



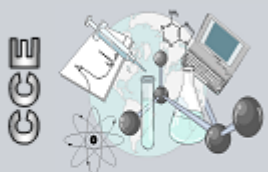
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Resinas para Restauração Dentária Baseadas em
Cerâmicas Organicamente Modificadas –
ORMOCER[®]”**



**Centro de
Ciências Exatas**

Sandro Aurélio de Souza Venter

MARINGÁ, Setembro 2013



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por Sandro Aurélio de Souza Venter, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 13 de setembro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto

PRESIDENTE - DQ/UEM

Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi

MEMBRO - DQ/UEM

Profa. Dra. Silvia Luciana Favaro

MEMBRO - DQ/UEM

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

MEMBRO - UEL

Prof. Dr. Rafael Soares Zola

MEMBRO - UTPPR

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

V465r Venter, Sandro Aurélio de S.
Resinas para restauração dentária baseadas em
cerâmicas orgânicamente modificadas - ORMOCER® /
Sandro Aurélio de S. Venter. -- Maringá, 2013.
82 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Polímeros híbridos. 2. Resinas dentárias -
Sistema fotoiniciador. 3. Sol-gel. 4. Contração de
polimerização. 5. Microdureza Vickers. I. Giroto,
Emerson Marcelo, orient. II. Universidade Estadual
de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento
de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

CDD 23.ed. 541.2254

AMMA-001235

SUMÁRIO

1 – Introdução	17
2 - Objetivos	35
2.1 – Objetivos Específicos	35
3 - Materiais e Métodos.....	36
3.1 – Processo SOL-GEL	36
3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ¹ H RMN	36
3.3 – Preparação das Resinas	37
3.4 – Procedimento de Fotopolimerização	38
3.5 – Espectrofotometria no Infravermelho: Grau de Conversão.....	39
3.6 – Dureza Vickers.....	39
3.7 – Sorção e Solubilidade.....	40
3.8 – Análises Termogravimétricas (TGA).....	41
3.9 – Ângulo de Contato.....	41
3.10 – Resistência Flexural	41
3.11 – Contração de Polimerização.....	42
3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4 – Resultados e Discussões.....	44
4.1 – Infravermelho	44
4.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	47
4.3 – Planejamento Experimental.....	52
4.4 – Sorção e Solubilidade.....	64
4.5 – Análises Térmicas	71
4.6 – Ângulo de Contato.....	75
4.7 – Resistência Flexural	77
4.8 – Contração de Polimerização.....	82

4.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	86
5 – Conclusões	91
6 – Perspectivas Futuras	92
7 – Referências	93

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DO BIS-GMA.	18
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DO TEGDMA.....	18
FIGURA 3. VARIAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DE DIFERENTES PRECURSORES ALCOXISILANOS.	20
FIGURA 4. ESQUEMAS DAS ROTAS DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS HÍBRIDOS (A) GRAFITIZAÇÃO E CONDENSAÇÃO (B) COPOLIMERIZAÇÃO E CONDENSAÇÃO.	21
FIGURA 5. FÓRMULA ESTRUTURAL DO MEMO.....	21
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DE UM GEL POLIMÉRICO.	24
FIGURA 7. EQUAÇÕES DE FORMAÇÃO DE UM GEL INORGÂNICO.....	25
FIGURA 8. MECANISMO DE HIDRÓLISE ÁCIDA.	26
FIGURA 9. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE ESPÉCIES ATIVAS NO SISTEMA FOTOINICIADOR CANFOROQUINONA/AMINA.	27
FIGURA 10. FORMAÇÃO DE ESPÉCIES REATIVAS A PARTIR DO SISTEMA FOTOINICIADOR À BASE DE LUCIRIN.	28
FIGURA 11. ESQUEMA DO PENETRADOR TIPO VICKERS E IMPRESSÃO DEIXADA PELA PENETRAÇÃO.....	29
FIGURA 12. ÂNGULOS DE CONTATO DE ÁGUA SOBRE UMA SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA (A) E HIDROFÓBICA (B).	31
FIGURA 13 - ESQUEMA PARA ILUSTRAR O TESTE DE FLEXÃO (TESTE DE TRÊS PONTOS).....	42
FIGURA 14. ESQUEMA DO MECANISMO DE MEDIDA DE CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA EM UM PICNÔMETRO A GÁS HÉLIO.....	43
FIGURA 15. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE (A) MEMO E (B) pMEMO, COM ESQUEMA DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO.....	45
FIGURA 16. ESPECTRO DE RMN DE ¹ H, EM CDCL ₃ DO MEMO COM ATRIBUIÇÃO DOS PICOS.....	47
FIGURA 17. ESPECTRO DE RMN DE ¹ H, EM CDCL ₃ DA METILA DO MEMO.	48
FIGURA 18. ESPECTRO DE RMN DE ¹ H, EM CDCL ₃ DE UM DOS HIDROGÊNIOS DO GRUPAMENTO METACRILATO DO MEMO.	49
FIGURA 19. ESPECTROS DE RMN DE ¹ H, EM CDCL ₃ DO (A) MEMO COM ATRIBUIÇÃO DOS PICOS, (B) pMEMO..	50
FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO DE AMBIENTES DOS ÁTOMOS DE SILÍCIO EM SISTEMAS POLICONDENSADOS.....	51
FIGURA 21. ESPECTRO DE RMN DE ²⁹ Si, EM CDCL ₃ DO pMEMO.....	52
FIGURA 22. GRÁFICO NORMAL DE RESÍDUOS PARA O AJUSTE AO MODELO QUADRÁTICO BASEADO NO PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE : A) GRAU DE CONVERSÃO; B) MICRODUREZA VICKERS.	55
FIGURA 23. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA REGIÃO DE COMBINAÇÃO ENTRE AS TRÊS VARIÁVEIS X ₁ (pMEMO), X ₂ (TEGDMA) E X ₃ (BIS-GMA) OBTIDAS POR MEIO DAS EQUAÇÕES 6 E 7 PARA: A) GRAU DE CONVERSÃO; B) MICRODUREZA VICKERS.	57
FIGURA 24. GRÁFICO NORMAL DE RESÍDUOS PARA O AJUSTE AO MODELO BASEADO NO PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE : A) GRAU DE CONVERSÃO (QUADRÁTICO) ; B) MICRODUREZA VICKERS(CÚBICO).	60
FIGURA 25. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA REGIÃO DE COMBINAÇÃO ENTRE AS TRÊS VARIÁVEIS X ₁ (pMEMO), X ₂ (TEGDMA) E X ₃ (BIS-GMA) OBTIDAS POR MEIO DAS EQUAÇÕES 8 E 9 PARA: A) GRAU DE CONVERSÃO; B) MICRODUREZA VICKERS.	63
FIGURA 26. ESTRUTURA QUÍMICA DOS MONÔMEROS UTILIZADOS NA COMPOSIÇÃO DAS RESINAS.	65
FIGURA 27. VALORES MÉDIOS DE SORÇÃO DAS RESINAS DE RESTAURAÇÃO DENTÁRIA.	66
FIGURA 28. SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS DOS TESTES DE SORÇÃO EM AMOSTRAS CURADAS COM (A) CANFOROQUINONA E (B) LUCIRIN.	68
FIGURA 29. SOLUBILIDADE DAS RESINAS PREPARADAS COM CANFOROQUINONA E LUCIRIN.	69
FIGURA 30. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS TESTES DE SOLUBILIDADE PARA AMOSTRAS CURADAS COM (A) CANFOROQUINONA E (B) LUCIRIN.	71
FIGURA 31. REAÇÕES DE GRUPOS METACRILATOS PENDENTES ⁶¹	72
FIGURA 32. CURVAS DE (A) PERDA DE MASSA E (B) DERIVADA PRIMEIRA DE RESINAS CONTENDO TRÊS DIFERENTES TIPOS DE MONÔMEROS.	73

FIGURA 33. CURVAS DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS RESINAS CURADAS COM (A) CANFOROQUINONA E COM (B) LUCIRIN.....	75
FIGURA 34. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA REFERENTES À RESISTÊNCIA FLEXURAL DE AMOSTRAS CURADAS COM (A) CANFOROQUINONA E (B) LUCIRIN.	81
FIGURA 35. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA REFERENTES AOS TESTES DE CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE AMOSTRAS CURADAS COM (A) CANFOROQUINONA E (B) LUCIRIN.....	85
FIGURA 36. MICROGRAFIAS (ESCALA 5 μ m) DAS RESINAS CURADAS COM CANFOROQUINONA RE1 (A) E (B); RE2 (C) E (D); RE3 (E) E (F); RE4 (G) E (H); RE5 (I) E (J); RE6 (K) E (L); RE7 (M) E (N) ANTES E APÓS OS ENSAIOS DE SORÇÃO/SOLUBILIDADE, RESPECTIVAMENTE.	87
FIGURA 37. MICROGRAFIAS (ESCALA 20 μ m) DA RESINA LR1 (A) E (B); LR2 (C) E (D); LR3 (E) E (F); LR4 (G) E (H); LR5 (I) E (J); LR6 (K) E (L); LR7 (M) E (N) ANTES E APÓS OS ENSAIOS DE SORÇÃO/SOLUBILIDADE, RESPECTIVAMENTE.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA DAS RESINAS DE RESTAURAÇÃO DENTÁRIA À BASE DE MONÔMEROS CONVENCIONAIS E POLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO.	38
TABELA 2. VALORES MÉDIOS DO GRAU DE CONVERSÃO E DUREZA OBTIDOS SEGUNDO O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA SIMPLEX-CENTROIDE, PARA AMOSTRAS CURADAS COM CANFOROQUINONA (RE1 – RE7).	53
TABELA 3. VALORES MÉDIOS DO GRAU DE CONVERSÃO E MICRODUREZA OBTIDOS SEGUNDO O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA SIMPLEX-CENTROIDE, PARA AMOSTRAS CURADAS COM LUCIRIN (LR1 – LR7).	59
TABELA 4. VALOR MÉDIO DE ÂNGULOS DE CONTATO EM RESINAS CURADAS COM CANFOROQUINONA E LUCIRIN.	76
TABELA 5. VALORES DE GRAU DE CONVERSÃO E RESISTÊNCIA FLEXURAL (RF) PARA AS RESINAS CURADAS COM CANFOROQUINONA (RE) E COM LUCIRIN (LR).	78
TABELA 6. CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DAS RESINAS PREPARADAS À BASE DE MONÔMEROS CONVENCIONAIS E POLÍMERO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO PMEMO, BEM COMO DA RESINA COMERCIAL ADMIRA®	83

LISTA DE ABREVIATURAS

Bis-GMA	2,2-bis[4-(2-hidróxi-3-metacrilóiloxipropoxi)fenil]propano
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
ORMOCER [®]	Cerâmicas Organicamente Modificadas
TEOS	Tetraetóxi ortosilicato
MEMO	3-metacrilóiloxipropil trimetoxisilano
p-MEMO	Memo policondensado
UDMA	Uretano dimetacrilato
DMAEMA	Dimetilamino etilmetacrilato
TGA	Análise termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
H ¹ RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
LED	<i>Light emission diode</i>
GC	Grau de conversão
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
PPM	Partes por milhão
DTG	Derivada primeira do termograma
RF	Resistência flexural
RE	Resinas curadas com canforoquinona
LR	Resinas curadas com Lucirin

RESUMO

Um polímero híbrido orgânico-inorgânico (pMEMO) foi produzido através de um processo SOL-GEL a partir do precursor 3-metacrilóiloxipropil trimetoxisilano (MEMO). Esse composto foi caracterizado por técnicas de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio H^1 RMN. Os dados obtidos confirmam a obtenção de um polímero híbrido com estrutura tridimensional bastante organizada pelas ligações siloxano Si-O-Si. Posteriormente esse material foi utilizado como resina para restauração dentária, puro ou em combinação com monômeros convencionais e suas propriedades foram avaliadas. Em todas as resinas utilizou-se 70% em massa de sílica não silanizada com 7,5 μ m. Foi avaliado o uso de um sistema fotoiniciador alternativo ao utilizado na maioria das resinas comerciais. O efeito do Lucirin foi estudado em comparação às resinas curadas com Canforoquinona. Um planejamento fatorial de misturas foi feito objetivando a otimização da composição entre pMEMO e monômeros convencionais monitorando a resposta dessas formulações em relação aos principais testes utilizados para caracterização de resinas dentárias. Nas resinas curadas com Canforoquinona a mistura otimizada entre os monômeros revelou baixa influência do Bis-GMA, sendo a mistura com melhores valores de microdureza Vickers (48,88 HV) e grau de conversão monomérica (72,36%) constituída de cerca de 50% de pMEMO e 50% de TEGDMA (monômero diluente). Já as resinas curadas com Lucirin mostraram uma dependência muito grande do pMEMO com uma composição de mais de 70% do material híbrido que apresentou uma microdureza de 60,78 HV e grau de conversão monomérica 67,88%. Dados de resistência flexural indicam valores abaixo do estabelecido pela norma ISO 4049 para resinas de restauração dentária em formulações contendo apenas o pMEMO curado com ambos sistemas de fotoiniciação (RE1 e LR1) fato esperado devido à se

tratarem de materiais de características cerâmicas. A presença do monômero diluente TEGDMA em associação às resinas contendo pMEMO causou um efeito plastificante nessas formulações aumentando dessa forma os valores de RF (RE1 = 36,83; RE4 = 44,43 MPa – LR1 = 33,37; LR4 = 73,87 MPa). A contração de polimerização se mostrou relativamente baixa em sistemas constituídos apenas de pMEMO (*ca.* 3%). Esse fato foi atribuído à rede tridimensional inorgânica que impede a contração polimérica mesmo em graus de conversão maiores para os observados nas amostras curadas com Lucirin. Análises de MEV associadas à dados de sorção e solubilidade indicaram um efeito deletério bastante pronunciado em amostras contendo apenas TEGDMA. Destaca-se o fato de serem observadas rachaduras devido à lixiviação de regiões de microgel ricas em monômeros diluentes na amostra RE4 (curada com Canforoquinona) que contém, além do pMEMO, 50% de TEGDMA. Esse fato não foi observado na amostra LR4 curada com Lucirin devido à esse fotoiniciador estar gerando no compósito uma rede tridimensional mais bem estruturada e portanto menos susceptível aos processos de sorção.

ABSTRACT

In this work we developed a hybrid organic-inorganic polymer (pMEMO) via a sol-gel process from the precursor 3 - metacrililoiloxipropil trimethoxysilane (MEMO). The material was characterized by FTIR, and nuclear magnetic resonance H^1 NMR. The data confirmed the achievement of a hybrid polymer with a very organized three-dimensional structure of siloxane bonds (Si-O-Si). Both neat and in combination with other monomers, the material was used as organic matrix in dental restorative resins, and the physico-chemical properties of the resins were evaluated. In all resins was used 70 % by weight of silanized silica (mean size of 7.5 μm). The effect of Lucirin (LR samples), as an alternative photoinitiator system, was evaluated in comparison with that one used in most commercial resins (Camphoroquinone, RE samples). A mixed factorial design was done in order to optimize the composition between pMEMO and conventional monomers by monitoring the response of these formulations in relation to the main tests used for characterization of dental resins. In the optimized composition of resins prepared with Camphorquinone the monomers showed little influence of Bis-GMA, with best values of Vickers hardness (48,88 HV) and degree of conversion of monomer (72.36 %) consisting of about 50% of pMEMO and 50% of TEGDMA (diluent). The results for resins cured with Lucirin showed a very large dependence with the pMEMO content, especially with a composition higher than 70%, which showed a hardness of 60.78 HV and a degree of monomer conversion of 67.88%. For formulations containing only pMEMO cured with both systems photoinitiation (RE1 and LR1) the flexural strength (FS) values were smaller than established by ISO 4049 for dental restorative resins. This aspect was expected due to the ceramic characteristics of these materials. The presence of the diluent monomer TEGDMA in combination with resins containing pMEMO caused a plasticizing effect in such formulations, thereby increasing the

FS values (RE1 = 36.83; RE4 = 44.43 MPa - LR1 = 33.37; LR4 = 73.87 MPa). Shrinkage was relatively low in systems consisting solely by pMEMO (ca. 3 %). This was assigned to the inorganic three-dimensional polymer network which prevents shrinkage even at higher degrees of conversion as observed for the samples cured with Lucirin. SEM analyzes associated with sorption and solubility data indicated a very pronounced deleterious effect on samples containing only TEGDMA. Noteworthy is the fact that cracks were observed due to the leaching of microgel regions rich in diluent monomers for the RE4 sample (cured with Camphorquinone), which contains, besides pMEMO, 50% of TEGDMA. This was not observed in the sample cured with LR4 Lucirin due to this photoinitiator be generating a better structured three-dimensional network and therefore less susceptible to sorption processes.

Agradecimentos

Inicialmente agradeço à DEUS, porque só com Seu suporte pude vencer inúmeros obstáculos que foram se colocando à minha frente para a conclusão desse trabalho. Só Ele sabe o que passei nesses anos de desenvolvimento de minha pesquisa.

Agradeço muito ao professor Dr Emerson M. Girotto pelo apoio em minhas inúmeras deficiências. Sempre se mostrou pronto a auxiliar e bastante objetivo em suas intervenções. Além de um exemplo que pretenderei seguir em minha vida acadêmica também um grande amigo e parceiro em bons e maus momentos.

Aos professores Dra. Silvia Luciana Fávaro e Dr. Eduardo Radovanovic pelas contribuições ao trabalho que o tornaram mais completo e compreensível.

A Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel por ser solícita sempre que procurada.

Aos amigos do laboratório LMSEN – bloco 15, especialmente aos amigos Gedalias Custódio Martim, Tiago Roberto Detomini, Johny Paulo Monteiro, Paulo Henrique Buzzetti, Andressa dos Santos, Cleiser Tiago, Sheila Predabom, Orlando Baron. Sentirei saudades, aprendi muito com vocês.

“ Olhai para as aves do céu, que não semeiam nem ceifam, nem ajuntam em celeiros; e vosso Pai celestial as alimenta. Não valei vós muito mais do que elas?

Ora, qual de vós, por mais ansioso que esteja, pode acrescentar um côvado à sua estatura?

E pelo que haveis de vestir, porque andais ansiosos? Olhai para os lírios do campo, como crescem; não trabalham nem fiam;

Contudo vos digo que nem mesmo Salomão em toda sua glória se vestiu como um deles.

Pois, se Deus assim veste a erva do campo, que hoje existe e amanhã é lançada no forno, quanto mais a vós, homens de pouca fé?

Não andeis, pois, inquietos, dizendo: Que comeremos, ou que beberemos, ou com que nos vestiremos?

De certo vosso Pai celestial bem sabe que necessitais de todas essas coisas;

Mas, buscai primeiro o reino de Deus, e a Sua justiça, e todas essas coisas vos serão acrescentadas”

Mateus 6 : 26-33

Dedico esse trabalho aos meus pais, Waldomira de Souza Venter e Guido Dirceu Venter, que formaram meu caráter, e não foi fácil, tenho essa consciência. Sei do orgulho que devem estar sentindo com esse inesperado título de doutor.

Meus irmãos, Paulo Régis Venter, Vera Regina Venter e Kátia Venter Rank, que me apoiaram e insistiram tanto com o irmãozinho caçula e pouco esforçado nos estudos. O trabalho de vocês finalmente surtiu efeito. Agradeço por terem me apoiado. Amo muito vocês e oro todas as noites por vocês e suas famílias. Deus nos abençoe.

Ah ... meus anjos, amores da minha vida. Não tem ideia do que o papai passou nesses anos. Espero que essa obra possa servir de referência na vida de vocês para mostrar-lhes o quanto o estudo é fundamental no nosso desenvolvimento como ser humano. Maria Eugênia Venter e Miguel Venter, amo de uma forma que não é possível expressar em palavras. O que mais desejo na vida: paz, felicidade e saúde para vocês.

1 – Introdução

Uma resina para restauração dentária pode conter vários componentes com diferentes funções, sendo que os principais são: a) matriz orgânica que provem maleabilidade e facilidade de manuseio para o preenchimento total da cavidade gerada pela cárie, além de ligar a fase dispersa (carga) do compósito dentário; b) inclusões inorgânicas que melhoram as propriedades mecânicas, provem estabilidade dimensional e perfazem de 65-85% em massa das resinas; c) sistema fotoiniciador que produz radicais livres que darão início ao processo de polimerização dos monômeros através de uma unidade fotopolimerizadora, obtendo-se, ao fim do processo, uma rede tridimensional^{1,2}.

Inicialmente, a descoberta do sistema redox de iniciação baseado em peróxido de benzoíla/amina terciária, para a polimerização do metacrilato de metila à temperatura ambiente formou as bases para o desenvolvimento de resinas dentárias durante a segunda guerra mundial. Essas resinas tiveram seu uso interrompido por apresentarem uma série de deficiências como: elevada contração durante a polimerização, descoloração, incidência de cáries secundárias e irritação de tecidos marginais³.

