

AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO DE COMPÓSITOS DENTÁRIOS
UTILIZADOS EM RESTAURAÇÃO DIRETA.

Fábio Freitas Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
METALURGIA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a Marysilvia Ferreira, D.Sc.

Prof. Luis Cláudio Mendes, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof^a. Inger Teixeira de Campos Tuñas, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2004

FREITAS, FÁBIO SILVA

Avaliação do grau de conversão de compósitos dentários utilizados em restauração direta [Rio de Janeiro] 2004.

XII,74 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro,COPPE

1.Grau de Conversão 2. Microdureza Vickers 3. Compósitos Dentais

I.COPPE/UFRJ II.Título (série)

Agradecimentos

À Prof^a Marysilvia Ferreira e o Prof. Luis Cláudio Mendes pela dedicação e muita paciência que tiveram comigo durante este longo período, foi um orgulho ter realizado este trabalho com vocês.

À meus pais e irmãos, pessoas fundamentais na minha vida, obrigado por tudo.

À Paulo Padilha Sérgio, César dos Reis Perez e Luis Paulo Salgado pessoas pelas quais tenho grande admiração.

À Equipe de Dentística da UNESA e Clínica Integrada da UVA.

À Márcia Benzi, Márcia Sader e Nelson Souza pela colaboração em alguns ensaios realizados neste trabalho.

À Matheus Hutter e Fábio Copos sendo sempre prestativos quando precisei de ajuda.

À João Carlos da empresa Vigodent, Názara da empresa Labordental e Norma Siqueira da empresa Voco, cedendo os materiais para realização desta tese.

À Carlos Jorge, Luciana Figueira e Herllaine Ferreira, João Cláudio Conceição pela realização da análise granulométrica.

À Ricardo Naveiro pelo estímulo que me deu na decisão de fazer este curso.

Dedico este trabalho a minha esposa Flávia Mergulhão.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

AValiação DO GraU DE Conversão DE Compósitos Dentários
UTILIZADOS EM RESTAURAÇÃO DIRETA

Fábio Freitas Silva

Março/2004

Orientadores: Marysilvia Ferreira

Luis Cláudio Mendes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho teve como objetivo avaliar o grau de conversão de dois compósitos comerciais, utilizados em restaurações dentárias, à base de Bis-GMA (Concept, Vigodent) e ORMOCER (Admira, Voco) respectivamente, através de análise físico-química na região do infravermelho e de análise físico-mecânica de microdureza Vickers. Foi feita a caracterização físico-química de cada compósito visando obter informações mais confiáveis em relação à formulação dos compósitos e inter-relação entre a estrutura e a propriedade mecânica. Os resultados mostraram que o compósito à base de Ormocer apresentou valor de grau de conversão semelhante para todas as profundidades selecionadas. Para o compósito à base de Bis-GMA o valor de grau de conversão apresentou valores inferiores àqueles obtidos para o compósito à base de Ormocer, sendo observada uma queda significativa após a profundidade de 3mm. O valor de microdureza Vickers diminuiu com o aumento da profundidade, sendo observado valor mais elevado onde o grau de conversão era maior. Conseqüentemente, o compósito à base de Ormocer apresentou valores de microdureza superiores àqueles do compósito à base de Bis-GMA.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science (M. Sc.)

EVALUATION OF THE DEGREE CONVERSION OF DENTAL COMPOSITES
USED IN DIRECT RESTORATION

Fábio Freitas Silva

March/2004

Advisors: Marysilvia Ferreira

Luis Cláudio Mendes

Department: Metalurgic Materials Engineering

This work had as objective to evaluate the degree of conversion of two commercial composites, used in dental restorations, based on Bis-GMA (Concept, Vigodent) and ORMOCER (Admira, Voco) respectively, using physical-chemistry analysis in the infrared region and physical-mechanical analysis of Vickers microhardness. It was performed the physical-chemical characterization of each composite seeking to obtain more reliable knowledge on formulation and relationship between the structure and the mechanical property of the composites. The results showed that the composite base on Ormocer presented similar value of degree of conversion for all the selected depths. For the composite based on Bis-GMA the value of degree conversion presented lower to those for the composite based on Ormocer, being observed a significant drop after the depth of 3mm. The Vickers microhardness value decreased with the increase of the depth, being observed higher value where the conversion degree was larger. Consequently, the composite based on ormocer presented microhardness values higher to the composite base on Bis-GMA.

Índice

Resumo

Abstract

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

Lista de Siglas e Abreviações

1 – INTRODUÇÃO	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1 – GRAU DE CONVERSÃO MONOMÉRICA EM UM COMPÓSITO DENTÁRIO	06
2.2 – GRAU DE CONVERSÃO MONOMÉRICA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE	10
2.3 – DUREZA SUPERFICIAL VICKERS	12
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 – COMPÓSITOS	19
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	20
3.2.1 – FRACIONAMENTO DOS COMPÓSITOS	20
3.2.2 – TEOR DE CINZA	21
3.2.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	21
3.2.4 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	22
3.2.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	22
3.2.6 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	22
3.3 – CONFECCÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	23
3.4 – ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	25

3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	28
3.6 - ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	28
4 – RESULTADOS	30
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	30
4.2 – GRAU DE CONVERSÃO – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	38
4.3 – DUREZA	46
5 – DISCUSSÃO	48
6 – CONCLUSÕES	54
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
8 – ANEXOS	62

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Representação esquemática da estrutura química da molécula de Bis-GMA .</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2. Representação esquemática da estrutura química do monômero do tipo Ormocer (NAGEM,1999)</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3. Representação esquemática da impressão produzida pelo penetrador no ensaio de dureza Vickers</i>	<i>13</i>
<i>Figura 4. Matrizes metálicas utilizadas na confecção dos corpos de prova</i>	<i>24</i>
<i>Figura 5. Matriz metálica sobre a lâmina de vidro</i>	<i>24</i>
<i>Figura 6. Preenchimento total da matriz metálica</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7. Unidade Fotoemissora e radiômetro</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8. Fotoemissão de luz no corpo-de-prova</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9. Corpo-de-prova concluído</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10. Remoção do pó da superfície do compósito</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11. Maceração do KBr + pó do Compósito</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12. A. Pó misturado colocado no pastilhador B. Pastilhador montado</i>	<i>27</i>
<i>Figura 13. Pastilhador colocado na prensa.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 14. Pastilha no suporte.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 15. Suporte + pastilha no Espectrofotômetro</i>	<i>28</i>
<i>Figura 16. Durômetro</i>	<i>29</i>
<i>Figura 17. Impressão no corpo-de-prova</i>	<i>29</i>
<i>Figura 18. Espectro no infravermelho da fração orgânica do compósito Admira.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 19. Espectro no infravermelho da fração orgânica do compósito Concept.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 20. Curva termogravimétrica do compósito Admira.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 21. Curva termogravimétrica do compósito Concept</i>	<i>34</i>

<i>Figura 22. Espectro da resina A não polimerizada X resina A polimerizada</i>	<i>40</i>
<i>Figura 23. Espectro da resina A não polimerizada X resina A polimerizada na região entre 1675 e 1575 cm⁻¹</i>	<i>40</i>
<i>Figura 24. Espectro da resina C não polimerizada X resina C polimerizada.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 25. Espectro da resina C não polimerizada X resina C polimerizada na região entre 1675 e 1550 cm⁻¹</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26. Gráfico do grau de conversão x profundidade dos compósitos Concept e Admira</i>	<i>45</i>
<i>Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura do compósito Concept (A) e Admira (B)</i>	<i>52</i>
<i>Figura 28. Fotografia da impressão do compósito Concept a 0mm (A) e a 4mm (B) de profundidade (500x)</i>	<i>53</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1. Especificações do compósito Concept fornecidas pelo fabricante</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2. Especificações do compósito Admira fornecidas pelo fabricante.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3. Parâmetros físico-químicos da fração orgânica do compósito Admira, por espectrometria no infravermelho.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da fração orgânica do compósito Concept, por espectrometria no infravermelho.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5. Composição percentual das frações orgânica e inorgânica dos compósitos, por calcinação</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 6. Composição percentual dos compósitos, por termogravimetria.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 7. Composição percentual da fração inorgânica dos compósitos</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 8. Principais deslocamentos químicos de ¹H NMR assinalados nos espectros da fração orgânica dos compósitos.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 9. Principais deslocamentos químicos de ¹H NMR coincidentes entre os espectros dos compósitos e de amostras conhecidas de monômeros comerciais</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 10. Demonstrativo dos cálculos utilizados na determinação da composição percentual da fração orgânica do compósito Admira.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 11. Demonstrativo dos cálculos utilizados na determinação da composição percentual da fração orgânica do compósito Concept</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 12. Valores quantitativos da fração orgânica dos compósitos Admira e Concept</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 13. Valores de absorvância a 1638 e 1609 cm⁻¹ do compósito Admira.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 14. Valores de absorvância a 1638 e 1609 cm⁻¹ do compósito Concept</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 15– Média da razão entre as absorvâncias a 1638 e 1609 cm⁻¹.....</i>	<i>42</i>

<i>Tabela 16. Valores das Absorbâncias a 1638 cm⁻¹ e 1609 cm⁻¹ dos compósitos polimerizados</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 17. Grau de conversão dos compósitos Admira e Concept.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 18. Valores médios do grau de conversão do compósito Concept.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 19. Valores médios do grau de conversão do compósito Admira.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 20. Valores médios de microdureza Vickers dureza do compósito Concept.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 21. Valores médios de microdureza Vickers do compósito Admira.....</i>	<i>47</i>

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

μm	micrômetro
$^1\text{HNMR}$	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
BHT	<i>butylated hydroxytoluene</i> - 2,6-di-tert-butil-p-cresol
Bis-EMA	bisfenolA/etilenoglicol/dimetacrilato de metila
Bis-GMA	bisfenolA/dimetacrilato de glicidila
cm	centímetro
cm^{-1}	centímetro elevado a menos um
cm^2	centímetro quadrado
DTA	Análise Térmica Diferencial
KBr	brometo de potássio
kg/cm^2	quilograma por centímetro quadrado
KgF	quilograma/força
KV	kilovolts
LED	emissão de luz através de diodos
mg	miligrama
ml	mililitro
mm	milímetro
mm^2	milímetro quadrado
MMA	metacrilato de metila
mW/cm^2	miliWatts por centímetro quadrado
N	Newton
nm	nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	grau Celsius
rpm	rotação por minuto
SEM	microscopia eletrônica de varredura
SiO_2	dióxido de silício
TEGDMA	trietileno glicol/dimetacrilato
TGA	análise termogravimétrica
VHN	dureza Vicker

1- INTRODUÇÃO

Os compósitos de uso odontológico são materiais restauradores que reproduzem a forma, a textura e a cor dos elementos dentais. Frequentemente, os pacientes têm procurado cirurgiões dentistas com a solicitação para a substituição de restaurações metálicas por aquelas que se assemelhem à estrutura dental. Essas restaurações são realizadas com compósitos contendo uma fração orgânica, aglutinante, em menor quantidade, e uma fração inorgânica, componente de reforço, em maior quantidade. Estes materiais tiveram seu uso iniciado nos anos sessenta e têm sido popularizados e aperfeiçoados até os dias atuais. Atualmente, a maioria das restaurações diretas realizadas em dentes anteriores é confeccionada com estes compósitos que devido à melhoria das propriedades também encontra aplicação para a restauração de dentes posteriores.

Um dos grandes problemas na utilização desses materiais está na deficiência da profundidade de polimerização, pois quanto maior a profundidade (espessura) de compósito, menor será o grau de conversão, e conseqüente diminuição de suas propriedades mecânicas, o que implicaria em um desgaste acentuado, manchamento precoce e microinfiltração marginal.

O trabalho tem por objetivo determinar o grau de conversão monomérica em função da profundidade (1,2,3,4 mm) de dois compósitos comerciais à base de Bis-GMA (Concept, Vigodent) e de Ormocer (Admira, VOCO), empregados em restauração dentária.

O presente estudo tem como relevância clínica o fato de que através da determinação do grau de conversão de cada compósito podemos avaliar se a técnica de polimerização aplicada é adequada além de verificar se a formulação de cada compósito exerce um efeito significativo em relação a determinadas propriedades do material.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No final da década de 50 iniciou-se o desenvolvimento de compósitos odontológicos restauradores à base de material polimérico. Esses materiais vêm sofrendo modificações ao longo do tempo, visando à obtenção de melhores propriedades mecânicas e o aumento de sua longevidade na cavidade oral. (CHAIN,2001)

Bowen foi um dos precursores do desenvolvimento de compósitos odontológicos. Seu material inicial era à base de resina epoxídica reforçada com partículas de silicato de alumínio (BOWEN,1963). Este compósito apresentava a reação de polimerização lenta e tendência à descoloração, além de fraca interação entre os componentes. Com o prosseguimento da pesquisa, conseguiu obter um novo monômero difuncional à base de Bisfenol e metacrilato de glicidila, denominado Bis-GMA. A este novo monômero foram incorporadas cargas vítreas de reforço e outros agentes monoméricos, surgindo assim, um compósito capaz de ser empregado como material restaurador odontológico que vem sendo utilizado até os dias atuais. (CHAIN, 2001).

Uma possível definição de material compósito seria a combinação tridimensional de no mínimo dois materiais quimicamente diferentes, contendo uma interface distinta separando seus componentes (PEUTZFELDT, 1997).

Para MANO & MENDES (1999) é importante distinguir o significado dos termos composição (“compound”) e compósito (“composite”). O termo composição é amplo e geral, e se aplica a quaisquer misturas, poliméricas ou não. O termo compósito se refere a materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes é descontínuo e dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro componente é contínuo e representa o meio de transferência desse reforço (componente matricial ou matriz). Esses componentes não se

dissolvem nem se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam em conjunto, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual, para uma determinada aplicação.

