diretamente relacionado ao aumento do grau de conversão resultante da maior mobilidade da reação, dada pela menor viscosidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da mistura rica em TEGDMA (Charton et al., 2007).

Um estudo sistemático avaliando compósitos BisGMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA em concentrações molares de 2:8 a 8:2 e 15% em peso de sílica observou que o aumento da concentração de monômero-base reduziu a tensão de polimerização em virtude da maior viscosidade e da menor conversão, contração volumétrica e módulo de elasticidade do polímero formado. Correlações foram observadas entre tensão de polimerização e contração volumétrica ( $R^2= 0,942$ ), grau

de conversão ( $R^2= 0,850$ ), módulo de elasticidade ( $R^2= 0,640$ ) e viscosidade ( $R^2= 0,967$ ). O uso de UDMA como monômero-base, ao invés de BisGMA, resultou em menor viscosidade e maior tensão de polimerização, contração volumétrica e grau de conversão. Entretanto, em misturas com baixas concentrações de TEGDMA, o uso de UDMA aliou alta conversão e tensão de polimerização relativamente baixa quando comparada às misturas contendo BisGMA (Gonçalves et al., 2010b).

### 2.1.2 Fotoiniciadores e inibidores

A canforoquinona é o fotoiniciador mais comumente utilizado nos compósitos restauradores e requer um co-iniciador, em geral uma amina terciária (Stansbury, 2000; Asmussen; Peutzfeldt, 2002). A canforoquinona tem espectro de absorção na faixa de luz visível ( $\lambda_{\max} = 468$  nm) e quando irradiada nessa faixa, um dos seus dois grupos carbonilas passa para um estado energético excitado conhecido como “triplet” que tem meia vida curta, cerca de 0,05 ms. Se a molécula excitada encontra uma molécula de amina, passa para um estado de excitação complexo denominado “exciplex”. A amina doa à canforoquinona primeiramente um elétron e forma um par eletrônico e posteriormente um próton e assim formam um radical livre capaz de iniciar a propagação monomérica (Stansbury, 2000; Jakubiak et al., 2007).

Outros sistemas de fotoiniciação vêm sendo desenvolvidos, buscando maior eficácia de polimerização e melhor estética do compósito restaurador, dada por um menor grau de amarelamento do compósito, comparado àquele dado pela canforoquinona. Alguns autores têm proposto o uso do 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) como substituto da canforoquinona ou em adição ao sistema canforoquinona-amina (Park et al., 1999). Por apresentar absorção máxima por volta de 410 nm, o polímero produzido com esse fotoiniciador é menos amarelado quando comparado a materiais contendo canforoquinona (Neumann et al., 2005; Schneider et al., 2008). Outro fotoiniciador proposto é o óxido de bis-álquil fosfínico (BAPO), que não necessita de co-iniciador e tem perda da coloração induzida pela luz, o que dá ao compósito excelente estética no que se refere à coloração. Embora seu pico de absorção seja na região ultravioleta (320-390 nm), ainda é sensível a comprimentos de ondas na faixa da luz visível (Stansbury, 2000).



Recentemente, têm sido desenvolvidos sistemas de fotoiniciadores para suprir necessidades específicas, como compostos solúveis em água, usado em *primers* de sistemas adesivos e fotoiniciadores catiônicos para compósitos com matriz resinosa baseada em epóxi ao invés dos usuais metacrilatos (Hayakawa; Horie, 1992; Stansbury, 2000; Weinmann et al., 2005).

#### 2.1.2.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização

O tipo de amina associada à canforoquinona é um fator fundamental na cinética de polimerização, podendo tanto aumentar quanto reduzir a velocidade da reação (Jakubiak et al., 2007). Em misturas 1 BisGMA: 1TEGDMA (em peso) e três concentrações de canforoquinona e de 2-(dimetilamina)etil metacrilato (0,1, 0,25 ou 0,5 m/m% cada), totalizando nove combinações, a taxa de polimerização aumentou com o aumento da concentração de amina e com o aumento da concentração de canforoquinona. Entretanto, outro estudo mostrou que o grau de conversão e a contração volumétrica não são significativamente alterados (Venhoven et al., 1996), o que seria um indicativo de que menores concentrações de canforoquinona e principalmente de amina, por retardarem a reação de polimerização, poderiam reduzir a tensão de polimerização sem afetar negativamente a conversão do material. Também foi observado que o aumento da concentração do co-iniciador ácido 4-(dimetilamino)benzóico de 0,1 para 0,3 % (em peso) em compósitos experimentais não propiciou diferenças na taxa de polimerização, o mesmo ocorrendo com grau de conversão e contração volumétrica dos materiais (Asmussen; Peutzfeldt, 2002; Ogunyinka et al., 2007). Aumentos maiores na concentração de 4-(dimetilamino) benzóico, de 0,15 a 0,6 % (em peso), causaram aumento da taxa máxima de polimerização, grau de conversão (discreto) e da dureza Knoop, além de redução da solubilidade do compósito (Schneider et al., 2009).

Estudos avaliando o aumento da concentração molar de canforoquinona em TEGDMA observou que há uma relação direta entre a taxa máxima de polimerização e a concentração de canforoquinona até a concentração limite de  $6 \times 10^{-2}$  M. A partir dessa concentração foi observado um desvio da linearidade, com redução da

influência da concentração de canforoquinona na taxa máxima de polimerização, explicado pela grande concentração de canforoquinona em um estado não excitado e/ou pelo aumento da taxa de terminação da polimerização pela reação entre cadeias em crescimento (Jakubiak et al., 2007). De fato, um estudo comparando diferentes proporções de canforoquinona:amina observou que na proporção de 2:1 (0,3 : 0,15% em peso), o excesso de canforoquinona leva à redução na velocidade de polimerização e discreta redução da conversão do material (Schneider et al., 2009). Entretanto, esse efeito depende também da concentração final de fotoiniciadores, uma vez que trabalhando com a mesma proporção canforoquinona:amina de 2:1, observou-se que o aumento na concentração do sistema fotoiniciador de 0,5 para 1,5 % (em peso) atuou tanto aumentando a taxa máxima de polimerização como o grau de conversão. (Schneider et al., 2008).

Um estudo avaliando concentrações de 0,05 e 0,5 % em peso de inibidor metóxi-hidroquinona em compósitos de BisGMA/TEGDMA observaram que o aumento da concentração de inibidor está diretamente relacionado à redução da taxa máxima de contração, bem como a redução na contração inicial, mensurada aos 3 s e 10 s. Entretanto, a contração volumétrica dos compósitos após 120 s não apresentou diferença estatística entre os dois grupos (Asmussen; Peutzfeldt, 2002). Ao se variar a concentração de inibidor hidroxitolueno butilado (BHT) de 0,05 a 1,0 % observou-se diminuição da taxa de polimerização e da contração volumétrica sem variações no grau de conversão (Braga; Ferracane, 2002).

#### 2.1.2.2 Influência sobre a tensão de polimerização

Em teoria, a redução da velocidade de polimerização permitiria que o material escoasse mais antes de atingir o ponto gel e/ou o ponto de vitrificação. Com isso, o desenvolvimento das tensões de polimerização seria menor (Feilzer et al., 1993; Bouschlicher; Rueggeberg, 2000; Lu et al., 2004). Diversos estudos têm demonstrado que a cinética é um fator de menor importância no desenvolvimento das tensões de polimerização (Gonçalves et al., 2008a; Li et al., 2008; Pfeifer et al., 2008), uma vez que a tensão de polimerização se desenvolveria apenas em estágios tardios da reação de polimerização (Lu et al., 2004, 2005).

Entre compósitos contendo BisGMA/TEGDMA e três níveis de concentração total de fotoiniciadores (2,4, 1,2 e 0,6 %, em peso) na razão de 2 CQ:1 amina, observou-se menor tensão de polimerização para o material com menor concentração de fotoiniciadores, e tensões semelhantes para os materiais com concentrações alta e intermediária. A menor tensão encontrada para o material com menor concentração de fotoiniciadores foi explicada pelo seu menor grau de conversão e o efeito deste sobre o módulo de elasticidade, uma vez que a contração volumétrica permaneceu invariável para as três concentrações. A diferença na velocidade de reação entre os dois materiais com maior concentração de fotoiniciadores não se refletiu em diferença nos valores de tensão (Pfeifer et al., 2009).

A influência da concentração de inibidor foi avaliada em misturas BisGMA/TEGDMA com concentrações de 0,05, 0,2, 0,5 e 1 % em peso de hidroxitolueno butilado (BHT) e observou-se que o compósito com 1% de BHT apresentou tensão de polimerização inferior às demais misturas, que tiveram valores semelhantes entre si. A menor taxa máxima de polimerização e menor contração volumétrica contribuíram para a menor tensão, enquanto que o grau de conversão permaneceu invariável (Braga; Ferracane, 2002).

## 2.2 CONTEÚDO INORGÂNICO

### 2.2.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização

A contração volumétrica de compósitos resinosos apresenta relação inversa ao conteúdo inorgânico, uma vez que diminui a fração orgânica no compósito (Razak; Harrison, 1997; Aw; Nicholls, 2001; Oberholzer et al., 2004; Kleverlaan; Feilzer, 2005; Garoushi et al., 2008; Sun; Lin-Gibson, 2008). O formato das partículas também influencia na contração, sendo maior em materiais com partículas esféricas em comparação àquelas em forma de disco ou de bastonetes (Kahler et al., 2008)

A fração inorgânica apresenta uma relação direta com o módulo de elasticidade dos compósitos (Braem et al., 1989; Jones; Rizkalla, 1996; Ikejima et

al., 2003; Masouras et al., 2008; Gonçalves et al., 2010a). O aumento do módulo de elasticidade do material também está associado ao tamanho das partículas, uma vez que este é determinante do volume passível de ser incorporado à matriz resinosa (Kim et al., 2002). Porém, mantido constante o volume de carga, o tamanho das partículas parece não influenciar o módulo de elasticidade do material (Tanimoto et al., 2006). A morfologia da partícula também tem influência uma vez que partículas irregulares possibilitam a criações de áreas de retenção na matriz, melhorando a resistência à flexão e o módulo de elasticidade do material quando comparado a partículas esféricas (Jones; Rizkalla, 1996). Um estudo com compósitos comerciais “condensáveis” e “flowable” de mesmo fabricante observou que o aumento do conteúdo inorgânico está diretamente associado não apenas ao aumento do módulo de elasticidade, mas também à redução da tangente de delta, ou seja, da mobilidade da cadeia polimérica (Helvatjoglu-Antoniades et al., 2006).

A influência da fração inorgânica do compósito na conversão dos materiais ainda não está plenamente compreendida. Enquanto alguns autores observaram que o aumento do conteúdo inorgânico levou ao aumento da viscosidade dos compósitos e conseqüente diminuição da conversão dos materiais (Xu, 1999; Halvorson et al., 2003; Garoushi et al., 2008), outros estudos não encontraram diferenças na conversão de compósitos experimentais à base de BisGMA e TEGDMA, em função da variação do conteúdo inorgânico (Atai; Watts, 2006). Provavelmente essa divergência se deve à proporção monomérica empregada e/ou ao tamanho e área superficial da partícula inorgânica utilizada. Um estudo avaliando compósitos experimentais contendo partículas esféricas ou irregulares em diversos tamanhos entre 100 e 1500 nm, observou que a geometria da partícula não afetou a conversão do material. Entretanto, quando o tamanho da partícula se aproximava do comprimento de onda da luz usada para fotoativação, foi observada uma diminuição no grau de conversão do material, em função do menor espalhamento de luz obtido quando o tamanho da partícula de carga inorgânica se aproxima do comprimento de onda usado para fotoativação do material (Turssi et al., 2005).

### **2.2.2 Influência sobre a tensão de polimerização**

A tensão de polimerização também sofre influência do conteúdo inorgânico e do formato das partículas. Através de um modelo micro-mecânico, foi observado que ao se trabalhar com matriz resinosa com baixo módulo de elasticidade e partículas no formato de agulha ou disco, o aumento do conteúdo inorgânico está associado à redução da tensão de polimerização. Por outro lado, a tensão de polimerização aumenta com o conteúdo inorgânico quando são empregadas partículas esféricas. Essa discrepância se deve ao fato que o aumento da concentração de partículas em forma de agulha ou de disco tem grande influência na redução da contração volumétrica, ao passo que em misturas com partículas esféricas essa influência é desprezível. Dessa forma, quando são empregadas partículas em forma de agulha ou disco há um predomínio da contração volumétrica na determinação da tensão de polimerização, enquanto que com partículas esféricas o módulo de elasticidade passa a ser o determinante mais importante da tensão (Kahler et al., 2008).

Compósitos experimentais contendo concentrações equimolares de BisGMA/TEGDMA com vidro de bário em concentrações de 25 a 60 vol % apresentaram forte correlação inversa entre a concentração de carga e o desenvolvimento de tensões de polimerização ( $R^2= 0,966$ ), o que pode ser explicado pela forte correlação direta encontrada entre tensão de polimerização e contração volumétrica ( $R^2= 0,982$ ), mesmo considerando-se o fato que a tensão tenha apresentado correlação inversa com o módulo de elasticidade ( $R^2= 0,966$ ) (Gonçalves et al., 2010a).

### 2.3 AGENTE DE UNIÃO CARGA-MATRIZ

A adesão das partículas de carga inorgânica à matriz resinosa se dá por meio de um agente de união apresentando em sua estrutura um grupo metacrilato e um grupo formado por radicais alcoxi (-O-CH<sub>3</sub>) capazes de estabelecer ligações covalentes com substratos inorgânicos (Matinlinna et al., 2004). O silano mais comumente utilizado para união entre carga e matriz resinosa em compósitos restauradores é o  $\gamma$ - metacrilioxi-propil-trimetoxi-silano (MPS), cuja fórmula estrutural apresenta-se na figura X:

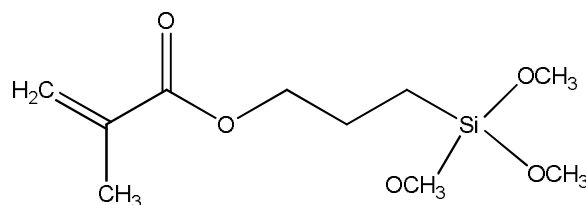


Figura 2.3: Fórmula estrutural do silano  $\gamma$ - metacrilioxi-propil-trimetoxi-silano (MPS)

### 2.3.1 Influência sobre os determinantes da tensão de polimerização

A influência da silanização na conversão e propriedades dos compósitos ainda é incerta. Enquanto alguns autores mostram que a redução da concentração de partículas tratadas com silano funcional de 100 para 20 % está relacionada ao aumento do grau de conversão (Ferracane et al., 1998), outro estudo relatou que embora tenha sido encontrada uma correlação inversa entre a concentração de silano e o grau de conversão, o ajuste dos valores de grau de conversão subtraindo-se a concentração de grupamentos metacrilatos presentes nas moléculas de silano resulta em conversão da matriz similar para os grupos com partículas silanizadas e para os com partículas não silanizadas (Halvorson et al., 2003).