Raphael L. Bowen desenvolveu a primeira resina composta a base de monômero epóxi utilizando agregados de quartzo ou partículas de porcelana como carga em 1956. As resinas epóxidas não apresentavam uma dureza suficientemente elevada e sua aplicação também não foi implementada comercialmente. O produto desenvolvido por Bowen era considerado um compósito por ser constituído de vários materiais em fases distintas e com propriedades sinérgicas. Em 1962, Bowen desenvolveu um monômero para aplicação em resinas dentárias chamado 2,2-bis[4-(2-hidróxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]propano (Bis-GMA) que possui a estrutura representada na Figura 1.

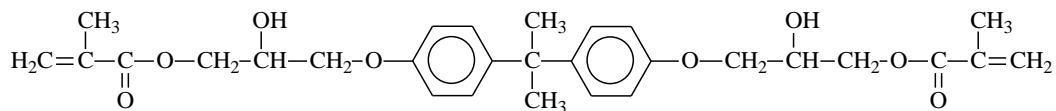


Figura 1. Estrutura química do Bis-GMA.

Estruturalmente, esse monômero apresenta diversas vantagens frente aos materiais utilizados até aquele momento. Os anéis aromáticos presentes na estrutura do Bis-GMA propiciam uma rigidez aos compósitos não observada em resinas à base de poli(metil metacrilato). Sua elevada massa molar e difuncionalidade tornam o processo de cura mais rápido além de gerar uma contração menos intensa e uma rede tridimensional de maior dureza que os materiais anteriormente utilizados^{4,5}.

A viscosidade do Bis-GMA (800 a 1200 Pa.s) limita a adição de partículas de carga para aumentar as propriedades mecânicas do material, sendo essa a principal deficiência desse monômero⁶. Para superar essa deficiência utilizam-se comumente associação de monômeros diluentes para diminuir a viscosidade da matriz, permitindo assim, uma maior incorporação de cargas e melhoria nas propriedades mecânicas das resinas. Na Figura 2 é apresentada a estrutura química do monômero diluente trietilenoglicol dimetacrilato – TEGDMA.

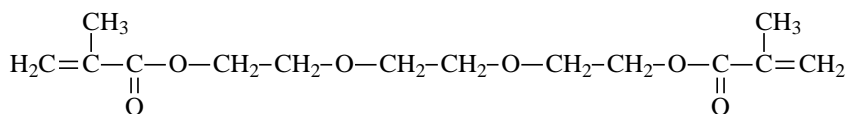


Figura 2. Estrutura química do TEGDMA.

O TEGDMA apresenta uma viscosidade de 0,01 Pa.s, e forma misturas com Bis-GMA de diversas proporções em massa possibilitando a formação de compósitos mais carregados e de elevada dureza e resistência mecânica. A flexibilidade de suas cadeias é principalmente atribuída às ligações éter que possibilitam sua livre rotação para o estabelecimento de ligações

entre grupos metacrilato. A adição de monômeros diluentes causa um efeito indesejado que é o aumento da contração durante a polimerização o que pode comprometer seu uso clínico, devendo ser minimizado o uso de TEGDMA sempre que possível⁷.

Recentemente, pesquisas envolvendo polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, também chamados de *Cerâmicas Organicamente Modificadas – ORMOCER*[®], sugerem a aplicação desses materiais como alternativa aos compósitos usados convencionalmente em restauração dentária^{8,9,10,11}. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação, em escala nanométrica ou molecular, de matrizes orgânicas com fases inorgânicas, formando compostos homogêneos. As características obtidas em polímeros híbridos não são comumente encontradas nos materiais isolados bem como na mistura entre componentes com fases distintas que formam os compósitos.

Geralmente as propriedades dos ORMOCER's são complementares, combinando a estabilidade mecânica e inércia química de cerâmicas com a flexibilidade inerente aos polímeros orgânicos. Como são materiais homogêneos, a interface entre os domínios orgânicos e inorgânicos é muito significativa nas propriedades finais apresentadas por esses materiais. Materiais híbridos podem ser divididos em: classe I – fracas interações entre os constituintes (Van der Waals, interação eletrostática e ligações de hidrogênio) ; classe II – fortes ligações covalentes entre os dois domínios.

Para a síntese de polímeros híbridos, uma série de precursores pode ser utilizada. Para a formação de redes puramente inorgânicas o reagente mais utilizado é o tetraetil ortossilicato, TEOS ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$). Partindo-se de alcoxi-silanos com diferentes funcionalidades, uma variedade de propriedades pode ser alcançada. Na Figura 3 é apresentado um modelo de possibilidades de produtos obtidos a partir desses precursores monoméricos.

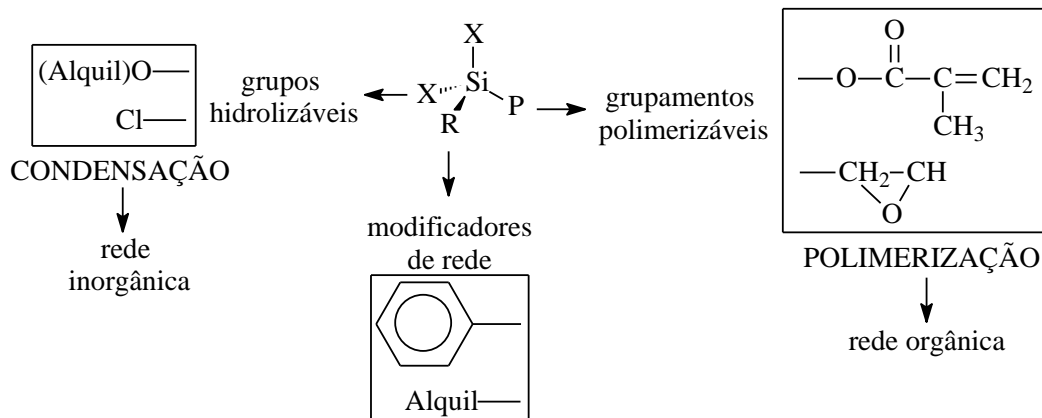


Figura 3. Variação das estruturas químicas de diferentes precursores alcoxissilanos.

Pela hidrólise e condensação desses precursores, são gerados policondensados oligoméricos com ligações siloxano (Si–O–Si) que produzem elevada rigidez nesses sistemas híbridos¹².

O termo silicato refere-se à unidade de célula unitária $\text{SiO}_{4/2}$ que representa a unidade monomérica da sílica. Quando um átomo de silício liga-se a um oxigênio e a radicais alquila o termo siloxano é o mais adequado. Quando o átomo de silício encontra-se ligado a três oxigênios uma sub-classe dos siloxanos é chamada de silsesquioxanos de fórmula geral $-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ ¹⁴. A compatibilidade química e reatividade desses precursores podem ser alteradas em função do tipo de cadeia substituinte nesses monômeros alcóxi como representados pela Figura 3.

Na Figura 4 são mostradas duas rotas sintéticas para a produção de polímeros híbridos classe II a partir de precursores alcoxi-silanos. As sínteses mostradas na Figura 4, indicam modificação por processos de enxertia (A) ou reações de polimerização da cadeia carbônica (B), anteriores ao processo de hidrólise/condensação. Para uso em resinas de restauração dentária normalmente as etapas são feitas de maneira inversa¹³.

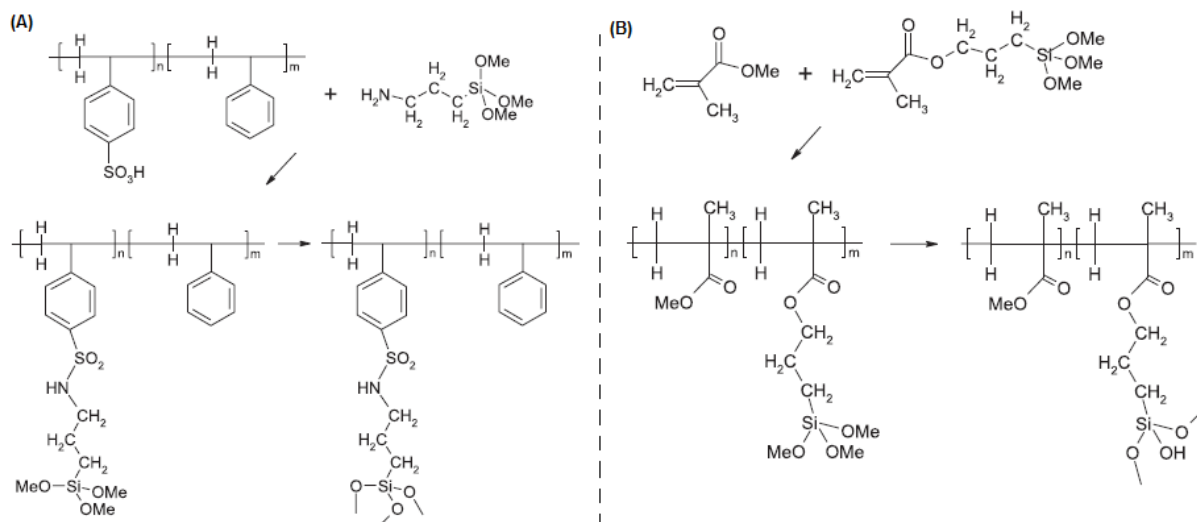


Figura 4. Esquemas das rotas de obtenção de polímeros híbridos (A) grafitação e condensação (B) copolimerização e condensação.

O composto 3-metacrilóiloxipropil trimetoxissilano (MEMO) pode ser usado como precursor monomérico em resinas dentárias por possuir grupamentos metacrilato em sua estrutura molecular como indicado pela Figura 5. Esse precursor apresenta um aspecto bastante fluido e sua viscosidade é de aproximadamente 0,002 Pa.s.

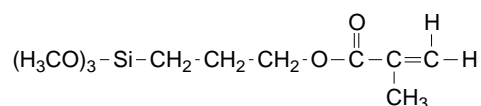


Figura 5. Fórmula estrutural do MEMO.

Cerâmicas organicamente modificadas podem ser encontradas em resinas comerciais usadas para restauração dentária, como por exemplo, nos produtos Definite[®] (Degussa, Alemanha) e Admira[®] (Voco, Alemanha) disponíveis no mercado há mais de uma década, que apresentam ótimas propriedades como resistência mecânica, resistência ao desgaste no ambiente bucal (dureza), adesão ao dente e elasticidade^{14,15}. Porém, essas resinas utilizam certa quantidade de monômeros diluentes em suas formulações, o que pode causar lixiviação de monômeros não reagidos provocando efeitos tóxicos e irritação de tecidos^{16,17}.

Os primeiros compósitos fotoativados surgiram na década de 70 e, conseqüentemente, o desenvolvimento de fontes de irradiação tem acompanhado a evolução das resinas de restauração dentária desde então¹⁸. Atualmente são utilizados principalmente aparelhos de fotoativação baseados em lâmpada halógena emissora de luz branca que passando por um filtro emite luz na faixa de 400 a 500 nm, ou diodos emissores de luz – LEDs – que possuem um espectro mais restrito de emissão em torno de 470 nm. A escolha correta do sistema fotoiniciador e da fonte de irradiação formam a base do processo de cura das resinas o que terá efeito sobre suas propriedades finais. Uma polimerização insuficiente pode causar falhas decorrentes de uma rede tridimensional menos reticulada o que pode representar aumento do desgaste do compósito, perda de monômeros não reagidos por lixiviação, instabilidade de coloração, entre outras deficiências¹⁹. Quando as duplas ligações carbono-carbono nos grupamentos isolados das pastas resinosas são quebradas formando uma rede tridimensional sólida, há uma drástica alteração das propriedades da mistura. Um dos parâmetros que devem ser acompanhados é o grau de conversão monomérica. A conversão monomérica típica em resinas fotoativadas atualmente apresenta-se em um intervalo de 35 a 77% o que influencia as propriedades como resistência flexural, contração de polimerização e dureza²⁰. A dureza é uma propriedade mecânica que pode ser definida como a resistência do material frente à penetração permanente (deformação plástica) e está relacionada a uma maior durabilidade de resinas de restauração dentária em ambiente bucal²¹.

Em resinas híbridas, a rede tridimensional inorgânica é formada pela policondensação dos precursores alcoxilanos que produzem ligações siloxano (Si-O-Si), que são tão rígidas quanto no vidro, o que pode explicar a elevada dureza desses materiais. Estudos comprovam que, em comparação a outras resinas usadas em restauração dentária baseadas em monômeros dimetacrilatos convencionais, as formulações contendo polímeros híbridos orgânico-inorgânicos apresentam maiores valores de dureza²².

Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos puros apresentam elevada viscosidade, o que dificulta seu manuseio e conseqüentemente o processo de cura²³ devido à baixa mobilidade das cadeias. Estudos mostram que resinas utilizando o 3-metacrilóiloxipropil trimetoxisilano policondensado (pMEMO) em combinações com monômeros diluentes, apresentam um aumento na dureza com o aumento da quantidade de diluentes. Esse fato pode estar relacionado a um processo de reticulação mais eficaz devido à maior mobilidade das cadeias dos materiais híbridos²³.

A integridade física das resinas de restauração dentária está intimamente ligada ao fenômeno de contração devido aos processos de fotopolimerização. Esse fenômeno pode comprometer a ligação entre as paredes da cavidade dentária e o compósito causando infiltrações marginais, cáries secundárias e deficiências decorrentes desses processos²⁴. A compreensão de como ocorre o fenômeno da contração é uma importante ferramenta para diminuir seu efeito e conseqüentemente melhorar a durabilidade e propriedades do compósito. O comportamento viscoelástico das cadeias poliméricas nos estágios iniciais de cura e o módulo elástico obtido durante o processo final da fotopolimerização influenciam de maneira fundamental as características finais das restaurações dentárias⁴⁶. Nos processos de cura caracterizados por uma reação rápida, o tempo em que as cadeias podem se reorganizar é eliminado e o estresse inicia-se imediatamente após o processo de cura ter finalizado, mesmo em graus de conversão relativamente baixos.

A durabilidade das resinas dentárias está também diretamente relacionada à suas propriedades de sorção e solubilidade. Um material ideal seria impenetrável aos fluidos orais, resistindo, dessa forma, a processos de dissolução o que acarreta em perda da estabilidade dimensional, alterações de cor, lixiviação de componentes tóxicos que afetam a biocompatibilidade e, portanto, levando a menor durabilidade^{22,25}. O fenômeno de sorção de solventes ou de soluções para o interior da matriz resinosa é baseado em dois efeitos

associados: a) difusão de moléculas do solvente para o interior da resina através de microporos, defeitos estruturais e também ao longo da interface matriz-carga, b) presença de grupos hidrofílicos que propiciam a formação de ligações de hidrogênio entre o solvente/solução e a matriz polimérica^{26,27}.

Já o processo de solubilidade das resinas dentárias se dá pela perda de material residual, monômeros não reagidos, oligômeros, partículas de carga (inclusões) e íons que lixiviam da resina para o solvente/solução, resultando em perda de massa²⁸. A quantidade de monômeros não reagidos, polaridade do solvente, temperatura e tempo de imersão estão dentre os fatores de maior influência na contribuição da eluição de componentes^{29,30}.

As propriedades de sorção e solubilidade são fortemente influenciadas pela composição química da matriz polimérica das resinas. Por exemplo, os grupos hidrofílicos presentes em uretanodimetacrilatos (UDMA) tornam esses monômeros mais sujeitos a processos de sorção que o Bis-GMA e TEGDMA, que possuem comparativamente ao UDMA, cadeias de características predominantemente hidrofóbicas^{31,32}.

O termo *Sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais de diâmetro entre 1 e 100 nm estáveis em um fluido. A estrutura rígida decorrente do *Sol* através de uma dispersão de partículas ou de cadeias poliméricas é conhecida como *Gel*. Na Figura 6 é apresentada a formação de um gel polimérico.

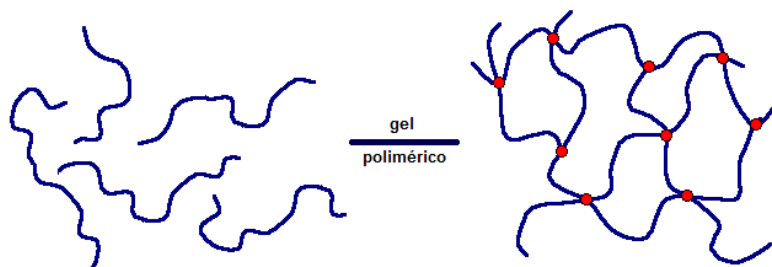


Figura 6. Representação da formação de um gel polimérico.

O processo SOL-GEL ganhou grande destaque na década de 70 quando foram produzidos vidros a partir de géis monolíticos inorgânicos a baixas temperaturas. Através desse processo, óxidos inorgânicos homogêneos com elevada dureza, estabilidade química e resistência térmica podem ser obtidos à temperatura ambiente³³. Os precursores alcoxi-silanos são os reagentes mais comuns para obtenção de cerâmicas via processo SOL-GEL devido à sua rápida reação em meio aquoso. Esse processo pode ser equacionado através de etapas de hidrólise e condensação, como ilustradas na Figura 7:

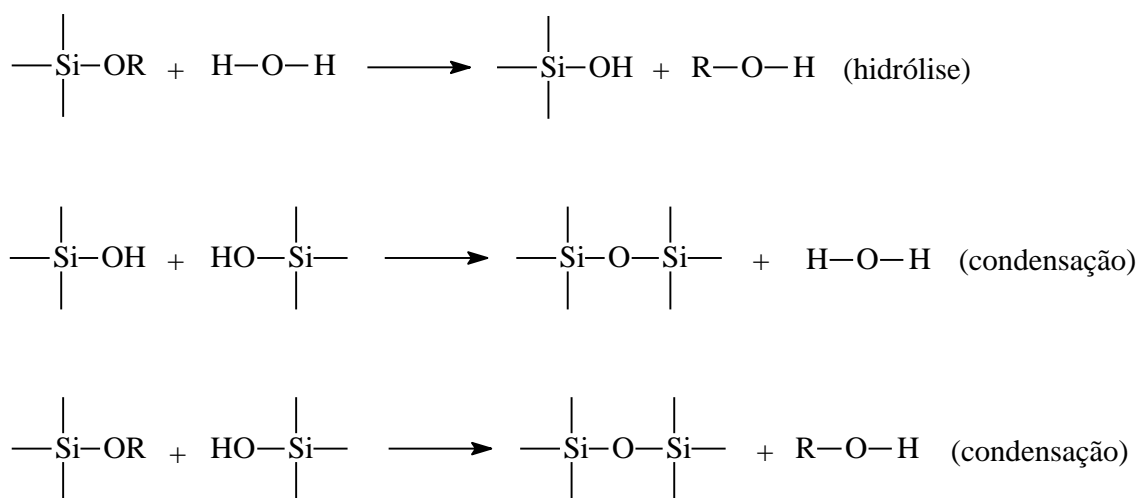


Figura 7. Equações de formação de um *gel* inorgânico.

Dentre os fatores que influenciam a velocidade de hidrólise e as reações de condensação as mais importantes são: temperatura, pH, natureza do catalisador e proporção entre Si/H₂O. De maneira geral, os processos de condensação que produzem as ligações siloxano (Si-O-Si) iniciam-se antes da hidrólise ser completada. Como os alcóxidos são imiscíveis em água, habitualmente é utilizado um álcool como solvente homogenizador para o meio reacional. A hidrólise, independentemente do uso de catalisadores ácidos ou básicos, ocorre via ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício dos alcóxidos, segundo representado pelas equações ilustradas na Figura 8³⁴.

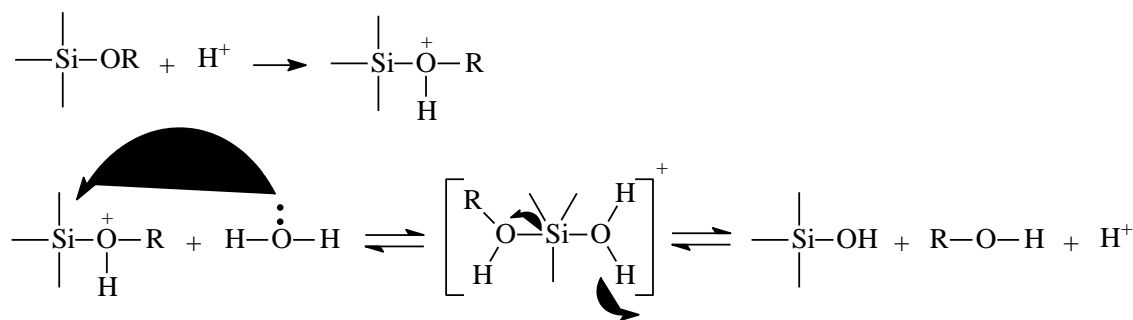


Figura 8. Mecanismo de hidrólise ácida.

A formação da matriz polimérica de resinas para restauração dentária a partir de monômeros dimetacrilatos segue um mecanismo de fotopolimerização radicalar em cadeia. Esses mecanismos se caracterizam por serem rápidos e com conversões próximas à 100%. Pode-se resumir o processo de fotopolimerização radicalar em três principais etapas: a) iniciação – criação de espécies reativas a partir de um fotoiniciador que sofre uma cisão homolítica por ação de radiação e posteriormente ataca um monômero ($M \rightarrow M'$) dando início ao processo; b) propagação – crescimento sucessivo de M' por adições sequenciais de mais moléculas de monômeros; c) terminação – reações entre dois macrorradicais, desproporcionamento ou transferência de cadeia³⁵.