Geralmente, um compósito resinoso dental é constituído por uma fração orgânica composta pelo(s) monômero(s) que tem a função de aglutinar, atuando como a matriz. Contém também uma fração inorgânica cuja finalidade é agir como carga de reforço, normalmente consistindo em partículas de vidro, quartzo, dióxido de silício e silicatos diversos. Um terceiro componente, denominado agente compatibilizante, faz a união química entre os domínios dispersos de carga e a matriz polimérica, sendo mais utilizado para esta finalidade uma substância organo-silânica (PEUTZFELDT, 1997).

As propriedades e o desempenho clínico dos compósitos dentais dependem destes três componentes básicos. As propriedades de resistência mecânica e de abrasão, dureza e coeficiente de expansão térmica estão diretamente relacionadas ao tipo de carga e de compatibilizante, enquanto que a matriz polimérica é responsável pela estabilidade de cor e manipulação. As propriedades de contração de polimerização e de absorção de água dependem tanto da carga de reforço quanto da matriz resinosa (PEUTZFELDT,1997, ASMUSSEM,1998, RUEGGEBERG,1988).

A matriz resinosa é constituída de monômeros do tipo di-éster, acrílico ou metacrílico, alifático ou aromático, sendo o Bis-GMA (Bisfenol A/dimetacrilato de glicidila) (Figura 1) e o UDMA (uretano/dimetacrilato de metila) os mais utilizados. Esses monômeros são muito viscosos e assim são utilizados em conjunto com outro monômero diluente de baixo peso molecular, principalmente o TEGDMA (trietileno glicol/dimetacrilato de metila). O monômero Bis-EMA (Bisfenol A/etileno glicol /dimetacrilato de metila) vem sendo misturado à matriz resinosa, substituindo parte do TEGDMA. Essas alterações melhoram a manipulação da resina além de diminuir o seu

envelhecimento (ASMUSSEM, 1998).

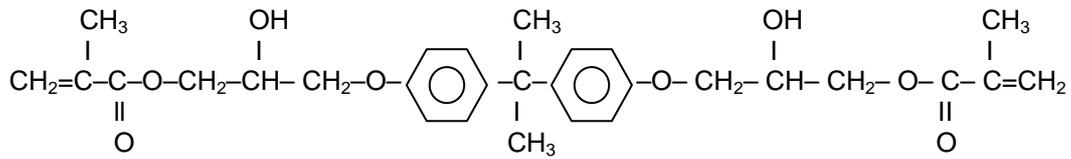


Figura 1. Representação esquemática da estrutura química da molécula de Bis-GMA

Para que ocorra a reação de polimerização é usada uma substância química denominada de iniciador, que uma vez ativada, por ação de agente, físico ou químico, possibilita o início do processo de polimerização. Em um compósito resinoso autopolimerizável à base de Bis-GMA, o peróxido de benzoíla é o iniciador de polimerização. No caso de compósito resinoso foto polimerizável pode ser empregado iniciador do tipo canforaquinona ou di-cetona. Esses tipos de foto-iniciadores podem ser excitados por ação da luz visível, de comprimento de onda que varia entre 420 e 450 nm, deflagrando o início o processo de polimerização (VENHOVEN, 1996, CHAIN, 2001).

As partículas de carga proporcionam maior estabilidade dimensional do compósito. Sua atuação é refletida na redução da contração de polimerização, absorção de água e do coeficiente de expansão térmica. Em contrapartida, aumentam a resistência à tração, compressão, abrasão, e módulo de elasticidade (ELIADES, 1987). Partículas de quartzo ou vidro de diferentes tamanhos, obtidas através de um processo de moagem, são as mais empregadas. Também são utilizadas partículas de sílica de aproximadamente 0,04 μm , obtidas através de processos pirolítico (queima) e de precipitação (sílica coloidal).

O compatibilizante é o material responsável pela união entre as fases orgânica e

inorgânica, respectivamente, matriz resinosa e partículas de carga. Este agente é essencial à melhoria das propriedades físico-mecânicas, pois propicia uma transferência de tensões da matriz, que se deforma mais facilmente, para as partículas, que são mais rígidas e praticamente indeformáveis, aos níveis de tensão alcançados. Também conhecidos como silanos, os agentes de cobertura previnem a penetração de água na interface resina/carga, promovendo estabilidade hidrolítica. (PEUTZFELDT,1997)

Além da presença de todos os componentes citados anteriormente, os compósitos dentários apresentam um inibidor de polimerização, usualmente uma hidroquinona, retardando o processo de polimerização, permitindo assim maior tempo de trabalho.

O processo evolutivo das resinas compostas convencionais tem se concentrado mais especificamente nas partículas de carga, tanto no tipo (quartzo cristalino, sílica coloidal ou pirolítica, vidro de bário), quanto no tamanho e distribuição das mesmas. Desde que BOWEN (1963) introduziu o dimetacrilato na forma de Bis-GMA, pouca variação estrutural na matriz orgânica do compósito resinoso havia acontecido até que recentemente houve o surgimento do *Ormocer*, um material cerâmico, comercial, que significa cerâmica modificada organicamente. (NAGEM,2000)

O *Ormocer* é um material cerâmico, híbrido, obtido a partir da modificação química de um alcóxido de silício. A sua estrutura (Figura 2) é formada por uma cadeia de átomos de silício e de carbono, do tipo polissiloxânica, biocompatível, estando os átomos de oxigênio também compartilhados por estruturas vinílicas, provenientes de reação com o ácido acrílico. De acordo o fabricante, o *Ormocer* apresenta uma redução de contração na polimerização que atinge valores de 1,88 a 1,97% (DEFINITE, 1998, ADMIRA, 2001) em comparação com os compósitos convencionais à base de Bis-GMA. Isso acontece porque a molécula contém partículas pré-polimerizadas, provenientes do processo de fabricação (processo sol-gel), resultando em uma menor

quantidade de monômero a ser polimerizado, comparativamente a um compósito resinoso tradicional em que uma grande quantidade de monômero é convertido em polímero durante o processo de polimerização, resultando em alta contração. Ainda segundo o fabricante, esse material não apresenta vestígio de monômero residual após a fotopolimerização, sendo assim considerado um produto biocompatível com os tecidos bucais, visto que os monômeros residuais podem, em casos específicos, causar reações alérgicas (ADMIRA, 2001, JOHAN,1999).

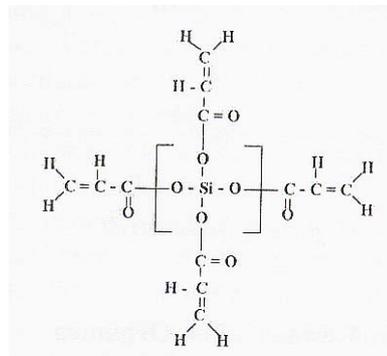


Figura 2. Representação esquemática da estrutura química do monômero do tipo Ormocer (NAGEM,1999)

Existem vários artigos científicos (FERRACANE, 1985, FERRACANE & GREENER, 1986, RUEGGEBERG & GRAIG, 1988, CHUNG, 1990, PEUTZFELDT, 1994, KALLIYANA, 1998, IMAZATO, 2001, VENHOVEN, 1993, YOSHIDA, 1993) dedicados à avaliação do grau de conversão e da dureza de compósitos dentários à base de Bis-GMA. Entretanto, a literatura em relação ao *Ormocer* é insuficiente, baseando-se somente nas informações contidas no perfil técnico do fabricante (DEFINITE,1998,ADMIRA,2001).

2.1 - GRAU DE CONVERSÃO MONOMÉRICA EM UM COMPÓSITO DENTÁRIO

A literatura é vasta no que diz respeito à determinação do grau de

conversão monomérica de compósitos dentários através de espectrometria no infravermelho.

Segundo ASMUSSEN (1982), em um compósito dentário restaurador, a quantidade de ligações duplas residuais, após a reação de polimerização, pode ser um fator determinante nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Afirma ainda que o número de ligações duplas remanescentes diminui quando o teor de monômero diluente aumenta na composição baseada em Bis-GMA. Em outro artigo, ASMUSSEM (1998) estudou os efeitos dos monômeros UDMA, Bis-GMA e TEGDMA nas propriedades mecânicas dos compósitos resinosos. Concluiu que as variações nas proporções desses monômeros acarretaram um grande efeito nas propriedades mecânicas, e que uma combinação adequada dos monômeros pode possibilitar a obtenção de compósitos com propriedades adequadas para aplicações específicas.

De acordo com RUYTER & OYSAED (1987), o grau de conversão monomérica é dependente da estrutura do monômero e oligômero presentes no compósito enquanto que o tipo e a quantidade de partículas de carga determinam as propriedades mecânicas dos compósitos polimerizados. O grau de conversão dos compósitos investigados por estes autores variou entre 55 e 73%.

SIDERIDOU, TSERKI & PAPANASTASIOU (2002) analisaram o grau de conversão monomérica, através de espectrometria no infravermelho, de compósitos dentais à base Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA e TEGDMA, empregando canforoquinona como iniciador. Os autores concluíram que o TEGDMA exerceu um efeito plastificante no Bis-GMA mais acentuado quando comparado ao Bis-EMA e UDMA, sendo responsável por um efeito sinérgico na taxa de polimerização da mistura Bis-GMA/TEGDMA. Os autores também observaram que o grau de conversão aumentou na seguinte ordem Bis-GMA < Bis-EMA < UDMA < TEGDMA, ratificando o estudo de

CHUNG & GREENER (1990) que afirmaram que os monômeros de alta viscosidade possuem mobilidade mais restrita dos grupos reativos, o que acarreta a redução na propagação da polimerização.

WU (1983) investigou a influência da viscosidade, da temperatura e do tempo de cura na profundidade de polimerização de copolímeros à base de Bis-GMA através de espectrometria no infravermelho. Foram utilizadas misturas de Bis-GMA e TEGDMA em diferentes proporções, além de quatro substâncias como iniciadores e aceleradores. Os resultados mostraram que a 37°C, o grau de conversão monomérica dos compósitos à base de Bis-GMA dependiam principalmente da viscosidade do monômero desde que uma quantidade adequada de iniciadores e aceleradores fossem utilizados. O grau de conversão monomérica do compósito pode ser aumentado significativamente com o aumento da temperatura.

FERRACANE & GREENER (1984) avaliaram o efeito da transmissão de luz por espectrometria no infravermelho, utilizando as técnicas de filme vazado e pastilha de KBr (brometo de potássio), na determinação do grau de conversão monomérica em compósitos à base de Bis-GMA. Variou-se a concentração do diluente, o modo de polimerização e o tipo de ativador. O grau de conversão monomérica variou entre 55 a 72%. Foi maior nos compósitos com maior concentração de diluente, provavelmente, devido à redução de viscosidade e ao aumento da mobilidade molecular durante a polimerização, corroborando com os resultados de ASMUSSEN (1982). Ambas as técnicas pareceram fornecer resultados úteis e reprodutíveis na análise do grau de conversão monomérica dos compósitos estudados. Os mesmos autores em 1986 estudaram os efeitos que as variações na composição dos compósitos resinosos exercem no grau de conversão monomérica e nas propriedades mecânicas, variando-se a concentração de diluente, tipo e concentração de iniciador. O grau de conversão

monomérica obtido através da espectroscopia no infravermelho variou entre 60 e 73%, sendo maior em compósitos de baixa viscosidade e baixa concentração de inibidor, observando-se uma significativa correlação entre a melhoria nas propriedades mecânicas e o aumento do grau de conversão monomérica.

Em 1995 MUELLER & FREEMAN utilizaram a espectrometria no infravermelho como técnica complementar à microscopia eletrônica de varredura para analisar vários materiais, visando à caracterização de microestruturas. Os autores sugeriram que na análise por infravermelho os monômeros Bis-GMA e metacrilato de metila (MMA) devem ser espalhados na célula formando uma fina película entre dois discos de brometo de potássio (KBr). Para polímeros sólidos, deve ser feita uma raspagem na superfície do corpo-de-prova do polímero, com um objeto afiado, e o fragmento colocado sobre uma célula de KBr, para análise por infravermelho.

Através de análise térmica diferencial (DTA) e espectrometria no infravermelho, IMAZATO (2001) avaliou o grau de conversão monomérica de compósito dentário, à base de SiO₂, contendo variadas quantidades de TEGDMA e ativados pela luz durante 60 segundos. Para ambas as técnicas, os resultados indicaram que o grau de conversão aumentou com a quantidade de TEGDMA no compósito.

Na análise do grau de conversão monomérica de um compósito dentário, utilizando-se a técnica de espectrometria no infravermelho, é necessário selecionar um pico de absorção como referência interna e relacioná-lo ao pico atribuído à dupla ligação carbono-carbono do monômero. CHUNG & GREENER (1988) avaliaram o grau de conversão monomérica de sete compósitos resinosos indicados para restaurações em dentes posteriores, por meio de espectrometria no infravermelho. Na análise, utilizaram as absorções na região do infravermelho a 1638 e 1609 cm⁻¹ atribuídas à porção insaturada, polimerizável (variável), e à porção insaturada, fixa

(referência), respectivamente, da molécula de monômero. Observaram que o grau de conversão variou entre 43,5 a 73,8%. Absorções semelhantes foram utilizadas nos trabalhos de PARK & LEE (1996) e TEDESCO (2001).

GUERRA, DURÁN & ORTIZ (1996) desenvolveram uma metodologia para determinar o grau de conversão monomérica, por espectroscopia no infravermelho, em misturas com UDMA e monômeros sem estruturas aromáticas. O teor de monômero residual foi calculado pela comparação das concentrações da absorção variável a 1637 cm^{-1} , atribuída à ligação C=C e a absorção fixa a 1537 cm^{-1} , do grupamento N-H, relativo à amida secundária, antes e após a polimerização. O grau de conversão monomérica foi obtido pela subtração do percentual de grupamento insaturado residual de 100%. Foi obtida uma correlação linear entre as absorções selecionadas.

Em estudos semelhantes, RUYTER & GYOROSI (1976) e RUYTER & SVENDSEN (1978), utilizando espectroscopia no infravermelho, determinaram a quantidade de grupos metacrilatos remanescentes em compósitos baseados em metacrilatos e dimetacrilatos. As amostras foram analisadas antes da polimerização e após estocagem em uma temperatura de 37°C , durante 24 horas. Os resultados demonstraram que os compósitos polimerizados exibiram diferentes graus de conversão. Segundo os autores, as diferenças podem estar relacionadas aos diferentes tipos de monômeros empregados. A quantidade de grupamentos metacrilato remanescentes variou entre 15 e 35%.