A variação na concentração de partículas tratadas com silano de 20 a 100 % em matriz de BisGMA/TEGDMA não influenciou os valores de módulo de elasticidade dos compósitos após armazenamento em água por 24 h (Ferracane et al., 1998). Por outro lado, um estudo avaliando misturas BisGMA/TEGDMA em diversas proporções observou menor módulo de elasticidade para misturas com partículas não silanizadas, independente da sua morfologia, após sete dias de armazenamento a seco (Jones; Rizkalla, 1996). Outro estudo, avaliando misturas de BisGMA/TEGDMA com partículas de vidro silanizadas e sem nenhum tratamento não observou diferença na rigidez dos materiais quando armazenados a seco e testados 12 h após a fotoativação, mas observou maior módulo de elasticidade dos compósitos com partículas silanizadas quando armazenados em misturas 1:1 de álcool absoluto e água destilada por 15 dias a 37°C (Debnath et al., 2004).

Estudos também têm apontado a redução da resistência à flexão, tenacidade à fratura, resistência ao cisalhamento, resistência ao desgaste e da resistência à degradação com a ausência de silanização das partículas (Lim et al., 2002a; Ikejima et al., 2003; Debnath et al., 2004; Karmaker et al., 2007).

### **2.3.2 Influência sobre a tensão de polimerização**

Apenas dois estudos realizados pelo mesmo grupo de pesquisadores avaliaram a influência da silanização sobre o desenvolvimento de tensões de polimerização. Segundo seus autores, o uso de partículas de carga tratadas com silano não-funcional ou partículas não-silanizadas reduziria a tensão de polimerização por criar sítios para alívio de tensões na interface carga-matriz (Condon; Ferracane, 1998, 2002). Em um dos estudos, em compósitos experimentais com fase orgânica composta por BisGMA, UDMA e TEGDMA, foi observado redução da tensão de polimerização em até 31 % com a diminuição da concentração de partículas de sílica (0,04  $\mu\text{m}$ ) tratadas com silano funcional de 100 a 0 % (Condon; Ferracane, 2002). No outro estudo, avaliando compósitos experimentais híbridos ou microparticulados com partículas de carga com três diferentes tratamentos (silanizadas com silano funcional, silanizadas com silano não-funcional ou não silanizadas) foi observada uma redução de 32 % na tensão de polimerização entre compósitos híbridos contendo partículas com silanização funcional e partículas sem tratamento. Em compostos microparticulados estes dois grupos apresentaram tensão de polimerização semelhantes entre si, mas superior ao grupo tratado com silano não-funcional. Acredita-se que a alta tensão desenvolvida pelo grupo sem tratamento das partículas deva-se a alta viscosidade apresentada por esse material, que levaria a obtenção do ponto gel mais precocemente, fazendo com que a maior da contração ocorresse após o material encontrar-se em seu estado rígido, não permitindo assim o alívio de tensões pelo escoamento do material (Condon; Ferracane, 1998).

Diante do exposto, é possível observar que muito se tem estudado sobre como variações dos componentes constituintes de compósitos resinosos afetam

suas propriedades. Contudo, ainda não foi possível dimensionar a influência concomitante dos fatores constituintes da matriz orgânica e da fração inorgânica no desenvolvimento das tensões de polimerização. Portanto, o presente estudo buscou abordar a influência do conteúdo monomérico e do conteúdo inorgânico no desenvolvimento de tensões de polimerização, bem como nos fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões, a saber: grau de conversão, taxa máxima de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta.



### 3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos deste estudo foram:

- Avaliar a influência da proporção BisGMA:TEGDMA e do conteúdo inorgânico na tensão de polimerização, grau de conversão, taxa máxima da reação, contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta. A hipótese nula testada foi que concentração de carga e conteúdo monomérico não estão relacionados às variáveis estudadas.

- Verificar a relação de dependência entre valores de tensão de polimerização desenvolvidos por uma série de compósitos experimentais e as seguintes variáveis: grau de conversão, taxa máxima de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta. A hipótese nula foi que a tensão de polimerização não é influenciada pelas demais variáveis em estudo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MANIPULAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foram manipulados vinte compósitos com matrizes resinosas à base de BisGMA (2,2bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propano, ESSTECH Technology Inc., Essington, PA) e TEGDMA (2-metil 2- ácido propenóico , ESSTECH) nas proporções 3:7, 4:6, 5:5, 6:4 e 7:3 (em mols) e tendo como carga vidro de bário (tamanho médio = 2  $\mu$ m) nas concentrações de 40, 50, 60 e 70 % em peso (Figura 4.1).

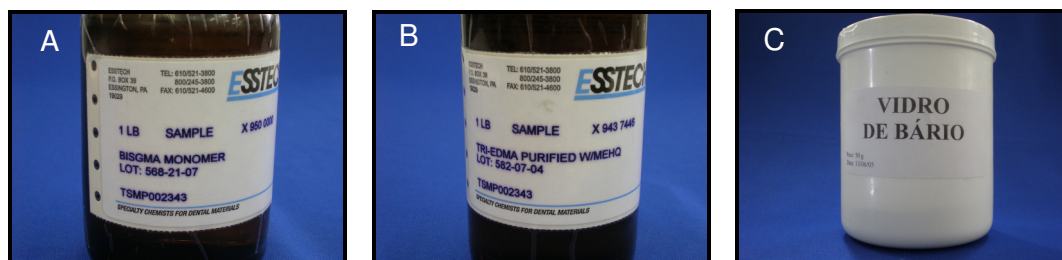


Figura 4.1 - Componentes dos compósitos restauradores analisados no estudo: monômero BisGMA (A); monômero TEGDMA (B) e partículas inorgânicas de vidro de bário (C)

Os compósitos foram manipulados com auxílio de balança analítica (Ohaus-Adventure AR214N, Xangai, China) e misturador mecânico (SpeedMixer DAC 150 FVZ, Hauschild Engineering, Alemanha). Inicialmente, a amina (2-(dimetilamino)etil metacrilato 98 %, Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, EUA), em 2 mol% da matriz, era adicionada ao TEGDMA, seguido pela canforoquinona (IR- canforquinona, Sigma-Aldrich Inc., Steinhein, Alemanha) também em 2 mol%. Após homogeneização, o BisGMA era acrescentado e quando este era completamente diluído, o vidro de bário (2  $\mu$ m) era incorporado com o a auxilio do misturador mecânico. O sistema de fotoiniciadores está apresentado na figura 4.2.

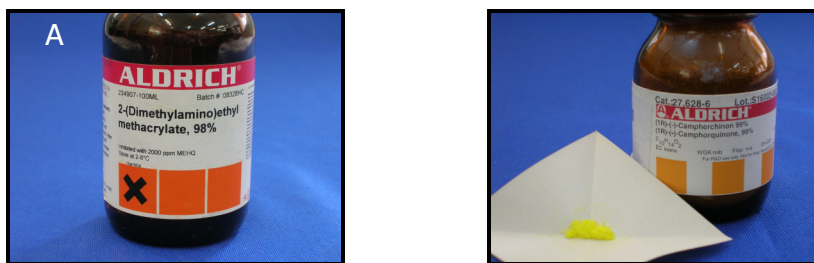


Figura 4.2 - Sistema de fotoiniciadores utilizados nos compostos experimentais, sendo em A amina terciária e em B canforquinona

As composições das matrizes orgânicas em mols e o equivalente em peso são apresentados na Tabela 4.1. Os monômeros foram usados da forma fornecida pelo fabricante, não sofrendo purificação ou qualquer outro tratamento. Os compósitos foram manipulados em sala com iluminação amarela e mantidos sob refrigeração até 1 hora antes de se realizarem aos ensaios.

Tabela 4.1 - Composição dos compósitos resinosos estudados, proporções em mol e em peso para os componentes orgânicos e porcentagem em peso e em volume para o conteúdo inorgânico

	<b>BisGMA</b>	<b>TEGDMA</b>	<b>Canforoquinona*</b>	<b>Amina*</b>	<b>Carga</b>
1	30 mol% (43% peso)	70 mol% (57% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,9% peso)	40% peso (21 vol%)
2	30 mol% (43% peso)	70 mol% (57% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,9% peso)	50% peso (29 vol%)
3	30 mol% (43% peso)	70 mol% (57% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,9% peso)	60% peso (38 vol%)
4	30 mol% (43% peso)	70 mol% (57% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,9% peso)	70% peso (48 vol%)
5	40 mol% (54% peso)	60 mol% (46% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,8% peso)	40% peso (21 vol%)
6	40 mol% (54% peso)	60 mol% (46% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,8% peso)	50% peso (29 vol%)
7	40 mol% (54% peso)	60 mol% (46% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,8% peso)	60% peso (38 vol%)
8	40 mol% (54% peso)	60 mol% (46% peso)	2 mol% (0,9% peso)	2 mol% (0,8% peso)	70% peso (48 vol%)

9	50 mol% (64% peso)	50 mol% (36% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,8% peso)	40% peso (21 vol%)
10	50 mol% (64% peso)	50 mol% (36% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,8% peso)	50% peso (29 vol%)
11	50 mol% (64% peso)	50 mol% (36% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,8% peso)	60% peso (38 vol%)
12	50 mol% (64% peso)	50 mol% (36% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,8% peso)	70% peso (48 vol%)
13	60 mol% (73% peso)	40 mol% (27% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,7% peso)	40% peso (21 vol%)
14	60 mol% (73% peso)	40 mol% (27% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,7% peso)	50% peso (29 vol%)
15	60 mol% (73% peso)	40 mol% (27% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,7% peso)	60% peso (38 vol%)
16	60 mol% (73% peso)	40 mol% (27% peso)	2 mol% (0,8% peso)	2 mol% (0,7% peso)	70% peso (48 vol%)
17	70 mol% (81% peso)	30 mol% (19% peso)	2 mol% (0,7% peso)	2 mol% (0,7% peso)	40% peso (21 vol%)
18	70 mol% (81% peso)	30 mol% (19% peso)	2 mol% (0,7% peso)	2 mol% (0,7% peso)	50% peso (29 vol%)
19	70 mol% (81% peso)	30 mol% (19% peso)	2 mol% (0,7% peso)	2 mol% (0,7% peso)	60% peso (38 vol%)
20	70 mol% (81% peso)	30 mol% (19% peso)	2 mol% (0,7% peso)	2 mol% (0,7% peso)	70% peso (48 vol%)

\* Concentrações de canforoquinona e amina são equivalentes a 2 mol% da mistura TEGDMA+BisGMA

#### 4.2 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O teste de tensão de polimerização foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 5565, Canton, Massachusetts, EUA), tendo como substrato de colagem bastões de acrílico ( $r=3$  mm, Figura 4.3).

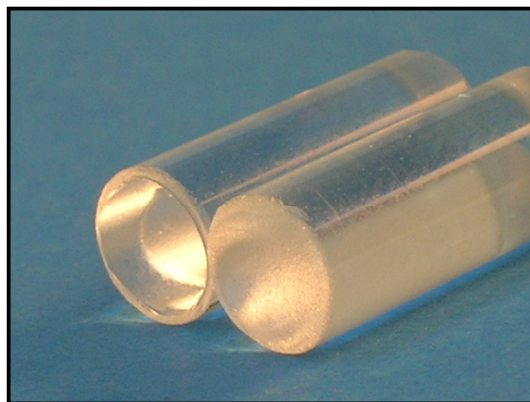


Figura 4.3 - Bastões de acrílico mostrando com uma das extremidades asperizada para inserção do compósito e outra polida para a passagem da luz

Os bastões de acrílico foram cortados com disco diamantado, em máquina de corte (Isomet, Buehler, Lake Bluff, IL, EUA), em comprimentos de 13 e 28 mm. Os bastões maiores tiveram ambas as superfícies asperizadas com lixa #180. Os bastões menores tiveram uma das suas superfícies asperizada da mesma forma que as do bastão superior e a superfície oposta polida com lixas de granulações 600, 1200, 1800, 2100 e disco de feltro com pasta de alumina 1  $\mu\text{m}$  (Alumina 3, ATM, Altenkirchen, Alemanha) para permitir a passagem da luz (Figura 4.3). Os bastões com 13 mm foram presos a um dispositivo com uma abertura que permitia o posicionamento do fotopolimerizador em contato com a superfície polida do bastão, conforme apresentado na figura 4.5, enquanto os bastões com 28 mm foram fixados na garra oposta da máquina de ensaios

As superfícies asperizadas de ambos os bastões, superior e inferior, foram tratadas previamente com monômero de metacrilato de metila (JET Acrílico Auto Polimerizante, Artigos Odontológicos Clássico, Ind. Brasileira) e, em seguida, foi aplicada sobre elas uma camada de adesivo Scotchbond Multi-purpose (frasco 3 – 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA), fotoativado com dose de 12  $\text{J}/\text{cm}^2$  ( $400 \text{ mW}/\text{cm}^2 \times 30 \text{ s}$ ) (Figura 4.4). O compósito foi inserido entre as superfícies tratadas em altura de 1 mm e conformado em um cilindro, seguindo o perímetro dos bastões.



Figura 4.4 - Tratamento dos bastões de acrílicos com monômero metilmetacrilato (A) e adesivo Scotchbond Multi Plus frasco 3 (B)

Um extensômetro (modelo 2630-101, Instron) foi acoplado aos bastões com o objetivo de monitorar a aproximação entre eles e manter essa distância constante no decorrer do teste, com uma resolução de  $0,1 \mu\text{m}$  (Figura 4.5). Um aparelho fotopolimerizador com lâmpada de quartzo-tungstênio halogênio (VIP Júnior, BISCO, Schaumburg, IL, EUA) foi utilizado para polimerização do compósito, com ponta de 8 mm de diâmetro. O desenvolvimento da força necessária para manter a altura inicial do compósito em oposição à sua contração foi monitorado durante 10 min a partir do início da fotoativação ( $16 \text{ J/cm}^2 = 480 \text{ mW/cm}^2 \times 34 \text{ s}$ ) e o valor máximo obtido foi dividido pela área da secção transversal do bastão para o cálculo da tensão nominal máxima do compósito ( $n=7$ ).