O sistema fotoiniciador mais comumente usado na cura de resinas dentárias atualmente é a mistura de Canforoquinona com uma amina terciária (DMAEMA – dimetilamino etil metacrilato). A Canforoquinona é uma dicetona que é fotosensibilizada por radiação visível em comprimento de onda de 468 nm^{36,37}. Posteriormente esse radical ataca uma amina terciária que iniciará o processo de formação dos radicais monoméricos, como descrito na Figura 9.

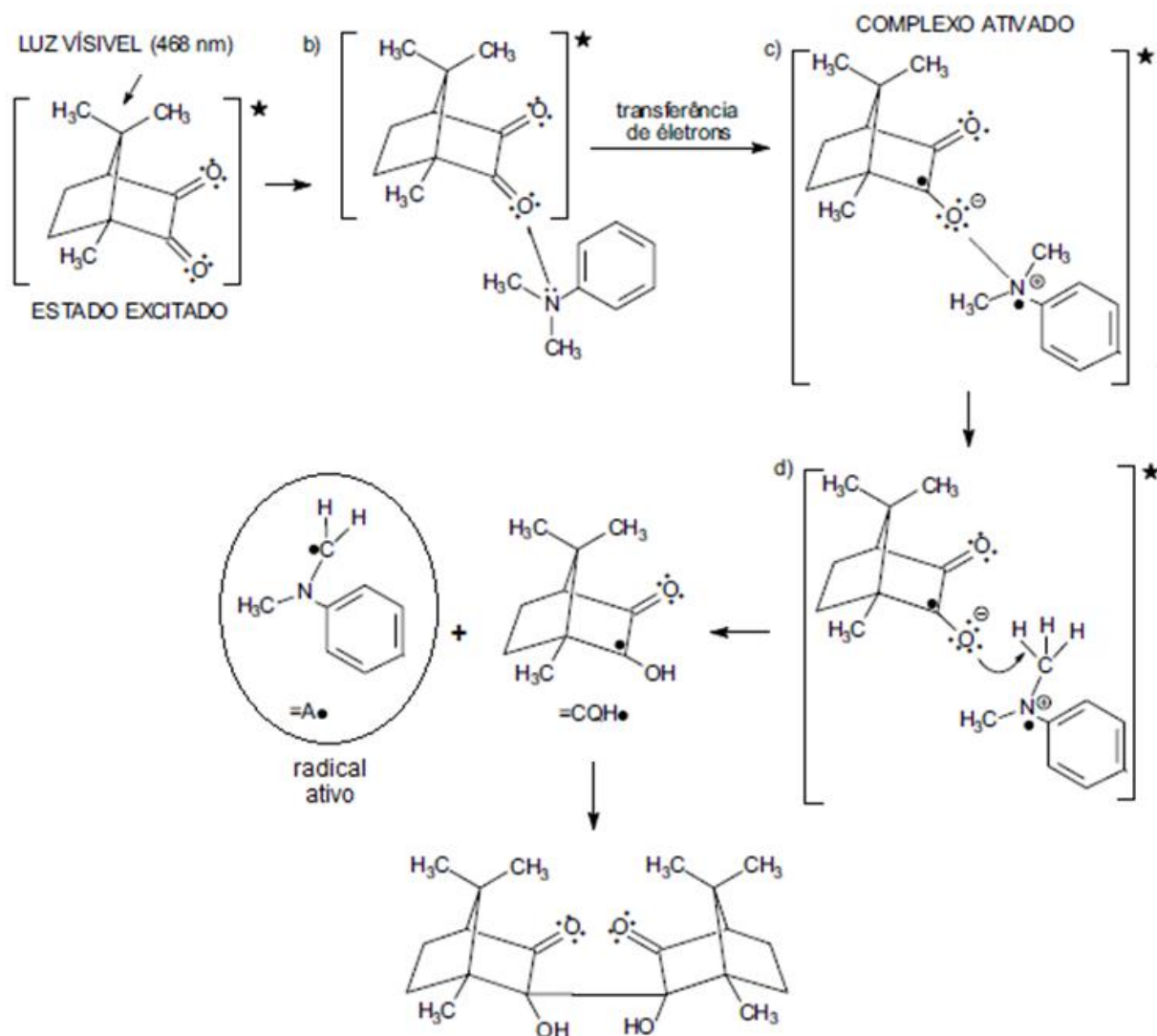


Figura 9. Mecanismo de formação de espécies ativas no sistema fotoiniciador canforoquinona/amina.

O sistema fotoiniciador representado na Figura 9 é classificado como Norrish tipo II porque necessita de um co-fotoiniciador para gerar as espécies reativas.

O sistema fotoiniciador baseado em Canforoquinona está presente na maioria das resinas de restauração dentária à base de monômeros convencionais. Em um estudo realizado por Yoshida³⁸, um grau de conversão de 47,2% foi obtido utilizando 0,25% em mol de Canforoquinona. Quando essa quantidade de Canforoquinona foi associada a 1% de DMAEMA o grau de conversão aumentou para 68,7%. Várias proporções molares são

utilizadas na composição de resinas dentárias, mas é usual proporções de no mínimo o dobro de amina terciária em relação ao fotoiniciador.

A principal deficiência do sistema fotoiniciador Canforoquinona é o pobre *photobleaching* da Canforoquinona, que durante a cura não quebra seu cromóforo mantendo sua coloração amarelada, impedindo o uso em maiores proporções molares devido à efeitos estéticos. Outra característica desse sistema fotoiniciador que pode comprometer sua aplicação são os subprodutos de tonalidade marrom gerados pela degradação de aminas causadas por ação da radiação ou calor durante a cura. Estudos também associam muitas aminas a produtos de elevada toxidez e mutagenicidade, afetando assim sua biocompatibilidade. O valor do pH do meio ou dos monômeros também pode afetar a eficiência do processo de cura à base de Canforoquinona, sendo que monômeros ácidos podem diminuir a concentração do co-fotoiniciador levando a uma polimerização insuficiente³⁹.

Utilizando-se um sistema fotoiniciador à base de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina (Lucirin), não há necessidade da adição de um co-fotoiniciador, caracterizando-se dessa forma como um sistema fotoiniciador Norrish tipo I, onde a formação de radicais livres ocorre através da cisão homolítica da própria molécula fotossensível. Para a excitação do Lucirin utiliza-se radiação UV de 380 nm⁴⁰. Na Figura 10 está representado o mecanismo de geração dos radicais ativos provenientes da cisão homolítica do Lucirin.

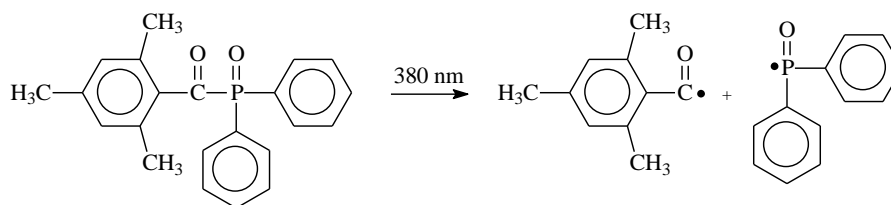


Figura 10. Formação de espécies reativas a partir do sistema fotoiniciador à base de Lucirin.

Como a Canforoquinona, o Lucirin é um pó de coloração amarelo clara. Porém, diferentemente da Canforoquinona, a molécula do Lucirin sofre o *photobleaching* durante a formação dos radicais, perdendo assim sua coloração e conseqüentemente não transmitindo para a resina o tom amarelado inicial do fotoiniciador.

A partir da quebra da ligação carbono-fósforo na molécula do 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina os radicais benzoil e fosfinol são gerados, sendo ambos passíveis de ataque às duplas ligações alifáticas dos grupamentos metacrilato. Dentre esses radicais, o fosfinol é mais reativo que o benzoil devido ao fósforo apresentar uma estrutura piramidal, possibilitando ao elétron desemparelhado uma grande aproximação aos monômeros durante o processo de polimerização⁴¹.

Radiações abaixo de 400 nm são prejudiciais à mucosa bucal. Este fato pode limitar o uso desse fotoiniciador porque o pico de absorção máxima do Lucirin ocorre em 380 nm e também porque a maioria dos dentistas utilizam uma unidade de cura à base de LED que emite em comprimentos de onda a partir de 440 nm sendo portanto ineficaz para a cisão desse tipo de fotoiniciador⁴².

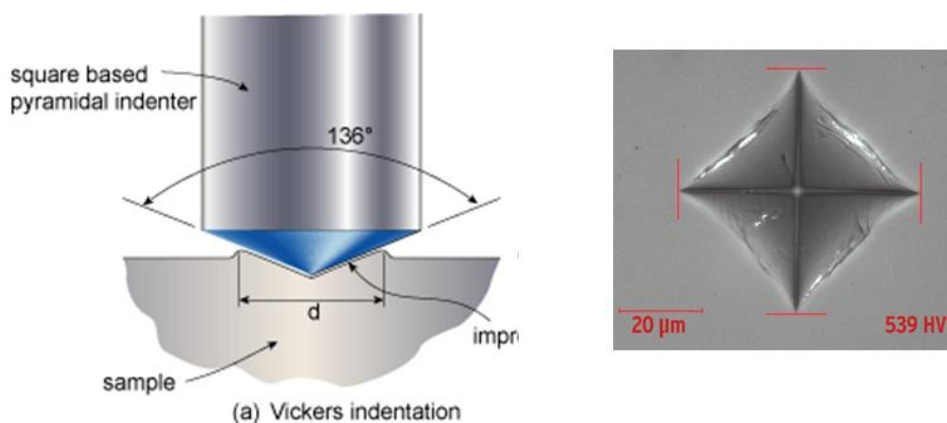


Figura 11. Esquema do penetrador tipo Vickers e impressão deixada pela penetração.

A dureza Vickers HV é dada pela equação 1.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \operatorname{sen} 136^\circ / 2}{d^2} \approx 1,845 \frac{F}{d^2} \quad [1]$$

O método é baseado no princípio de que as impressões provocadas pelo penetrador possuem similaridade geométrica, independentemente da carga aplicada. Assim, cargas de diversas magnitudes são aplicadas na superfície plana da amostra, dependendo da dureza a ser medida. O número Vickers (HV) é então determinado pela razão entre a carga (kgf) e a área superficial da impressão (mm^2). Uma das vantagens é que os cálculos da dureza não dependem das dimensões do penetrador. O mesmo penetrador pode ser usado nos ensaios de diversos materiais, independentemente da dureza. Além disso, esta é uma das escalas mais amplas entre as usadas para medição de dureza e pode ser utilizada para vários materiais, com uma grande precisão de medida. A grande vantagem deste método é a pequena impressão deixada, sendo que este procedimento é utilizado em ensaios de micro e nano-dureza, na qual é possível analisar cerâmicas e finíssimas camadas de revestimentos⁴³.

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Dentre vários tipos de análises térmicas que podem ser feitas, destacam-se a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

A análise termogravimétrica é uma técnica que avalia a estabilidade térmica do material monitorando a temperatura na qual o material perde massa. As curvas de TG, chamadas de termogramas, são registradas através de uma termobalança composta por uma

microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

A tensão superficial de um líquido origina-se da força de atração diferencial que as moléculas da superfície sofrem em relação às moléculas do interior do líquido. Na ausência de outras forças, essa força atrativa entre as moléculas faz com que o líquido venha a coalescer em forma de uma gota esférica, que representa a forma geométrica de menor energia. Em termos gerais, quanto maior o número de grupos polares na estrutura química de um líquido, maior sua tensão superficial⁴⁴.

Para avaliarmos a forma de uma gota sobre uma superfície é fundamental também conhecermos a energia superficial do material em que será depositado o líquido. Uma superfície com elevada energia é característica de estruturas com grupos polares, portanto, um líquido polar como a água tende a se espalhar sobre superfícies de elevada energia superficial. A medida do ângulo de contato pode então ser utilizada como uma medida indireta da hidrofiliabilidade de materiais como, por exemplo, das resinas de restauração dentária⁴⁵.

O ângulo de contato é o ângulo que a interface líquido/vapor faz com a superfície do sólido no qual a gota repousa. Ele é específico para cada sistema e depende das interações entre as três interfaces (vapor/líquido - vapor/sólido - sólido/líquido). O conceito de ângulo de contato é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, como mostrado na Figura 12.

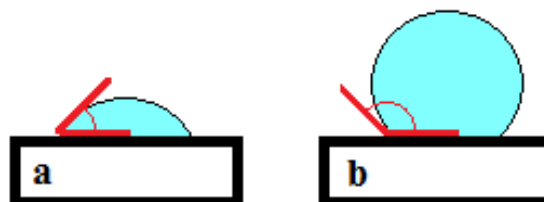


Figura 12. Ângulos de contato de água sobre uma superfície hidrofílica (a) e hidrofóbica (b).

A gota está sujeita a um equilíbrio termodinâmico envolvendo as três fases (vapor – sólido – líquido) e sua forma depende das energias envolvidas no sistema, conforme já discutido. Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que 60° são caracterizadas como hidrofóbicas. Rugosidade, dispersão heterogênea de componentes na superfície (como, por exemplo, segregação de fases), orientação molecular e solubilidade dos constituintes da superfície são fatores que podem ter influência e devem ser considerados na leitura dos ângulos de contato.

A resistência à flexão de um material corresponde à sua habilidade em entortar antes que se quebre. As forças de flexão são o resultado de forças geradas em situações clínicas, onde o material dentário precisa resistir a forças repetitivas de flexão, entortamento e rotação. É desejado que os materiais dentários tenham uma alta resistência à flexão, uma vez que, estes materiais estão expostos a forças de mastigação, que devem induzir a deformações permanentes.

O fenômeno de contração volumétrica deve ser considerado multi-fatorial sendo, portanto, impossível de se estabelecer uma única relação de causa e efeito. Contudo, quando os monômeros se aproximam e as ligações duplas dos grupamentos metacrilato reagem para estabelecer ligações covalentes simples, a distância entre grupos de átomos de cadeias diferentes diminui e conseqüentemente há uma redução no volume livre do compósito⁴⁶. Como principais parâmetros que influenciam o fenômeno de contração podem-se destacar:

- 1 – o maior tamanho das moléculas dos monômeros por ter um menor número de grupamentos ativos por volume molecular, gerando menor contração;
- 2 – a proporção de carga inorgânica, que tem efeito similar ao item explicado anteriormente;
- 3 – aumento do grau de conversão que gera maior contração;

4 – a natureza química das moléculas que sofrem a reticulação, sendo que mecanismos de abertura de anel, por exemplo, geram menor contração que a ligação química convencional entre grupos metacrilatos⁴⁷.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5 µm para dentro da superfície da amostra. Em consequência da interação dos feixes de elétrons com a amostra, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. Ocorre ainda a emissão de elétrons Auger, raios-x Bremsstrahlung, raios-x característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta além de causar aquecimento da amostra e também a emissão de raios-X que fornece a composição química de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

A análise através da microscopia eletrônica de varredura é possível em amostras sólidas e determinadas amostras biológicas. A análise em metais não exige nenhuma preparação especial, a não ser ajustes de dimensão para poder ser inserido na câmara de amostras. Para amostras de sólidos não condutivos os mesmos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutivo é depositada

tanto por evaporação de alto vácuo quanto por *sputtering* de baixo vácuo sobre a amostra. Este procedimento é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos na espécie devido a irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. Outra razão para a metalização, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste⁴⁸.

Foi utilizado um planejamento experimental de mistura simplex-centroide para avaliar o efeito dos componentes (x_1) pMEMO, (x_2) TEGDMA e (x_3) Bis-GMA na preparação de resinas. Esse planejamento experimental é construído para formar um triângulo com pontos localizados em cada vértice, outros três pontos sobre a metade de cada aresta, além de um ponto central. Esse *design* é muito eficaz na análise da relação envolvida em processos que contém muitas variáveis.

Os planejamentos experimentais de misturas seguem uma lógica diferente dos fatoriais convencionais devido às propriedades analisadas dependerem não de valores absolutos, mas sim das proporções entre os componentes. A soma das proporções dos constituintes de uma mistura é sempre equivalente a 100%, sendo assim, ao modificarmos uma formulação, as novas proporções deverão obedecer à restrição da soma equivalente a 100%. Como em nosso estudo foi avaliada a variação da composição da fração orgânica entre três tipos de monômeros diferentes, a restrição pode ser formulada de acordo com a equação 2.

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1,0 \quad [2]$$

Essa dependência entre três componentes e uma determinada propriedade gera um triângulo equilátero, onde todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Vértices do triângulo representam formulações com os componentes puros e as misturas binárias localizam-se nas arestas que ligam os vértices⁴⁹.

2 - Objetivos

Este trabalho apresenta como objetivo o desenvolvimento de um polímero híbrido orgânico-inorgânico e sua aplicação em resinas para restauração dentária. Para que seja atingida essa meta, são propostos os seguintes objetivos específicos:

2.1 – *Objetivos Específicos*

- Obter policondensados partindo de precursores líquidos alcoxi-silanos através de processo SOL-GEL;
- Avaliar o processo SOL-GEL por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e silício;
- Utilizar os policondensados puros ou em combinações com monômeros convencionais em formulações para resinas de restauração dentária;
- Alterar o sistema fotoiniciador convencional a base de Canforoquinona/amina terciária (CQ/ amina 3^a) para 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina (Lucirin);
- Propor um delineamento experimental de misturas para se obter uma formulação otimizada da resina de restauração dentária;
- Caracterizar as resinas por técnicas de microdureza Vickers, análise térmica, resistência flexural, grau de conversão monomérica, testes de sorção e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 - Materiais e Métodos

Todos os reagentes comerciais utilizados neste trabalho foram adquiridos da Sigma-Aldrich: Bisfenol A glicidildimetacrilato (Bis-GMA), 3-metacrilóiloxipropil trimetoxisilano (MEMO, 98%) e trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA, 95%). Canforoquinona (CQ, 97%) e dimetilamino etilmetacrilato (DMAEMA, 99%) foram usados como sistema fotoiniciador Norrish tipo II. e 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina (Lucirin, 97%) foi utilizado como fotoiniciador Norrish tipo I. Como inclusão inorgânica foi utilizada sílica (V117 1075, E-3000, 7,5 µm, Esstech Inc., Essington, EUA). Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

3.1 – Processo SOL-GEL

O processo de hidrólise e condensação foi realizado utilizando proporção molar MEMO : H₂O : HCl de 1 : 3 : 0,01 sob agitação magnética em temperatura ambiente por 48h e posteriormente aqueceu-se o sistema a 60⁰C por 5h⁵⁰. O solvente foi removido à pressão reduzida, sob aquecimento brando, em evaporador rotativo. Foi obtido um líquido amarelado com viscosidade em torno de 1,0 Pa.s.

3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ¹H RMN

Os espectros de RMN de hidrogênio foram obtidos em um aparelho Varian, modelo Mercury Plus 300 a 300,06 MHz. Para a obtenção dos espectros de ¹H RMN, amostras dos precursores (10 mg) e monômeros foram dissolvidas em 500 - 700 µL de clorofórmio deuterado [CDCl₃], com os seguintes parâmetros de aquisição : um pulso de 45°, uma reciclagem com atraso de 10 segundos e aquisição de 128 transientes. Dados de domínio do tempo apodizados com função exponencial de 0,2 Hz (Ib) para melhorar a relação sinal-ruído

antes da transformação de Fourier. Em todas as medidas utilizou-se tetrametilsilano - TMS como referência.

Para análises de ^{29}Si RMN, soluções contendo 30% em volume de amostras foram preparadas em CDCl_3 contendo 1% em volume de tetrametilsilano – TMS. Os pulsos aplicados às análises ajustados em 12 μs e tempo de relaxamento de 30 segundos.

3.3 – Preparação das Resinas

Quantidades específicas dos monômeros (30% em massa da resina) foram pesadas em placas de Petri, sendo posteriormente adicionados os componentes do sistema fotoiniciador: (0,8% de Canforoquinona e 3,2% de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, DMAEMA), em relação à massa dos monômeros para as resinas convencionais denominadas RE1 a RE7 e (1,68% de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfina), em relação à massa dos monômeros para resinas contendo Lucirin, denominadas LR1 a LR7. A quantidade de Lucirin foi calculada a partir das massas molares dos dois fotoiniciadores de forma que as quantidades molares nos dois tipos de formulação fossem equivalentes.

Separadamente, certa quantidade de sílica (70% em massa da resina) foi pesada e adicionada em pequenas porções à placa de Petri, sendo a mistura homogeneizada manualmente com auxílio de uma espátula de aço inox. Devido à elevada viscosidade das formulações contendo o pMEMO, a quantidade máxima de sílica que pode ser adicionada foi de 70%. A composição das resinas está listada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da matriz polimérica das resinas de restauração dentária à base de monômeros convencionais e polímero híbrido orgânico-inorgânico.