2.2 - GRAU DE CONVERSÃO MONOMÉRICA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE

Além dos estudos relacionados ao grau de conversão monomérica por espectrometria no infravermelho, algumas pesquisas avaliam a variação deste parâmetro

com a profundidade de polimerização, isto é, a espessura máxima em que o compósito pode polimerizar atingindo valores úteis de grau de conversão monomérica.

COOK (1980) afirmou que quanto maior a profundidade menor é o grau de polimerização, e conseqüentemente menor é a dureza. O conhecimento desta profundidade tem grande relevância, pois é necessário saber a espessura adequada de compósito que deve ser colocado na cavidade oral a ser restaurada, de maneira que não haja perda de propriedades mecânicas importantes além da sua manutenção na cavidade oral.

Através de espectrometria no infravermelho, o grau de conversão monomérica de compósitos dentais, polimerizados por luz ultravioleta e visível, de intensidades conhecidas, a diferentes profundidades, foi estudado por RUYTER & OYSAED (1982). Os compósitos foram caracterizados quanto ao teor, o tipo e o tamanho das partículas de carga inorgânica, além de índice de refração e a translucência dos monômeros presentes em sua formulação. Os autores observaram que a profundidade de polimerização dos compósitos ativados por luz ultravioleta é menor em relação àquela observada para os materiais ativados por luz visível e que a dispersão luminosa das partículas inorgânicas pode afetar a profundidade de polimerização. Esta conclusão coincidiu com o trabalho realizado por RUYTER (1982) no qual concluiu que o tempo e a intensidade de exposição à luz e a dispersão de luz causada pelas partículas de carga, afetaram diretamente a profundidade de polimerização.

O efeito do teor de carga no grau de conversão monomérica de compósitos resinosos fotopolimerizáveis foi estudado por ELIADES e colaboradores (1987), empregando a técnica de espectrometria no infravermelho. Concluíram que quanto menor o teor de carga no compósito menor é a profundidade de polimerização com o conseqüente aumento de monômero residual. O acréscimo do teor de carga inorgânica

acarreta o aumento na profundidade de polimerização e na dureza. Em estudo semelhante, HALVORSON, ERICKSON & DAVIDSON (2003) obtiveram resultados que se contrapõem ao de ELIADES (1987). Observaram que o grau de conversão monomérica diminuiu progressivamente com o aumento do teor de carga inorgânica e que este efeito ocorre independentemente se a carga foi ou não tratada com silano.

Seccionando um corpo-de-prova de 4mm de espessura em quatro partes distintas de 1mm, PARK & LEE (1996) determinaram o grau de conversão monomérica de compósitos resinosos a diferentes profundidades, através de espectrometria no infravermelho. Significativa diminuição do grau de conversão monomérica foi verificada à medida que a profundidade aumentava sendo determinados os valores de 70,2 , 63,4 , 59,6 e 55,7 % de conversão na superfície da amostra, a 1mm, 2mm e 3mm de profundidade, respectivamente. Estudo semelhante foi feito por TEDESCO (2001) em compósitos com alto conteúdo de carga inorgânica sendo usados corpos de prova individuais, com espessura variando entre 0 e 5mm. Os resultados do grau de conversão expressos em porcentagem variaram de 53% (0mm) a 39% (5mm) para o compósito Fill Magic, de 46% (0mm) a 6,2% (5mm) para o compósito Prodigy Condensável e 43% (0 mm) a 26% (5,0 mm) para o compósito Surefill.

2.3 - DUREZA SUPERFICIAL VICKERS

A determinação da dureza Vickers fornece uma escala contínua de dureza, onde as impressões são extremamente pequenas e, na maioria dos casos, não inutilizam as peças. Este ensaio aplica-se a materiais de qualquer espessura, e pode também ser usado para medir durezas superficiais, exigindo cuidadosa preparação da superfície da amostra quando se deseja medir microdureza. Pela aplicação de uma carga pré-estabelecida, um penetrador, de forma e dimensões conhecidas, é forçado sobre a superfície da peça a

ensaiar. A carga aplicada é relacionada à área de impressão. Em aplicações específicas, em superfícies tratadas ou na determinação da dureza de microconstituintes individuais, o ensaio é realizado na superfície do corpo-de-prova, que deve ser plana e polida, empregando-se cargas menores que 1kgf, sendo que a impressão produzida é microscópica (KALLIYANA & YAMUNA 1998). A dureza Vickers (TELECURSO,2000), expressa de acordo com a Equação 1, mede a resistência que o material oferece a penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo entre faces de 136 graus (Figura 3),. O equipamento para o ensaio de dureza Vickers não fornece o valor da área de impressão. Por meio de um microscópio acoplado, os valores das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide são medidas, sendo possível calcular a área da pirâmide de base quadrangular (A), utilizando a Equação 2. A dureza Vickers pode ser expressa em HV, kgf/mm^2 ou N/mm^2 , e o valor mínimo estabelecido para compósitos resinosos é de 34 kgf/mm^2 KALLIYANA & YAMUNA (1998).

$$HV = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

HV - dureza Vickers;

F - força aplicada;

A - área de impressão no corpo-de-prova.

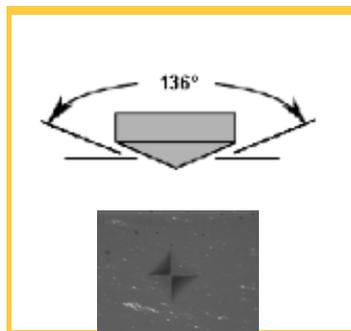


Figura 3. Representação esquemática da impressão produzida pelo penetrador no ensaio de dureza Vickers

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}(136^\circ/2)} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

A - área de impressão;

d - valor médio da diagonal $(d_1+d_2 / 2)$;

sen - seno

136° - ângulo entre as faces da pirâmide.

Substituindo os termos da Equação 1 na Equação 2 obtemos a Equação 3:

$$\text{HV} = \frac{1,8544F}{d^2} \quad \text{Equação 3}$$

Dentre as técnicas utilizadas na determinação do grau de conversão monomérica de compósitos dentários a avaliação da dureza é bastante empregada. FERRACANE (1985) apresentou um artigo no qual utilizando três compósitos dentários correlacionou a dureza com o grau de conversão monomérica, por espectrometria no infravermelho. Foi verificado que o valor de dureza é variável e somente pode ser relacionado ao grau de conversão monomérica de cada tipo de compósito especificamente. Segundo o autor, as propriedades mecânicas dos compósitos dependem da formação da rede polimérica e afirma ainda que a espectrometria no infravermelho é uma técnica confiável na determinação do grau de conversão monomérica de compósitos resinosos de uso odontológico. Em estudo análogo, RUEGGEBERG & CRAIG (1988) concluíram que o teste de dureza é mais sensível quando um elevado grau conversão monomérica é

alcançado, sendo mais perceptível em polímeros com maior entrelaçamento molecular.

A correlação entre o grau de conversão monomérica, a concentração de carga e as propriedades mecânicas de compósitos resinosos comerciais para uso em dentes posteriores foi investigada por CHUNG E GREENER (1990). O grau de conversão monomérica, determinado por espectrometria no infravermelho, variou entre 44 e 74%. Foi observada uma relação positiva entre a concentração de carga e a dureza, concluindo-se que a concentração de carga exerce um papel relevante na determinação das propriedades mecânicas dos compósitos dentários. Em estudo semelhante, foi verificada a influência da fração inorgânica nas propriedades dos compósitos dentais. Foram utilizados 6 compósitos contendo 42, 69, 72, 76, 80 e 82% de carga inorgânica; os valores de microdureza foram respectivamente 56, 89, 72, 77, 101 e 117 VHN, indicando que a propriedade de dureza está diretamente relacionada ao teor da fração inorgânica KIM et al. (1996).

Três compósitos comerciais (Artglass®, Solidex® e Zeta LC®) foram polimerizados e submetidos à análise do grau de conversão monomérica, através de espectrometria no infravermelho, e determinação de microdureza, considerando o efeito do conteúdo de partículas sobre esses parâmetros NEVES et al. (2002). Para cada material, foi observada uma intrínseca correlação entre a conversão monomérica e a microdureza. Quando os materiais foram comparados entre si, observou-se que o conteúdo de partículas inorgânicas afetou diretamente os valores de microdureza porém não interferiu no grau de conversão monomérica.

Compósitos experimentais à base de Bis-GMA/TEGDMA contendo partículas de vidro radiopaco de tamanho diverso e com concentração variada de canforoquinona foram fotoativados, a diversos tempos de exposição. Para o ensaio de microdureza Vickers, foi utilizada uma carga de 100g e feitas seis medidas para cada corpo-de-prova,

sendo então calculados a média e o desvio padrão. Em altas concentrações de canforoquinona e em maiores tempos de exposição foi observado maior valor de dureza do material. O TEGDMA, além de agir como diluente, atuou também como participante na formação de ligações cruzadas durante a reação de polimerização. O compósito contendo partícula entre 0.7-1.0µm forneceu valor de dureza superior a partículas maiores KALLIYANA & YAMUNA (1998).

A microdureza superficial de um compósito resinoso foi avaliada em função da intensidade e do tempo exposição à luz e da profundidade de polimerização. Os autores observaram que o valor médio de microdureza Vickers aumentava diretamente com o aumento de intensidade da luz e do tempo de exposição. Em relação à profundidade de polimerização, foi verificado que de 1 para 4mm, ocorreu uma redução das médias de microdureza superficial. Os mesmos pesquisadores investigaram a influência de diferentes condições de polimerização sobre a dureza superficial de compósitos resinosos fotopolimerizáveis. Para cada impressão foi utilizada carga de 50g durante 30 segundos. O efeito da profundidade de polimerização nas médias de microdureza Vickers foi decrescente, de 50,6 para 24,8 VHN; os resultados corroboraram àqueles do artigo anterior PEREIRA, PORTO & MENDES (2000-2001).

A progressão da reação de polimerização de quatro compósitos resinosos em função do tempo de armazenamento foi avaliada por meio do teste de microdureza Vickers, aplicando-se carga de 20g, durante 30 segundos. A análise de dureza indicou que houve progressão da polimerização em função do tempo de armazenamento; logo após a reação de polimerização o valor médio de dureza foi de cerca de 38VHN e após sete dias este valor aumentou para cerca de 50VHN.(FONSECA et al.,2000).

As propriedades de resistência à flexão, módulo de elasticidade e microdureza Vickers de quatro compósitos comerciais (Alert, Filtek P60, Surefill e TPH Spectrum)

foram avaliadas por LOGUERCIO e colaboradores (2001). Para o teste de dureza foi aplicada carga de 100g, durante 40 segundos. O valor médio de dureza foi de cerca de 112, 107, 95 e 105, respectivamente, para os compósitos Filtek P60, Surefill, Alert e TPH Spectrum. Os autores atribuíram à presença de fibra a diferença entre os valores de dureza dos compósitos Filtek P60 e Alert, que pode ter influenciado a dispersão da luz e dificultado a progressão da reação de polimerização no compósito Alert.

O efeito de três tipos de aparelhos foto-emissores, da intensidade e do tempo de exposição à luz, além da profundidade sobre a microdureza Vickers de um compósito resinoso comercial (Charisma) foi estudado. Os aparelhos testados resultaram em polímeros com diferenças significativas de dureza Vickers e que os valores dessa propriedade diminuíram proporcionalmente com o aumento da espessura do corpo-de-prova MACHADO et al (2002).

Diferentes fontes de emissão, luz halógena de tungstênio e arco de plasma, foram empregadas na polimerização de compósitos à base de Ormocer (Admira – VOCO) e de Bis-GMA (Amelogen – Ultradent), sendo avaliada a sua influência na microdureza. Os resultados mostraram que a dureza do compósito Admira foi maior do que a do compósito Amelogen, para os dois tipos de fotoemissão. Os maiores valores de dureza foram alcançados utilizando luz halógena de tungstênio TAGTEKIN et al. (2003). Em pesquisa semelhante, TSAI e colaboradores (2003) examinaram a profundidade de polimerização e microdureza Vickers de um compósito resinoso comercial Filtek Z 250 (3M – ESPE), empregando cinco tipos de aparelhos fotoemissores, três do tipo LED (Light Emitting Diode) e dois do tipo luz halógena de tungstênio. Os valores de dureza Vickers encontrados variaram de 95-76, 78-57, 60-38 e 43-20 VHN, respectivamente, para 0, 1, 2 e 3mm de profundidade. A 4mm de profundidade somente a unidade fotoemissora Optilux 501 produziu uma superfície com dureza superficial possível de

ser mensurada (24 VHN). A dureza na superfície do compósito não variou significativamente em função das unidades fotoemissoras enquanto que abaixo da mesma o valor de dureza reduziu-se consideravelmente, principalmente para os equipamentos do tipo LED.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - COMPÓSITOS

Neste trabalho foram usados dois tipos de compósitos, um com matriz orgânica à base de monômero Bis-GMA, comercialmente denominado de CONCEPT (VIGODENT), e outro de matriz orgânica-inorgânica à base de ORMOCER, de nome comercial ADMIRA (VOCO), cujas especificações encontram-se descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Especificações do compósito Concept fornecidas pelo fabricante

Nome Comercial	CONCEPT		
Fabricante	VIGODENT		
Validade	08/2003		
Cor / Lote	A1 / 014051		
Composição	Fração Orgânica	Bis-GMA, Bis-EMA ,UDMA e Ester do ácido metacrílico	
	Fração Inorgânica	Tipo de Carga	Silicato de Bário e Alumínio
		Tamanho Médio	0,4 μm
		Tamanho Máximo	2 μm
	% Médio em peso	77,5	

Tabela 2. Especificações do compósito Admira fornecidas pelo fabricante

Nome Comercial	ADMIRA		
Fabricante	VOCO		
Validade	01/2005		
Cor / Lote	A1 / 00201		
Composição	Fração Orgânica	Bis-GMA, UDMA, BHT, TEGDMA	
	Fração Inorgânica	Tipo de Carga	Silicato de Bário e Alumínio
		Tamanho Médio	0,7 µm
		Tamanho Máximo	Não fornecido
		% Médio em peso	78%

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.2.1 - FRACIONAMENTO DOS COMPÓSITOS

Para efetuar a separação da matriz orgânica da carga inorgânica, 1g de compósito não polimerizado foi adicionado a 30ml de clorofórmio. O conjunto ficou em repouso durante 24 horas, protegido da luz e a temperatura ambiente. Passado este período, observou-se a turvação do solvente, indicando presença de frações de natureza diferentes. Foi realizada a centrifugação (Centrifuga Automatic Super Speed – Servall) da mistura por 30 minutos a 3500rpm. Observou-se a presença de duas fases. Uma fase líquida, que deve conter o monômero e outros componentes orgânicos do compósito, solúveis em clorofórmio. Uma segunda fase, sólida, ficou depositada no fundo do tubo da centrífuga. A porção líquida foi separada com auxílio de uma pipeta e colocada em outro tubo. À porção sólida remanescente foi adicionado clorofórmio e nova

centrifugação foi efetuada, observando-se novamente a formação de duas fases. As frações foram removidas conforme descrito anteriormente. Assim, o procedimento resultou em duas frações, uma sólida (componente inorgânico) e uma líquida (componentes orgânicos e clorofórmio). A fração inorgânica foi seca em estufa e o material conservado para posterior análise. A partir da fração orgânica foi feito o espectro na região do infravermelho, que será discutido posteriormente.