Figura 4.5 - Sistema de teste para determinação da tensão de polimerização, com extensômetro acoplado e aparelho fotopolimerizador em posição

### 4.3 GRAU DE CONVERSÃO E TAXA MÁXIMA DE POLIMERIZAÇÃO

O grau de conversão e a taxa máxima de polimerização ( $R_{p_{max}}$ ) dos materiais foram monitoradas por 10 min a partir da fotoativação por espectroscopia no infra-vermelho próximo em tempo real (Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Alemanha, Figura 4.6). O espectrômetro era dotado de divisor de feixe de KBr estendido, detector InGaAs e o intervalo de comprimento de onda observado foi de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $9840\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $6\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 4.6 - Aparelho de espectroscopia no infra-vermelho próximo em tempo real

Os corpos-de-prova foram feitos com auxílio de matriz de silicone, a qual era prensada entre duas lâminas de vidro até atingir a espessura de 0,8 mm. Após a polimerização do silicone, era feito um orifício no centro da matriz com  $r = 3,5\text{ mm}$  no qual o compósito era inserido e prensado entre as lâminas de vidro, que eram mantidas fixas por meio de cliques metálicos (Figura 4.7A). O conjunto era posicionado no FTIR de forma que o feixe de laser passasse pelo centro do corpo de prova. O aparelho fotopolimerizador (VIP Júnior, BISCO) era posicionado ligeiramente inclinado e com uma distância de cerca de 0,5 mm da lâmina de vidro, de forma a não interferir no trajeto do feixe do infra-vermelho (Figura 4.7B). Eram colhidos dois espectros do material não polimerizado e iniciava-se a fotoativação, fornecendo a dose de  $16\text{ J/cm}^2$  ( $300\text{ mW/cm}^2 \times 54\text{ s}$ ). Cada espectro era composto por duas varreduras e, em média, obteve-se um espectro a cada 2,5 s. Com o software Opus v.6 (Bruker Optics), a área sob o pico de absorção da ligação vinílica localizado a  $6165\text{ cm}^{-1}$  era calculada. O grau de conversão ao longo do tempo foi



calculado dividindo-se a área calculada para um dado espectro pela área calculada do primeiro espectro (ou seja, do material não-polimerizado), segundo a fórmula:

$$DC = \left( 1 - \frac{\text{polimerizado}}{\text{não polimerizado}} \right) \times 100$$

A taxa máxima de polimerização foi calculada como a primeira derivada da curva de conversão em função do tempo. Cinco corpos de prova foram feitos para cada condição experimental.

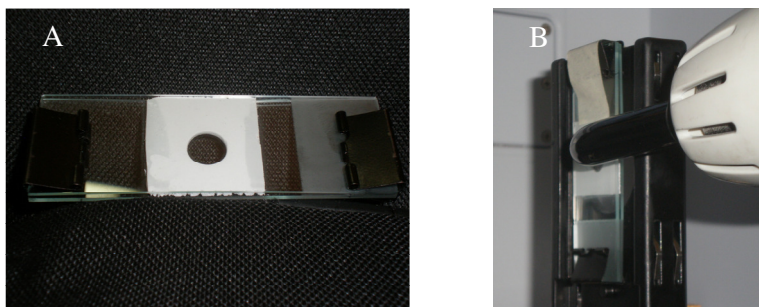


Figura 4.7 – Matriz confeccionada em silicone (A); Aparelho fotopolimerizador acoplado ao espectrômetro para irradiação do espécime em posição

#### 4.4 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA

##### 4.4.1 Cálculo da densidade dos compósitos

Para determinação da densidade dos compósitos, foram confeccionados espécimes cilíndricos nas dimensões de 4 mm de diâmetro e 2 mm de altura (n=3), fotoativados com dose de 16 J/cm<sup>2</sup> (465 mW/cm<sup>2</sup> por 35 s). Os espécimes foram pesados no ar e na água e a densidade calculada de acordo com a fórmula:



$$\rho = [m_{ar} / (m_{ar} - m_{\acute{a}gua})] \times d$$

Onde,  $m_{ar}$  é a massa do espécime no ar,  $m_{\acute{a}gua}$  é a massa do espécime na água e  $d$  é a densidade da água na temperatura ambiente.

#### 4.4.2 Contração volumétrica propriamente dita

A contração volumétrica dos compósitos foi obtida em dilatômetro de mercúrio (ADA Health Foundation, Gaithersburg, MD, EUA). Devido à alta fluidez de parte dos compósitos estudados, foram utilizados tubos de vidro com 4 mm de diâmetro e 2 mm de altura colados à lâminas de vidro para contê-los durante o teste. Os tubos foram cortados conforme apresentado na Figura 4.8 e em seguida jateados com óxido de alumínio, colocados em banho de ultra-som por 5 min e tratados superficialmente com agente silano (Rely X Ceramic Primer (S), 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA).

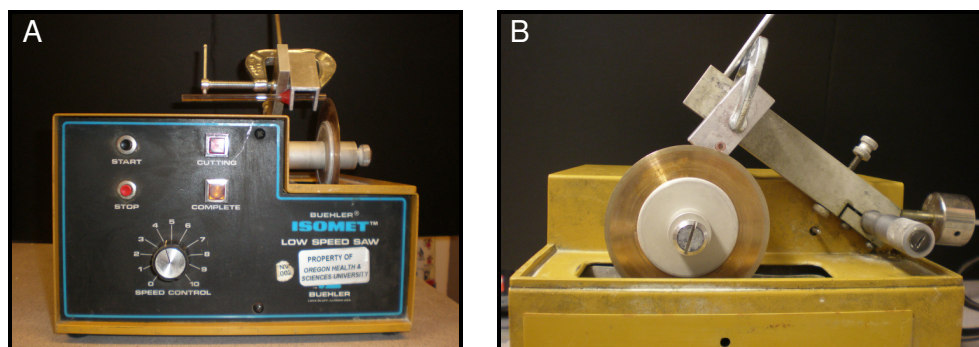


Figura 4.8 - Máquina de corte com bastões de vidro posicionados para o corte, em A vista frontal e em B vista lateral

Lâminas de vidro também foram jateadas com óxido de alumínio, de forma a se obter áreas asperizadas com aproximadamente 5 mm de diâmetro e, assim como os tubos, foram tratadas superficialmente com agente silano. Tubos e lâminas de vidro jateados são apresentados na Figura 4.9.



Figura 4.9 - Tubos de vidros cortados e jateados com óxido de alumínio (A) e lâmina jateada no centro com óxido de alumínio

A superfície interna do tubo de vidro, assim como sua base e a área da lâmina de vidro correspondente ao diâmetro do tubo de vidro receberam uma camada de adesivo Scotchbond Multi-purpose Plus (frasco 3 –3M ESPE), de forma que após polimerização o tubo ficava fixo à lâmina de vidro. Figura 4.10 apresenta o tratamento realizado na superfície interna do tubo e na lâmina de vidro e a fixação do tudo à mesma.

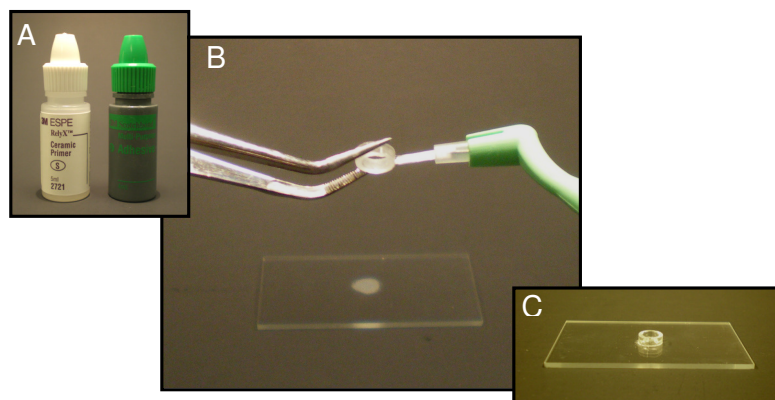


Figura 4.10 - Tratamento dos tubos e lâmina de vidro com agente silano e adesivo Scotchbond Multiplus, frasco 3 (A e B) e tudo fixado à lamina de vidro (C)

O conjunto tubo/lâmina de vidro era pesado, o compósito era inserido no interior do tubo e o conjunto era pesado novamente. No dilatômetro, um tampão era inserido na coluna de vidro e esta era preenchida cuidadosamente com mercúrio, com sua extremidade mais ampla voltada para cima, conforme apresentado na Figura 4.11. O conjunto (lâmina de vidro, tubo e compósito) era fixado à coluna de forma que o compósito e o anel de vidro ficassem totalmente envolvidos pelo mercúrio. A coluna de vidro era então rotacionada de forma que o compósito ficasse na parte inferior, com a lâmina de vidro em contato com a ponta do fotoativador. O tampão era removido e uma sonda LVDT, responsável por monitorar variações de altura da coluna de mercúrio, era colocada sobre a superfície da coluna de mercúrio (Figura 4.12).

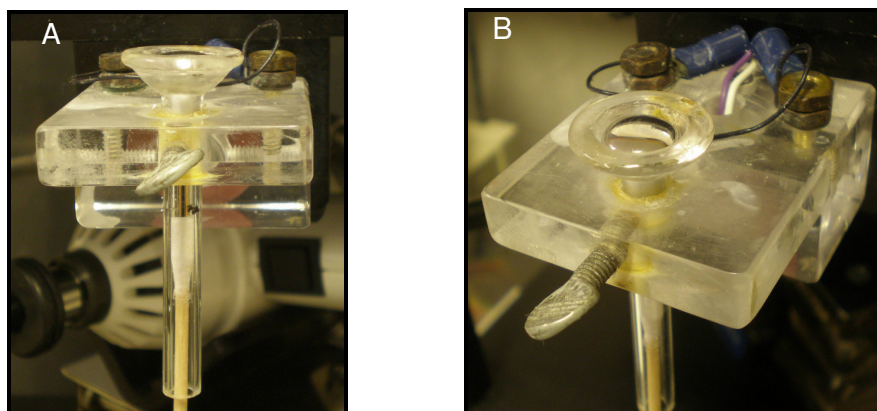


Figura 4.11 - Dilatômetro de mercúrio com tampão na coluna de vidro (A) e preenchimento da coluna com mercúrio para imersão do compósito/tubo de vidro (B)

A fotoativação utilizou um aparelho com lâmpada halógena, fornecendo ao espécime uma dose de  $16 \text{ J/cm}^2$  ( $315 \text{ mW/cm}^2 \times 51 \text{ s}$ ). Após 60 min de monitoramento, o corpo-de-prova era novamente exposto à luz do fotopolimerizador e acompanhado por mais 30 min. Isso era realizado com a finalidade de detectar variações na altura da coluna de mercúrio em função do calor liberado pela lâmpada, e desta forma, corrigir os dados obtidos nos primeiros 60 min para que apenas a variação volumétrica relativa à contração do compósito fosse registrada. De acordo com o peso e densidade da amostra, determinados previamente, os

dados de contração volumétrica em função do tempo foram fornecidos pelo software *ADAHF Dilatometer* e o valor correspondente a 10 min foi anotado. Foram testados três corpos-de-prova para cada um dos compósitos incluídos neste estudo.

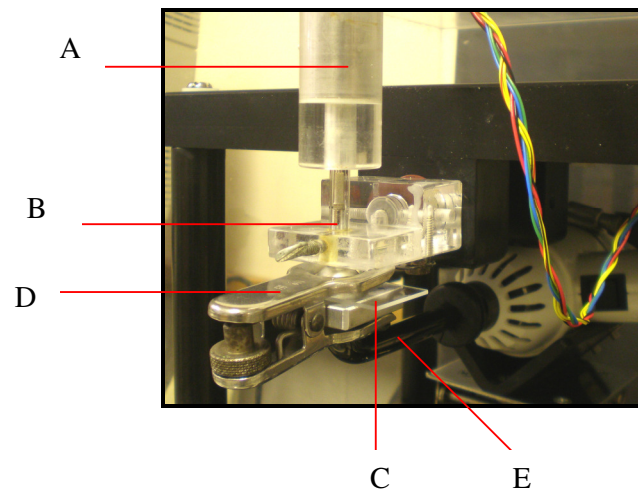


Figura 4.12 - Dilatômetro de mercúrio sendo A, a sonda LVDT; B, coluna de mercúrio; C, lâmina de vidro com espécime; D, prendedor que fixa a lâmina de vidro a coluna de mercúrio; E, lâmpada halógena

#### 4.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO

Para cada grupo foram confeccionadas barras nas dimensões de 12x2x1 mm (n=10), com auxílio de uma matriz de silicone (Figura 4.13). Os espécimes foram fotoativados por 35 s com radiação proveniente de fonte halógena (Optilux VCL 401, Demetron) com irradiância de 465 mW/cm<sup>2</sup>, de forma a fornecer ao compósito, dose de 16 J/cm<sup>2</sup>.

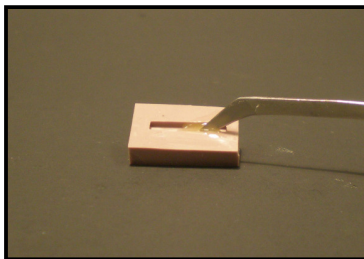


Figura 4.13 - Matriz de silicone sendo preenchida para confecção de espécimes em forma de barra para mensurar o módulo de elasticidade

As barras de compósito foram submetidas ao teste de flexão em três pontos, 10 min após a fotoativação, sendo a distância entre os apoios de 10 mm e a velocidade de ensaio de 0,5 mm/min (QTest, MTS System Corporation, NC, EUA) (Figura 4.14). A partir da porção linear inicial da curva *carga x deslocamento*, determinada através do software TestWork (MTS System Corp.), foi calculado o módulo de elasticidade, segundo a fórmula:

$$Mf = \frac{C \times L^3}{4 \times l \times h^3 \times d} \times 10^{-3}$$

Onde:  $Mf$  é o módulo de elasticidade em flexão (GPa),  $C$  é a carga registrada no regime elástico (N),  $L$  é a distância entre os apoios (mm),  $l$  é a largura do corpo de prova (mm),  $h$  é a altura do corpo de prova (mm) e  $d$  é a deflexão correspondente a  $C$ .

Para cada espécime, medidas de largura e altura foram realizadas com auxílio de paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Japão), para que pudessem ser inseridas na fórmula citada.