RESINAS	FASE ORGÂNICA (%)		
	pMEMO	TEGDMA	Bis-GMA
Resina 1	100	0	0
Resina 2	0	100	0
Resina 3	0	0	100
Resina 4	50	50	0
Resina 5	50	0	50
Resina 6	0	50	50
Resina 7	33,34	33,33	33,33

3.4 – Procedimento de Fotopolimerização

Para a reticulação das amostras contendo Canforoquinona (RE1 a RE7) foi utilizado o seguinte protocolo de cura: uma fonte de irradiação de LED (*light emission diode*) da marca SDI/Austrália modelo Radii-Cal com emissão em comprimento de onda na faixa de 440 a 480 nm e intensidade de 1200 mW/cm² foi utilizada. A polimerização foi feita através de 6 pulsos de 1 minuto cada, sendo a superfície da resina coberta com um filme de PET para evitar o contato com oxigênio e a perda da atividade do sistema fotoiniciador. Inicialmente o conjunto molde + resina + PET é pressionado através de uma placa de vidro de 5 mm de espessura no primeiro pulso. Posteriormente a placa de vidro é retirada e são efetuados mais dois pulsos no topo da resina. Então a pastilha é virada e são dados os outros três pulsos na base da resina curada.

Nas resinas contendo Lucirin como fotoiniciador (LR1 a LR7), utilizou-se o mesmo protocolo de cura, sendo apenas trocada a fonte de irradiação de LED para lâmpada halógena da marca Kondortech modelo CLK-200 que emite radiação na faixa de 400 a 500 nm e intensidade de 420 mW/cm².

3.5 – Espectrofotometria no Infravermelho: Grau de Conversão

Para avaliar o grau de conversão de duplas ligações alifáticas para a formação das cadeias carbônicas, pastilhas das resinas foram feitas em um molde de 2,1 mm de espessura e 7,15 mm de diâmetro. Após a irradiação as amostras permaneceram acondicionadas em dessecador por 24 h e em seguida foram pulverizadas para a formação de pastilhas com KBr onde foi utilizada uma massa de 3,0 mg de resina para 100 mg de KBr para obtenção dos espectros na região do infravermelho. Os espectros na região do infravermelho das resinas não fotopolimerizadas foram gerados em janela de NaCl. Cada espectro foi adquirido com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado um espectrofotômetro FTIR Bomem MB-100 Hartmann & Braun. Para calcular o grau de conversão, a diminuição da intensidade do pico referente ao estiramento da ligação C = C alifática (1640 cm^{-1}) foi comparada à banda referencial interna do estiramento da ligação C = O (1720 cm^{-1}). O grau de conversão (GC) monomérica foi obtido segundo a equação 3, onde R = altura da banda em 1640 cm^{-1} / altura da banda em 1720 cm^{-1} . A intensidade de absorção dos picos selecionados foi medida após a correção da linha base na região $1790 - 1600\text{ cm}^{-1}$ ⁵¹.

$$\text{GC (\%)} = 100 * [1 - (\text{R}_{\text{polímero}} / \text{R}_{\text{monômero}})] \quad [3]$$

3.6 – Dureza Vickers

Para a determinação da dureza Vickers as amostras foram preparadas em um molde cilíndrico como descrito no item 3.4. As medidas foram realizadas em um indentador Vickers Microtest HVS-5, com carga de 0,3 kg durante 20 segundos. Neste método é usada uma pirâmide de diamante com ângulo diedral de 136° que é comprimida com uma força arbitrária "F", contra a superfície do material. Calcula-se a área "A" da superfície impressa pela

medição das suas diagonais, como representado. As medidas apresentadas neste trabalho representam a média de seis indentações.

3.7 – Sorção e Solubilidade

O preparo das resinas para os testes de sorção e solubilidade em água seguiu o procedimento descrito na norma ISO 4049:2000⁵². Porções das resinas cruas foram adicionadas, em incremento único para evitar a formação de bolhas, em um molde de aço inox de 1,0 mm de espessura e 15 mm de diâmetro. Um filme de PET foi colocado na parte superior do molde com a resina (superfície) para evitar adesão com a placa de vidro plano de 5 mm de espessura, que é pressionada contra o molde+resina, afim de se obter uma pastilha com superfície lisa e sem bolhas. A irradiação foi feita segundo procedimento descrito no item 3.4.

Após irradiadas as amostras foram colocadas em dessecador sob temperatura constante de 37⁰C até massa constante sendo então anotada como massa m_1 . O volume das pastilhas foi calculado através da medida de diâmetro e espessura. Posteriormente as pastilhas, separadamente, são colocadas em um recipiente hermeticamente fechado com 10 mL de água destilada e então deixadas por uma semana em banho termostatizado a 37⁰C. O excesso de água das pastilhas foi eliminado por papel absorvente. Cada pastilha foi soprada com jato de N₂ nas duas faces. As massas são novamente anotadas agora como m_2 . Repete-se o procedimento de colocação das amostras em dessecador até que se atinja massa constante e anota-se como m_3 .

Para o cálculo de sorção e de solubilidade são utilizadas as seguintes equações:

$$W_{\text{sorção}} = (m_2 - m_3)/V \quad [4]$$

$$W_{\text{solubilidade}} = (m_1 - m_3)/V \quad [5]$$

3.8 – Análises Termogravimétricas (TGA)

Para as análises térmicas realizadas em nosso estudo foi utilizado um aparelho da marca Netzsch-Gerätebau GmbH, modelo STA 409 PC/PG, sob atmosfera inerte de N₂ em fluxo de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/min. As amostras foram colocadas em placas de platina e o intervalo de temperatura das análises foi de temperatura ambiente até 800⁰C.

3.9 – Ângulo de Contato

Para a medida dos ângulos de contatos nas resinas pesquisadas em nosso estudo, foi utilizado o procedimento experimental da gota séssil. A gotícula de água deionizada (2,5 µL), à temperatura ambiente, foi colocada sobre a superfície da resina e a medida foi efetuada, após 20 segundos, em triplicata para atenuar efeitos de diferenças de rugosidade e composição em pontos diferentes da superfície. Para as medidas de ângulo de contato foi utilizado um equipamento da marca TANTEC, modelo Cam-MICRO.

3.10 – Resistência Flexural

Para avaliar a resistência à flexão dos materiais dentários, foram utilizados espécimes na forma de barras com dimensões de 25 mm em comprimento por 2 mm de largura e 2 mm de altura. Após preparado, o corpo de prova foi imerso em água a 37°C por 24h. Todo este procedimento foi feito conforme a norma ISO 4049⁵². Em seguida os espécimes foram

colocados sobre dois suportes e uma carga foi aplicada no centro da barra (Figura 13) utilizando a máquina de ensaio mecânico Lloyd Instruments, modelo LR 10K plus. Este teste é também conhecido como “teste de três pontos”. A distância entre os suportes (l), a largura (h) e espessura (b) do corpo de prova são usados na determinação da resistência à flexão. O teste de três pontos para medir a resistência à flexão geralmente é utilizado para analisar o comportamento mecânico dos materiais dentários, porque combinam os efeitos de deformação compressiva (ao lado do ponto de carga aplicada) e de deformação elástica (no lado oposto da amostra)⁵³. A resistência flexural é o valor obtido quando a amostra se rompe.

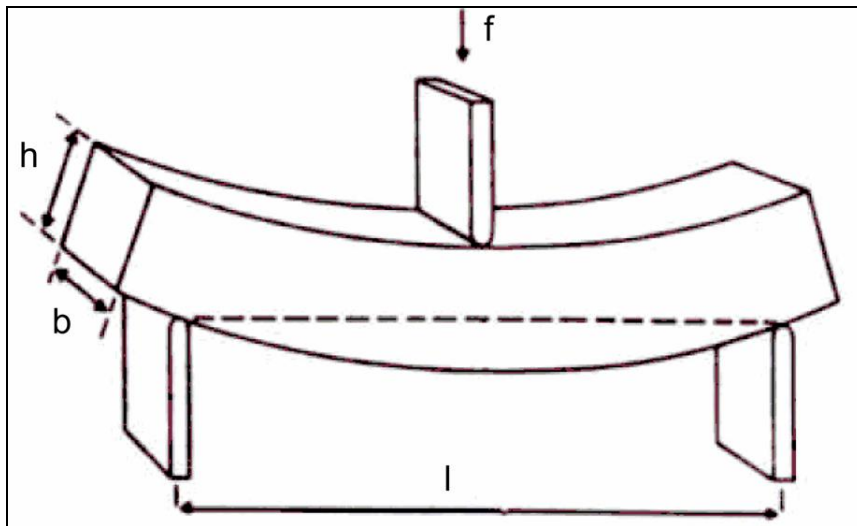


Figura 13 - Esquema para ilustrar o teste de flexão (teste de três pontos).

3.11 – Contração de Polimerização

Para se calcular a alteração dimensional (também chamada de contração volumétrica ou contração de polimerização) sofrida pelos materiais durante a polimerização, o volume das resinas foi determinado antes e após a cura. Para essa análise foram preparadas amostras de aproximadamente 0,04g do produto não polimerizado e um picnômetro a gás hélio (Multipycnometer, Quantachrome Instruments). A Figura 14 representa o esquema do mecanismo de medida da alteração dimensional das resinas.

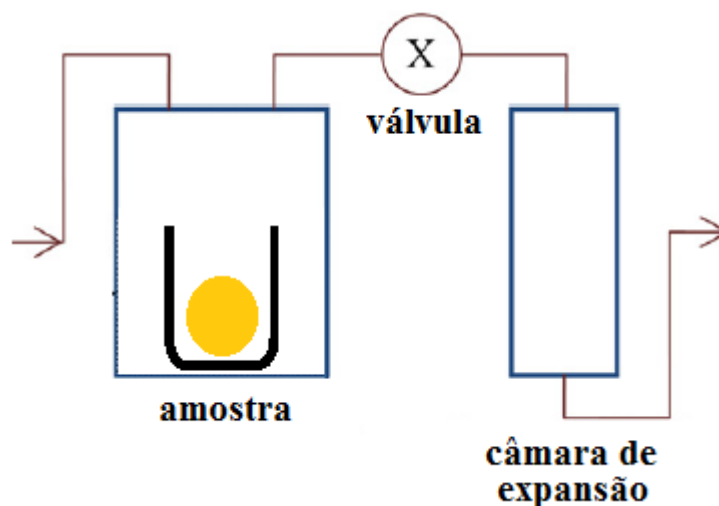


Figura 14. Esquema do mecanismo de medida de contração volumétrica em um picnômetro a gás Hélio.

A alteração dimensional ou contração de polimerização (ΔV_p) foi então determinada por meio da relação entre os valores médios do volume do material polimerizado (V_p) e monomérico (V_M). Assim, a alteração sofrida pelo material durante a cura foi determinada aplicando-se a equação 6.

$$\Delta V_p (\%) = [1 - (V_p/V_M)] \times 100\%. \quad [6]$$

3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície das resinas antes e após o processo de sorção foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo Superscan SS-550.

4 – Resultados e Discussões

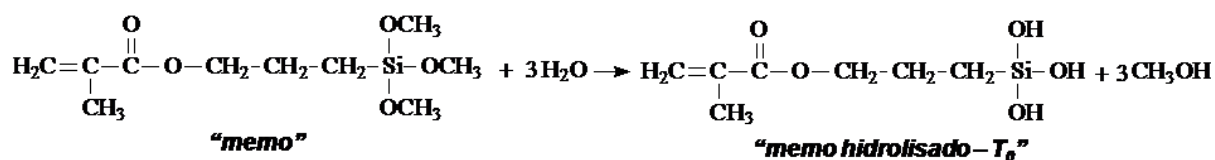
4.1 – Infravermelho

A caracterização dos precursores monoméricos utilizados em nosso estudo envolve principalmente a análise de bandas entre ligações de átomos de carbono, hidrogênio, silício e oxigênio. Dentre elas, são de fundamental entendimento para a elucidação do processo SOL-GEL as ligações envolvendo os grupamentos metóxi ligados ao átomo de silício no MEMO bem como ligações associadas à formação da rede inorgânica através do estabelecimento de ligações siloxano. Outra importante informação que pode ser avaliada a partir das análises das bandas de infravermelho dos monômeros e das matrizes poliméricas obtidas após processos de fotopolimerização são os cálculos dos graus de conversão monomérica. Para obtenção desse parâmetro foi monitorada a diminuição na intensidade das vibrações das ligações duplas entre carbonos alifáticos do grupamento metacrilato. Essas ligações são transformadas em ligações simples para a formação da rede tridimensional polimérica no final do processo de cura.

Quatro modos vibracionais das ligações C – H destacam-se na análise de cadeias carbônicas saturadas envolvendo estiramentos e deformações (simétricas e assimétricas) em grupamentos metila e metileno. Essas bandas podem ser deslocadas para maiores frequências quando átomos eletronegativos estão ligados aos carbonos desses grupamentos⁵⁴. O estiramento simétrico da ligação C – H nas metilas ocorre em uma banda entre 2885 a 2865 cm^{-1} , mas na presença de um oxigênio adjacente, como por exemplo em grupamentos metóxi, há um aumento na frequência desse estiramento e a banda desloca-se para um número de onda em torno de 2840 cm^{-1} .

Na Figura 15 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do MEMO antes e após o processo de condensação hidrolítica (memo policondensado, pMEMO).

HIDRÓLISE



CONDENSACÃO

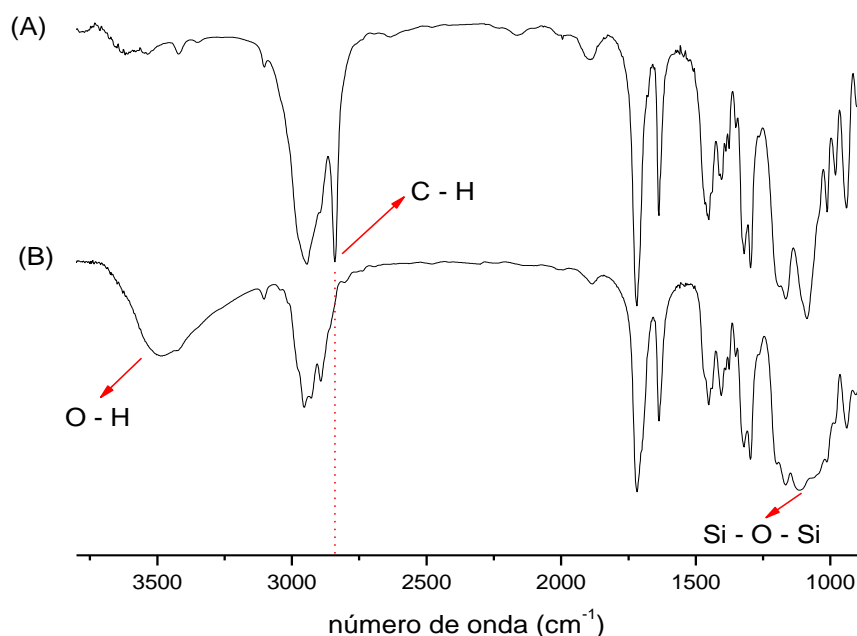
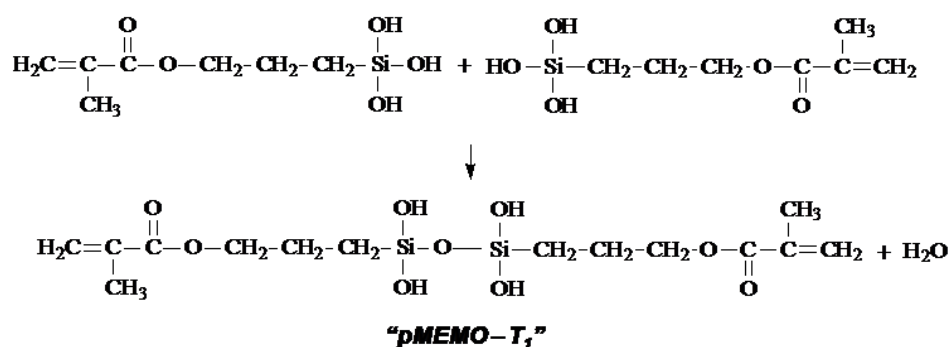


Figura 15. Espectros na região do infravermelho de (A) MEMO e (B) pMEMO, com esquema de reação de hidrólise e condensação.

A banda referente ao estiramento simétrico das ligações C – H dos grupos metóxi em 2840 cm^{-1} observada na Figura 15 (espectro A) do MEMO antes de sofrer processo de hidrólise sofre uma drástica diminuição o que impossibilita sua visualização no espectro (B) sugerindo que o processo de hidrólise foi eficaz, convertendo grupos metóxi ligados ao silício em Si-OH com a conseqüente liberação de metanol⁵⁵. A banda em 2840 cm^{-1} sobrepõe-se a banda de estiramento simétrico dos grupamentos metila ligados a carbono insaturado em 2893 cm^{-1} (dos grupos metacrilato) no espectro do MEMO. Esse estiramento fica evidenciado (Figura 15 (B)) quando a hidrólise dos grupos metóxi é efetuada para a formação do pMEMO. Há ainda no espectro do MEMO (Figura 15 (A)) uma banda alargada em 2944 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico das ligações C – H de grupamentos metila da qual também pode estar fazendo parte alguns estiramentos de grupos metileno que absorvem em regiões próximas. A banda em 2928 cm^{-1} mostrada no espectro do pMEMO (Figura 15 (B)), é associada ao estiramento assimétrico das ligações C – H em grupamentos metilênicos do policondensado. Ainda nesse espectro pode ser visualizada a banda em 2955 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico C – H das metilas dos grupamentos metacrilato do pMEMO. O aparecimento de uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações O – H em (Figura 15(B)) corrobora o processo de hidrólise dos grupamentos metóxi anteriormente citados. A condensação de grupamentos silanóis para a formação de ligações siloxano Si-O-Si pode ser relacionada ao estiramento dessas ligações presentes em uma banda alargada na região de 1120 cm^{-1} ^{56,57}.

Com o objetivo de se verificar se o processo SOL-GEL não estaria afetando a ligação C = C dos grupamentos metacrilato, foi feito o cálculo da relação entre as alturas das bandas em 1637 cm^{-1} (C = C) e 1718 cm^{-1} (C = O, referencial interno) antes e após o processo de condensação hidrolítica. Os valores encontrados para essas relações foram de 0,3071 para MEMO e 0,3129 para o pMEMO. Houve ainda, com o intuito de verificação, o cálculo

considerando a relação entre as áreas sob as mesmas bandas anteriormente citadas e os valores encontrados foram de 0,2303 para o MEMO e 0,2369 para o pMEMO, indicando assim que essas ligações não sofreram alterações durante a obtenção do policondensado a partir do MEMO. Essa avaliação é fundamental pois as ligações C = C serão utilizadas durante os protocolos de cura para a formação da rede polimérica tridimensional.

4.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Na Figura 16 são apresentados os deslocamentos químicos dos hidrogênios referentes ao alcoxi-silano MEMO para que sejam referenciados à estrutura do monômero.

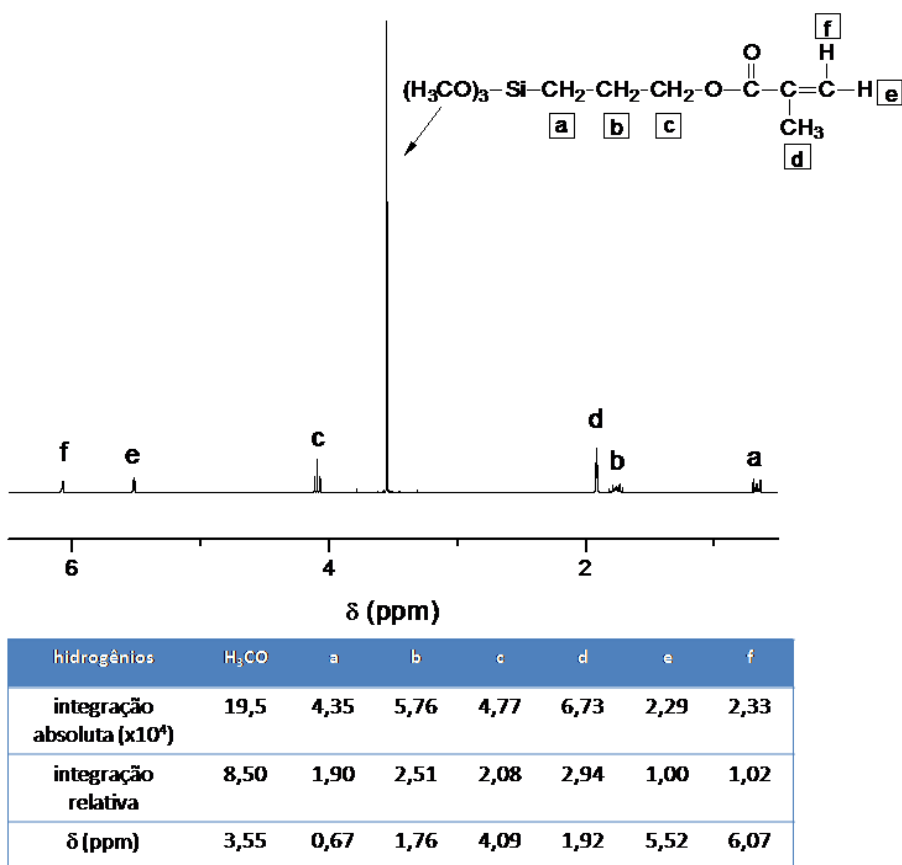


Figura 16. Espectro de RMN de ¹H, em CDCl₃ do MEMO com atribuição dos picos.