3.2.2 - TEOR DE CINZAS (ASTM D-297)

Com a finalidade de quantificar a fração inorgânica presente no compósito, foi feita a calcinação de cerca de 1g de material, em forno a 600°C, durante 3 horas, em atmosfera oxidante. O resíduo incombustível obtido desta análise foi caracterizado pelas técnicas de fluorescência de raios-x e análise granulométrica.

3.2.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Visando obter informações quanto a composição percentual de componentes orgânico e inorgânico do compósito, foi realizada a análise termogravimétrica da amostra, em equipamento Perkin-Elmer, entre 30 e 700°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera de nitrogênio. Esta análise é um processo contínuo que envolve a medida da variação da massa em função da temperatura, pois com o aquecimento ocorre degradação do material, e conseqüente perda de massa, sob a forma de produtos voláteis, e através de um sensor embutido no equipamento registra-se essa perda de massa através das curvas termogravimétricas.

3.2.4 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A fluorescência de raios-X foi empregada visando avaliar qualitativa e quantitativa os elementos constituintes da fração inorgânica dos compósitos, sendo conduzida em equipamento Rigaku modelo RIX 3100. Com as cinzas produzidas pela queima do compósito em atmosfera oxidante, foi confeccionada, através de prensagem, uma pastilha sendo em seguida feita a varredura dos elementos leves e pesados presentes na amostra. Os resultados foram emitidos na forma de óxidos dos metais presentes na amostra.

3.2.5 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Com o objetivo de avaliar a composição qualitativa e quantitativa da fração orgânica do compósito, foi feita a análise de ressonância magnética com núcleo de hidrogênio (^1H NMR), utilizando equipamento Varian Mercury 300. A amostra do compósito foi solubilizada em clorofórmio deuterado e analisada em condições estabelecidas pela técnica. Nas mesmas condições, foram realizados espectros de ^1H NMR de amostras conhecidas de Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA e UDMA para servir de contraprova dos compósitos utilizados neste trabalho.

3.2.6 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Com a finalidade de avaliar o tamanho e a distribuição das partículas da fração inorgânica do compósito, foi conduzida a análise do tamanho de partícula em analisador SEDIGRAPH, modelo 5100, a partir de 2g de resíduo obtido da calcinação em atmosfera oxidante, desagregado em gral e pistilo de madeira. Frações de 130 até 0,15 μm foram analisadas em meio líquido constituído de água destilada e antifloculante (metahexafosfato de sódio) com concentração de 2g/l.

3-3 - CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

O corpo-de-prova do compósito polimerizado foi preparado em molde de aço inox, cilíndrico, de dimensões de 8 mm de diâmetro interno e altura variando de 1 a 4 mm, como mostrado na Figura 4. Para cada altura foram confeccionados 5 corpos de prova. Todas as matrizes foram marcadas externamente para identificação da superfície exposta diretamente à fonte de luz. Uma lâmina de vidro foi totalmente coberta em sua parte inferior com um papel preto deixando a parte superior descoberta. Este procedimento foi adotado para que não ocorresse o espalhamento da luz pela parte inferior da matriz. Esta lâmina foi fixada numa placa de vidro de 10 cm com auxílio de uma fita adesiva. Em seguida, a matriz metálica foi presa sobre esta lâmina com cola quente, a fim de evitar o seu deslocamento durante a inserção do compósito (Figura 5). O preenchimento da matriz metálica foi feito em incrementos, com auxílio de um instrumento Suprafill S.S. White Ref. 10665, conforme representado na Figura 6. Após o preenchimento total da matriz metálica, a superfície externa superior foi coberta com uma lâmina de vidro, com a finalidade de impedir o contato do compósito com o oxigênio, o que poderia alterar o grau de conversão na superfície. A amostra foi ativada utilizando-se uma unidade fotoemissora de luz, Optilux 501- Demetron, com intensidade de $730 \pm 10 \text{ mW/cm}^2$, verificada através de um radiômetro embutido no equipamento, durante 40 segundos, estando a ponta da unidade fotoemissora perpendicular ao corpo-de-prova (Figuras 7 e 8). Todo o procedimento foi executado em ambiente escuro. Após a polimerização, todas as amostras foram estocadas em estufa Olidef nº 1 por 24h, a temperatura de 37°C, permitindo assim uma complementação da polimerização, durante o período de estocagem. O corpo-de-prova concluído pode ser visualizado na Figura 9.

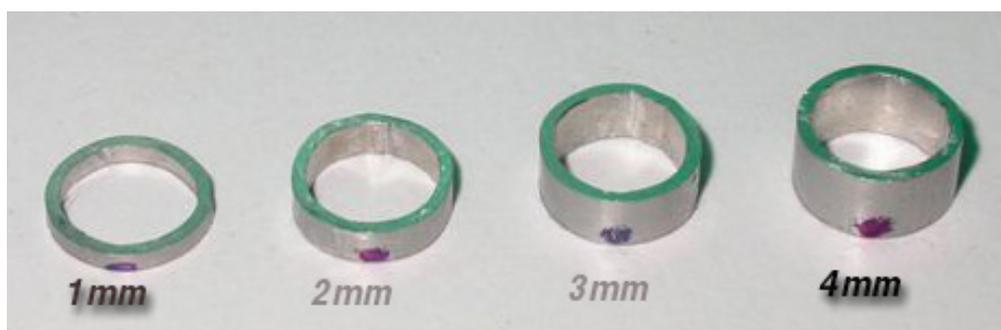


Figura 4. Matrizes metálicas utilizadas na confecção dos corpos de prova



Figura 5. Matriz metálica sobre a lâmina de vidro



Figura 6. Preenchimento total da matriz metálica



Figura 7. Unidade Fotoemissora e radiômetro

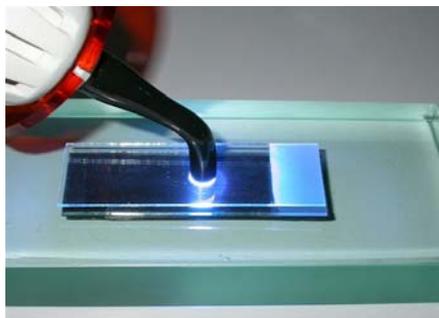


Figura 8. Fotoemissão de luz no corpo-de-prova



Figura 9. Corpo-de-prova concluído

3.4 - ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Visando caracterizar qualitativamente o constituinte orgânico assim como avaliar o grau de conversão monomérica do compósito, foi feito espectro na região do infravermelho, antes e após a polimerização do material, utilizando o espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1720 X, em ausência de luz.

Para o compósito não-polimerizado foi usada a técnica do filme vazado sobre célula de brometo de potássio (KBr), utilizando cerca de 0,5g da amostra dissolvida em clorofórmio e espalhada sobre a célula, formando uma camada fina e homogênea. Após volatilização do solvente, foram utilizadas integração de 40 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} , com comprimento de onda na faixa de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. No espectro foram

registradas as absorções dos grupamentos químicos presentes na amostra, sendo selecionadas uma absorção referência e outra variável, para o cálculo do grau de conversão monomérica do compósito. Foi selecionada a absorção 1609 cm^{-1} como referência, atribuída a ligação C=C de anel aromático, e a absorção a 1638 cm^{-1} como variável, referente ao grupamento C=C do metacrilato de metila, estabelecendo-se uma linha base entre 1800 a 1500 cm^{-1} . Uma vez fixadas essas bandas, foi verificado o grau de conversão monomérico através do acompanhamento da evolução destas bandas no corpo-de-prova polimerizado.

Uma vez que o compósito após a polimerização se apresentaria como um material termorrígido, portanto insolúvel, para a análise do grau de conversão monomérica foi confeccionada uma pastilha da amostra em KBr. Foi retirada uma porção de amostra das superfícies superior e inferior do corpo-de-prova, sob a forma de pó, com auxílio de uma broca de aço esférica número 6 (KG Sorensen), acoplada a um micro motor elétrico (Dentec) (Figura 10). O material pulverizado (aproximadamente 1 mg) foi misturado a 50 mg de KBr, e macerado em um gral até obtenção de uma mistura homogênea. A mistura foi levada a um pastilhador acoplado a uma bomba a vácuo, e prensada com uma pressão de 350 kg/cm^2 , onde permaneceu por 5 minutos, sendo removida e levada ao suporte do espectrômetro. Estes procedimentos estão mostrados nas Figuras 11-15. Foram preparadas pastilhas da superfície inferior do corpo-de-prova representando as profundidades de 1, 2, 3, e 4mm, e da superfície superior representando 0 mm, 2 corpos-de-prova de cada profundidade foram escolhidos aleatoriamente para obtenção do pó, totalizando 8 amostras. Após a confecção de cada pastilha, todas as peças utilizadas foram limpas com clorofórmio para que não houvesse contaminação de uma amostra para outra.



Figura 10. Remoção do pó da superfície do compósito



Figura 11. Maceração do KBr + pó do Compósito

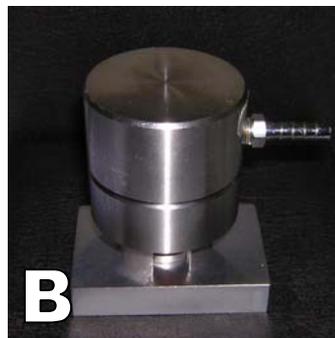
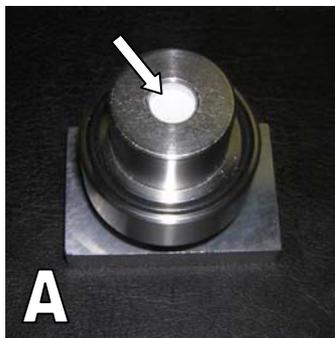


Figura 12. A. Pó misturado colocado no pastilhador B. Pastilhador montado



Figura 13. Pastilhador colocado na prensa



Figura 14. Pastilha no suporte



Figura 15. Suporte + pastilha no Espectrofotômetro

3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Para avaliação da microestrutura, o compósito foi analisado em microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940A. A amostra foi embutida em resina epóxi e polida; posteriormente foi recoberta com uma fina camada de ouro e as micrografias obtidas a uma voltagem de 15kV. Foi observada a superfície da amostra polimerizada assim como sua seção transversal, para comparação da distribuição das cargas em ambas regiões do material.

3.6 - ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Na realização do ensaio de microdureza Vickers utilizou-se o aparelho LEITZ DUROMET 2, visualizado na Figura 16. O corpo-de-prova foi confeccionado do mesmo modo que aquele empregado na determinação do grau de conversão

monomérica. Fez-se necessário um acabamento superficial adequado, conduzido mediante polimento utilizando lixas de granulação 600 e 1200, sob refrigeração, seguido de polimento com pasta de diamante de 3 e 1 μ m. Foram avaliados 3 corpos de prova para cada profundidade de polimerização. Inicialmente o corpo-de-prova foi colocado na base do aparelho, sendo realizada a focalização da superfície através de um microscópio embutido no aparelho com 400x de aumento. Sobre a superfície do corpo-de-prova realizou-se a impressão com diamante Vickers (Figura 17) de forma quadrada e base piramidal acoplada no próprio aparelho, tendo sido aplicada uma carga de 50g, durante 30 segundos. Em cada superfície 16 impressões foram realizadas, respeitando-se o espaço de 2,5x do diâmetro da diagonal da impressão. Essas impressões foram medidas e transformadas em números de dureza Vickers.



Figura 16. Durômetro

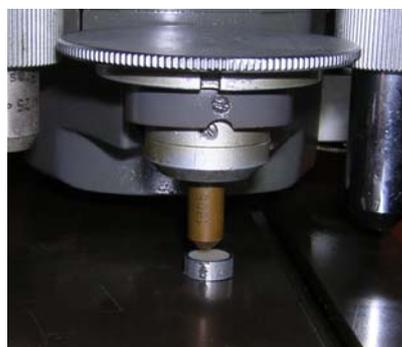


Figura 17. Impressão no corpo-de-prova

4 – RESULTADOS

Os resultados dos ensaios aplicados na caracterização qualitativa e quantitativa dos compósitos utilizados neste estudo serão apresentados nesta secção, bem como os resultados do grau de conversão monomérica e dureza Vickers.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A identificação qualitativa da fração orgânica dos compósitos foi feita através de espectrometria na região do infravermelho, visando o conhecimento dos principais grupamentos químicos presentes nas amostras. O espectro da fração orgânica dos compósitos *Admira* e *Concept* são mostrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Observa-se que os espectros são bastante similares, contendo basicamente os mesmos grupamentos químicos, característicos de estruturas químicas do tipo éster, éter, hidroxila, de natureza alifática e aromática. Nas Tabelas 3 e 4 estão relacionados os grupamentos químicos, sua atribuição, número de onda e vibrações moleculares observados nos espectros da fração orgânica dos compósitos *SIDERIDOU* (2002) e *XU et al.* (1997).