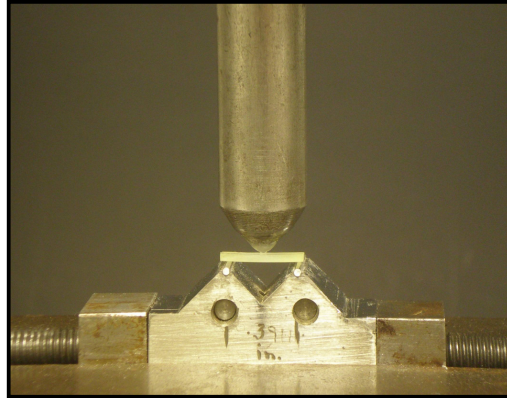


Figura 4.14 - Teste de flexão em três pontos com espécime posicionado, distância entre os apoios de 10 mm

#### 4.6 TANGENTE DE DELTA

A tangente de delta, ou  $\tan \delta$ , é um parâmetro viscoelástico dado pela relação entre o módulo viscoso ou módulo de perda (módulo relativo à porção viscosa) e o módulo de armazenamento ou elástico (módulo relativo à porção elástica). Foi avaliada nesse estudo como uma forma de estimar a mobilidade entre as cadeias poliméricas após a fotoativação do material. Corpos-de-prova foram confeccionados em matriz de aço com 5 mm de diâmetro e 1 mm de altura. Matriz de poliéster e lâmina de vidro foram utilizadas no topo e na base da superfície do compósito para garantir lisura e paralelismo do espécime. A tangente de delta foi obtida através de nanoindentação dinâmica (Ub1- Nanomechanical test instruments, Hysitron Inc. Minneapolis, MN. EUA, Figura 4.6). Foram realizadas seis indentações em cada espécime ( $n=3$ ), num período de 10 a 50 min após a fotoativação. Uma vez que não houve variações significativas entre a primeira e a última indentações, a média entre as seis medidas foi utilizada como a tangente de delta de um dado espécime. Aplicava-se ao compósito, carga estática de 500  $\mu\text{N}$  e uma carga dinâmica de 25  $\mu\text{N}$  que variava na frequência de 10 a 100 Hz. Da curva de tangente de delta em função da frequência, foram selecionados os dados de obtidos na menor frequência



(10 Hz), uma vez que todos os demais dados do estudo foram obtidos em testes estáticos.

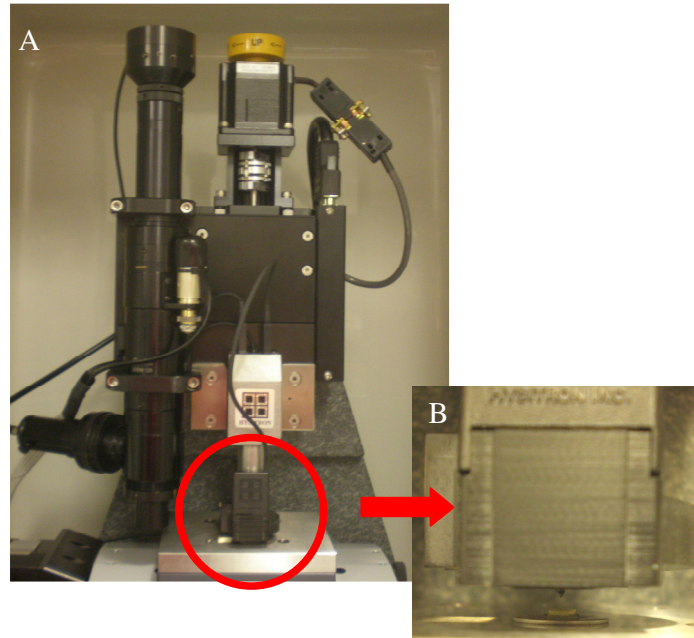


Figura 4.15 - Nanoindentador dinâmico (A); Corpo de prova posicionada sob a ponta indentora, em maior aumento (B)

#### 4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram realizadas análises descritiva e inferencial para todas as variáveis estudadas. A análise inferencial utilizou a teoria dos modelos lineares generalizados (MLG) (Paula, 2004) para avaliar a influência dos fatores “carga” e “matriz” nas variáveis-resposta. Um modelo log-linear foi empregado (ou seja, utilizando o logaritmo natural da média das variáveis-resposta), no qual carga e matriz são consideradas covariáveis quantitativas (modelo de regressão usual).

A fim de avaliar influência das variáveis contração volumétrica, módulo de elasticidade, grau de conversão, taxa de polimerização e tangente de delta sobre a variável tensão de polimerização, foi ajustado um modelo de regressão log-linear com distribuição normal. As variáveis explicativas foram selecionadas de acordo com o método “stepwise forward” utilizando o critério de Akaike (AIC) (Paula, 2004).

Neste procedimento, a um modelo de regressão inicial apresentando apenas o intercepto são adicionadas novas variáveis de forma sequencial, com o propósito de identificar um subgrupo significativo de variáveis explicativas (Zar, 1999).



## 5 RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISE DESCRITIVA

As Tabelas 5.1 a 5.6 apresentam as medidas-resumo para as variáveis-resposta. Os resultados sugerem existir efeito dos fatores carga e matriz sobre as variáveis-resposta. Além disso, nota-se que os desvios-padrão e coeficientes de variação oscilam consideravelmente ao longo das combinações dos níveis das variáveis carga e matriz, sugerindo a presença de heterocedasticidade.

As Figuras 5.1 a 5.12 apresentam gráficos de perfis médios (com intervalos de confiança de 95 %) e gráficos de contorno (“curvas de nível”) para as variáveis-resposta. É importante destacar que, para todas as respostas mensuradas, a falta de paralelismo entre as retas dos gráficos de perfis sugere a existência de interação entre carga e matriz. Não obstante, em linhas gerais, para tensão de polimerização e contração volumétrica, observa-se efeitos negativos do conteúdo de carga e da concentração de BisGMA. Com relação ao módulo de elasticidade, nota-se um efeito positivo do conteúdo de carga e negativo da concentração de BisGMA. As variáveis grau de conversão e taxa máxima de polimerização parecem apresentar apenas efeito negativo da concentração de BisGMA. Por sua vez, em relação à tangente de delta, parece haver apenas um efeito negativo da concentração inorgânica.

Tabela 5.1 - Medidas-resumo da tensão de polimerização (MPa) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA dos compósitos experimentais avaliados

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>n</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	7	6,685	7,79	7,04	0,37	5,27
	4:6	7	5,59	7,42	6,31	0,62	9,87
	5:5	7	5,36	6,20	5,75	0,35	6,90
	6:4	7	4,09	5,12	4,74	0,36	7,58
	7:3	7	3,91	4,46	4,25	0,18	4,70
50	3:7	7	6,85	8,09	7,19	0,42	5,57
	4:6	7	5,40	6,55	6,17	0,40	6,48
	5:5	7	4,09	5,56	5,08	0,56	11,76
	6:4	7	3,07	4,95	4,61	0,42	8,69
	7:3	7	3,79	4,40	4,00	0,30	7,50
60	3:7	7	5,17	6,42	6,00	0,44	6,67
	4:6	7	5,42	6,29	5,90	0,27	5,09
	5:5	7	4,04	5,49	4,98	0,47	10,03
	6:4	7	4,31	4,64	4,46	0,10	2,24
	7:3	7	4,58	4,00	3,76	0,15	5,32
70	3:7	7	5,17	6,35	5,78	0,44	6,90
	4:6	7	4,85	5,39	5,09	0,22	3,93
	5:5	7	4,19	4,79	4,49	0,23	4,45
	6:4	7	3,72	4,49	3,95	0,28	7,59
	7:3	7	3,23	3,74	3,44	0,20	5,88

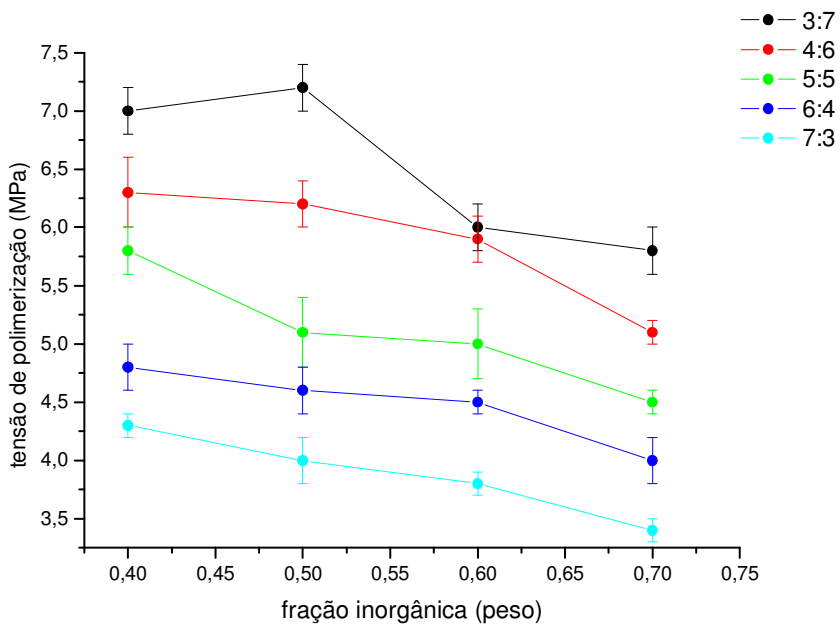


Figura 5.1 - Médias e intervalos de confiança (95%) da tensão de polimerização (MPa) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

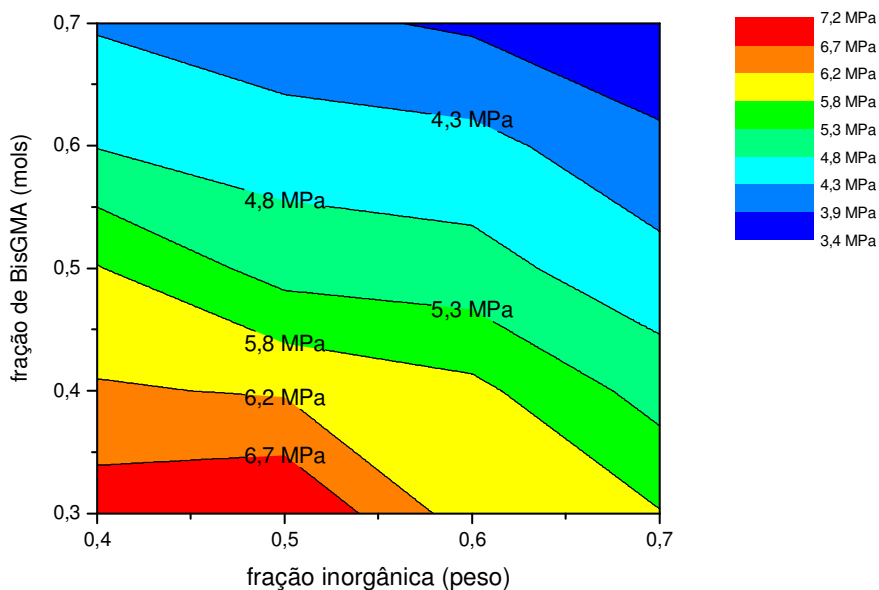


Figura 5.2 - Gráfico de contorno da tensão de polimerização (MPa) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

Tabela 5.2 – Medidas-resumo do grau de conversão (%) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA em compósitos experimentais

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>N</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	5	79,37	82,76	80,94	1,39	1,71
	4:6	5	73,83	76,14	74,76	1,20	1,60
	5:5	5	69,43	71,68	70,22	0,93	1,32
	6:4	5	63,52	65,80	65,08	0,96	1,48
	7:3	5	62,66	64,53	63,43	0,74	1,16
50	3:7	5	78,84	80,44	79,31	0,66	0,83
	4:6	5	73,15	76,87	74,89	1,37	1,82
	5:5	5	76,11	77,40	76,82	0,53	0,68
	6:4	5	67,86	68,61	68,16	0,33	0,49
	7:3	5	60,92	61,50	61,11	0,23	0,38
60	3:7	5	81,40	82,78	82,01	0,56	0,69
	4:6	5	70,65	72,98	72,03	0,95	1,33
	5:5	5	69,25	71,77	70,40	0,96	1,36
	6:4	5	64,08	65,06	64,54	0,44	0,68
	7:3	5	59,27	60,27	59,66	0,43	0,72
70	3:7	5	74,95	75,81	75,42	0,36	0,48
	4:6	5	69,17	71,07	69,75	0,78	1,12
	5:5	5	68,88	71,14	69,66	0,95	1,37
	6:4	5	60,75	62,57	61,58	0,79	1,28
	7:3	5	61,08	61,56	61,29	0,18	0,29

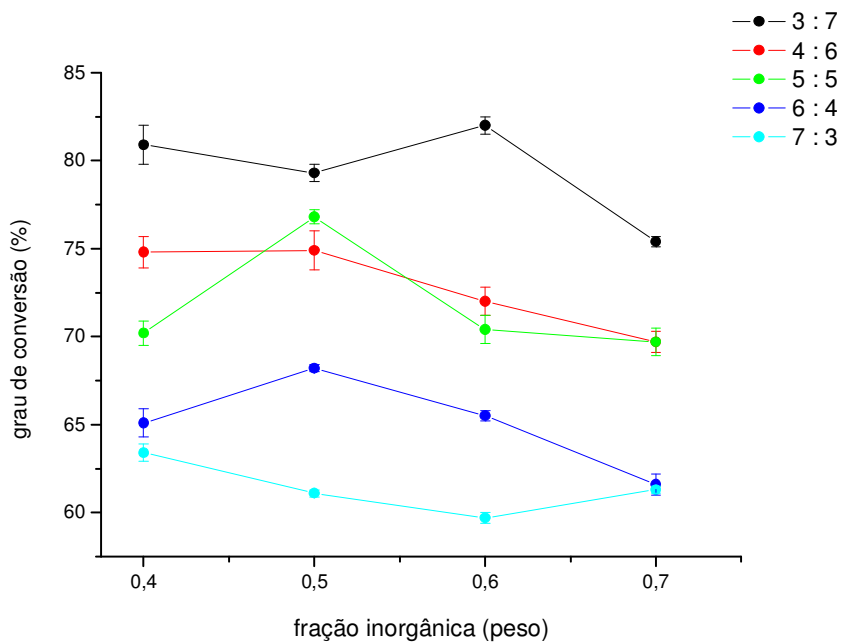


Figura 5.3 - Médias e intervalos de confiança (95%) do grau de conversão (%) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