Pode ser observado que, pelos cálculos de integração relativa (1,90; 2,51 e 2,08), os deslocamentos referem-se aos grupamentos metileno da estrutura do MEMO. A ação da eletronegatividade exercida pelo átomo de oxigênio adjacente à carbonila causa um deslocamento da densidade de nuvem eletrônica nos átomos de hidrogênio do grupamento CH₂ ligado ao oxigênio o que sugere seu deslocamento em 4,09 ppm. O deslocamento em 1,76 ppm refere-se aos dois hidrogênios dos grupamentos metileno mais próximo ao oxigênio e o deslocamento em 0,67 ppm está relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono metilênico adjacente ao átomo de silício.

O deslocamento em 1,92 ppm e a integração relativa de 2,94 é atribuído à metila. Sua multiplicidade aparece na forma de um dubleto de dubletos. Esse fato pode ser atribuído a não rotação da ligação C = C que faz com que o grupamento CH₃ interaja diferentemente com cada hidrogênio do grupo metacrilato, como visualizado na Figura 17.

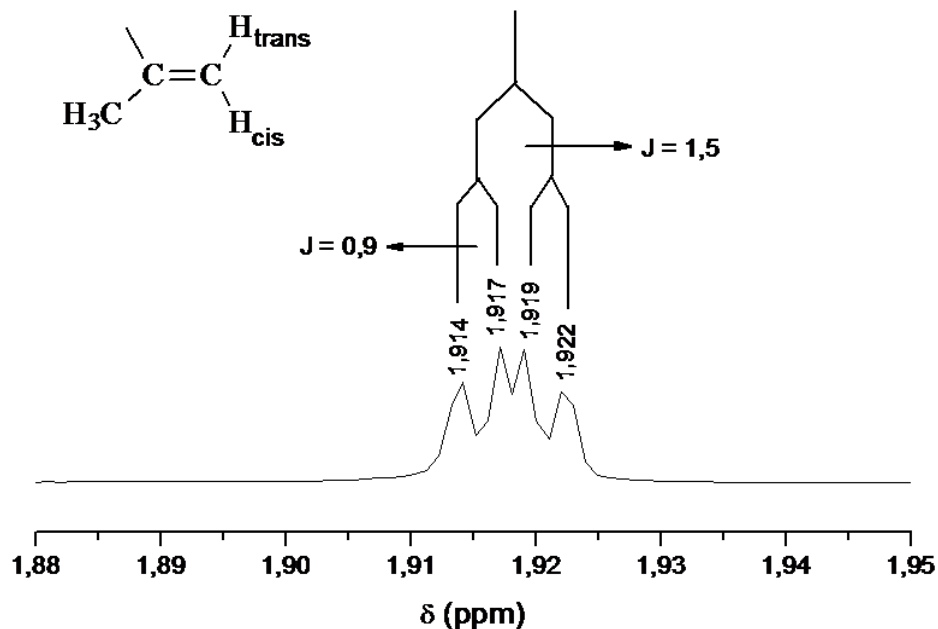


Figura 17. Espectro de RMN de ¹H, em CDCl₃ da metila do MEMO.

Com o objetivo de definir os deslocamentos químicos dos dois hidrogênios do grupamento metacrilato é necessário calcular as constantes de acoplamento da metila com cada um dos hidrogênios sendo um considerado em posição *cis* em relação à metila e o outro hidrogênio em posição *trans*. Para isso faz-se a multiplicação da diferença entre os valores dos deslocamentos pela frequência de operação do aparelho (300 Hz). O acoplamento em posição *cis* tem, geralmente, maior constante que o acoplamento em posição *trans* devido ao ângulo diedro de ligação. Pode-se então atribuir o valor da constante de acoplamento igual a 1,5 ao hidrogênio *cis* em relação à metila e $J = 0,9$ para o acoplamento do hidrogênio em posição *trans*.⁵⁷ A Figura 18 refere-se ao deslocamento químico do hidrogênio *cis* do grupo metacrilato presente na estrutura do MEMO.

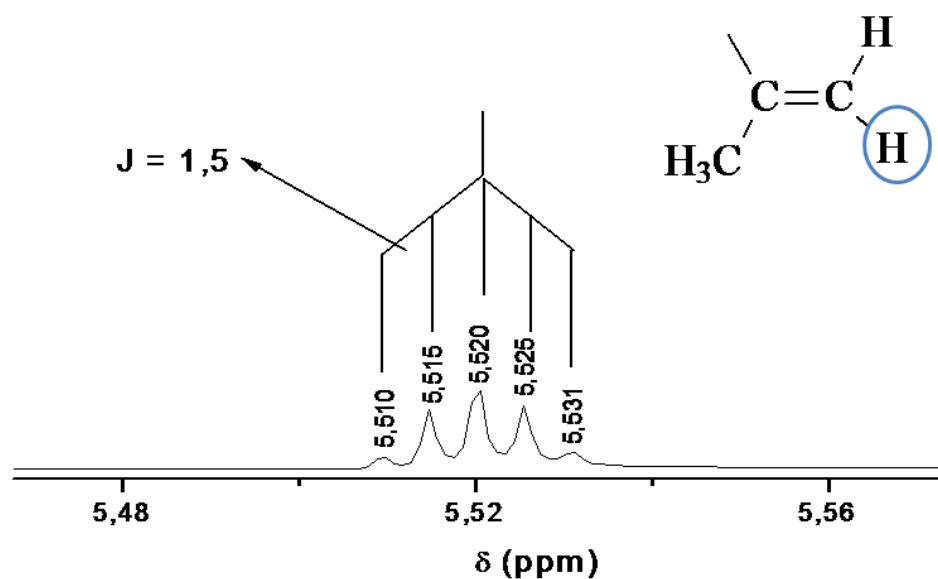


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H , em CDCl_3 de um dos hidrogênios do grupamento metacrilato do MEMO.

A constante de acoplamento entre a metila e o hidrogênio *cis* é de $J = 1,5$ o que evidencia o deslocamento químico e a multiplicidade desse núcleo, elucidando dessa forma o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do MEMO.

Na Figura 19 estão representados os deslocamentos químicos dos hidrogênios da molécula do MEMO antes e após o processo SOL-GEL. Duas características podem ser destacadas quando são comparados os espectros do MEMO antes e após o processo de condensação hidrolítica. Primeiramente o deslocamento químico em $\delta = 3,55$ ppm associado aos nove hidrogênios dos grupos metóxi do alcoxi-silano que não é observado no espectro do pMEMO (B), indicando o processo de hidrólise⁵⁸.

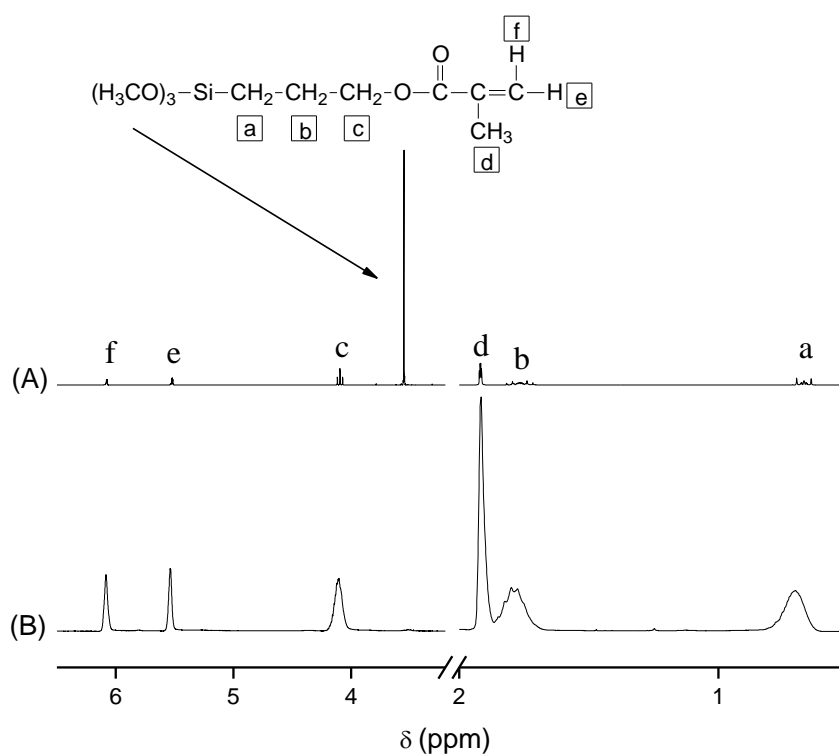


Figura 19. Espectros de RMN de ¹H, em CDCl₃ do (A) MEMO com atribuição dos picos, (B) pMEMO.

Outro aspecto é o alargamento dos outros picos referentes aos hidrogênios do pMEMO. Este alargamento indica um processo de polimerização e/ou oligomerização que é proveniente da condensação de grupos hidroxila ligados aos átomos de silício formando ligações siloxano (Si–O–Si). Esse fato corrobora os resultados oriundos da banda em 1120 cm⁻¹ do espectro representado pela Figura 15.

No caso de alcoxi-silanos trifuncionais do tipo R – Si(OR')₃ utiliza-se a notação T_n onde T representa um átomo de silício e n o número de pontes de oxigênio ligadas ao átomo de silício. De acordo com essa notação T₀ representam espécies hidrolisadas, T₁ grupos finais das cadeias, T₂ referem-se a grupos centrais ou cíclicos e finalmente T₃ que representam grupamentos totalmente ramificados, como representados na Figura 20.

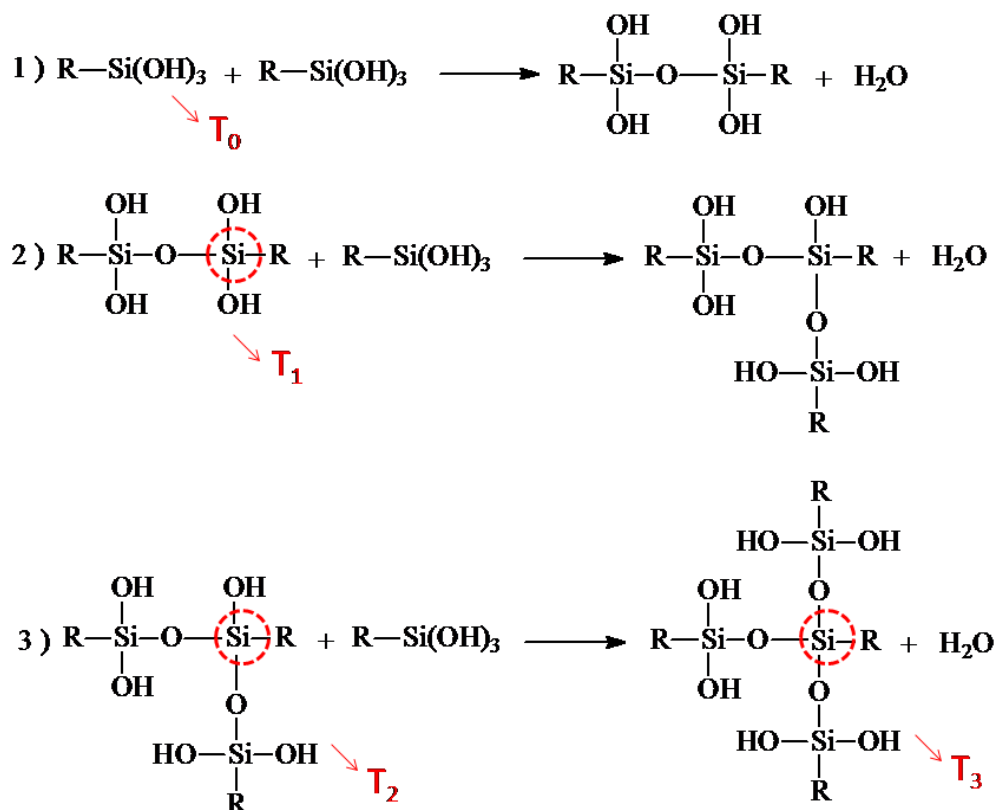


Figura 20. Representação de ambientes dos átomos de silício em sistemas policondensados.

Na Figura 21 são apresentados os deslocamentos químicos dos átomos de silício no pMEMO. Como pode ser visto, o processo SOL-GEL do MEMO produziu um policondensado que possui, em sua maioria, espécies totalmente ramificadas chamadas de T₃, que possuem um deslocamento químico em 66,4 ppm⁵⁹. Há ainda em torno de 30% de átomos de silício ligados a duas pontes de oxigênio formando oligômeros cíclicos T₂ em $\delta = - 57,9$ ppm indicando que o ambiente do pMEMO está bastante ramificado e com uma estrutura

reticulada bem formada por ligações siloxano Si–O–Si. O deslocamento químico em 60,1 ppm indica espécies lineares de oligômeros T₂. O sinal com deslocamento químico em - 114 ppm refere-se ao silício do tubo de amostragem⁶⁰.

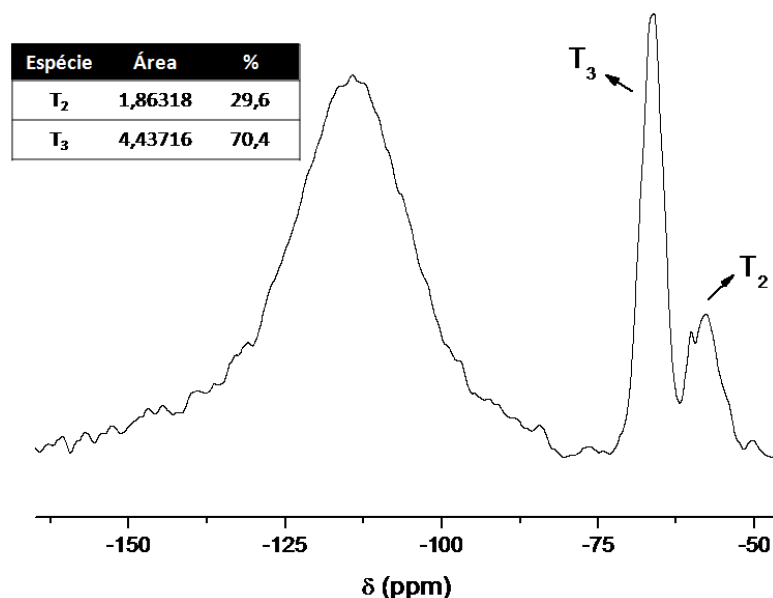


Figura 21. Espectro de RMN de ²⁹Si, em CDCl₃ do pMEMO.

4.3 – Planejamento Experimental

O grau de conversão monomérica e a dureza Vickers foram os parâmetros avaliados pelo planejamento experimental. O delineamento para três componentes foi composto de seis ensaios e um ponto central, segundo as condições apresentadas na Tabela 2. Como os ensaios foram repetidos, usou-se a variância observada nas respostas de cada ensaio para obter uma estimativa conjunta da variância de uma resposta individual.

Tabela 2. Valores médios do grau de conversão e dureza obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide, para amostras curadas com canforoquinona (RE1 – RE7).

Tratamento	Mistura*	Grau de Conversão (%)	Microdureza (HV)
1	(1; 0; 0)	27,71 ± 7,60	42,94 ± 3,89
2	(0; 1; 0)	76,78 ± 2,79	26,21 ± 1,59
3	(0; 0; 1)	56,45 ± 7,21	26,74 ± 2,61
4	(½; ½; 0)	67,33 ± 1,96	47,66 ± 3,08
5	(½; 0; ½)	52,65 ± 9,30	36,53 ± 1,02
6	(0; ½; ½)	79,54 ± 0,98	31,07 ± 1,81
7	(⅓; ⅓; ⅓)	65,78 ± 1,17	38,84 ± 2,79

*(%_{pMEMO}; %_{TEG}; %_{BIS})

Deve ser pontuado que as amostras contendo apenas o Bis-GMA em sua constituição tiveram um manuseio bastante dificultado por sua elevada viscosidade gerando amostras com pobre homogeneidade, regiões carregadas em sílica que não puderam ser dispersas na matriz polimérica de maneira adequada além de formação de bolhas que foram observadas em micrografias. Essas características podem ser também estendidas às amostras contendo apenas p-MEMO e a mistura entre esses dois monômeros.

Os efeitos principais das variáveis, composição de pMEMO (x_1), TEGDMA (x_2) e Bis-GMA (x_3), assim como a combinação entre os fatores, nos valores de grau de conversão e de dureza, conforme planejamento descrito na Tabela 2, foram avaliados no software *Design-Expert*[®]. Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centroide, os

modelos quadráticos, representados pelas equações 7 e 8, foram obtidos para o grau de conversão e medidas de microdureza, respectivamente.

$$y = 27,24x_1 + 76,34x_2 + 55,98x_3 + 69,75 x_1x_2 + 51,72x_1x_3 - 46,49x_2x_3 \quad [7]$$

$(\pm 3,89) \quad (\pm 3,89) \quad (\pm 3,89) \quad (\pm 17,88) \quad (\pm 17,88) \quad (\pm 17,88)$

$$y = 43,05x_1 + 26,63x_2 + 26,85x_3 + 49,33 x_1x_2 + 4,37x_1x_3 + 15,51x_2x_3 \quad [8]$$

$(\pm 1,47) \quad (\pm 1,47) \quad (\pm 1,47) \quad (\pm 6,74) \quad (\pm 6,74) \quad (\pm 6,74)$

Para avaliar a confiabilidade dos modelos propostos utilizou-se a análise de variância, a partir da ANOVA e observou-se que os modelos quadráticos ajustam-se bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativa, com valor P (teste F) igual a 0,1712 e 0,3928 para o grau de conversão e dureza, respectivamente. Isto pode ser confirmado pela análise dos gráficos normal dos resíduos apresentados na Figura 22, os quais também não apresentam indícios de falta de ajuste, com os resíduos se distribuindo normalmente, na forma de uma reta, não apresentando nenhum padrão diferente do linear. Os modelos explicam 86,32% para o grau de conversão e 92,71% para dureza, considerando a variação total, que comparados com a porcentagem de variação explicável, 88,09% (grau de conversão) e 99,59% (dureza), indicam que os modelos quadráticos podem ser usados para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, os modelos quadráticos mostraram-se significativos e bem ajustados aos valores experimentais. Dessa forma, tais equações podem ser utilizadas para fins preditivos.

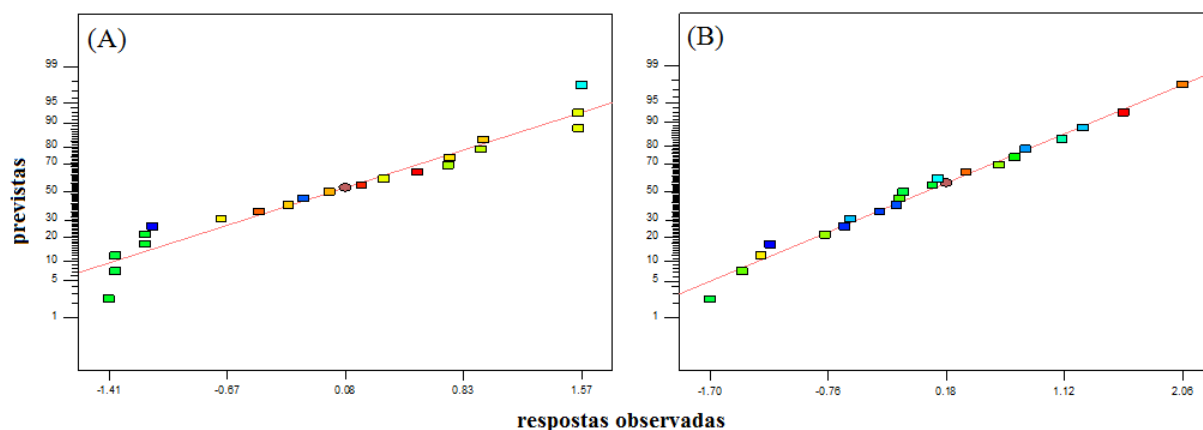


Figura 22. Gráfico normal de resíduos para o ajuste ao modelo quadrático baseado no planejamento simplex-centróide : A) grau de conversão; B) microdureza Vickers.

Analisando-se os coeficientes da equação quadrática (equação 7) para o grau de conversão, observa-se que entre os efeitos principais o fator x_2 (TEGDMA) apresentou maior valor, sendo o grande responsável por altos graus de conversão. Destaca-se aqui o fato de a resina preparada com 100% de TEGDMA ter apresentado o menor valor de microdureza Vickers (26,21 HV, Tabela 2), indicando, nesse caso uma tendência não esperada visto que dados da literatura indicam que é esperada elevada dureza em amostras com altos graus de conversão⁶¹. A explicação para este fato é a de que o uso de monômeros diluentes, como no caso do TEGDMA, além da reticulação que une dois segmentos de cadeias formando uma rede tridimensional, podem levar a ocorrência de ciclizações primárias e secundárias que são ligações intramoleculares, levando a um aumento no grau de conversão porém sem a formação de uma rede tridimensional. Consequentemente, embora apresentem altos graus de conversão, resinas com teor elevado de TEGDMA apresentam baixa dureza (propriedade mecânica) em virtude do baixo grau de reticulação⁶².