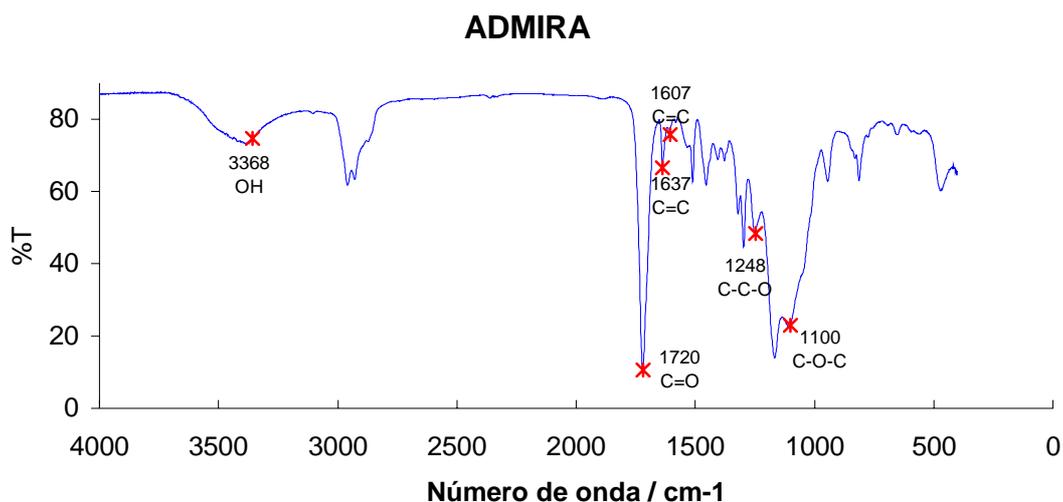


Figura 18. Espectro no infravermelho da fração orgânica do compósito *Admira*

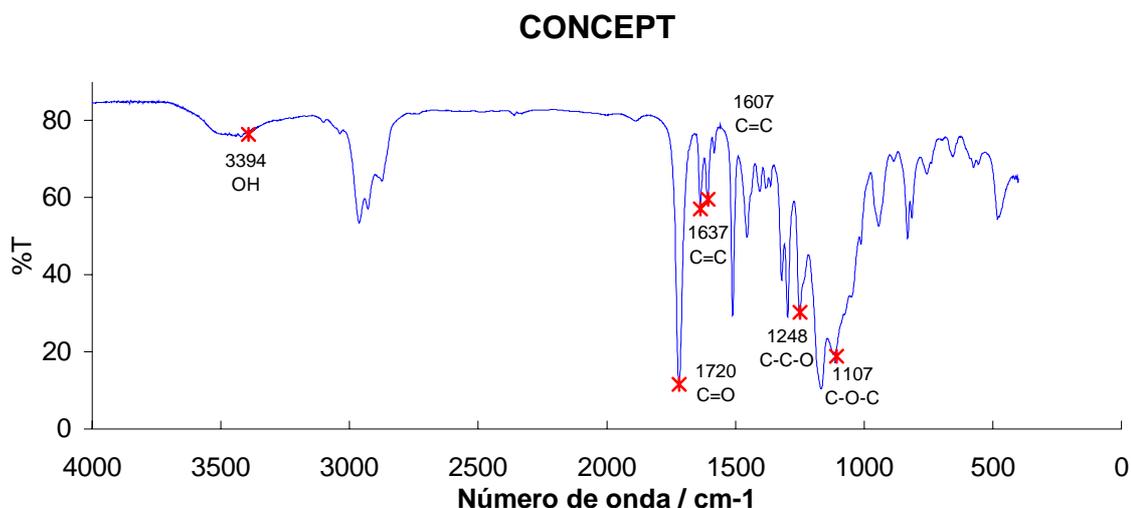


Figura 19. Espectro no infravermelho da fração orgânica do compósito Concept

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos da fração orgânica do compósito Admira, por espectrometria no infravermelho

GRUPAMENTO	ATRIBUIÇÃO	Nº DE ONDA (cm ⁻¹)	VIBRAÇÕES MOLECULARES
Éster	C=O	1720	Deformação Axial
Insaturação	C=C	1637	Deformação Axial
Aromático	C=C	1607	Deformação Axial
Éster	C-C-O	1248	Deformação Axial
Éter	C-O-C	1100	Deformação Axial
Hidroxila	OH	3368	Deformação Axial

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da fração orgânica do compósito Concept, por espectrometria no infravermelho

GRUPAMENTO	ATRIBUIÇÃO	Nº DE ONDA (cm ⁻¹)	VIBRAÇÕES MOLECULARES
Éster	C=O	1720	Deformação Axial
Insaturação	C=C	1637	Deformação Axial
Aromático	C=C	1607	Deformação Axial
Éster	C-C-O	1248	Deformação Axial
Éter	C-O-C	1107	Deformação Axial
Hidroxila	OH	3394	Deformação Axial

A determinação quantitativa da composição percentual das frações orgânica e inorgânica dos compósitos foi feita através do teor de cinzas e de análise termogravimétrica.

Pela análise do teor de cinzas foi possível determinar o teor de fração inorgânica contida no compósito, uma vez que toda a fração orgânica é queimada durante a calcinação. Subtraindo-se o valor da fração inorgânica de 100, obtém-se o percentual da fração orgânica do compósito. Os resultados são apresentados na Tabela 5. Nota-se que os percentuais são semelhantes mostrando alto conteúdo da fração inorgânica para os dois compósitos analisados.

Tabela 5. Composição percentual das frações orgânica e inorgânica dos compósitos, por calcinação

Compósito	Fração Orgânica	Fração Inorgânica
ADMIRA	28%	72 %
CONCEPT	27%	73%

As curvas termogravimétricas dos compósitos são mostradas nas Figuras 20 e 21, respectivamente, Admira e Concept. A linha contínua ilustra a decomposição térmica da amostra enquanto a linha pontilhada representa a curva derivada, onde o máximo do pico indica a temperatura onde ocorre o máximo de decomposição da amostra. Em ambas as curvas, o intervalo de temperatura no qual ocorre a perda de massa é similar; observam-se também dois decaimentos que podem ser atribuídos à mistura de monômeros ou a queima de apenas um monômero, em duas etapas. Observando-se a curva de derivada do compósito Admira verifica-se que a perda de massa ocorre em dois estágios principais em torno de 150- 360°C e 360-500°C, embora seja

claramente identificado 2 picos no primeiro estágio de queima da amostra. No caso do compósito Concept, a curva de derivada mostra que o processo de perda de massa ocorreu em dois estágios bem definidos em torno de 150-370°C e 370-500°C, embora também seja identificado 2 picos no primeiro estágio de queima da amostra, com intensidade diferente do compósito Admira. Esse resultado é indicativo de que os compósitos possuem composição monomérica diferente. Na Tabela 6 está indicada a composição percentual de cada compósito obtida a partir da respectiva curva termogravimétrica. Comparando-se o teor de material inorgânico obtido pelos dois métodos, verifica-se que os compósitos estudados têm aproximadamente o mesmo percentual carga. Pode-se concluir que o compósito Admira contém apenas um pequeno percentual do componente Ormocer, e assim não é correto dizer que o compósito é à base de Ormocer. Esse material atuou como um compatibilizante na formulação.

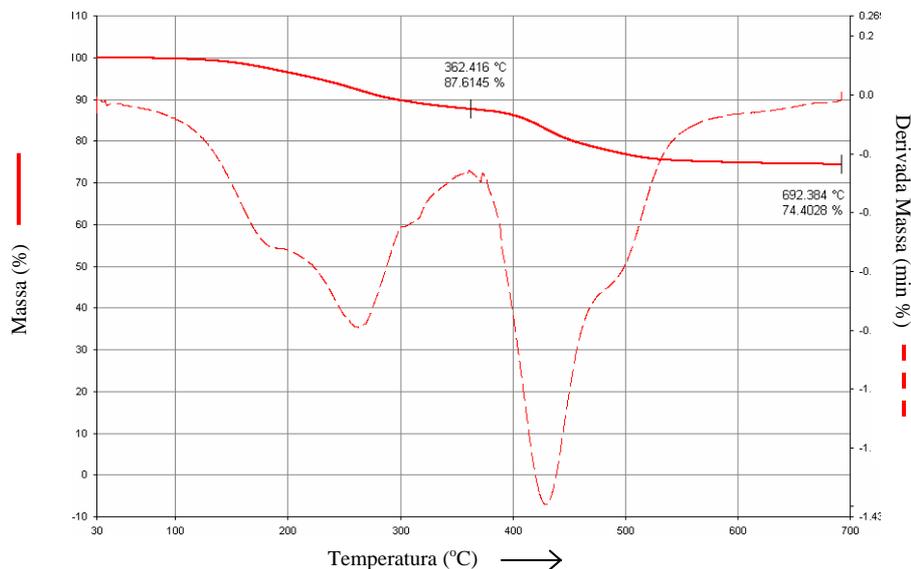


Figura 20. Curva termogravimétrica do compósito Admira

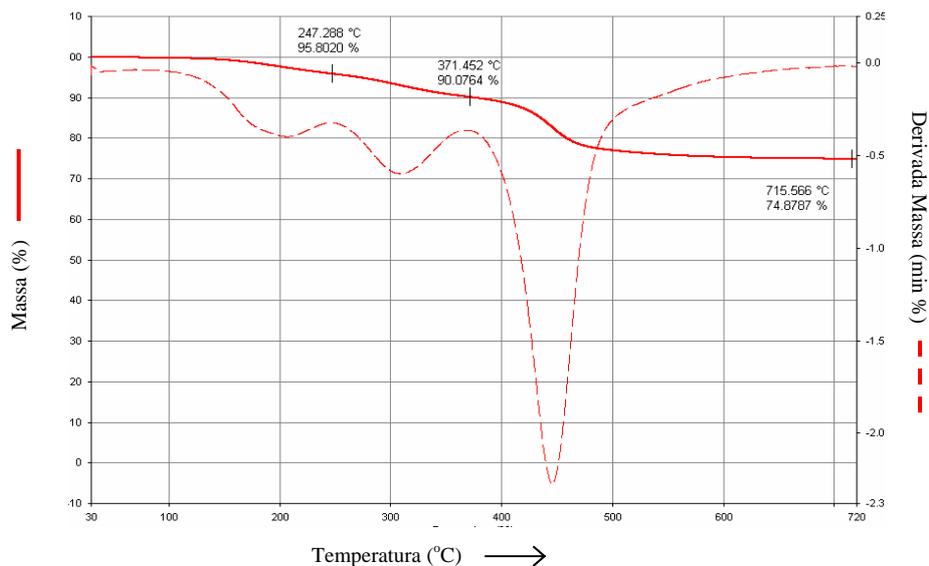


Figura 21. Curva termogravimétrica do compósito Concept

Tabela 6. Composição percentual dos compósitos, por termogravimetria

Compósito	Intervalo de temperatura (°C)	Fração orgânica (perda de massa) (%)	Fração inorgânica (material incombustível) (%)
ADMIRA	150-360	14	74
	360-500	12	
CONCEPT	150-370	10	75
	370-500	15	

A análise de fluorescência de raios-x das cinzas, obtidas por calcinação, permitiu qualificar e quantificar os componentes da fração inorgânica dos compósitos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7. A análise de fluorescência de raios-x indicou que os compósitos têm basicamente a mesma composição inorgânica, em termos de óxidos, tanto qualitativa quanto quantitativa. O resultado fornecido como óxidos dos elementos presentes na amostra não garante que tenham sido acrescentados na formulação do compósito nesta forma.

Tabela 7. Composição percentual da fração inorgânica dos compósitos

Compósito	Composição (%)			
	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
ADMIRA	56,0 %	33,8 %	10,0 %	0,15 %
CONCEPT	57,8 %	32,5 %	9,43 %	0,15 %

Quanto ao tamanho médio de partícula da fração inorgânica dos compósitos, os valores foram 22,09 e 23,32 μ m, para as amostras Concept e Admira, respectivamente. Os valores encontrados são muito superiores àqueles informados pelos fabricantes, 0,4 μ m (Concept) e 0,7 μ m (Admira).

Visando reconhecer e quantificar os constituintes da fração orgânica dos compósitos, foi usada a análise de ressonância magnética nuclear de próton, no estado líquido. Os espectros de ¹H NMR da fração orgânica dos compósitos estão mostrados em anexo. Apresentam deslocamentos químicos que caracterizam moléculas orgânicas nas quais o átomo de hidrogênio encontra-se ligado a átomos de carbonos que formam estruturas insaturadas, tanto alifática quanto aromática, ou ainda, o átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de carbono que está combinado a um heteroátomo, por exemplo, ao átomo de oxigênio, formando ligações do tipo éter ou éster. Na Tabela 8 estão relacionados os principais deslocamentos encontrados nos espectros dos compósitos. A comparação entre os espectros de ¹H NMR dos compósitos e os espectros de amostras conhecidas de monômeros comerciais Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA indicou a presença de deslocamentos comuns, conforme mostrado na Tabela 9. Não foi observado deslocamento químico atribuído ao monômero UDMA, o que pode indicar presença insignificante (menor que 1%) ou ausência deste componente. Os fabricantes informaram que o monômero UDMA está presente na formulação dos compósitos, o

que mostra a imprecisão das informações fornecidas.