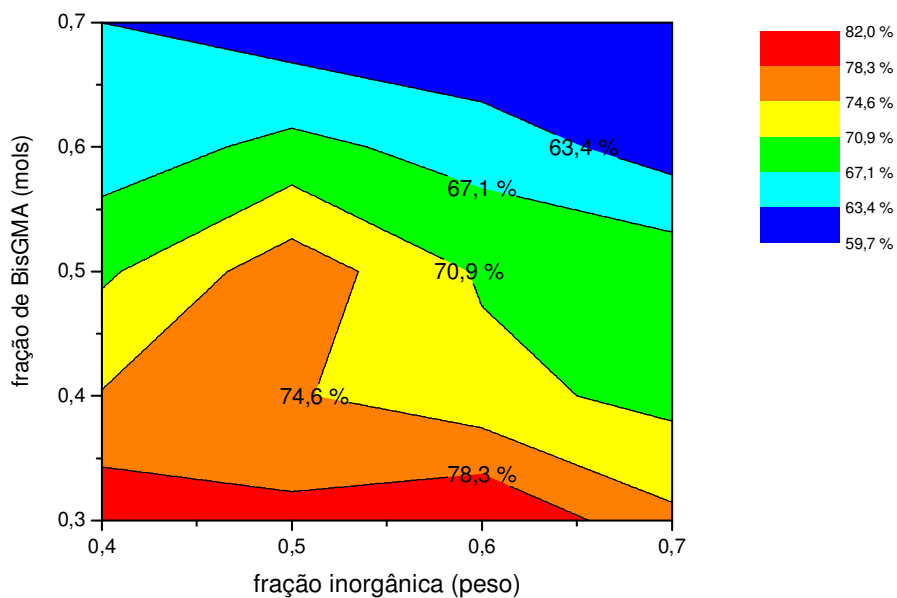


Figura 5.4 - Gráfico de contorno do grau de conversão (%) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

Tabela 5.3 - Medidas resumo da taxa máxima de polimerização (%/s) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA em compósitos experimentais

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>N</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	5	1,63	2,58	2,14	0,38	17,66
	4:6	5	1,42	2,03	1,64	0,23	14,29
	5:5	5	1,35	1,63	1,51	0,11	7,53
	6:4	5	1,15	1,43	1,30	0,11	8,55
	7:3	5	1,28	1,77	1,45	0,18	12,73
50	3:7	5	1,96	2,88	2,28	0,41	18,03
	4:6	5	1,62	2,57	2,05	0,37	18,06
	5:5	5	1,54	2,41	1,99	0,38	19,09
	6:4	5	1,48	1,92	1,73	0,23	13,33
	7:3	5	1,14	1,30	1,21	0,06	5,14
60	3:7	5	2,81	3,42	3,17	0,23	7,31
	4:6	5	1,15	2,28	1,69	0,40	23,89
	5:5	5	1,52	1,95	1,74	0,19	10,82
	6:4	5	1,14	1,43	1,26	0,13	10,47
	7:3	5	1,09	1,22	1,16	0,05	3,99
70	3:7	5	1,48	2,56	2,17	0,45	20,93
	4:6	5	1,18	1,96	1,49	0,32	21,14
	5:5	5	1,25	1,55	1,41	0,13	9,53
	6:4	5	0,94	1,43	1,13	0,19	17,03
	7:3	5	1,08	1,24	1,18	0,06	5,26

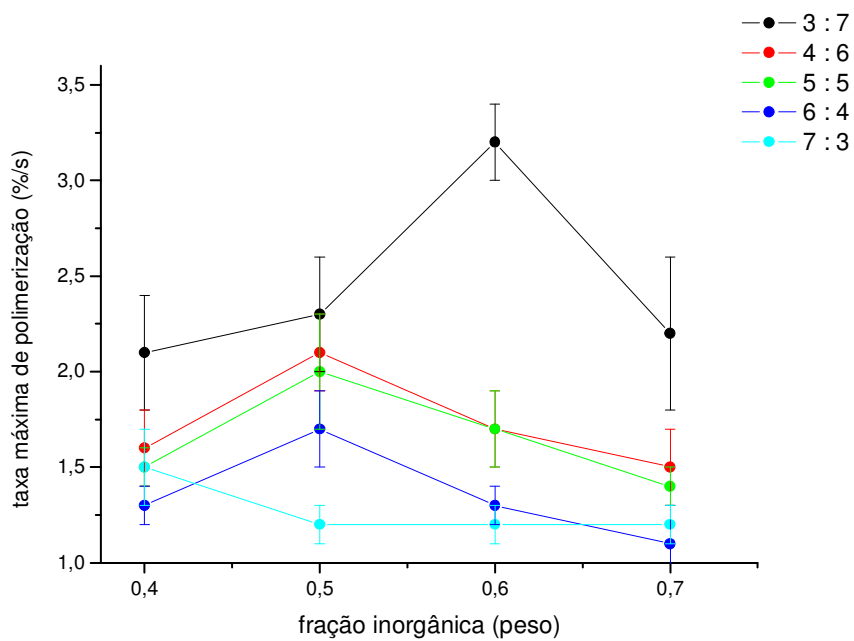


Figura 5.5 - Médias e intervalos de confiança (95%) da taxa máxima de polimerização (%/s) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

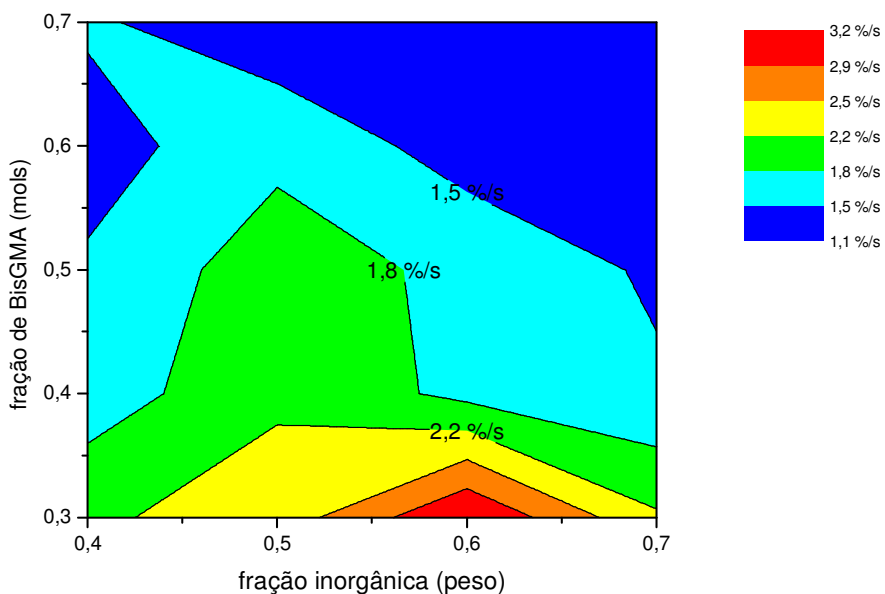


Figura 5.6 - Gráfico de contorno da taxa máxima de polimerização (%/s) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

Tabela 5.4 - Medidas-resumo da contração volumétrica (%) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA em compósitos experimentais

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>N</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	3	5,63	5,85	5,75	0,11	1,97
	4:6	3	5,94	6,46	6,19	0,26	4,14
	5:5	3	4,87	5,41	5,10	0,28	5,41
	6:4	3	4,26	4,63	4,47	0,19	4,30
	7:3	3	3,72	3,79	3,75	0,04	0,99
50	3:7	3	5,90	6,04	5,98	0,07	1,21
	4:6	3	5,17	5,23	5,19	0,03	0,63
	5:5	3	4,44	5,22	4,85	0,39	8,01
	6:4	3	3,77	4,08	3,92	0,16	4,02
	7:3	3	3,33	3,63	3,44	0,16	4,69
60	3:7	3	5,01	5,18	5,12	0,09	1,81
	4:6	3	4,48	4,68	4,57	0,10	2,28
	5:5	3	3,64	3,78	3,72	0,07	1,83
	6:4	3	2,86	3,16	3,02	0,15	4,95
	7:3	3	2,76	2,97	2,84	0,12	4,08
70	3:7	3	4,09	4,16	4,13	0,04	0,92
	4:6	3	3,44	3,85	3,70	0,22	6,04
	5:5	3	2,79	3,01	2,88	0,12	4,10
	6:4	3	2,39	2,69	2,57	0,16	6,36
	7:3	3	2,29	2,40	2,35	0,06	2,45



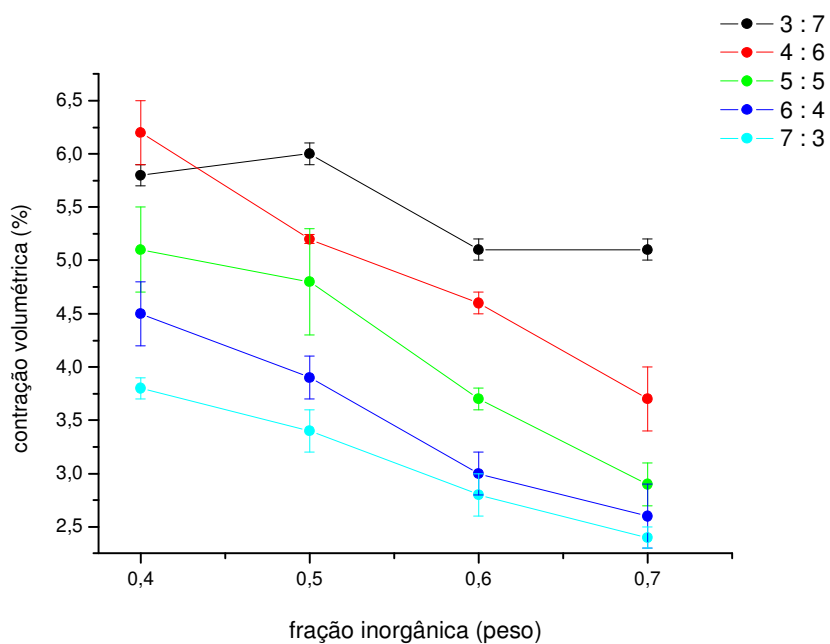


Figura 5.7 - Médias e intervalos de confiança (95%) da contração volumétrica (%) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

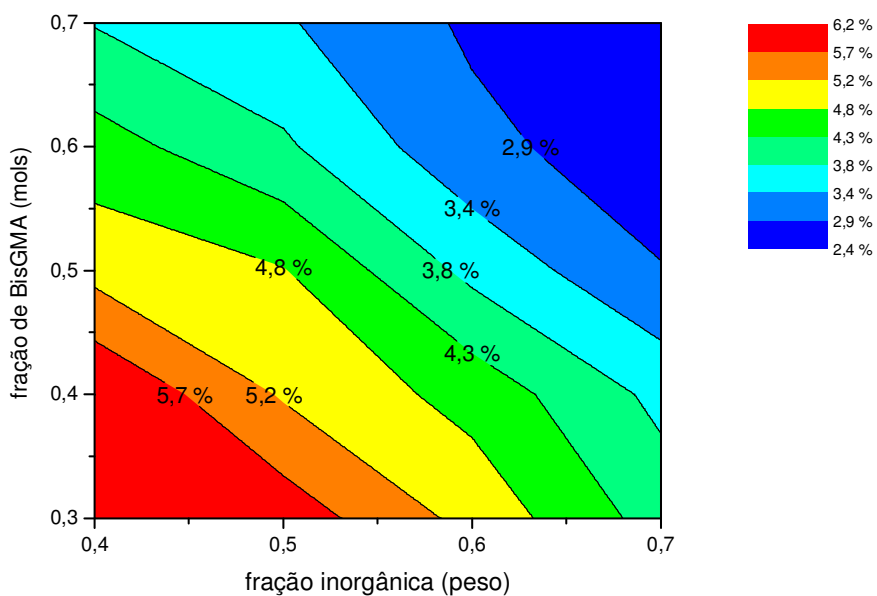


Figura 5.8 - Gráfico de contorno da contração volumétrica (%) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

Tabela 5.5 - Medidas-resumo do módulo de elasticidade (GPa) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA em compósitos experimentais

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>n</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	10	0,83	1,32	1,14	0,15	13,60
	4:6	10	1,12	1,64	1,36	0,17	12,82
	5:5	10	1,05	1,88	1,36	0,24	17,88
	6:4	10	1,04	1,80	1,49	0,23	15,08
	7:3	10	0,91	1,73	1,37	0,25	18,47
50	3:7	10	1,53	2,36	1,80	0,28	15,27
	4:6	10	1,50	2,32	1,96	0,31	15,93
	5:5	10	1,36	2,41	1,89	0,37	19,78
	6:4	10	1,64	2,08	1,84	0,13	7,23
	7:3	10	1,09	1,62	1,35	0,16	12,09
60	3:7	10	2,49	3,22	2,76	0,26	9,34
	4:6	10	1,40	2,87	2,30	0,43	18,89
	5:5	10	2,24	2,87	2,54	0,23	9,12
	6:4	10	1,75	2,75	2,31	0,29	12,47
	7:3	10	2,00	2,53	2,26	0,16	7,16
70	3:7	10	3,10	4,39	3,89	0,43	11,05
	4:6	10	3,42	4,37	3,80	0,33	8,78
	5:5	10	3,25	4,01	3,69	0,27	7,30
	6:4	10	2,78	4,11	3,39	0,42	12,26
	7:3	10	2,28	3,58	3,22	0,38	11,94

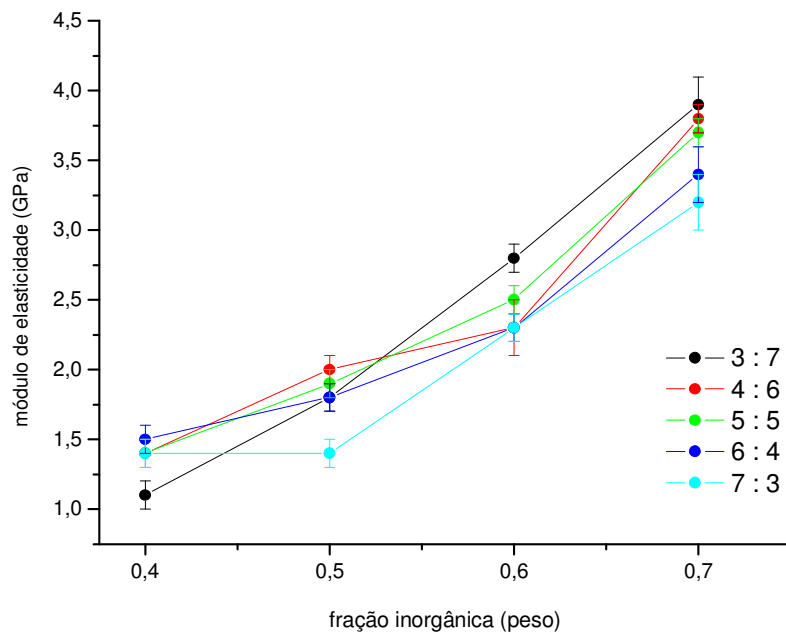


Figura 5.9 - Médias e intervalos de confiança (95%) do módulo de elasticidade (GPa) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