A interação entre os fatores x_1 e x_2 apresentou alto valor de coeficiente, sugerindo uma forte interação sinérgica entre os componentes pMEMO e TEGDMA. A elevada viscosidade do pMEMO e a conhecida baixa reatividade dos grupos metacrilato em sistemas híbridos

(devido às restrições de mobilidade) são efeitos que podem ser melhorados com a adição do monômero diluente TEGDMA, tornando mais eficaz o processo de reticulação¹⁶. De fato, estudos anteriores revelaram um aumento na dureza Vickers de resinas compostas de ORMOCER[®]/TEGDMA com um pequeno aumento na proporção do monômero diluente, o que está em acordo com as observações experimentais detectadas pelo planejamento experimental aqui apresentado²³.

No modelo quadrático (equação 8) verifica-se que a composição de pMEMO é a variável mais significativa, sendo assim, um material com maior dureza é obtido em maior composição de pMEMO. A formação das ligações siloxano (Si-O-Si) em sistemas híbridos elevam a dureza das resinas devido à rigidez dessas ligações quando comparadas às ligações carbônicas presentes em resinas à base de matriz puramente orgânica quando utilizam-se monômeros convencionais.

A mistura x_1x_3 (pMEMO+Bis-GMA), poderia ser desprezada no modelo ajustado visto que seu coeficiente é menor que o desvio padrão associado a ela. A região de combinação entre as três variáveis x_1 , x_2 e x_3 pode ser observada através das curvas de nível, obtidas pelos modelos matemáticos, apresentada na Figura 23, correspondentes ao grau de conversão (A) e microdureza (B).

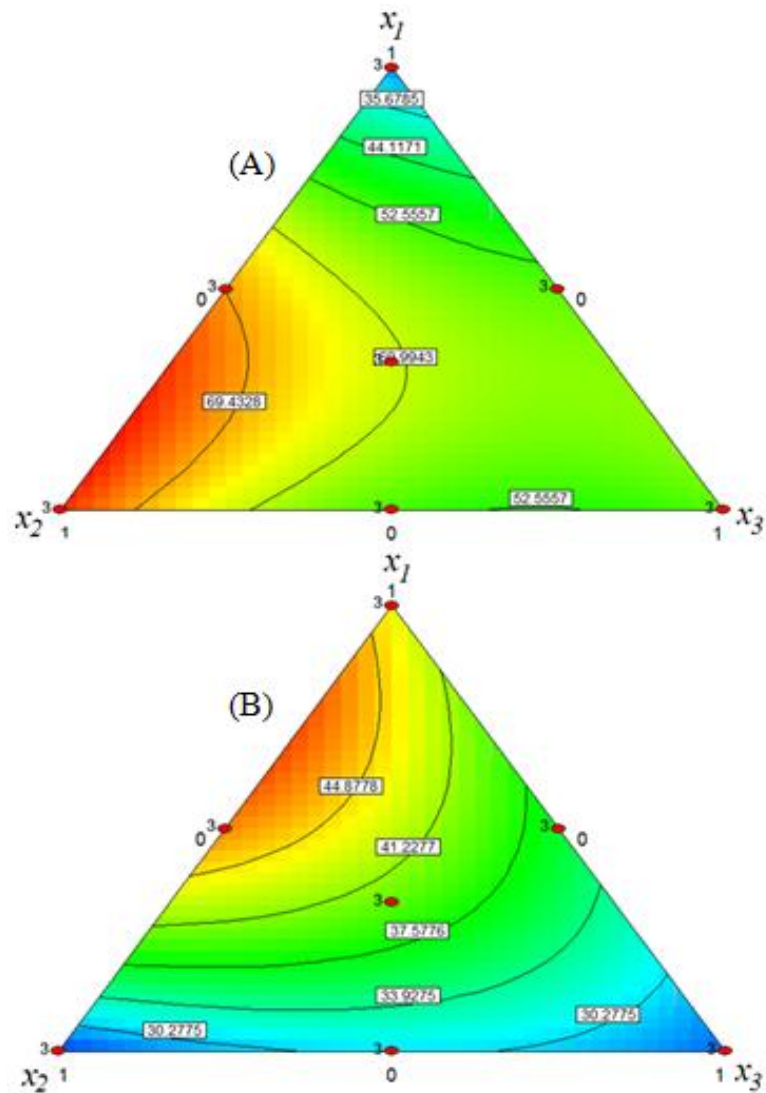


Figura 23. Superfícies de resposta da região de combinação entre as três variáveis x_1 (pMEMO), x_2 (TEGDMA) e x_3 (Bis-GMA) obtidas por meio das Equações 6 e 7 para: A) grau de conversão; B) microdureza Vickers.

Observa-se na Figura 23(A) que em concentrações próximas a 100% de TEGDMA (região vermelha) são obtidos maiores graus de conversão. Para o ensaio de dureza, (Figura 23(B)) os maiores valores estão localizados nas proximidades da aresta pertencentes às variáveis x_1 (pMEMO) e x_2 (TEGDMA). Em resinas com elevados graus de conversão em que é formada uma rede tridimensional há menos fenômenos de lixiviação de monômeros não reagidos para o ambiente bucal e em formulações de dureza elevada há uma maior resistência ao desgaste e, conseqüentemente, maior durabilidade das resinas. Portanto, é necessário

trabalhar em uma região que atenda ao mesmo tempo as duas propriedades, ou seja, obtenção de elevados graus de conversão e altos valores de dureza. Avaliando as superfícies de resposta pode-se observar que a região coincidente nos dois triângulos corresponde a composições em torno de 50% do componente x_1 (pMEMO) e 45% do componente x_2 (TEGDMA), isto é, onde as duas propriedades atingem valores ótimos.

Para testar os modelos ajustados pela equação 7 e pela equação 8, foi preparada a mistura na composição otimizada contendo 50,9% de pMEMO, 46,7% de TEGDMA e 2,4% de Bis-GMA. Os valores obtidos de grau de conversão e dureza Vickers foram 72,36% e 48,88 HV, respectivamente, sendo que os valores previstos pelos modelos eram de $67,53 \pm 6,76\%$ para grau de conversão e $46,95 \pm 2,55$ HV para a microdureza, em um intervalo de 95% de confiança.

No intuito de se verificar o efeito do sistema fotoativador (Canforoquinona *versus* Lucirin), as mesmas resinas e o mesmo planejamento experimental foi realizado com as amostras preparadas com Lucirin, Tabela 3.

Tabela 3. Valores médios do grau de conversão e microdureza obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide, para amostras curadas com Lucirin (LR1 – LR7).

Tratamento	Mistura*	Grau de Conversão (%)	Dureza (HV)
1	(1; 0; 0)	58,21 ± 3,10	103,58 ± 2,13
2	(0; 1; 0)	94,68 ± 3,94	30,05 ± 0,21
3	(0; 0; 1)	76,15 ± 4,94	29,88 ± 1,61
4	(½; ½; 0)	80,76 ± 0,78	63,70 ± 4,25
5	(½; 0; ½)	70,39 ± 6,64	36,56 ± 0,95
6	(0; ½; ½)	91,97 ± 4,76	33,55 ± 1,15
7	(⅓; ⅓; ⅓)	83,81 ± 3,59	33,78 ± 0,73

*(%_{pMEMO}; %_{TEG}; %_{BIS})

Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centroide, o modelo quadrático foi ajustado para o grau de conversão, o qual está representado pela equação 9. Para a dureza foi ajustado um modelo cúbico que está associado à equação 10.

$$y = 58,13x_1 + 94,53x_2 + 76,07x_3 + 19,01x_1x_2 + 14,48x_1x_3 + 27,98x_2x_3 \quad [9]$$

(±2,41) (±2,41) (±2,41) (±11,07) (±11,07) (±11,07)

$$y = 103,58x_1 + 30,05x_2 + 29,88x_3 - 12,45x_1x_2 - 120,69x_1x_3 + 14,33x_2x_3 - 203,19x_1x_2x_3 \quad [10]$$

(±1,51) (±1,51) (±1,51) (±5,65) (±5,65) (±5,65) (±39,77)

Assim como realizado para as amostras curadas com Canforoquinona os modelos propostos para amostras fotopolimerizadas com Lucirin foram avaliados pela análise de variância, a partir da ANOVA. Observou-se que os modelos ajustados para as resinas curadas

com Lucirin se correlacionam bem com os dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativa, com R^2 igual a 0,9156 e 0,9959 para o grau de conversão e dureza, respectivamente. Isto pode ser confirmado pela análise dos gráficos normal dos resíduos apresentados na Figura 24, os quais também não apresentam indícios de falta de ajuste, com os resíduos se distribuindo normalmente, na forma de uma reta, não apresentando nenhum padrão diferente do linear. Os modelos explicam 91,56 % para o grau de conversão e 99,59% para dureza, considerando a variação total, que comparados com a porcentagem de variação explicável, 91,62% (grau de conversão) e 99,70% (dureza), indicam que os modelos podem ser usados para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, os modelos quadráticos da duas equações (9 e 10) mostraram-se significativos e bem ajustados aos valores experimentais. Dessa forma, tais equações podem ser utilizadas para fins preditivos.

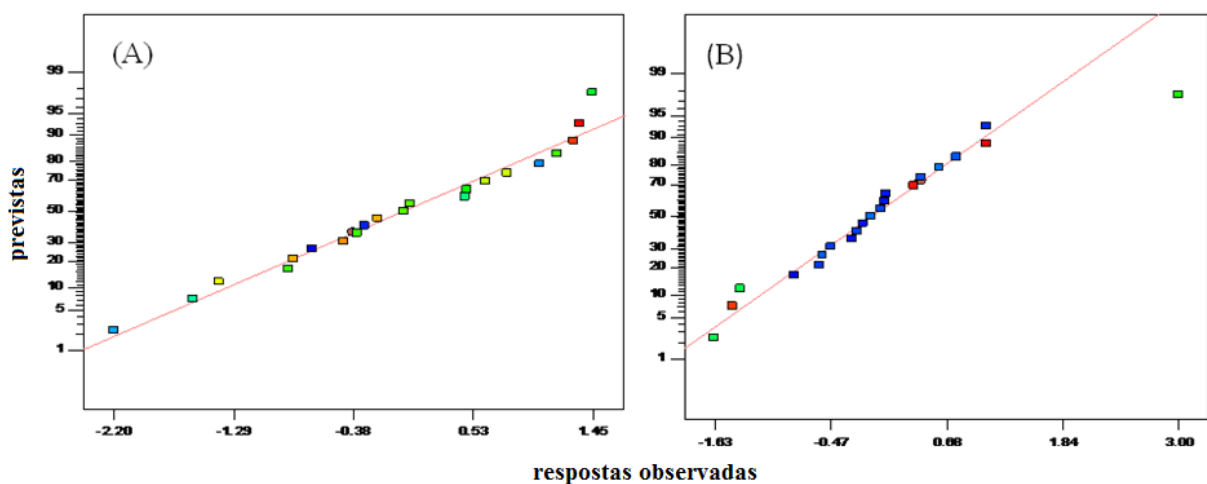


Figura 24. Gráfico normal de resíduos para o ajuste ao modelo baseado no planejamento simplex-centróide : A) grau de conversão (quadrático) ; B) microdureza Vickers(cúbico).

Analisando-se os coeficientes da equação quadrática (equação 9) para o grau de conversão, observa-se que a resina constituída unicamente pelo monômero diluente TEGDMA apresentou o maior grau de conversão. Essa foi uma característica também detectada nas amostras fotopolimerizadas com Canforoquinona e o motivo de serem atingidos valores próximos a 100% de conversão se devem aos mesmos aspectos anteriormente

discutidos em relação às ligações intramoleculares. Assim como destacado para amostras com Canforoquinona, o elevado grau de conversão produziu a resina com os menores valores de dureza, devidos aos fenômenos de ciclização já observados experimentalmente e descritos na literatura¹¹.

Na equação 10 observa-se ainda um valor consideravelmente maior para o coeficiente do componente pMEMO (x_I) em relação às amostras curadas com Canforoquinona (equação 8). Esse fato indica o que já estava descrito na literatura a respeito da baixa reatividade dos grupos metacrilato em polímeros híbridos orgânico-inorgânicos¹⁶. Esse aumento no grau de conversão quando altera-se o sistema fotoiniciador de Canforoquinona/amina terciária para Lucirin reforça o fato de que ocorre uma cura mais eficaz quando se utiliza o sistema Norrish tipo I para a reticulação de resinas contendo polímeros híbridos.

Na equação do modelo cúbico ajustado para a microdureza das amostras curadas com Lucirin (equação 10) destaca-se o fato de um aumento de cerca de 2,5 vezes na dureza das amostras constituídas apenas com pMEMO curadas com Lucirin quando comparadas às amostras de mesma composição curadas com Canforoquinona. A elevada dureza de resinas constituídas de polímeros híbridos já era esperada, mas com a utilização do Lucirin esse aspecto ficou ainda mais evidenciado devido ao sistema fotoiniciador baseado em uma cisão homolítica Norrish tipo I ser mais efetiva por formar duas espécies reativas e pelo radical fosfinol, gerado no *photobleaching* do Lucirin expor de maneira mais direta o radical que inicia o processo de fotopolimerização das duplas ligações dos grupamentos metacrilato disponíveis no pMEMO.

Considerando o efeito sobre a dureza dos compósitos em relação às composições binárias observa-se um coeficiente bastante negativo para as interações entre pMEMO e Bis-GMA (120,69). Esse fato pode explicar o pequeno valor de dureza dessa composição

como mostrado na Tabela 3 (36,56 HV). Acredita-se que a elevada viscosidade dos dois monômeros pode influenciar na mobilidade das cadeias o que ocasionaria uma cura menos eficiente resultando em menores valores de dureza. Dentre as durezas apresentadas na Tabela 3, observa-se que os valores da maioria das resinas estão em torno de 30 HV. Destacam-se os valores de dureza das resinas constituídas unicamente do polímero híbrido (pMEMO; LR1 = 103,58 HV) e da resina constituída de pMEMO e TEGDMA (LR 4 = 63,70 HV). O coeficiente do componente x_1 (pMEMO) na Tabela 2 foi de +103,58 o que indica uma forte relação entre as composições contendo o polímero híbrido e dureza nos compósitos curados com Lucirin. Na interação entre os componentes pMEMO e TEGDMA (x_1x_2) o coeficiente é negativo e bastante próximo do desvio padrão. Essa tendência não foi observada nas amostras curadas com Canforoquinona, onde um aumento na quantidade de monômero diluente elevou a microdureza e apresentou o maior coeficiente positivo (+ 49,33 – equação 8) para o cálculo de dureza naqueles sistemas. Esses dados indicam que em sistemas reticulados com Canforoquinona são necessários monômeros diluentes para uma maior mobilidade das cadeias para o processo de formação da rede polimérica. O uso de Lucirin, que se mostrou um fotoiniciador mais eficaz, estaria tornando a presença de diluentes menos necessária.

A região de combinação entre as três variáveis x_1 , x_2 e x_3 pode ser observada através das curvas de nível, obtidas pelos modelos matemáticos, apresentados na Figura 25, correspondentes ao grau de conversão (A) e microdureza (B).

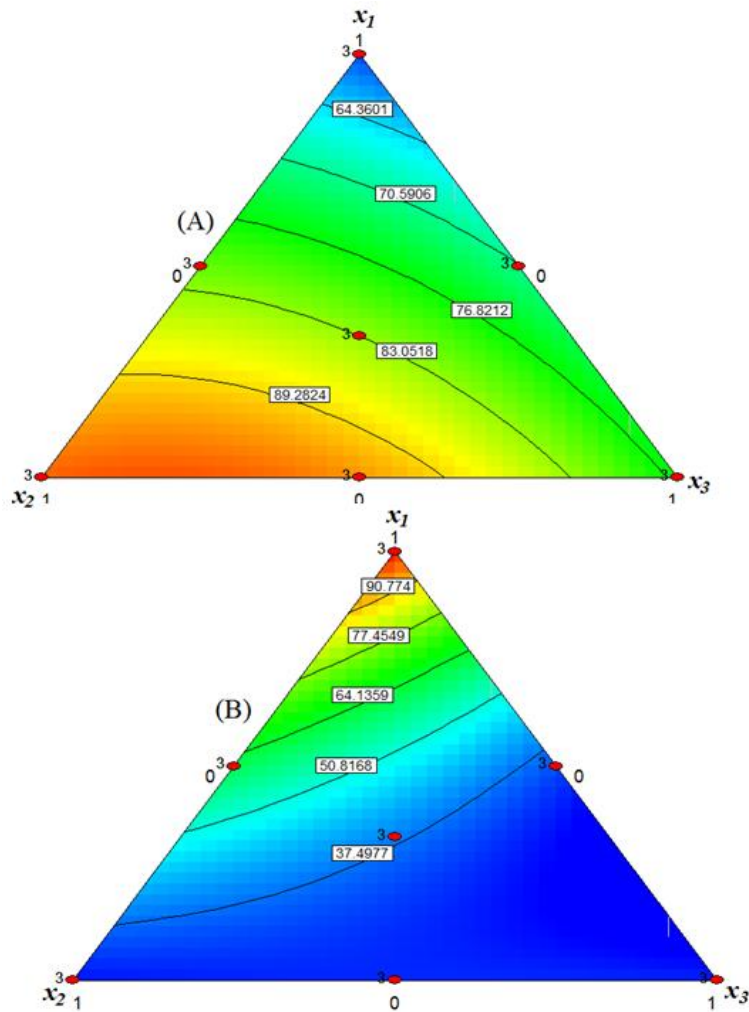


Figura 25. Superfícies de resposta da região de combinação entre as três variáveis x_1 (pMEMO), x_2 (TEGDMA) e x_3 (Bis-GMA) obtidas por meio das Equações 8 e 9 para: A) grau de conversão; B) microdureza Vickers.

Observa-se na Figura 25(A) que em concentrações próximas às arestas pertencentes às variáveis x_2 (TEGDMA) e x_3 (Bis-GMA) encontram-se os maiores valores para os graus de conversão. Os valores de conversão das resinas LR2 e LR6 (Tabela 3) indicam que resinas constituídas com esses componentes atingiram uma conversão de praticamente 100%.

A região avermelhada na Figura 25 (B) indica que as composições contendo o pMEMO apresentam os maiores valores de dureza, fato que já havia sido verificado nas amostras curadas com Canforoquinona. Observa-se que a dureza em composições curadas com Lucirin é praticamente independente dos componentes x_2x_3 . Esse fato é suportado pela

rígida estrutura tridimensional formada por ligações siloxano presentes no pMEMO. Pode-se inferir que parte da dureza apresentada por compósitos que possuem polímeros híbridos não é necessariamente relacionada à reticulação das cadeias poliméricas devido à formação de uma rede inorgânica tridimensional em uma etapa anterior à cura.

Para que se estabeleça um parâmetro de comparação entre resinas curadas com Canforoquinona e com Lucirin, o mesmo grau de conversão teórico calculado pelo modelo quadrático das resinas curadas com Canforoquinona, (Tabela 2 - $67,53 \pm 6,76$) foi tomado como padrão para resinas curadas com Lucirin e a dureza foi avaliada. Substituindo-se o valor do grau de conversão otimizado para a resina curada com Canforoquinona na equação 9, foi calculada a composição equivalente para a resina reticulada com Lucirin contendo 74,5% de pMEMO, 7,7% de TEGDMA e 17,8% de Bis-GMA. Os valores obtidos de grau de conversão e dureza Vickers foram 67,88 % e 60,78 HV, respectivamente, sendo que os valores previstos pelos modelos eram de $67,53 \pm 4,19\%$ para grau de conversão e $66,22 \pm 2,00$ HV para a dureza, em um intervalo de 95% de confiança.

4.4 – Sorção e Solubilidade

Como previamente discutido, um dos aspectos que influencia a propriedade de sorção das resinas é a característica química da matriz polimérica. As estruturas químicas dos monômeros utilizados neste trabalho estão apresentadas na Figura 26.

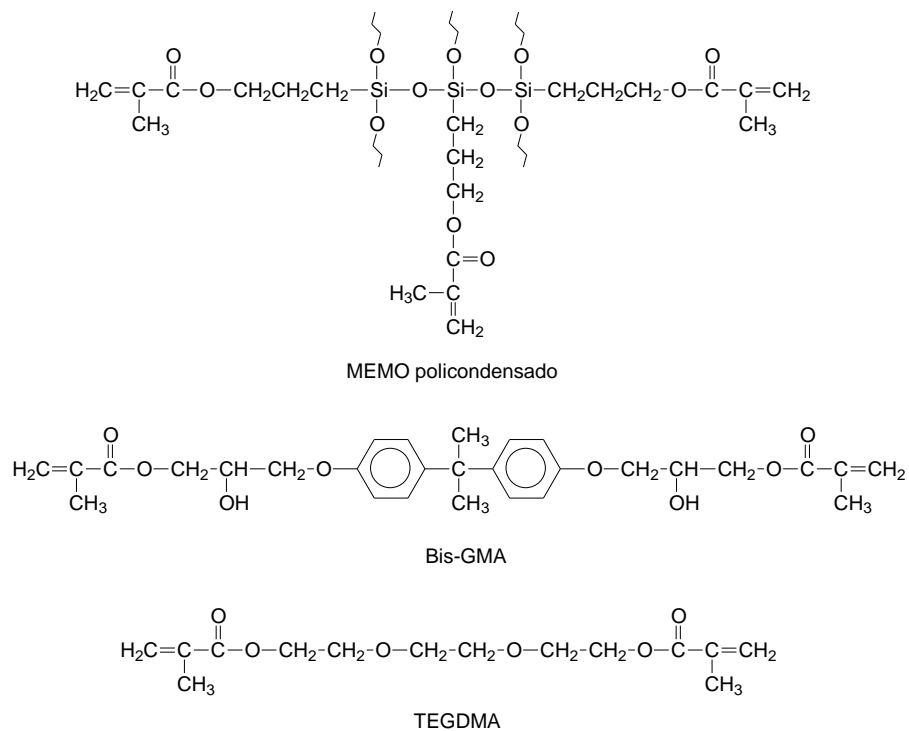


Figura 26. Estrutura química dos monômeros utilizados na composição das resinas.