Os picos relativos aos deslocamentos químicos selecionados, no espectro de cada compósito, foram integrados e relacionados entre si para a determinação da composição monomérica percentual dos compósitos. A quantificação da fração orgânica do compósito Admira foi realizada dividindo-se a área do pico da região referente à porção aromática e éter da molécula (a) pelo número representativo de hidrogênios (b), obtendo-se assim a área corrigida para cada hidrogênio (x). A área total corrigida (y) foi obtida pela soma da contribuição da área corrigida de cada componente. Dividindo-se a área corrigida de cada monômero pela área total obteve-se a composição monomérica em mol% (c). Na determinação da composição monomérica percentual em peso, os valores da contribuição em mol% de cada monômero (Bis-GMA e TEGDMA) foram corrigidos multiplicando-se pelo seu respectivo peso molecular (PM) (d), sendo a correção total obtida pela soma de ambas contribuições (e). O percentual em peso de cada monômero na formulação foi calculado dividindo-se a contribuição individual de cada monômero (d) pela contribuição global (e). Os passos seguidos para o cálculo estão descritos na Tabela 10. O cálculo da composição percentual da fração orgânica do compósito Concept foi realizado da mesma forma, considerando-se que havia também na sua formulação o monômero (Bis-EMA). Os passos seguidos para o cálculo estão descritos na Tabela 11. Na Tabela 12 está informada a composição monomérica percentual de cada compósito, corrigida em relação ao percentual de fase orgânica do compósito.

Os resultados mostraram que a fração orgânica do compósito Admira é constituída de cerca de 2/3 de Bis-GMA e o 1/3 restante é composta de diluente TEGDMA. Este resultado corrobora a conclusão da análise de fluorescência de raios-X onde se constatou que o compósito Admira contém um pequeno percentual de Ormocer

e não pode ser considerado um material 100% à base deOrmocer. O compósito Concept é constituído de cerca de 4/5 de Bis-GMA e 1/5 de diluentes, TEGDMA e Bis-EMA. Os dois compósitos apresentam o monômero Bis-GMA como principal componente enquanto que o compósito Admira contém 6 vezes mais o monômero TEGDMA do que o compósito Concept.

Tabela 8. Principais deslocamentos químicos de ^1H NMR assinalados nos espectros da fração orgânica dos compósitos

Compósito	Deslocamento químico (ppm)
Concept Admira	0-3,5 hidrogênio ligado a carbono alifático
	3,5-4,5 hidrogênio ligado a carbono ligado a oxigênio
	5,5-6,5 hidrogênio ligado a carbono insaturado
	6,8-7,2 hidrogênio ligado a carbono aromático

Tabela 9. Principais deslocamentos químicos de ^1H NMR coincidentes entre os espectros dos compósitos e de amostras conhecidas de monômeros comerciais

Compósito	Monômero	Deslocamento químico (ppm)
Concept	Bis-GMA	6,96 e 7,2
	TEGDMA	3,72
	Bis-EMA	1,805
Admira	Bis-GMA	6,96 e 7,2
	TEGDMA	3,72

Tabela 10. Demonstrativo dos cálculos utilizados na determinação da composição percentual da fração orgânica do compósito Admira

Admira	área do pico (a)	n ^o de H ⁻ (b)	a/b=x (x)	área total (y)	x/y= c mol % (c)	PM	C x PM=d (d)	(e)	d/e x100 (%)
Bis-GMA	2,58	8	0,6450	1,2525	51,5	512	26368	40239	65,52
TEGDMA	2,43	4	0,6075		48,5	286	13871		34,47

Tabela 11. Demonstrativo dos cálculos utilizados na determinação da composição percentual da fração orgânica do compósito Concept

Concept	área do pico (a)	nº de H (b)	a/b=x (x)	área total (y)	x/y= c mol % (c)	PM	C x PM=d (d)	(e)	d/e.100 % em peso
Bis-GMA	12,54	4	6,27	8,27	75,81	512	38814	48148	80,61
TEGDMA	3,18	2	0,795		9,61	286	2748		5,7
Bis-EMA	2,41	2	1,205		14,57	452	6585		13,67

Tabela 12. Valores quantitativos da fração orgânica dos compósitos Admira e Concept

Fração Orgânica			
Admira		Concept	
25,6%		25,1%	
Bis-GMA	16,8%	Bis-GMA	20,2%
		TEGDMA	1,5%
TEGDMA	8,8%	BISEMA	3,4%

4.2 - GRAU DE CONVERSÃO - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Foram feitos espectros na região do infravermelho dos compósitos, antes e após a polimerização. Nota-se uma diminuição da intensidade da absorção referente à ligação C=C da porção metacrilato da molécula de monômero nos compósitos, conforme pode ser verificado nas Figuras 22 a 25. Pode-se então calcular o grau de conversão monomérica de acordo com o descrito no item Materiais e Métodos desta Tese. Os

valores de absorvância na região do infravermelho para os compósitos não polimerizados estão dispostos nas Tabelas 13 e 14. A razão entre os valores da absorvância da ligação dupla de carbono alifático (1638 cm⁻¹) pela absorvância da ligação dupla de carbono aromático (1609 cm⁻¹) foi calculada para as três amostras de cada compósito, e as médias utilizadas no cálculo do grau de conversão monomérica, empregando-se a Equação 4. Os valores estão expressos na Tabela 15. Os valores de absorvância a 1638 e 1609 cm⁻¹ dos compósitos polimerizados, a diferentes profundidades (n=5, para 1, 2,3 e 4 mm / n=8 para 0 mm), foram determinadas e encontram-se dispostos na Tabela 16. Na Tabela 17 estão expressos os valores percentuais do grau de conversão monomérica nas diferentes profundidades dos compósitos. Os valores médios de conversão monomérica dos diferentes compósitos, a diferentes profundidades, encontram-se dispostos nas Tabelas 18 e 19. O grau de conversão monomérica do compósito Admira foi constante para todas as profundidades variando de 48 a 53%. Para o compósito Concept os valores do grau de conversão foram semelhantes até a profundidade de 3mm, entretanto a partir desta profundidade o grau de conversão monomérica atingiu valor menor. Na Figura 26 pode-se observar que o valor do grau de conversão monomérica do compósito Admira foi superior ao encontrado para o compósito Concept em todas as profundidades testadas.

$$\text{Graude conversão (\%)} = 100 - \frac{\left[\frac{\text{abs}(\text{C}=\text{C})_{\text{alifático}}}{\text{abs}(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}}} \right]_{\text{polímero}}}{\left[\frac{\text{abs}(\text{C}=\text{C})_{\text{alifático}}}{\text{abs}(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}}} \right]_{\text{monômero}}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

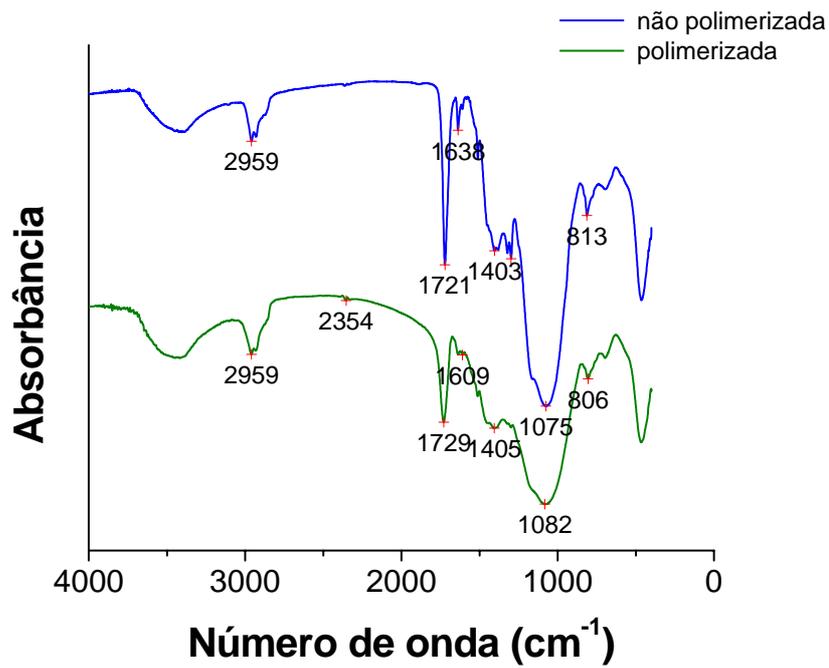


Figura 22. Espectro da resina A não polimerizada X resina A polimerizada

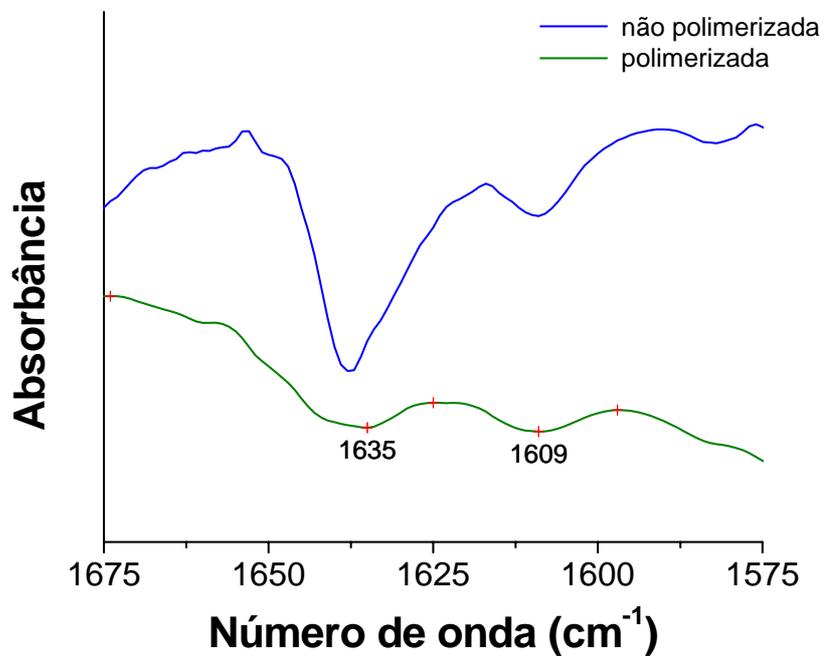


Figura 23. Espectro da resina A não polimerizada X resina A polimerizada na região entre 1675 e 1575 cm⁻¹.

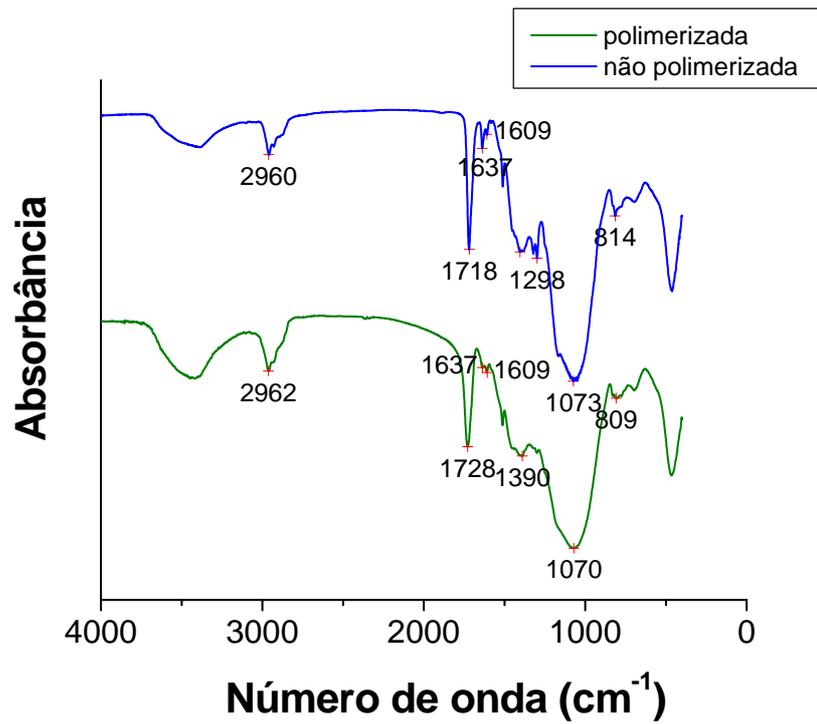


Figura 24. Espectro da resina C não polimerizada X resina C polimerizada

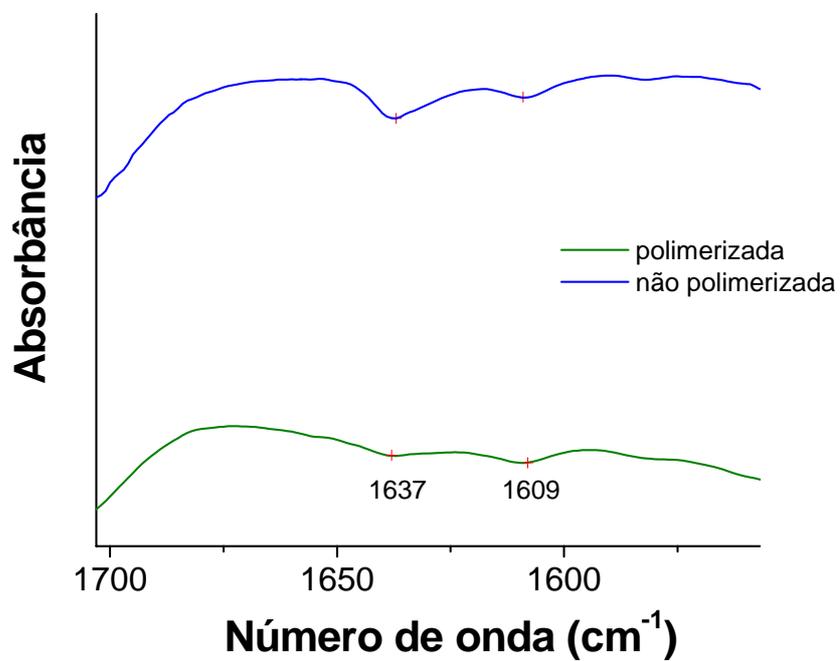


Figura 25. Espectro da resina C não polimerizada X resina C polimerizada na região entre 1675 e 1550 cm⁻¹.