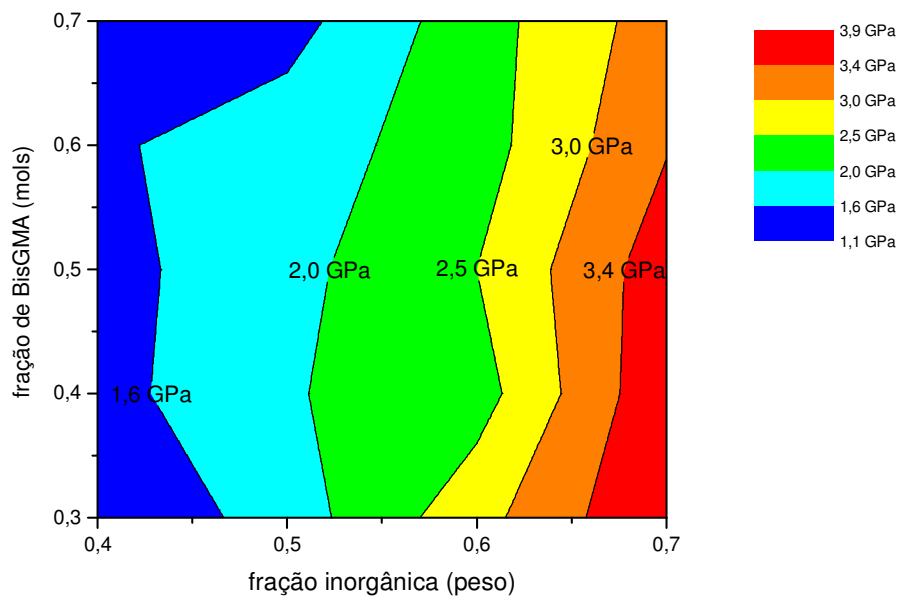


Figura 5.10 - Gráfico de contorno do módulo de elasticidade (GPa) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

Tabela 5.6 - Medidas-resumo da tangente de delta (adimensional) em função do conteúdo inorgânico e da proporção BisGMA:TEGDMA em compósitos experimentais

<b>Fração inorgânica (% peso)</b>	<b>Proporção BisGMA:TEGDMA (em mols)</b>	<b>N</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Coefficiente de variação (%)</b>
40	3:7	3	0,12	0,14	0,13	0,01	7,30
	4:6	3	0,09	0,10	0,10	0,00	5,10
	5:5	3	0,10	0,12	0,11	0,01	8,01
	6:4	3	0,10	0,11	0,11	0,01	5,19
	7:3	3	0,16	0,17	0,17	0,00	2,95
50	3:7	3	0,09	0,09	0,09	0,00	4,02
	4:6	3	0,11	0,11	0,11	0,00	2,53
	5:5	3	0,08	0,12	0,10	0,02	15,80
	6:4	3	0,11	0,12	0,11	0,01	6,86
	7:3	3	0,12	0,12	0,12	0,00	1,46
60	3:7	3	0,06	0,07	0,07	0,01	8,51
	4:6	3	0,07	0,08	0,08	0,01	10,71
	5:5	3	0,09	0,11	0,10	0,01	7,81
	6:4	3	0,08	0,10	0,09	0,01	8,58
	7:3	3	0,11	0,12	0,12	0,01	7,92
70	3:7	3	0,06	0,07	0,07	0,01	10,23
	4:6	3	0,06	0,07	0,07	0,00	4,05
	5:5	3	0,05	0,06	0,06	0,01	9,06
	6:4	3	0,07	0,08	0,07	0,01	8,37
	7:3	3	0,09	0,11	0,10	0,01	6,69

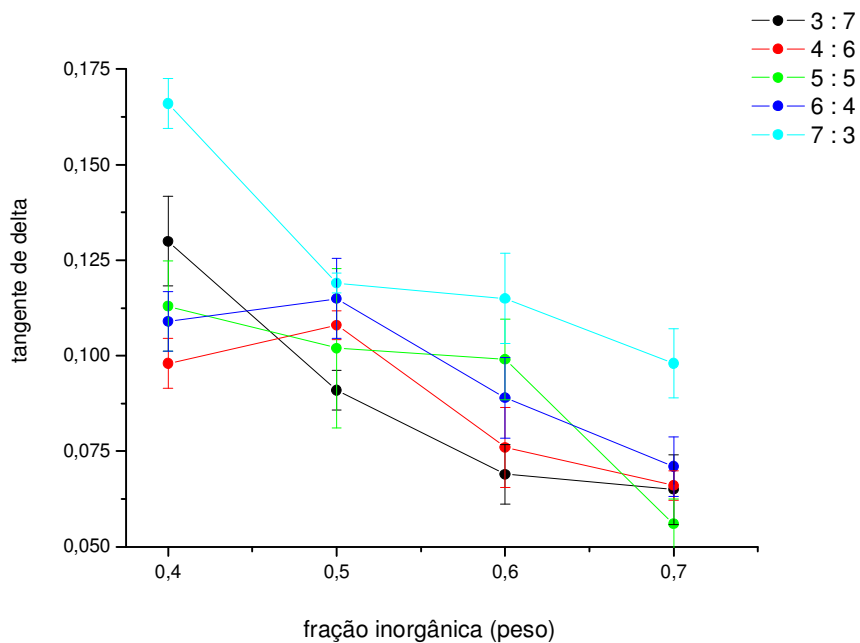


Figura 5.11 - Médias e intervalos de confiança (95%) da tangente de delta (adimensional) em função conteúdo inorgânico (% em peso) para as diferentes proporções molares BisGMA:TEGDMA

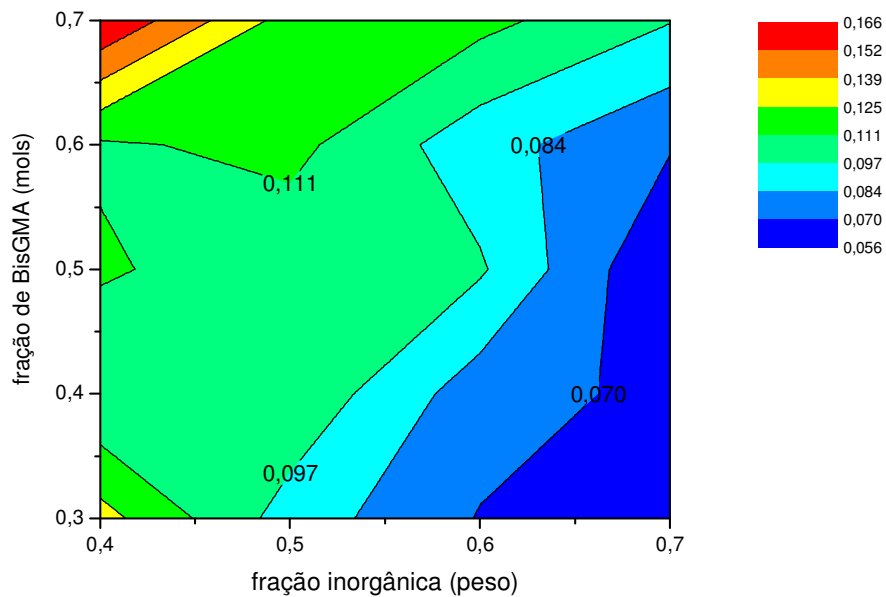


Figura 5.12 - Gráfico de contorno da tangente de delta (adimensional) em função da fração molar de BisGMA e da fração inorgânica (em peso)

## 5.2 ANÁLISE INFERENCIAL

### 5.2.1 Análises de regressão das variáveis-resposta em função do conteúdo inorgânico e da matriz monomérica

Devido à natureza dos dados e os resultados da análise descritiva, diferentes distribuições foram utilizadas para as variáveis-resposta, definidas através da análise de resíduos (Paula, 2004) (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Distribuições escolhidas para modelar as variáveis-reposta

Variável	Distribuição
Tensão de polimerização	normal
Contração volumétrica	normal inversa
Módulo de elasticidade	gama
Grau de conversão	normal
Taxa de polimerização	gama
Tangente de delta	normal

O modelo de regressão utilizado é descrito pela Equação 1, no qual VE representa o valor esperado de cada variável. Cumpre-se ressaltar que o modelo utilizado não leva em consideração os possíveis efeitos de interação, uma vez que existe uma maior preocupação em se determinar os efeitos relacionados aos fatores principais.

$$\text{Ln(VE)} = \text{intercepto} + \text{beta}_1 * \text{carga} + \text{beta}_2 * \text{matriz} \quad (\text{Equação 1})$$

A Tabela 5.8 apresenta as estimativas dos parâmetros do modelo, com os respectivos valores p (p – valor) obtidos através de testes “t” e relacionados ao teste de nulidade destes coeficientes. Todos os coeficientes são significativamente diferentes de zero, o que indica que carga e matriz têm influência sobre os valores das variáveis-resposta. Sinais positivos indicam efeito positivo sobre a variável-resposta, e vice-versa. Os resultados confirmam o comportamento indicado pelos gráficos de perfis apresentados no item 5.1.

A Tabela 5.9 apresenta as estimativas dos coeficientes na escala da variável-resposta (tomando-se o exponencial de seus valores, ou seja,  $e^{\beta}$  onde  $\beta$  representa os coeficientes do modelo) com os respectivos intervalos de confiança (aproximados) de 95 %. Neste caso, valores maiores do que 1 indicam efeito positivo na variável-resposta, e vice-versa. Além disso, quanto mais distante de 1, maior o efeito da covariável sobre a resposta. Desta forma, valores de tensão de polimerização, contração volumétrica, grau de conversão e taxa de polimerização diminuem com o aumento da concentração de BisGMA e da fração inorgânica. O módulo de elasticidade diminui com o aumento na concentração de BisGMA, enquanto que a fração inorgânica tem efeito positivo sobre esta variável. O oposto foi observado para tangente de delta, para a qual são preditos valores maiores para formulações com maior concentração de BisGMA e valores menores para formulações com maior conteúdo inorgânico.

A ausência de sobreposição entre os intervalos de confiança dos coeficientes indica que matriz e carga têm influência diferentes sobre as variáveis-resposta. Para tensão de polimerização, grau de conversão e taxa máxima de polimerização, variações no conteúdo orgânico apresentaram maior efeito sobre o valor estimado das variáveis-resposta do que a fração inorgânica. Contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta são mais influenciadas pela fração inorgânica. Os coeficientes apresentam valores pequenos, o que indica que os aumentos esperados para cada unidade da covariável é pequeno. No entanto, deve ser observado que, na prática, as variações estudadas foram da ordem de 10 unidades percentuais. Além disso, conforme apresentado na análise descritiva, a ordem de grandeza da maioria das variáveis é pequena, o que aumenta o impacto do coeficiente.

Tabela 5.8 - Estimativas dos parâmetros dos modelos

<b>Variável</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Estimativa</b>	<b>p-valor</b>
Tensão de polimerização	intercepto	2,654	< 0,0001
	carga	-0,007	< 0,0001
	matriz	-0,013	< 0,0001
Contração volumétrica	intercepto	3,071	< 0,0001
	carga	-0,017	< 0,0001
	matriz	-0,014	< 0,0001
Módulo de elasticidade	intercepto	-0,907	< 0,0001
	carga	0,033	< 0,0001
	matriz	-0,003	0,0014
Grau de conversão	intercepto	4,657	< 0,0001
	carga	-0,002	< 0,0001
	matriz	-0,006	< 0,0001
Taxa de polimerização	intercepto	1,538	< 0,0001
	carga	-0,005	0,0059
	matriz	-0,016	< 0,0001
Tangente de delta	intercepto	-1,825	< 0,0001
	carga	-0,017	< 0,0001
	matriz	0,008	< 0,0001



Tabela 5.9 - Estimativas dos coeficientes na escala da variável resposta (exponencial dos coeficientes da Tabela 5.8)

<b>Variável</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Estimativa</b>	<b>Intervalo de Confiança (95%)</b>
Tensão de polimerização	intercepto	14,218	[14,125 ; 14,312]
	carga	0,993	[0,993 ; 0,993]
	matriz	0,987	[0,987 ; 0,987]
Contração volumétrica	intercepto	21,55	[19,41 ; 23,94]
	carga	0,983	[0,981 ; 0,984]
	matriz	0,986	[0,985 ; 0,987]
Módulo de elasticidade	intercepto	0,404	[0,353 ; 0,462]
	carga	1,033	[1,031 ; 1,035]
	matriz	0,997	[0,996 ; 0,999]
Grau de conversão	intercepto	105,301	[101,266 ; 109,496]
	carga	0,998	[0,998 ; 0,999]
	matriz	0,994	[0,993 ; 0,994]
Taxa de polimerização	intercepto	4,654	[3,671 ; 5,900]
	carga	0,995	[0,992 ; 0,999]
	matriz	0,985	[0,982 ; 0,987]
Tangente de delta	intercepto	0,161	[0,129 ; 0,202]
	carga	0,983	[0,980 ; 0,986]
	matriz	1,008	[1,006 ; 1,011]

### 5.2.2 Análise da tensão de polimerização em função das outras variáveis-resposta

Foi ajustado um modelo de regressão log-linear com distribuição normal. As análises de resíduos (não apresentadas) sugerem que o modelo se adéqua bem aos dados. Dentre as variáveis explicativas estudadas (grau de conversão, taxa máxima de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta), as variáveis com efeito significativo sobre a tensão de polimerização foram grau de conversão e contração volumétrica (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 - Estimativas dos parâmetros do modelo para a variável tensão

<b>Coefficiente</b>	<b>Estimativa</b>	<b>p-valor</b>
intercepto	1,621	< 0,0001
contração	0,115	0,0003
conversão	0,092	0,0024

Na Tabela 5.11 são apresentadas as estimativas dos coeficientes na escala da variável-reposta com os respectivos intervalos de confiança de 95 %. Nota-se um efeito positivo das duas variáveis sobre a tensão de polimerização. A sobreposição dos intervalos de confiança sugere que os dois coeficientes são estatisticamente semelhantes, ou seja, no modelo de regressão encontrado, o aumento de uma unidade em cada variável explicativa produz aumento semelhante no valor de tensão de polimerização.