Dentre os monômeros utilizados em nosso estudo para a formulação das resinas destacam-se os grupos hidroxila presentes na estrutura do Bis-GMA, que confere uma característica hidrofílica a sistemas contendo esse monômero. As cadeias monoméricas do TEGDMA e pMEMO tem, comparativamente ao Bis-GMA, características menos hidrofílicas. Os valores médios de sorção (em água) das resinas pesquisadas estão dispostos na Figura 27.

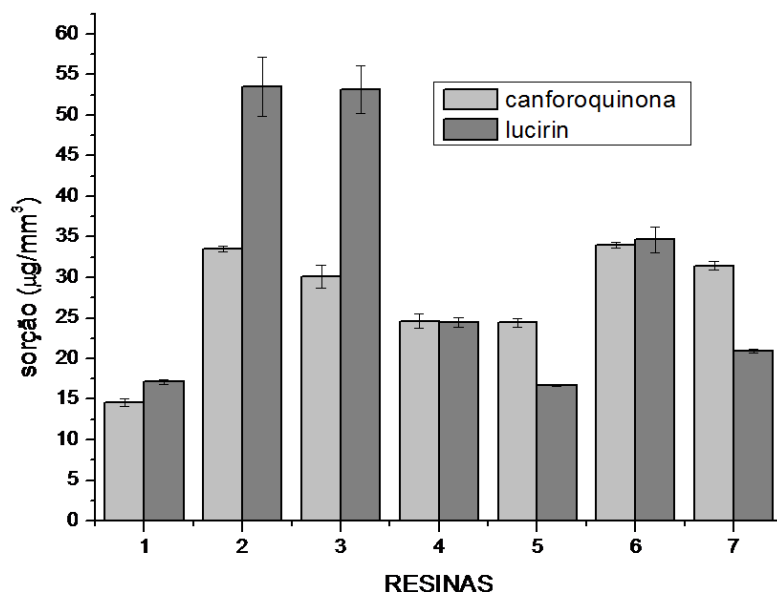


Figura 27. Valores médios de sorção das resinas de restauração dentária.

Os dados presentes na Figura 27 indicam que as resinas contendo pMEMO (puro ou misturas contendo 50% de pMEMO, amostras 1, 4 e 5) apresentaram menores valores de sorção do que as resinas à base de monômeros convencionais (TEGDMA e Bis-GMA) tanto em amostras fotopolimerizadas com Canforoquinona como para aquelas que utilizaram Lucirin em seu processo de cura. Destacam-se os baixos valores de sorção das resinas compostas apenas com pMEMO, sendo $14,55 \pm 0,46$ e de $17,14 \pm 0,32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ para as resinas reticuladas com Canforoquinona e Lucirin, respectivamente. Esses valores estão muito abaixo do limite estipulado pela norma ISO 4049 que é de $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ indicando que tratam-se de redes poliméricas pouco susceptíveis à adsorção de água, o que leva também a uma menor difusão de moléculas para o interior da matriz. Esses resultados sugerem que a presença de ligações siloxano nesses sistemas fornece estabilidade dimensional extra aos polímeros híbridos, o que estaria dificultando os processos de sorção. Essas ligações também provem elevada resistência a deformações de rede o que está associado à menor difusão de moléculas de água para o interior da matriz⁶³.

Para as resinas contendo apenas monômeros convencionais (2, 3 e 6) observa-se uma sorção maior. Para a resina RE3 o fenômeno está provavelmente associado à formação de ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila presentes na estrutura química do Bis-GMA (Figura 26) e as moléculas do solvente. A elevada sorção apresentada pela resina RE2 ($33,53 \pm 0,39 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) pode estar associada a uma rede tridimensional mais heterogênea, devido a fenômenos de ciclização⁶⁴, o que possibilitaria uma maior difusão de solvente para o interior da resina preparada unicamente com o monômero diluente TEGDMA. Essa rede tridimensional deficiente pode apresentar também uma má dispersão de carga pela matriz polimérica gerando uma superfície mais rugosa que estaria ancorando moléculas de solvente e, portanto, aumentando os fenômenos de sorção. Destaca-se o fato de ambas as resinas (RE2 e RE3) estarem abaixo do valor limite estipulado pela norma ISO 4049:2000 para os ensaios de sorção⁵².

Com relação às resinas preparadas com Lucirin, foi observada uma sorção acima de $50 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ para LR2 e LR3 sugerindo que o uso do sistema fotoiniciador à base de Lucirin para a polimerização de monômeros convencionais (não híbridos) leva à formação de uma rede polimérica com menor grau de ligação intercadeias, que pode levar à formação de um *bulk* mais heterogêneo. Outros aspectos a serem considerados são que, de acordo com dados da literatura, a radiação (luz) em sistemas que utilizam o Lucirin possui uma menor profundidade de penetração, devido a dois fatores: i) alta absorvidade molar do Lucirin, que impede que as camadas mais internas recebam a mesma energia fotoativadora⁴⁰ e ii) radiações de menores comprimentos de onda sofrem maior espalhamento devido às inclusões brancas (SiO_2 , TiO_2 , e etc.), o que dificulta ainda mais a penetração da radiação^{40,41}. Estes fatores podem levar a formação de uma amostra contendo diferentes graus de conversão entre o *bulk*

e a superfície, sendo que, no *bulk* haverá um menor grau de conversão, que pode levar a formação de um *bulk* menos reticulado e portanto mais susceptível aos processos de sorção.

Para a resina que utilizou Lucirin como fotoiniciador e a mistura 50% TEGDMA/50% Bis-GMA (LR6), observa-se que a sorção sofreu uma drástica diminuição quando comparada às resinas que utilizaram os monômeros separadamente (LR2 e LR3). Esse fato pode ser atribuído ao efeito propiciador de mobilidade do monômero diluente TEGDMA⁶⁵ que, além de diminuir a viscosidade do Bis-GMA também liga segmentos diferentes de suas cadeias formando uma rede tridimensional mais compacta e menos propícia aos fenômenos de adsorção, bem como de absorção.

Na Figura 28 está representada a superfície de respostas referentes a sorção feitas com as amostras curadas com ambos sistemas fotoiniciadores .

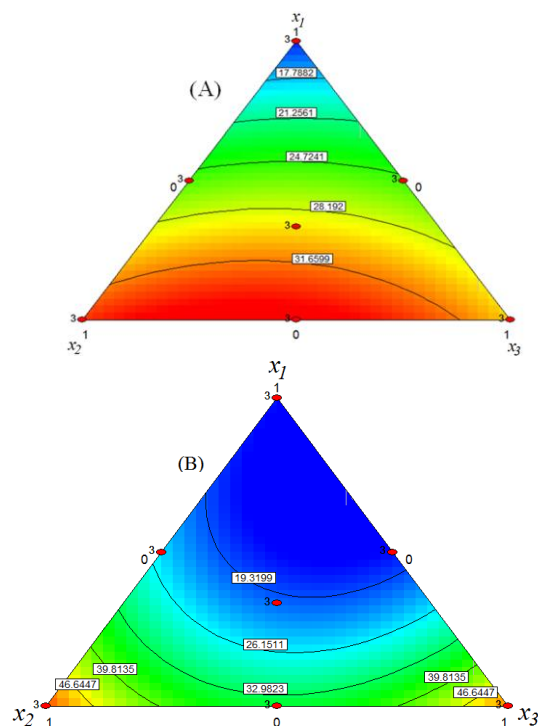


Figura 28. Superfícies de respostas dos testes de sorção em amostras curadas com (A) Canforoquinona e (B) Lucirin.

Nas superfícies de respostas, verifica-se que nas amostras reticuladas com Canforoquinona houve uma maior sorção principalmente em formulações mais carregadas em

monômeros convencionais (TEGDMA e Bis-GMA). Esse fato pode ser atribuído às ligações siloxano que formam uma rede tridimensional bastante estruturada em amostras contendo maiores quantidades de pMEMO. Evidencia-se também a formação de uma rede tridimensional menos susceptível à sorção quando utiliza-se Lucirin como sistema fotoiniciador.

Outro parâmetro muito importante na caracterização de resinas dentárias é a solubilidade em água. Algumas resinas podem sofrer lixiviação no ambiente bucal, perdendo massa, formando pontos de fraturas, pontos de infiltração e ainda, perdendo monômeros ou oligômeros que podem ser prejudiciais à saúde humana. Na Figura 29 são apresentados os dados de solubilidade das resinas preparadas com Canforoquinona e Lucirin.

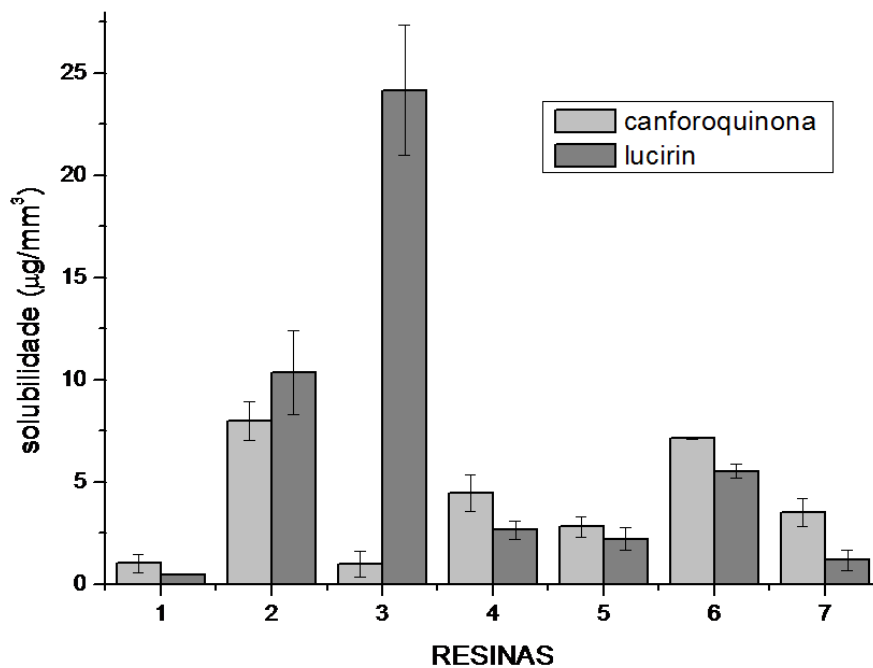


Figura 29. Solubilidade das resinas preparadas com Canforoquinona e Lucirin.

A solubilidade das resinas constituídas apenas de pMEMO (RE1 e LR1) apresentaram os menores valores dentre as resinas pesquisadas, sendo o valor de $1,03 \pm 0,46 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ para aquela reticulada com Canforoquinona (RE1) e $0,46 \pm 0,01 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ para a resina reticulada

com Lucirin (LR1). Esses valores estão abaixo do que é determinado pela norma ISO 4049, que é de $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ⁵². Essas resinas já haviam apresentado baixos valores de sorção, portanto era esperado que houvesse pouca perda de material da matriz para o meio aquoso como foi observado em nossos experimentos. Como há uma predominância de espécies T₂ e T₃ no pMEMO, é possível que existam oligômeros inorgânicos de massa molar bastante elevada, o que dificultaria a lixiviação desses oligômeros/monômeros para o meio aquoso. Há ainda que ser considerado, além da rede inorgânica, o passo posterior de cura das cadeias carbônicas que causam um efeito adicional na formação de uma estrutura tridimensional ainda mais homogênea. É importante observar também a elevada solubilidade das resinas constituídas apenas do monômero diluente TEGDMA ($8,01 \pm 0,94$ com Canforoquinona, RE2 e $10,33 \pm 2,05$ com Lucirin LR2), que associado aos elevados valores de sorção apresentados no gráfico referente à Figura 27 corroboram o que foi discutido anteriormente em relação à diferença da rede tridimensional formada por essa matriz polimérica.

Para a resina constituída apenas do monômero Bis-GMA e curada com Lucirin (LR3), o valor de solubilidade igual a $24,16 \pm 3,20 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ pode estar associado a sua elevada sorção ($53,16 \pm 2,93 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, Figura 27). O valor de solubilidade observado para essa amostra está acima inclusive das resinas contendo apenas o monômero diluente em que já eram esperados valores elevados. Possivelmente a baixa viscosidade do compósito Bis-GMA + sílica faz com que a mobilidade das cadeias se torne muito pequena para que o processo de cura com Lucirin alcance uma rede tridimensional bem estruturada. Isso levaria a uma lixiviação não só de monômeros, mas também de partículas de carga (inclusões), levando a formação de pontos de erosão na superfície da resina.

As superfícies de resposta referentes ao planejamento fatorial de misturas em relação aos dados de solubilidade estão apresentadas na Figura 30.

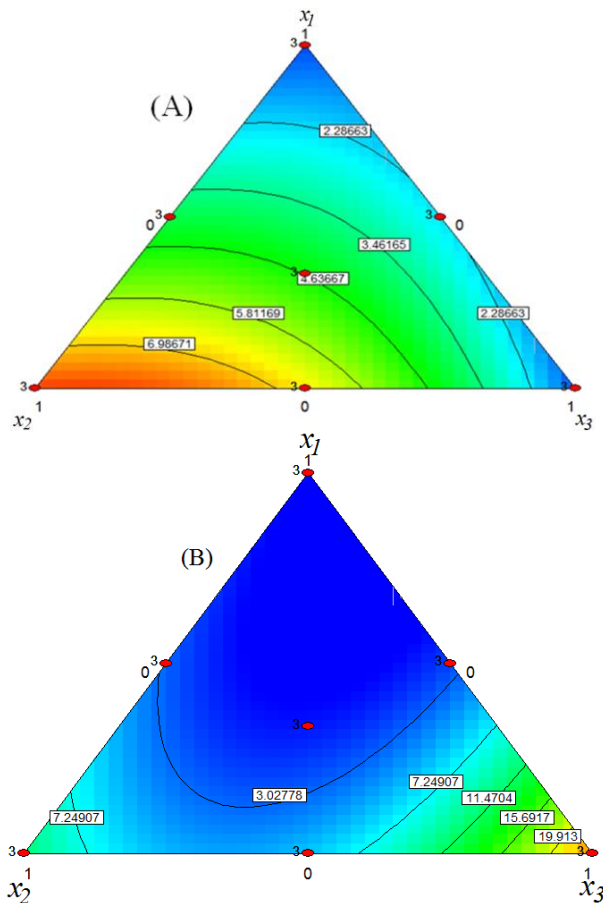


Figura 30. Superfícies de Resposta dos testes de solubilidade para amostras curadas com (A) Canforoquinona e (B) Lucirin.

Na análise das superfícies de resposta referentes às amostras curadas com Canforoquinona destaca-se o fato das amostras mais concentradas em monômero diluente (TEGDMA) apresentarem os maiores valores de solubilidade, o que é um fenômeno esperado devido aos processos de ciclização anteriormente citados.

4.5 – Análises Térmicas

Parâmetros decorrentes da análise de curvas de perda de massa em função da temperatura são extremamente úteis para se elucidar a forma estrutural interna de uma matriz polimérica. A decomposição térmica de materiais poliméricos possui etapas que envolvem quebras de ligação e processos de despolimerização. Essas etapas são mais previsíveis quando

os polímeros são formados por moléculas lineares e se tornam mais complexas em polímeros reticulados, como nas matrizes curadas de resinas para restauração dentária⁶⁶.

Outro aspecto que deve ser considerado na análise da decomposição térmica de resinas dentárias é a heterogeneidade das redes poliméricas, principalmente quando são utilizadas misturas monoméricas que podem possuir regiões de densidade de reticulação diferentes em sua composição. A rede tridimensional, no momento que é constituída, corresponde ao chamado ponto de gel⁶⁷. As redes poliméricas reticuladas formadas a partir de reações radiculares fotoiniciadas são formadas pela conversão das duplas ligações de grupos metacrilatos em ligações simples. Nesse processo pode ocorrer a formação de ciclos (primários e secundários), ligações cruzadas (reticulação) e formações de regiões de microgel devido às ciclizações. Na Figura 31 é apresentado um esquema com as diferentes formas de reações dos grupos metacrilatos.

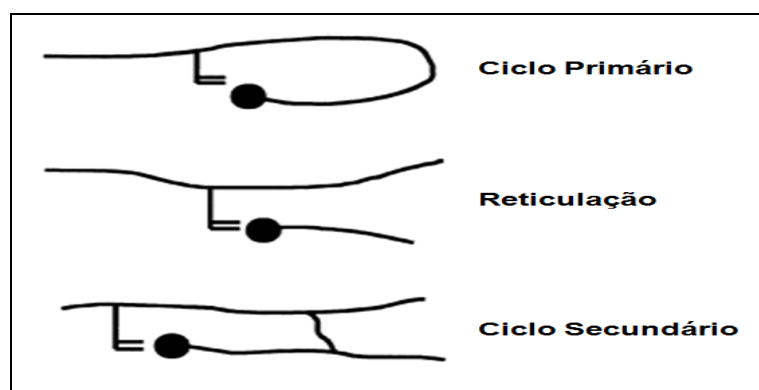


Figura 31. Reações de grupos metacrilatos pendentes⁶².

As regiões de microgel são partes do sistema que possuem a maior densidade média de reticulação do que em toda matriz polimérica, ou seja, regiões densamente polimerizadas, porém não ligadas a outros diferentes segmentos^{68,69}. A ciclização primária é caracterizada pelo estabelecimento de ligações intramoleculares nas quais um macroradical liga sua extremidade reativa a uma dupla ligação pendente da própria cadeia, formando um ciclo

primário. A ciclização apesar de poder aumentar a conversão do material, não resulta na formação de ligações cruzadas efetivas⁶⁸. A ligação cruzada efetiva é caracterizada pelo estabelecimento de ligações intermoleculares nas quais um macroradical liga sua extremidade reativa a uma dupla ligação pendente de uma cadeia diferente, formando a chamada reticulação ou em inglês *cross-linking*. A ciclização secundária é caracterizada pelo estabelecimento de ligações intermoleculares nas quais um macroradical liga sua extremidade reativa a uma dupla ligação pendente de uma cadeia diferente, porém já reticulada, formando o ciclo secundário. Devido à formação de regiões de microgel, poderão coexistir monômeros não reagidos e regiões altamente reticuladas. As reações de ciclização geralmente são indesejáveis, uma vez que não contribuem para a densidade de ligações cruzadas, geram uma rede mais heterogênea, baixa conversão monomérica e, conseqüentemente, diminuem as propriedades mecânicas⁷⁰.

A rigidez da cadeia monomérica e sua mobilidade influenciam diretamente as reações de ciclização. Na Figura 32 são mostradas as curvas de TG e DTG para as resinas contendo pMEMO, Bis-GMA e TEGDMA curadas com Lucirin.

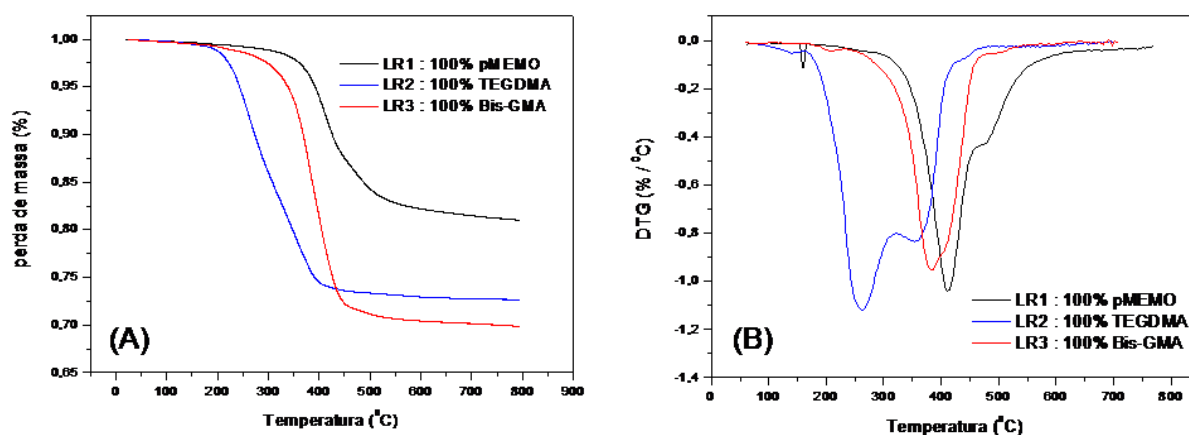


Figura 32. Curvas de (A) perda de massa e (B) derivada primeira de resinas contendo três diferentes tipos de monômeros.