Tabela 13. Valores de absorvância a 1638 e 1609 cm⁻¹ do compósito Admira

ADMIRA		
CP	1638	1609
A1	0,1881	0,0593
A2	0,0739	0,0248
A3	0,1454	0,0477

Tabela 14. Valores de absorvância a 1638 e 1609 cm⁻¹ do compósito Concept

CONCEPT		
CP	1638	1609
C1	0,1265	0,1097
C2	0,0442	0,038
C3	0,1095	0,0936

Tabela 15– Média da razão entre as absorvâncias a 1638 e 1609 cm⁻¹.

	ADMIRA	CONCEPT
Amostra 1	3,1720	1,1531
Amostra 2	2,9798	1,1632
Amostra 3	3,0482	1,1699
MÉDIA	3,0667	1,1621
Desvio padrão	0,0084	0,0974

Tabela 16. Valores das Absorbâncias a 1638 cm⁻¹ e 1609 cm⁻¹ dos compósitos polimerizados

		ADMIRA		CONCEPT	
Profundidade	CP	1638	1609	1638	1609
0 mm	1	0,0388	0,0261	0,0892	0,1630
	2	0,1184	0,0917	0,1051	0,1533
	3	0,0951	0,0703	0,0718	0,1049
	4	0,1149	0,0827	0,0654	0,0947
	5	0,1310	0,0894	0,0668	0,1004
	6	0,1238	0,0833	0,0965	0,1616
	7	0,0750	0,0490	0,1059	0,1633
	8	0,1235	0,0849	0,1507	0,2836
1 mm	1	0,0548	0,0548	0,0844	0,1411
	2	0,0732	0,0466	0,0457	0,0755
	3	0,0617	0,0405	0,0518	0,0776
	4	0,0620	0,0377	0,0714	0,1044
	5	0,0580	0,0384	0,0804	0,1192
2 mm	1	0,0677	0,0429	0,5420	0,0760
	2	0,1117	0,0704	0,0863	0,1174
	3	0,1240	0,0767	0,0876	0,1184
	4	0,0970	0,0591	0,1239	0,1576
	5	0,1374	0,0892	0,0628	0,0899
3 mm	1	0,0866	0,0526	0,1222	0,1815
	2	0,0647	0,0362	0,1397	0,2004
	3	0,0732	0,0419	0,1091	0,1583
	4	0,0627	0,0522	0,0854	0,1237
	5	0,0788	0,0577	0,1371	0,1928
4 mm	1	0,0635	0,0430	0,2632	0,2941
	2	0,0862	0,0584	0,2826	0,3144
	3	0,1055	0,0708	0,3643	0,4070
	4	0,1085	0,0712	0,2241	0,2324
	5	0,0963	0,0653	0,1907	0,1916

Tabela 17. Grau de conversão dos compósitos Admira e Concept

		GRAU DE CONVERSÃO	
Profundidade	CP	ADMIRA	CONCEPT
0 mm	1	51,52	52,91
	2	57,90	41,00
	3	55,89	41,10
	4	54,70	40,57
	5	52,22	42,74
	6	51,54	48,61
	7	50,09	44,19
	8	52,57	54,27
1 mm	1	67,39	48,53
	2	48,78	47,91
	3	50,32	42,56
	4	46,37	41,15
	5	50,75	41,96
2 mm	1	48,54	38,63
	2	48,26	36,74
	3	47,28	36,33
	4	46,48	32,35
	5	49,77	39,89
3 mm	1	46,31	42,06
	2	41,72	40,01
	3	43,03	40,69
	4	60,83	40,59
	5	55,47	38,81
4 mm	1	51,85	22,99
	2	51,87	22,65
	3	51,41	22,97
	4	50,31	17,02
	5	51,91	14,35

Tabela 18. Valores médios do grau de conversão do compósito Concept

Profundidade	RESINA CONCEPT Bis-GMA	
	GRAU DE CONVERSÃO	
	Média%	Desvio Padrão
0,0 mm	45,68	5,2
1,0 mm	44,42	3,5
2,0 mm	36,79	2,9
3,0 mm	40,43	1,2
4,0 mm	20,00	4,0

Tabela 19. Valores médios do grau de conversão do compósito Admira

Profundidade	RESINA ADMIRA ORMOCER	
	GRAU DE CONVERSÃO	
	Média%	Desvio Padrão
0,0 mm	53,30	2,6
1,0 mm	52,72	8,4
2,0 mm	48,07	1,3
3,0 mm	49,47	8,3
4,0 mm	51,47	0,7

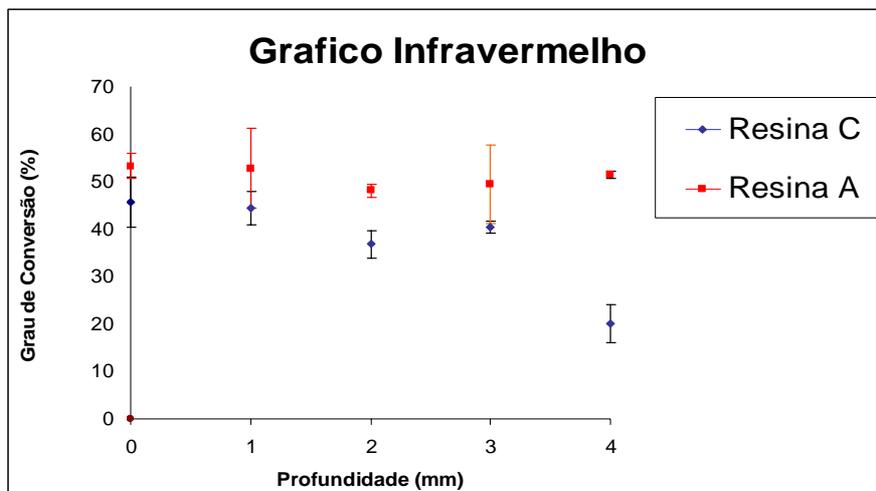


Figura 26. Gráfico do grau de conversão x profundidade dos compósitos Concept e Admira

4.3 - DUREZA

Após medição dos valores das diagonais das impressões e cálculo destas, foi realizada a média dos valores de dureza obtidos para cada profundidade, estes valores estão expressos nas Tabela 20 e 21. O valor médio de microdureza Vickers para o compósito Admira foi maior do que do compósito Concept para todas as profundidades testadas. O valor de microdureza diminuiu conforme aumentou a profundidade, para ambos compósitos. Não foi possível estabelecer a microdureza do compósito Concept na profundidade de 4mm, pois esta não apresentou impressões compatíveis para que fosse possível o cálculo da microdureza nesta profundidade.

Tabela 20. Valores médios de microdureza Vickers dureza do compósito Concept

Profundidade	RESINA CONCEPT BIS-GMA	
	DUREZA VICKERS	
	Média	Desvio Padrão
0,0 mm	56,0	3,77
1,0 mm	57,1	3,15
2,0 mm	54,3	3,62
3,0 mm	47,5	3,91
4,0 mm	-	-

Tabela 21. Valores médios de microdureza Vickers do compósito Admira

Profundidade	RESINA ADMIRA ORMOCER	
	DUREZA VICKERS	
	Média	Desvio Padrão
0,0 mm	61,0	4,53
1,0 mm	59,9	3,87
2,0 mm	56,7	5,39
3,0 mm	53,8	5,35
4,0 mm	52,1	3,39

5 - DISCUSSÃO

A conversão de monômero em polímero em compósitos resinosos é um assunto de extrema importância, considerando sua íntima relação com as propriedades físicas, químicas e biológicas das restaurações. As propriedades dos compósitos não dependem apenas da quantidade de duplas ligações remanescentes, mas também da natureza da molécula de polímero e das partículas de carga (WU, 1983, CHUNG, 1990, KALLIYANA, 1998, ASMUSSEM, 1998).

Neste trabalho inicialmente foram analisados, após separação das frações orgânica e inorgânica pela técnica de fracionamento, os monômeros utilizados nos compósitos dentais. Por espectrometria no infravermelho, foram identificados os principais grupamentos químicos presentes na fração orgânica dos compósitos dentais utilizados em restaurações dentárias, que foram os mesmos aos observados por XU e colaboradores (1997) em seus estudos. Na análise dos espectros foi possível estabelecer uma banda de absorção variável e uma outra banda de referência interna, necessárias para a determinação do grau de conversão monomérica (GUERRA, DURÁN & ORTIZ, 1996).

O grau de conversão monomérica é medido pela porcentagem de ligações duplas do compósito capaz de converter-se em polímero. Este é um fator que pode influenciar nos resultados das propriedades mecânicas das resinas compostas (PEUTZFEDT, 2000). Na literatura diversos estudos (RUYTER & SVENDSEN, 1978, FERRACANE & GREENER, 1986, ASMUSSEN, 1998) relatam que o grau de conversão monomérica e as propriedades dos compósitos resinosos polimerizados pela ação de luz dependem da fonte de luz, do sistema iniciador, da estrutura química do monômero, da capacidade da molécula monomérica se difundir no meio reacional, do tipo e quantidade de

partícula de carga, da distância entre a fonte da luz e o material restaurador, dentre outros (WU, 1983).

Devido a todos esses fatores, foi feita a caracterização dos compósitos utilizados neste estudo de modo a explicar as diferenças de comportamento após a reação de polimerização. Os compósitos apresentaram teor de frações orgânica e inorgânica similares. Por calcinação, os valores de fração orgânica foram 28 e 27% para os compósitos Admira e Concept, respectivamente. O conteúdo de carga foi 72 e 73%, respectivamente. Na análise termogravimétrica, os valores da fração orgânica foram ligeiramente menores quando comparados aos resultados da calcinação, sendo de 25,6 e 25,1% para os compósitos Admira e Concept, respectivamente; a fração inorgânica foi 74,4 e 74,9%, respectivamente. Esses percentuais estão bastante próximos aquelas informados pelos fabricantes, conforme descrito nas Tabelas 1 e 2.

Por fluorescência de raios-X, foi identificada e quantificada a composição da fração mineral dos compósitos testados neste estudo. Observou-se que a composição era similar, apresentando os mesmos componentes e percentuais quantitativos para ambos compósitos, tendo como predominância a presença de SiO_2 , com cerca de 57%, de BaO , com cerca de 33%, e de outros elementos em menor quantidade como Al_2O_3 e Na_2O .

As propriedades físicas e mecânicas associadas aos compósitos restauradores dentais são influenciadas pelo grau de conversão monomérica na polimerização. Mesmo uma pequena alteração na extensão da conversão durante a polimerização pode causar uma grande variação nas propriedades de alguns polímeros, pois afetam a densidade de ligações cruzadas na rede polimérica (KIM, 2002). O índice de conversão influencia propriedades dos compósitos tais como contração de polimerização, biocompatibilidade e resistência ao desgaste. Limitando-se o grau de conversão monomérica, a contração pode ser minimizada, no entanto, uma alta conversão é importante para se conseguir boa

propriedade mecânica e boa biocompatibilidade, visto que o monômero residual poderá ser liberado, causando efeitos citotóxicos (WU, 1983, JOHAN, 1999).

O grau de conversão monomérica dos compósitos em função da profundidade variou entre 20% a 45% para o compósito Concept e 48% a 53% para o compósito Admira. O compósito Concept apresentou um decréscimo significativo nos valores de conversão a partir de 3mm de espessura, possivelmente devido à diferença de composição da matriz orgânica, ao tipo e ao tamanho de partículas de carga.

Na literatura, diversos estudos (RUYTER & GYOROSI, 1976, RUYTER & OYSAED, 1982, FERRACANE & GREENER, 1984, CHUNG & GREENER, 1988, TEDESCO, 2001 e HALVORSON, ERICKSON & DAVIDSON, 2003) relatam valores de grau de conversão monomérica similares aos encontrados no presente estudo. STANSBURY (2001) explica que devido às limitações impostas pela formação da rede polimérica, o nível de conversão de um compósito restaurador polimerizado pela ação de luz é de cerca de 45–75%.

Alguns estudos (VANKERCKHOVEN, 1982, ASMUSSEM, 1998, IMAZATO, 2001) revelam que compósitos resinosos à base de monômeros Bis-GMA e TEGDMA contendo alto teor de Bis-GMA apresentam menor grau de conversão monomérica. Isto poderia explicar o comportamento dos compósitos analisados neste estudo, uma vez que o compósito Admira apresentou um conteúdo de Bis-GMA inferior ao do compósito Concept, 65,52 e 80,61%, respectivamente. Também é concordante com os resultados obtidos por ASMUSSEM (1982) que afirma que o número de ligações duplas remanescentes diminui com o aumento do conteúdo de monômero diluente (TEGDMA) nos compósitos dentários. O compósito Admira analisado neste trabalho apresentou valor de conversão constante em todas as profundidades, entretanto o compósito Concept apresentou um valor de conversão significativamente menor após a

profundidade de 3mm; em todas as profundidades, o compósito Admira apresentou maior grau de conversão monomérica quando comparado ao compósito Concept. Ainda em relação ao grau de conversão monomérica dos compósitos, foi verificado que o monômero TEGDMA exerceu melhor efeito plastificante sobre o Bis-GMA, do que os monômeros BISEMA e UDMA e que o grau de conversão monomérica aumentou na seguinte ordem Bis-GMA < Bis-EMA < UDMA < TEGDMA (SIDERIDOU, TSERKI & PAPANASTASASIOU (2002)). Estes resultados confirmam àqueles obtidos nesta Tese.

A correlação entre o grau de conversão monomérica, em função da profundidade de polimerização, e a microdureza Vickers dos compósitos avaliados neste estudo mostrou que quanto maior o grau de conversão maior é o valor de microdureza. Nas maiores profundidades testadas verificou-se que o valor de microdureza era menor, o que é ratificado pelos estudos de NEVES e colaboradores (2002), PEREIRA (2000) e COOK (1980). A dispersão de luz é um fator primordial para que o material possa atingir valores adequados de conversão monomérica (RUYTER,1982). A dispersão é máxima quando o tamanho da partícula de carga for metade do comprimento de onda da fonte luminosa. Em função da maioria das fontes luminosas terem um pico de comprimento de onda na faixa de 450-500 nm, o tamanho ideal de partícula de carga equivale a 0,25 µm. Logo melhores resultados com relação à profundidade de polimerização acontecem para os compósitos que possuem partículas convencionais, justificando que os compósitos a base de micropartículas, 0,04µm de diâmetro, possuam menor profundidade de polimerização (PEREIRA, 2000). Este fato de certa forma poderia explicar porque o compósito Admira apresentou maior profundidade de polimerização em relação ao Concept, já que na análise de microscopia eletrônica de varredura, o tamanho médio de partículas do primeiro foi relativamente maior do que a

do segundo, como mostrado na Figura 27.