Tabela 5.11 - Estimativas dos coeficientes na escala da variável resposta (exponencial dos coeficientes da Tabela 5.10)

<b>Coeficiente</b>	<b>Estimativa</b>	<b>Intervalo de Confiança (95 %)</b>
intercepto	5,057	[4,901 ; 5,217]
contração	1,122	[1,067 ; 1,180]
conversão	1,096	[1,042 ; 1,152]

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 GRAU DE CONVERSÃO E TAXA MÁXIMA DE REAÇÃO

Em linhas gerais, grau de conversão e taxa máxima de polimerização ( $R_{p_{max}}$ ) apresentaram redução com o aumento da concentração de BisGMA, o que concorda com diversos estudos (Dickens et al., 2003; Floyd; Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2008a; Emami; Soderholm, 2009). Por ser um monômero viscoso, com alto peso molecular e rigidez estrutural, a presença do BisGMA em altas concentrações diminui a mobilidade do meio da reação, levando a mistura a atingir a fase de autoaceleração (preponderância da taxa de propagação sobre a taxa de terminação) e, por consequência, autodesaceleração (preponderância da taxa de terminação sobre a taxa de propagação) em estágios iniciais da reação. Com isso,  $R_{p_{max}}$  é relativamente mais baixo e o polímero atinge o ponto de vitrificação precocemente, levando a um menor grau de conversão final (Lovell et al., 1999; Sideridou et al., 2002).

Em resinas sem carga contendo BisGMA e TEGDMA, o aumento da concentração de TEGDMA contribui para o aumento do grau de conversão até a concentração de 60 mol% (Lovell et al., 1999; Dickens et al., 2003). Acima desta concentração, o aumento excessivo da mobilidade do meio da reação faz com que a auto-aceleração ocorra em estágios finais da reação, quando a rede polimérica já se encontra estruturada, levando a uma menor  $R_{p_{max}}$  e menor conversão do material. No presente estudo, isso não foi observado uma vez que o grau de conversão e  $R_{p_{max}}$  foram maiores para os compósitos com maior concentração de TEGDMA para todos os níveis de conteúdo inorgânico. Entretanto, para uma mesma composição monomérica parece existir uma viscosidade ideal definida pelo conteúdo inorgânico, para que a reação de polimerização atinja o máximo de eficiência, levando ao desenvolvimento de maior  $R_{p_{max}}$  e maior extensão de polimerização. À medida que a proporção de BisGMA aumentou, os maiores valores de grau de conversão foram observados em materiais com conteúdos inorgânicos mais baixos. Isso ocorre, pois a ligação carga-matriz também interfere na mobilidade do meio da reação.

O efeito negativo do conteúdo de carga sobre o grau de conversão foi observado em estudos anteriores (Halvorson et al., 2003; Garoushi et al., 2008). Outros autores, no entanto, não verificaram efeito da concentração de carga sobre esta variável (Atai; Watts, 2006; Gonçalves et al., 2010a). No presente estudo, a análise de regressão indicou que a contribuição do conteúdo inorgânico sobre o grau de conversão e  $R_{p_{max}}$  foi menor do que a influência da matriz. É importante ressaltar que os valores muito próximos de 1 encontrados para os coeficientes relativos ao grau de conversão (0,998) e  $R_{p_{max}}$  (0,995) indicam um efeito muito discreto da covariável carga sobre as respostas.

## 6.2 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA

Para uma mesma composição monomérica, o aumento do conteúdo de carga reduz a contração volumétrica uma vez que em um mesmo volume de material, a concentração de duplas ligações de carbono é menor (Baroudi et al., 2007; Garoushi et al., 2008; Gonçalves et al., 2010a). O aumento da contração volumétrica relacionado ao aumento da concentração do monômero TEGDMA se deve a dois fatores principais: o efeito antiplastificante do monômero TEGDMA, que quando associado ao BisGMA permite uma maior aproximação das cadeias poliméricas levando ao aumento da densidade de ligações cruzadas (Sideridou et al., 2003) e ao aumento no grau de conversão do material dado tanto pelo aumento na concentração de dupla ligações de carbono, quanto pela maior mobilidade do meio em que ocorre a reação (Dewaele et al., 2006; Floyd; Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2008a). De fato, uma relação linear direta entre contração volumétrica e grau de conversão de compósitos à base de BisGMA:TEGDMA já foi observada, com variação de 20,39 cm<sup>3</sup> por mol de duplas ligações convertidas (Dewaele et al., 2006).

Foi observado um efeito ligeiramente maior do conteúdo inorgânico comparado ao conteúdo monomérico na determinação da contração volumétrica. De fato, avaliando-se misturas equimolares de BisGMA:TEGDMA relatou-se que o aumento de 35 % em peso do conteúdo inorgânico levou a redução de 36 % na contração volumétrica, ou seja, o aumento em uma unidade de carga leva ao aumento de 1,03

na contração volumétrica (Gonçalves et al., 2010a), ao passo que em estudo com resinas sem carga, o aumento em 60 % em peso na concentração de BisGMA levou à redução de apenas 50 % da contração volumétrica, isso é, o aumento em uma unidade de BisGMA leva ao aumento de 0,83 na contração volumétrica (Dewaele et al., 2006).

### 6.3 MÓDULO DE ELASTICIDADE

O aumento do módulo de elasticidade dado em função do conteúdo inorgânico segue a lei das misturas e foi observado por inúmeros autores (Braem et al., 1989; Jones; Rizkalla, 1996; Ikejima et al., 2003; Masouras et al., 2008). Entretanto, o fato da silanização das partículas não ser ideal, faz com que, em alguns casos, essa relação não seja perfeitamente linear. Com relação à composição da matriz, a alta concentração de BisGMA, por um lado, diminui a rigidez do polímero por reduzir a conversão e a densidade de ligações cruzadas e, por outro lado, a estrutura molecular rígida do BisGMA e o estabelecimento de ligações secundárias através de pontes de hidrogênio aumentam a rigidez ao polímero formado (Floyd; Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2008a; Emami; Soderholm, 2009), fazendo com que haja uma pequena variação na amplitude dos valores de módulo de elasticidade obtidos (Jones; Rizkalla, 1996; Asmussen; Peutzfeldt, 1998). Os presentes dados concordam com estudos que avaliaram concentrações molares de 20-80% de BisGMA e observaram a diminuição do módulo de elasticidade em consequência da diminuição do grau de conversão, com o aumento da concentração de BisGMA (Floyd; Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2010b).

Observa-se que o efeito da composição monomérica parece ser mais evidente nas formulações com maior conteúdo de carga. Nota-se que nas formulações com 40% de carga, o módulo de elasticidade foi semelhante para todas as composições orgânicas. À medida que aumenta o conteúdo inorgânico, compósitos com menor concentração de BisGMA apresentaram maior módulo de elasticidade, apesar de teoricamente apresentarem matriz mais flexível. Possivelmente, a maior concentração de ligações carga-matriz reduz a flexibilidade do material.

A análise de regressão indicou que a influência da matriz orgânica sobre o módulo de elasticidade é menos expressiva quando comparada ao efeito da concentração de carga. De fato, observou-se em compósitos experimentais à base de BisGMA e TEGDMA que uma variação entre 30 e 70% em mols de BisGMA levou à redução de apenas 15% no módulo de elasticidade (Asmussen; Peutzfeldt, 1998), ao passo que variações entre 25 e 60% em peso de vidro de bário levaram à redução de 73% no módulo de elasticidade (Gonçalves et al., 2010a).

#### 6.4 TANGENTE DE DELTA

A tangente de delta é um parâmetro visco-elástico do material que pode dar uma idéia indireta do grau de mobilidade das cadeias poliméricas após a fotoativação do material (Mesquita et al., 2006). É calculada pela razão entre o módulo de perda e o módulo de elasticidade, dada pela tangente do ângulo delta, que é formado pela diferença entre os comprimentos de onda antes e após a aplicação de uma força ou deformação no material. Desta forma, os valores de tangente de delta situam-se entre 0 e 1 sendo que quanto mais próximo de zero, mais elástico é o material.

Foi observado o aumento da tangente de delta com o aumento da concentração de BisGMA, o que pode ser interpretado com uma maior viscosidade do polímero em função do menor grau de ligações cruzadas e da menor conversão (Mesquita et al., 2006; Mesquita; Geis-Gerstorfer, 2008). A única exceção foi a mistura 3B:7T com 40 % de carga que apresentou tangente de delta superior à mistura de 4B:6T com mesmo conteúdo inorgânico. Acredita-se que esse material, devido ao alto conteúdo de TEGDMA, tenha sofrido maior número de ciclizações.

A análise de regressão revelou haver uma maior influência do conteúdo inorgânico sobre a tangente de delta. Isso concorda com estudos utilizando materiais comerciais. Possivelmente, o aumento no conteúdo inorgânico permitiu uma maior concentração de ligações entre as partículas de carga e matriz, que contribui assim para diminuir a mobilidade da rede polimérica e conseqüentemente a tangente de delta. O mesmo foi observado ao se comparar materiais flowables e compósitos condensáveis de mesmo fabricante e verificar menor tangente de delta

para os compósitos condensáveis, dado pela maior concentração inorgânica nesses materiais (Helvatjoglu-Antoniades et al., 2006).

## 6.5 TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A tensão de polimerização diminuiu com o aumento da concentração inorgânica, em concordância com um estudo que avaliou a influência da concentração de carga em misturas equimolares de BisGMA:TEGDMA (Gonçalves et al., 2010a). Entretanto, diverge de autores que observaram forte correlação da tensão de polimerização com o conteúdo inorgânico e o módulo de elasticidade em compósitos comerciais (Condon; Ferracane, 2000; Kleverlaan; Feilzer, 2005). Essa divergência entre os resultados deve-se principalmente ao sistema de teste empregado. No presente estudo e na análise que apresentou relação inversa do conteúdo inorgânico com a tensão de polimerização, foi utilizado um sistema de teste com alta complacência, tendo acrílico como substrato de colagem. Por outro lado, autores que relataram correlação direta da tensão de polimerização e conteúdo inorgânico, utilizaram substratos de colagem com maior módulo de elasticidade (vidro e metal). Em sistemas de teste rígidos, a baixa deformação do substrato decolagem intensifica a influência do módulo de elasticidade do compósito no desenvolvimento da tensão de polimerização (Gonçalves et al., 2008b; Boaro et al., 2010). Na verdade, nenhum sistema de teste é capaz de mimetizar a estrutura dental. Na clínica, preparos cavitários com diferentes níveis de complacência podem surgir em função da geometria do preparo e da quantidade de remanescente dentário (Tantbirojn et al., 2004; Bouillaguet et al., 2006). O sistema de teste pouco rígido foi utilizado nesse estudo, pois apresentou melhor correlação com a microinfiltração em restaurações classe V *in vitro*, quando comparado ao sistema utilizando vidro como substrato de colagem (Boaro et al., 2010). Além disso, o acrílico como substrato de colagem permite testar composições que seriam inviáveis tendo o vidro como substrato, uma vez que valores acima de 9 MPa aumentam o risco de fraturas na interface e fraturas coesivas do vidro.

A maior influência da proporção monomérica na determinação da tensão quando comparada à concentração inorgânica pode ser explicada pelo fato que à



medida que se aumenta a proporção de TEGDMA para uma mesma concentração de carga, também há o aumento da contração volumétrica, do grau de conversão, do módulo de elasticidade e diminuição da taxa máxima de polimerização e da tangente de delta, sendo que todos estes fatores atuam em um mesmo sentido, aumentando a tensão de polimerização. Entretanto, aumentando-se o conteúdo inorgânico, são observados efeitos antagônicos. Enquanto a redução da contração volumétrica e do grau de conversão tendem a diminuir o desenvolvimento de tensões, o aumento do módulo de elasticidade e a redução na tangente de delta tenderiam a aumentar a tensão. Assim, fatores agindo em direções opostas levariam ao menor efeito da concentração inorgânica na tensão de polimerização.

Dentre as variáveis-resposta avaliadas, a tensão de polimerização mostrou relação com grau de conversão e contração volumétrica. De fato, outros autores vêm apontando para esse fato. Ao se avaliar matrizes resinosas de BisGMA:TEGDMA em proporções em peso de 3:7, 5:5 e 7:3 observou-se que o aumento da tensão de polimerização (mensurada em sistema rígido) ocorreu principalmente pelo aumento da contração volumétrica, que por sua vez, esteve relacionada à maior conversão do material, ao passo que o módulo de elasticidade e taxa máxima de polimerização não apresentaram relação com a tensão (Feilzer; Dauvillier, 2003). Analisando diferentes composições e proporções monoméricas de BisGMA, TEGDMA e BisEMA observou-se fortes correlações lineares entre tensão de polimerização e contração volumétrica e grau de conversão, e uma correlação mais fraca com o módulo de elasticidade (Gonçalves et al., 2008a). Análise por modelos matemáticos simulando restaurações classe I em compósitos, em modelo viscoelástico, observou que o principal fator desencadeante da tensão de polimerização é a contração volumétrica, seguida pelo módulo de elasticidade, enquanto que a viscosidade e a taxa de polimerização apenas afetaram tensões residuais superficiais (Li et al., 2008).

Alguns autores têm demonstrado uma relação direta entre módulo de elasticidade e o desenvolvimento da tensão de polimerização (Kleverlaan; Feilzer, 2005; Li et al., 2008; Gonçalves et al., 2008a). Entretanto, no presente estudo isso não foi observado. Ao se avaliar apenas a influência do conteúdo inorgânico no desenvolvimento de tensões de polimerização em sistemas de alta complacência, observa-se que o aumento da concentração de carga está associado ao aumento do módulo de elasticidade, e diminuição da tensão de polimerização (Gonçalves et al.,

2010a). Por outro lado, ao se avaliar apenas a influência da composição monomérica, observa-se que o aumento da concentração de BisGMA causa a redução do módulo de elasticidade e da tensão de polimerização (Gonçalves et al., 2010b). Assim, ao se analisar concomitantemente a influência da concentração inorgânica e da composição monomérica sobre a tensão de polimerização, observou-se uma sobreposição dos efeitos antagônicos, levando à ausência de correlação entre módulo de elasticidade e tensão. O mesmo ocorre com a tangente de delta, que tem efeito positivo na tensão de polimerização quando analisada a proporção monomérica e efeito negativo quando analisado o conteúdo inorgânico isoladamente.