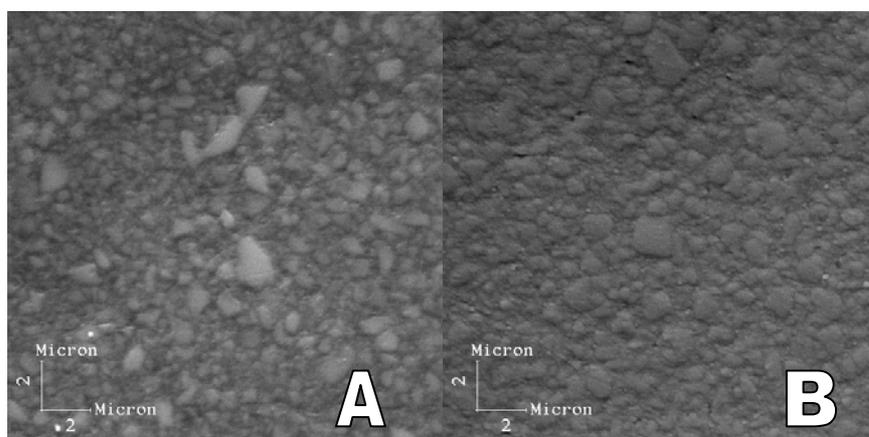


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura do compósito Concept (A) e Admira (B).

Clinicamente, a profundidade de polimerização dos compósitos é um fator relevante, visto que em cavidades amplas, a inserção do material deve ser realizada de forma incremental, como estabelecido por DE GEE e colaboradores (1981). Baseado na literatura (KALLIYANA & YAMUNA, 1998), o valor mínimo de microdureza Vickers requerido para os compósitos resinosos é de 34 Kgf/mm²; o resultado dessa propriedade nos compósitos estudados nesta Tese permite afirmar que o valor de microdureza, nas profundidades avaliadas, foi superior, na ordem de 50-60 kgf/mm², podendo ser considerado aceitável (Figura 28). Para o compósito Concept, à profundidade de 4mm, a impressão no corpo-de-prova foi demasiadamente extensa impossibilitando o cálculo da dureza.

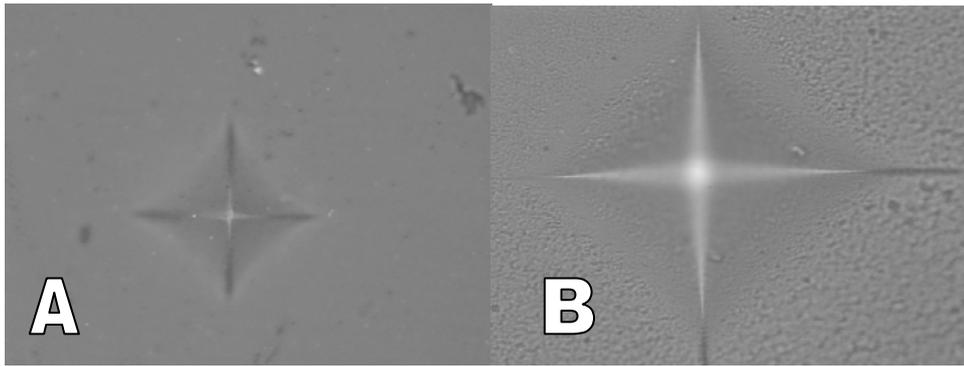


Figura 28. Fotografia da impressão do compósito Concept a 0mm (A) e a 4mm (B) de profundidade (500x)

Considerando os resultados apresentados neste trabalho, o compósito Admira apresentou melhor desempenho, tanto no grau de conversão quanto na microdureza Vickers, quando comparado ao compósito Concept. Isto pode ser devido à matriz orgânica-inorgânica, mais rígida, capaz de produzir um compósito com propriedades superiores MANHART, CHEN & HICKEL (2001).

6- CONCLUSÕES

- O compósito Admira apresentou grau de conversão monomérica semelhante para todas as profundidades testadas.
- O compósito Concept apresentou um valor de conversão significativamente menor após a profundidade de 3mm, não sendo possível estabelecer o valor de microdureza Vickers.
- Em todas as profundidades, o compósito Admira apresentou maior grau de conversão monomérica quando comparado ao compósito Concept.
- O valor de microdureza Vickers foi inversamente proporcional ao aumento da profundidade de polimerização.
- Em todas as profundidades, o compósito Admira apresentou valor de microdureza Vickers superior em comparação ao compósito Concept.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADMIRA.A Filling system based on Ormocer. *Research & Development, Voco*, 2001.
2. ASMUSSEM, E., PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA, Bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dental Materials*, v.14, pp.51-56, 1998.
3. ASMUSSEN, E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resins polymers. *Scandinavian Journal of Dental Research*. v.90, pp. 490-496, 1982.
4. ASMUSSEN, E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantify of remaining double bonds. *Scandinavian Journal of Dental Research*. v.90, pp. 484-489, 1982.
5. ASTM D 297 – 93. Rubber, natural and synthetic – general test methods – carbon black. *American Society Testing Materials.*, 2002.
6. BOWEN, R.L. Properties of silica reinforced polymer for dental restorations. *Journal of American Dental Association*, v.66, n.1, pp.57-64,1963.
7. CHAIN, M. “Materiais restauradores estéticos poliméricos e cerâmicos do novo século”. In:Pedro Primeiro.,RJ, *Odontologia Integrada – Atualização Multidisciplinar para o clínico e o especialista*, 1 ed.,capitulo 17, Rio de Janeiro,2001.
8. CHUNG, K. H.; GREENER, E.H. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *Journal of Oral Rehabilitation*, v.17, p.487-494, 1990.

9. CHUNG, K., GREENER,H. Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composite. *Journal of Oral Rehabilitation*. v.15, pp.555-560,1988.
10. COOK.,W.,D. Factors affecting the depth of cure of UV-polymerized composites. *Journal of Dental Research*. v.59, n.5, pp.800-808, may,1980.
11. DE GEE,A.J, DAVIDSONA., SMITH,A. Modified dilatometer of continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials. *Journal of Dentistry*. v.9, p.36-42, 1981.
12. DEFINITE. Dental Filling Material based on Organically Modified Ceramic (Ormocer) *Dental Research – Technical Manual*, Degussa, jun.1998.
13. ELIADES,G., VOUGIOUKLAKIS,J., CAPUTO,A. Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dental Materials*, v.3, pp.19-25,1987.
14. FERRACANE, J. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*.v.1,pp.11-14,1985.
15. FERRACANE, J. L., GREENER, E. H. FTIR Analysis of degree of polymerization in unfilled resins: Methods comparison. *Journal of Dental Research*, v.63, n.8, p.1093-1095, Aug, 1984.
16. FERRACANE,J.,GREENER,H. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.20,pp.121-131,1986.
17. FONSECA, G,F., ADABO, G,L., CRUZ,C,A. Avaliação da dureza superficial e do conteúdo de carga de cimentos resinosos. *Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas*, v.54,n.1,pp.30-33, jan/fev, 2000.
18. GUERRA, R.M., DURÁN, I., ORTIZ, P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. *Journal of Oral Rehabilitation*, v.23, p.632-637,

1996.

19. HALVORSON, R.H., ERICKSON, R.L. & DAVIDSON, C.L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials*. v.19, pp.327-333, 2003.
20. IMAZATO, S. Degree of composites measured by DTA and FTIR. *Dental Materials*, v.17, pp.178-183, 2001.
21. JOHAN, K., MARIOTTI, A. "BIS-GMA based resins in dentistry: are they safe?". *Journal of America Dental Association*, v.130, pp.201-209, Feb.1999.
22. KALLIYANA. K, V.; YAMUNA, V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *Journal of Oral Rehabilitation*, v.25, pp.747-751, 1998.
23. KIM, M.S. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *Journal Prosthetic Dentistry*. v.87, pp.642-649, 2002.
24. KIM, S., JANG, J. The Measurement of degree of conversion for Bis-GMA/Silica composites by FTIR Spectroscopy. *Polymer Testing*, v.15, pp.559-571, 1996.
25. LOGUERCIO, A., D. et al. Avaliação de propriedades mecânicas de diferentes resinas compostas. *Revista Brasileira de Odontologia*. v.58, n.6, pp.382-385, nov/dez, 2001.
26. MACHADO, C., T. Avaliação da microdureza de uma resina composta híbrida submetida a três tipos de aparelhos fotopolimerizadores. *Jornal Brasileiro de Clínica Odontológica Integrada*. v.6, n.32, pp.165-169, mar/abr., 2002.
27. MANHART, J., CHEN, H. & HICKEL, R. The suitability of packable resin-based composites for posterior restoration. *Journal of American Dental*

- Association.v.132, pp.639-645, may,2001.
28. MANO, E.,B. & MENDES, L.,C. Introdução a polímeros. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher,1999.
29. MUELLER,H., FREEMAN,D. FTIR Spectrometry in Materialography. *Materials Characterization*. v.35,pp.113-126,1995.
30. NAGEM, H. “Resinas compostas – Contração volumétrica de polimerização”. Bauru, 2000”.
31. NAGEM, H. Materiais Dentários: Resinas Compostas. Bauru, Produções Artes Gráficas,1999.
32. NEVES, A.D., DISCACCIATI, J.A.,OREFICE, R.L. & JANSEN W.C. Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. *Pesquisa Odontológica Brasileira*, v.16,n.4,pp.349-354,2002
33. PARK, S.,H. & LEE,C., S. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat cures composites. *Operative Dentistry*. v.21, pp.213-217, 1996.
34. PEREIRA, M. et al. Estudo da profundidade de polimerização de resina por alguns aparelhos fotopolimerizadores: relação com a dureza. *Revista Brasileira de Odontologia*. v.57, n.3, pp.156-160, mai/jun, 2000.
35. PEREIRA, S., K., PORTO, C., L., MENDES, A.,J. Avaliação da dureza superficial de uma resina composta híbrida em função de cor, tempo de exposição, intensidade de luz e profundidade do material. *Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia*.v.4, n.23, pp.63-67, set/out, 2000.
36. PEREIRA,S.,K., PORTO,C.,A., MENDES,A,D. Efeitos de diferentes sistemas de fotopolimerização na dureza superficial da resina composta. *Jornal Brasileiro de Clínica e Estética em Odontologia*. v.5, n.26, pp.156-161,

mar/abr, 2001.

37. PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal Oral Science*, v.105, pp. 97-116,1997.
38. PEUTZFELDT,A. ,ASMUSSEN,E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *Journal of Dentistry*. v.28, pp.447-452,2000.
39. PEUTZFELDT,A. Correlation between recordings obtained with a light-intensity tester and degree of conversion of a light-curing resin. *Scandinavian Journal of Dental Research*, v.102,pp.73-75,1994.
40. RUEGGERBERG, F.A., CRAIG, R. G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *Journal of Dental Research*, v.67, n.6, pp.932-937, jun,1988.
41. RUYTER, I. & OYSAED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible activated composite materials. *Acta. Odontol. Scandinavian*, v.40, pp.179-192,1982.
42. RUYTER, I., SVENDSEN, A. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol. Scandinavian*. v.36,pp.75-82,1978.
43. RUYTER,I & OYSAED, H. Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. *Journal of Biomedical Material Research*. v.21, pp.11-23,1987.
44. RUYTER,I. & GYOROSI, P. An infrared spectroscopic study of sealants. *Acta. Odontol. Scandinavian*.v.84, pp.396-400,1976.
45. RUYTER,I. Metacrylate-based polymeric dental materials: conversion and related properties. *Acta. Odontol. Scandinavian*. v.40, pp.359-376, 1982.
46. SIDERIDOU,I., TSERKI,V. & PAPANASTASITU,G. Effect of chemical

- structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate based dental resins. *Biomaterials*. v.23, pp.1819-1829, 2002.
47. STANSBURY, J. W., DICKENS, S. H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dental Materials*, v.17, pp.71-79, 2001.
48. TAGTEKIN, D,A. et al. Selected characteristics of a Ormocer and a convencional hybrid resin composite. *Dental Materials*, “In press”, 2003.
49. TEDESCO,A.D. *Avaliação do grau de conversão monomérica de compósitos de alta densidade em diferentes profundidades por espectroscopia de infravermelho*. Tese de M.Sc., FO/UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
50. TELECURSO 2000, Curso Profissionalizante – Ensaio de materiais, Ed. Globo,2000.
51. TSAI, P,C.,MEYERS, I,A, & WALSH, L,J. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing light. *Dental Materials*, “In press”, 2003.
52. VANKERCKHOVEN, H. et al. Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resin. *Journal of Dental Research*, v.61, n.6, pp.791-795. Jun, 1982.
53. VENHOVEN, A., GEE, A., DAVIDSON,C. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization, *Biomaterials*, v.17, pp.2313-2318,1996.
54. VENHOVEN, A., GEE, A., DAVIDSON,C. Polymerization contraction and conversion of light-curing Bis-GMA based metacrylate resins. *Biomaterials*, v.14, n.11, pp.871-875,1993.
55. WU, W. Factors controlling the degree of polymerization in dental resins. *Journal of Dental Research*., pp.285, abstract n.1048,1983.

56. YOSHIDA, K., GREENER, E.H. Effects of two amine reducing agent on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dental Materials*, v.9, pp.246-251, jul, 1993.
57. XU,J.,BUTLER,D. High-pressure infrared and FT-Raman investigation of a dental composite. *Biomaterials*, v,8,n.24,pp.1653-1657,1997.

8-ANEXOS