Embora a literatura demonstre que a redução da velocidade de polimerização é capaz de prolongar a fase pré-gel ou pré vitrificação, permitindo o escoamento do material e conseqüentemente o alívio de tensões de polimerização (Bouschlicher; Rueggeberg, 2000; Lim et al., 2002b; Sakaguchi et al., 2004; Witzel et al., 2005), tal efeito é válido apenas ao se trabalhar com um mesmo material em diferentes condições de fotoativação. Têm-se demonstrado que ao se avaliar diferentes formulações, a cinética é um fator de menor importância no desenvolvimento das tensões de polimerização (Gonçalves et al., 2008a; Li et al., 2008; Pfeifer et al., 2008), devido a influência de outras variáveis determinantes, como de fato pode ser observado nesse trabalho.

Diante do exposto, torna-se claro que na busca por formulações que propiciem menor tensão de polimerização, devem ser observados criteriosamente tanto o conteúdo monomérico como a fração inorgânica. O equilíbrio entre baixa contração volumétrica com o alto grau de conversão é o principal desafio no desenvolvimento desses materiais, uma vez que a redução da contração volumétrica através do uso de formulação com grau de conversão reduzido afetaria negativamente outras propriedades físico-químicas do material. Dentre as formulações avaliadas, os resultados obtidos pela proporção equimolar de BisGMA e TEGDMA e a adição de 50 % em peso de carga parece representar a melhor solução de compromisso entre um valor de tensão de polimerização razoavelmente baixo e um alto grau de conversão. Nessa formulação, o grau de conversão foi bastante próximo do valor máximo observado no estudo (77 versus 82 %) e a tensão de polimerização apresentou valores intermediários. De fato, têm-se apontando esta proporção

monomérica como aquela mais favorável no que se refere ao desenvolvimento de propriedades mecânicas (Asmussen; Peutzfeldt, 1998; Floyd; Dickens, 2006).

## 7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e considerando às limitações desse estudo, podemos concluir que:

- Tanto a proporção monomérica como a fração inorgânica afetaram significativamente a tensão de polimerização, grau de conversão, taxa máxima de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta. A tensão de polimerização, grau de conversão e taxa máxima de polimerização foram mais influenciados por variações na proporção BisGMA:TEGDMA, enquanto que contração volumétrica, módulo de elasticidade e tangente de delta apresentaram maior efeito da concentração de carga. Portanto, a primeira hipótese do estudo foi rejeitada.

- Para o grupo de materiais estudados, contração volumétrica e grau de conversão apresentaram efeito estatisticamente significante sobre os valores de tensão de polimerização. Portanto, a segunda hipótese do estudo foi rejeitada.

## REFERÊNCIAS<sup>1</sup>

Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci.* 2001 May; 26(4):605-65.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998 Jan; 14(1):51-6.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand.* 2002 Jun; 60(3):146-50.

Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater.* 2006 Aug; 22(8):785-91.

Aw TC, Nicholls JI. Polymerization shrinkage of densely-filled resin composites. *Oper Dent.* 2001 Sep-Oct; 26(5):498-504.

Baroudi K, Saleh AM, Silikas N, Watts DC. Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent.* 2007 Aug; 35(8):651-5.

Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dent Mater.* 2009 Apr 15; 25(9):1082-9.

Boaro LC, Goncalves F, Braga RR. Influence of the bonding substrate in dental composite polymerization stress testing. *Acta Biomater.* 2010 Jul; 6:547-51.

Bouillaguet S, Gamba J, Forchelet J, Krejci I, Wataha JC. Dynamics of composite polymerization mediates the development of cuspal strain. *Dent Mater.* 2006 Oct; 22(10):896-902.

Bouschlicher MR, Rueggeberg FA. Effect of ramped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent.* 2000; 12(6):328-39.

---

<sup>1</sup> De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater.* 1989 Sep; 5(5):346-8.

Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res.* 2002 Feb; 81(2):114-8.

Burke FJ, Cheung SW, Mjor IA, Wilson NH. Restoration longevity and analysis of reasons for the placement and replacement of restorations provided by vocational dental practitioners and their trainers in the United Kingdom. *Quintessence Int.* 1999 Apr; 30(4):234-42.

Cenci MS, Pereira-Cenci T, Cury JA, Ten Cate JM. Relationship between gap size and dentine secondary caries formation assessed in a microcosm biofilm model. *Caries Res.* 2009; 43(2):97-102.

Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of T(g), viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dent Mater.* 2007 Nov; 23(11):1447-59.

Clarke RL, Braden M. Visco-elastic properties of some room-temperature polymerizing resins. *J Dent Res.* 1982 Aug; 61(8):997-1001.

Condon JR, Ferracane JL. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dent Mater.* 1998 Jul; 14(4):256-60.

Condon JR, Ferracane JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc.* 2000 Apr; 131(4):497-503.

Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials.* 2002 Sep; 23(18):3807-15.

Debnath S, Ranade R, Wunder SL, McCool J, Boberick K, Baran G. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dent Mater.* 2004 Sep; 20(7):677-86.

Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater.* 2006 Apr; 22(4):359-65.

Dickens S, Stansbury J, Choi K, Floyd C. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*. 2003; 36(16):6043-53.

Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent Mater*. 2007 Oct; 23(10):1229-35.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater*. 2001; 17(3):221-9.

Emami N, Soderholm K. Young's Modulus and Degree of Conversion of Different Combination of Light-Cure Dental Resins. *Open Dent J*. 2009; 3:202-7.

Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res*. 2003 Oct; 82(10):824-8.

Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Setting stresses in composites for two different curing modes. *Dent Mater*. 1993 Jan; 9(1):2-5.

Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*. 1998 Dec; 42(3):465-72.

Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater*. 2006 Dec; 22(12):1143-9.

Foster J, Walker RJ. Zahnfüllungsmaterial. *Dtsch Patentamt* 2,312,559. 1973.

Frankenberger R, Kramer N, Lohbauer U, Nikolaenko SA, Reich SM. Marginal integrity: is the clinical performance of bonded restorations predictable in vitro? *J Adhes Dent*. 2007; 9(1):107-16.

Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Lassila LV. Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material. *Dent Mater*. 2008 May; 24(5):606-10.

Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater.* 2010a no prelo;

Gonçalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga R. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater.* 2010b no prelo;

Gonçalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res.* 2008a Apr; 87(4):367-71.

Gonçalves F, Pfeifer CS, Meira JB, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. *Dent Mater.* 2008b May; 24(5):645-52.

Gordan VV, Garvan CW, Blaser PK, Mondragon E, Mjor IA. A Long-term evaluation of alternative treatments to replacement of resin-based composite restorations: results of a seven-year study. *J Am Dent Assoc.* 2009 Dec; 140(12):1476-84.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater.* 2003 Jun; 19(4):327-33.

Hayakawa T, Horie K. Effect of water-soluble photoinitiator on the adhesion between composite and tooth substrate. *Dent Mater.* 1992 Nov; 8(6):351-3.

Heintze SD. Systematic reviews: I. The correlation between laboratory tests on marginal quality and bond strength. II. The correlation between marginal quality and clinical outcome. *J Adhes Dent.* 2007; 9(1):77-106.

Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes RS, Dionysopoulos P, Papadogiannis D. Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dent Mater.* 2006 May; 22(5):450-9.

Ikejima I, Nomoto R, McCabe JF. Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dent Mater.* 2003 May; 19(3):206-11.

Ilie N. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009 Feb; 13:427-38.



- Jakubiak J, Wrzyszczyński A, Linden A, Rabek JF. The role of amines in camphorquinone photoinitiated polymerization of multifunctional monomer. *J Macromol Sci A*. 2007; 44:239-42.
- Jancar J, Wang W, DiBenedetto AT. On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins. *J Mater Sci Mater Med*. 2000 Nov; 11(11):675-82.
- Jones DW, Rizkalla AS. Characterization of experimental composite biomaterials. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*. 1996; 33(2):89-100.
- Kahler B, Kotousov A, Swain MV. On the design of dental resin-based composites: a micromechanical approach. *Acta Biomater*. 2008 Jan; 4(1):165-72.
- Kakaboura A, Rahiotis C, Watts D, Silikas N, Eliades G. 3D-marginal adaptation versus setting shrinkage in light-cured microhybrid resin composites. *Dent Mater*. 2007 Mar; 23(3):272-8.
- Karmaker A, Prasad A, Sarkar NK. Characterization of adsorbed silane on fillers used in dental composite restoratives and its effect on composite properties. *J Mater Sci Mater Med*. 2007 Jun; 18(6):1157-62.
- Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*. 2002 Jun; 87(6):642-9.
- Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater*. 2005 Dec; 21(12):1150-7.
- Koplin C, Jaeger R, Hahn P. A material model for internal stress of dental composites caused by the curing process. *Dent Mater*. 2009 Mar; 25(3):331-8.
- Lemon MT, Jones MS, Stansbury JW. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. *J Biomed Mater Res A*. 2007 Dec 1; 83(3):734-46.
- Li J, Li H, Fok SL. A mathematical analysis of shrinkage stress development in dental composite restorations during resin polymerization. *Dent Mater*. 2008 Jul; 24(7):923-31.

Lim B-S, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater.* 2002a; 18(1):1-11.

Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent Mater.* 2002b Sep; 18(6):436-44.

Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules.* 1999; 32(12):3913-21.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent Mater.* 2004 Dec; 20(10):979-86.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res.* 2005 Sep; 84(9):822-6.

Masouras K, Silikas N, Watts DC. Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites. *Dent Mater.* 2008 Jul; 24(7):932-9.

Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosthodont.* 2004 Mar-Apr; 17(2):155-64.

Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dent Mater.* 2008 May; 24(5):623-32.

Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater.* 2006 Mar; 22(3):258-67.

Moreira da Silva E, dos Santos GO, Guimaraes JG, Barcellos Ade A, Sampaio EM. The influence of C-factor, flexural modulus and viscous flow on gap formation in resin composite restorations. *Oper Dent.* 2007 Jul-Aug; 32(4):356-62.

Neumann MG, Miranda WG, Jr., Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent.* 2005 Jul; 33(6):525-32.

Oberholzer TG, Pameijer CH, Grobler SR, Rossouw RJ. Volumetric polymerisation shrinkage of different dental restorative materials. *Sadj*. 2004 Feb; 59(1):8-12.

Odian G. Principles of polymerization. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1991.

Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater*. 2007 Jul; 23(7):807-13.

Opdam NJ, Bronkhorst EM, Roeters JM, Loomans BA. Longevity and reasons for failure of sandwich and total-etch posterior composite resin restorations. *J Adhes Dent*. 2007 Oct; 9(5):469-75.

Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater*. 1999 Mar; 15(2):120-7.

Paula GA. Modelos de regressão: com apoio computacional. Versão preliminar. São Paulo: IME-USP; 2004.

Petrovic LM, Atanackovic TM. A model for shrinkage strain in photo polymerization of dental composites. *Dent Mater*. 2008 Apr; 24(4):556-60.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997 Apr; 105(2):97-116.

Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *J Dent Res*. 2008 Nov; 87(11):1043-7.

Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Photoinitiator content in restorative composites: influence on degree of conversion, reaction kinetics, volumetric shrinkage and polymerization stress. *Am J Dent*. 2009 Aug; 22(4):206-10.

Razak AA, Harrison A. The effect of filler content and processing variables on dimensional accuracy of experimental composite inlay material. *J Prosthet Dent*. 1997 Apr; 77(4):353-8.

Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. *Dent Mater.* 2004 May; 20(4):402-7.

Santos GB, Medeiros IS, Fellows CE, Muench A, Braga RR. Composite depth of cure obtained with QTH and LED units assessed by microhardness and micro-Raman spectroscopy. *Oper Dent.* 2007 Jan-Feb; 32(1):79-83.

Schmitt W, Purrmann R, Jochum P, Zahler WD. Novel diacrylic and dimethacrylic acid esters. US Patent 3,810,938. 1974.

Schneider LF, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. *Dent Mater.* 2009 Mar; 25(3):369-75.

Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater.* 2008 Sep; 24(9):1169-77.

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.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.* 2003 Feb; 24(4):655-65.

Simecek JW, Diefenderfer KE, Cohen ME. An evaluation of replacement rates for posterior resin-based composite and amalgam restorations in U.S. Navy and marine corps recruits. *J Am Dent Assoc.* 2009 Feb; 140(2):200-9; quiz 49.

Soncini JA, Maserejian NN, Trachtenberg F, Tavares M, Hayes C. The longevity of amalgam versus compomer/composite restorations in posterior primary and permanent teeth: findings From the New England Children's Amalgam Trial. *J Am Dent Assoc.* 2007 Jun; 138(6):763-72.

Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000; 12(6):300-8.

Sun J, Lin-Gibson S. X-ray microcomputed tomography for measuring polymerization shrinkage of polymeric dental composites. *Dent Mater.* 2008 Feb; 24(2) 228-34.

Sunnegardh-Gronberg K, van Dijken JW, Funegard U, Lindberg A, Nilsson M. Selection of dental materials and longevity of replaced restorations in Public Dental Health clinics in northern Sweden. *J Dent.* 2009 Sep; 37(9):673-8.

Tanimoto Y, Kitagawa T, Aida M, Nishiyama N. Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes. *Acta Biomater.* 2006 Nov; 2(6):633-9.

Tantbirojn D, Versluis A, Pintado MR, DeLong R, Douglas WH. Tooth deformation patterns in molars after composite restoration. *Dent Mater.* 2004 Jul; 20(6):535-42.

Totiam P, Gonzalez-Cabezas C, Fontana MR, Zero DT. A new in vitro model to study the relationship of gap size and secondary caries. *Caries Res.* 2007; 41(6):467-73.

Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials.* 2005 Aug; 26(24):4932-7.

Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Polymerization contraction and conversion of light-curing BisGMA-based methacrylate resins. *Biomaterials.* 1993 Sep; 14(11):871-5.

Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials.* 1996 Dec; 17(24):2313-8.

Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater.* 2005 Jan; 21(1):68-74.

Witzel MF, Calheiros FC, Goncalves F, Kawano Y, Braga RR. Influence of photoactivation method on conversion, mechanical properties, degradation in ethanol and contraction stress of resin-based materials. *J Dent.* 2005 Oct; 33(9):773-9.

Xu HH. Dental composite resins containing silica-fused ceramic single-crystalline whiskers with various filler levels. *J Dent Res.* 1999 Jul; 78(7):1304-11.

Zar JR. *Biostatistical analysis.* 4a ed. Prentice Hall; 1999.

# 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](#)