Pela análise dos termogramas apresentados na Figura 32 (A), fica evidente que a resina contendo o MEMO policondensado (LR1) apresenta a maior estabilidade térmica. Esse fato pode ser atribuído à rede inorgânica, que propicia, além de rigidez, maior estabilidade frente à temperatura quando comparada às resinas constituídas de monômeros convencionais como o Bis-GMA e o TEGDMA. As curvas de derivada primeira indicam que a resina à base de Bis-GMA apresentou um evento de degradação térmica menos complexo que das outras duas composições contendo apenas os monômeros TEGDMA e p-MEMO. Essa característica sugere que a rede tridimensional formada pela cura dessa resina é mais homogênea e, portanto, com menor influência de fenômenos indesejáveis de ciclização. Os anéis aromáticos presentes na estrutura química do Bis-GMA provém a seus monômeros e oligômeros uma menor flexibilidade. Uma única molécula de Bis-GMA não é suficientemente flexível para que os grupos metacrilatos pendentes de sua cadeia possam reagir intramolecularmente com o radical da mesma estrutura em sua propagação de polimerização e isso só ocorrerá após a oligomerização de várias unidades repetitivas⁶.

A resina constituída de TEGDMA apresenta claramente dois eventos de degradação térmica (Figura 32 (B)), que possuem velocidades de degradação máxima que ocorrem em temperaturas menores que das outras duas resinas estudadas. A degradação em duas ou mais etapas indica uma rede tridimensional heterogênea que pode ser resultante de regiões de diferentes graus de reticulação, como quando ocorrem as ciclizações.

A curva de DTG da resina contendo o pMEMO (Figura 32(B)) ilustra um ombro que pode estar associado à composição do MEMO policondensado em espécies T_2 e T_3 como anteriormente descrito na Figura 21, que apresenta 30% de espécies T_2 .

Na Figura 31 são apresentados as curvas de perda de massa normalizadas para as amostras curadas com os dois sistemas fotoiniciadores utilizados em nosso estudo.

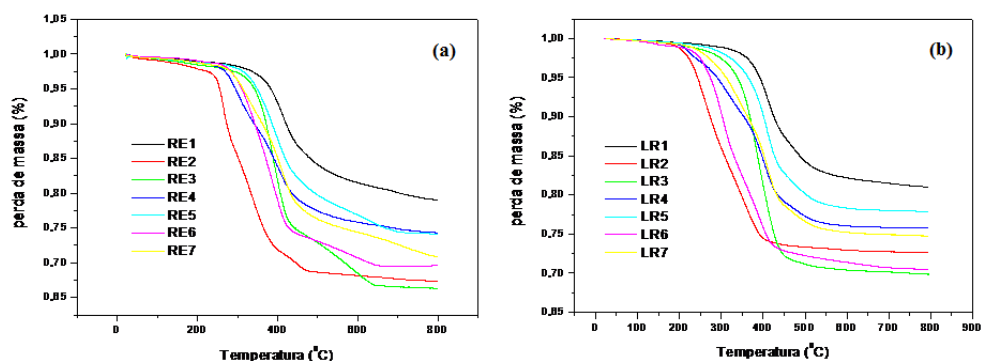


Figura 33. Curvas de perda de massa em função da temperatura das resinas curadas com (a) Canforoquinona e com (b) Lucirin.

Em ambos os gráficos fica evidenciado a maior estabilidade térmica das formulações contendo apenas o p-MEMO como matriz orgânica com um aumento nas temperaturas de início de decomposição e de 10% de degradação térmica quando se utiliza o fotoiniciador Lucirin (RE1 : $T_0 = 333,6^{\circ}\text{C}$; $T_{10\%} = 420^{\circ}\text{C}$ – LR1 : $T_0 = 347,8^{\circ}\text{C}$ e $T_{10\%} = 425,6^{\circ}\text{C}$). Essas observações eram esperadas devido à cura mais eficiente do Lucirin em sistemas híbridos. A temperatura de início de decomposição térmica da RE6 é de 260°C e quando houve a troca do sistema fotoiniciador para Lucirin o valor da temperatura de início da degradação térmica foi de $239,3^{\circ}\text{C}$, sendo essa queda também observada na temperatura de 10% de decomposição (RE6 : $T_{10\%} = 342,6^{\circ}\text{C}$ – LR6 : $T_{10\%} = 302,3^{\circ}\text{C}$). Esses dados indicam que a Canforoquinona forma uma rede tridimensional mais bem estruturada para amostras contendo formulações apenas com os monômeros convencionais utilizados em nosso estudo. Para as amostras contendo Bis-GMA e p-MEMO observa-se a tendência inversa, sendo que os dados térmicos são melhores para as amostras curadas com Lucirin. (RE5 : $T_0 = 299^{\circ}\text{C}$; $T_{10\%} = 385,7^{\circ}\text{C}$ – LR5 : $T_0 = 302,3^{\circ}\text{C}$ e $T_{10\%} = 401^{\circ}\text{C}$).

4.6 – Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato podem auxiliar na análise das características referentes à hidrofobicidade da superfície das resinas de restauração dentária. Esse parâmetro

associado às microscopias e testes de sorção e solubilidade são ferramentas úteis para a elucidação da estrutura morfológica da matriz polimérica desses sistemas. Na Tabela 4 são apresentados os dados de ângulo de contato das resinas pesquisadas em nosso estudo.

Tabela 4. Valor médio de ângulos de contato em resinas curadas com Canforoquinona e Lucirin.

Sistema Fotoiniciador	Legenda	Ângulo de Contato Valor médio (°)
Canforoquinona	RE1	82,51 ± 0,71
	RE2	90,45 ± 2,12
	RE3	83,53 ± 0,69
	RE4	84,01 ± 1,41
	RE5	92,07 ± 2,83
	RE6	82,55 ± 0,67
	RE7	84,52 ± 0,70
Lucirin	LR1	91,50 ± 0,77
	LR2	81,03 ± 1,41
	LR3	74,57 ± 0,71
	LR4	83,04 ± 1,43
	LR5	80,99 ± 1,39
	LR6	71,02 ± 1,42
	LR7	83,52 ± 0,66

Como discutido previamente, ângulos de contato maiores que 60° são característicos de superfícies hidrofóbicas e pode-se observar que nenhuma das superfícies analisadas pode ser considerada hidrofílica. Materiais hidrofóbicos possuem coloração mais estável e são mais

resistentes a manchas, sendo essas características fundamentais na área de dentística restauradora⁷¹.

O primeiro aspecto a ser observado é que para as amostras preparadas apenas com pMEMO (RE1 e LR1) a amostra preparada com Lucirin apresenta-se mais hidrofóbica. Sugerimos que este aspecto está diretamente relacionado à formação de uma rede polimérica tridimensional mais organizada na superfície, na qual as ligações intercadeias formam uma reticulação mais definida e mais homogênea na superfície. Este aspecto é corroborado pelos valores de dureza apresentados por estas amostras (Tabelas 2 e 3), ou seja, a amostra LR1 possui uma dureza igual a *ca.* 103 HV enquanto que para a amostra RE1 a dureza é igual a *ca.* 43 HV. Para os monômeros convencionais puros (Bis-GMA e TEGDMA, amostras 2 e 3) observam-se maiores valores de ângulos de contato para amostras contendo Bis-GMA que para aquelas constituídas apenas de TEGDMA tanto para as resinas curadas com Canforoquinona como nas que utilizaram Lucirin em seu processo de cura. Esse fato pode ser relacionado com os grupamentos hidroxila presentes na estrutura monomérica do Bis-GMA que formam ligações de hidrogênio com a água diminuindo dessa forma o ângulo de contato. Essa característica hidrofílica fica evidente em ensaios de sorção onde essas amostras apresentaram valores acima do estipulado para a norma ISO 4049. Quando se mistura o pMEMO com monômeros convencionais (amostras 4, 5 e 7) não são observadas diferenças significativas.

4.7 – Resistência Flexural

Materiais poliméricos com grande quantidade de ligações cruzadas geralmente apresentam maior resistência à fratura e ao desgaste⁷². Além disso, são menos susceptíveis à ação de degradação no ambiente bucal⁷³. Uma elevada resistência mecânica também pode ser

consequência de um elevado grau de conversão monomérica, porém, um alto grau de conversão não significa que foi formada uma rede polimérica com elevado grau de ligações cruzadas, pois há de se considerar também as ciclizações que quando formadas não contribuem para as propriedades mecânicas, aliás, as prejudicam como já discutido.

Deste ponto em diante é útil trazer novamente os resultados de grau de conversão apresentados anteriormente (Tabelas 2 e 3), juntamente com os resultados de resistência flexural, Tabela 5, que apresenta os resultados para as resinas curadas com Canforoquinona e com Lucirin.

Tabela 5. Valores de grau de conversão e resistência flexural (RF) para as resinas curadas com Canforoquinona (RE) e com Lucirin (LR).

Amostra	Conversão (%)	RF (MPa)
RE1	27,71 ± 7,60	36,83 ± 3,47
RE2	76,78 ± 2,79	23,59 ± 3,39
RE3	56,45 ± 7,21	66,22 ± 7,18
RE4	67,33 ± 1,96	44,43 ± 2,86
RE5	52,65 ± 9,30	61,03 ± 5,68
RE6	79,54 ± 0,98	56,44 ± 1,15
RE7	65,78 ± 1,17	56,80 ± 9,69
LR1	58,21 ± 3,10	33,37 ± 1,60
LR2	94,68 ± 3,94	36,26 ± 2,05
LR3	76,15 ± 4,94	22,55 ± 0,57
LR4	80,76 ± 0,78	73,87 ± 1,71
LR5	70,39 ± 6,64	32,27 ± 4,46
LR6	91,97 ± 4,76	34,30 ± 2,31
LR7	83,81 ± 3,59	61,78 ± 2,55

Dentre as resinas curadas com Canforoquinona observa-se que RE1, RE2 e RE4 apresentaram valores menores que o estipulado pela norma ISO 4049 que é de 50 MPa. No caso das amostras RE1 e LR1 (pMEMO puro) não foram observadas diferenças significativas de resistência flexural (RF), e são baixas provavelmente devido à rigidez do material provocada pelas ligações siloxano oriundas do precursor híbrido, que torna o compósito frágil e quebradiço (como em compostos cerâmicos). Como visto anteriormente, essa rigidez foi também confirmada em função dos valores elevados de dureza. Para as amostras contendo apenas os monômeros convencionais puros (TEGDMA e Bis-GMA, amostras RE2 e RE3) os resultados são esperados, visto que, para o TEGDMA (RE2) ocorre uma grande conversão monomérica devido aos fenômenos de ciclização, porém, estes não contribuem para a resistência flexural. Este fenômeno é menos pronunciado no Bis-GMA devido à menor mobilidade (maior viscosidade) e flexibilidade de sua estrutura, e seu grau de conversão está relacionado com ligações cruzadas efetivas. O valor da RF para a amostra RE6 sugere que ocorre um efeito sinérgico, já que o valor apresentado (RF = 56,44 MPa) não é uma simples média ponderada dos valores apresentados pelos componentes puros, o que já era esperado, já que o TEGDMA têm como uma das funções diminuir a viscosidade do Bis-GMA, além de atuar como material reticulante unindo segmentos de cadeias diferentes. Outro aspecto observado é que a adição de pMEMO ao TEGDMA proporciona um aumento na RF (RE4) e quando adicionado ao Bis-GMA não altera significativamente o valor da RF (RE5); este fato é atribuído provavelmente ao efeito de redução na viscosidade provocada pelo TEGDMA sobre o precursor pMEMO. Porém a adição de pMEMO à mistura TEGDMA/Bis-GMA não altera significativamente os valores de RF (comparação entre as amostras RE6 e RE7).

Para o grupo de amostras LR (preparadas com Lucirin), observa-se um aumento dos valores de grau de conversão (aspecto já discutido), porém, esta aparente melhoria não reflete diretamente nos valores de resistência flexural. Observa-se que a amostra LR3 possui um

valor notavelmente menor de RF dentre todas as amostras, e este aspecto pode estar associado à menor profundidade de penetração da luz quando utiliza-se Lucirin, inclusões brancas e, portanto, radiação de menor comprimento de onda, associado também à alta viscosidade do Bis-GMA. A adição de pMEMO aos monômeros convencionais TEGDMA e Bis-GMA (amostras LR4 e LR5) provoca um aumento nos valores de RF. Este aumento é mais pronunciado para a amostra com TEGDMA (LR4) em função da menor viscosidade da mistura, que leva a formação de um compósito mais homogêneo. Vale ressaltar neste ponto que as amostras contendo Bis-GMA (puro = LR3 ou com pMEMO = LR5) possuem um manuseio muito dificultoso em função da alta viscosidade do Bis-GMA (que tem um aumento ainda mais pronunciado quando adiciona-se a inclusão). A RF da amostra LR6 indica novamente que a mistura entre Bis-GMA ao TEGDMA possui um efeito sinérgico, provavelmente em função do efeito diluente/reticulante do TEGDMA. O valor da RF para a amostra LR7, que compreende a mistura dos três componentes, sugere a existência de um forte efeito sinérgico já que a RF da mistura é maior do que qualquer um dos componentes isolados. Considerando o efeito positivo mais pronunciado do pMEMO sobre o TEGDMA do que o efeito do pMEMO sobre o Bis-GMA, podemos sugerir que o efeito sinérgico observado na amostra LR7 é provavelmente oriundo da mistura entre os componente pMEMO e TEGDMA e as propriedades desta mistura estão diretamente relacionadas á viscosidade, como já discutido.

Na Figura 34 estão apresentadas as superfícies de resposta das resinas pesquisadas com relação aos testes de resistência flexural.

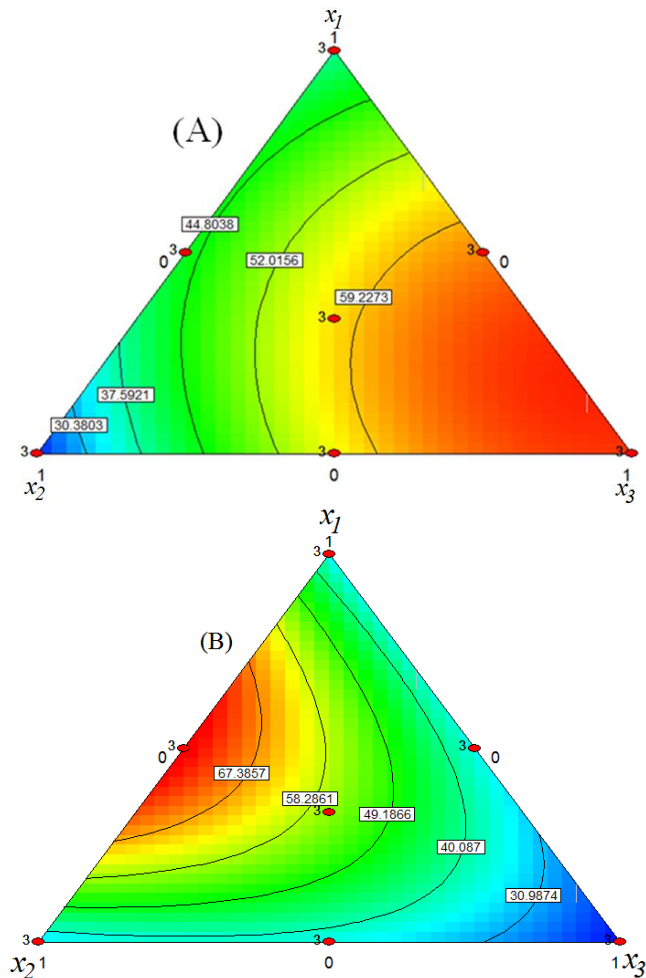


Figura 34. Superfícies de Resposta referentes à resistência flexural de amostras curadas com (A) Canforoquinona e (B) Lucirin.

Amostras contendo Bis-GMA e pMEMO curadas com Canforoquinona (A), indicam que há maior grau de ligações cruzadas nesses sistemas que em outras combinações, o que pode ser atribuído às características intrínsecas das estruturas químicas desses monômeros, sendo que para o pMEMO há uma rede tridimensional inorgânica bem estruturada desde a obtenção do precursor através do processo SOL-GEL, e para o Bis-GMA, o fato dos anéis aromáticos na cadeia fornecerem uma rigidez à estrutura desse monômero fazendo que a formação da matriz polimérica ocorra preferencialmente por ligações intercadeias.

Para as amostras curadas com Lucirin (B) a superfície de resposta indica que houve uma reticulação mais eficaz quando utilizou-se o monômero TEGDMA associado ao

pMEMO. Esse efeito diluente pode não ter resultado em aumento de ligações intercadeias e portanto consequentemente no aumento da resistência flexural em amostras contendo TEGDMA e Bis-GMA devido ao maior espalhamento de luz em menores comprimentos de onda quando utiliza-se Lucirin, fazendo com que ocorressem ligações cruzadas mais na superfície do compósito, e não se estendendo para o bulk desses materiais.

4.8 – Contração de Polimerização

A contração de polimerização foi medida para as resinas preparadas com Canforoquinona e com Lucirin. Para fins de comparação é comum preparar-se amostras de uma resina comercial e medir sua contração utilizando as mesmas condições experimentais das demais amostras. Como resina comercial utilizamos a resina Admira[®] da marca Voco, que é uma mistura monomérica baseada em um híbrido orgânico-inorgânico, ou seja, fundamentalmente similar ao híbrido pMEMO (porém de composição detalhada desconhecida, por tratar-se de segredo industrial). A Tabela 6 apresenta os valores de contração de polimerização das resinas estudadas em nossa pesquisa.

Tabela 6. Contração de polimerização das resinas preparadas à base de monômeros convencionais e polímero híbrido orgânico-inorgânico pMEMO, bem como da resina comercial Admira[®].

Resinas	ΔV_p (%)
Admira [®]	$3,09 \pm 0,51$
RE 1	$3,08 \pm 0,07$
RE 2	$7,49 \pm 0,73$
RE 3	$1,56 \pm 0,06$
RE 4	$6,98 \pm 1,03$
RE 5	$2,30 \pm 0,50$
RE 6	$4,85 \pm 0,81$
RE 7	$7,81 \pm 0,42$
LR 1	$2,89 \pm 0,78$
LR 2	$5,50 \pm 0,34$
LR 3	$1,13 \pm 0,08$
LR 4	$1,08 \pm 0,07$
LR 5	$1,50 \pm 0,37$
LR 6	$5,23 \pm 0,52$
LR 7	$3,68 \pm 0,40$

De modo geral, comparando-se as amostras RE com LR, observa-se que aquelas preparadas com Lucirin apresentam menores valores de contração (exceto pelos valores apresentados pelas amostras 6 que são estatisticamente iguais). Lembrando que os valores de grau de conversão são maiores para as amostras LR, sugere-se que sua menor contração seja um efeito intrínseco do pMEMO (para as amostras LR1, LR4, LR5 e LR7). Contudo, para a amostra LR5, a notável baixa contração é uma consequência dos efeitos de espalhamento de luz de menor comprimento de onda pela inclusão e também pelo efeito da alta absorvidade molar do Lucirin, combinados à elevada viscosidade da mistura. Para a amostra LR3 observa-

se também uma contração muito pequena, que também é uma consequência dos aspectos anteriormente discutidos. Essa explicação é baseada no fato de que para as amostras LR3 e LR5 visualiza-se uma diferença pronunciada na profundidade de polimerização, o que não ocorre nas demais amostras (LR1, LR4 e LR7).

No grupo de resinas curadas com Canforoquinona observa-se um comportamento esperado nas formulações contendo apenas monômeros convencionais (RE2, RE3 e RE6). O menor valor apresentado pela amostra RE3 pode ser explicado pela rigidez que os anéis aromáticos fornecem à estrutura do Bis-GMA tornando o processo de cura mais dificultado e consequentemente produzindo menor contração. Na amostra constituída unicamente pelo monômero diluente RE2, observa-se uma tendência contrária devido à estrutura muito mais flexível do TEGDMA quando comparada à do Bis-GMA. Na associação desses dois monômeros (RE6) obtém-se uma resina com maiores valores de contração que a amostra contendo apenas Bis-GMA corroborando o efeito sinérgico do monômero diluente, o que está de acordo com dados da literatura para amostras similares⁷⁴. Esse efeito não é observado na mistura de TEGDMA com Bis-GMA curada com o agente Lucirin (comparando-se as amostras LR2 e LR6), já que, o Lucirin não é um fotoiniciador adequado para uso em sistemas contendo monômeros não-híbridos. Ao se adicionar pMEMO aos monômeros convencionais (amostras RE4 e RE5) observa-se um efeito esperado do componente pMEMO. Na mistura dos três componentes (amostra RE7) observa-se que a adição de TEGDMA leva a um aumento da contração polimérica, que é um fato provavelmente associado à diminuição da viscosidade da mistura final.

A resina comercial ADMIRA[®] apresentou uma contração de 3,09%. Esse valor está diferente do informado pelo fabricante que é de 1,97%⁷⁵ mas como o sistema de irradiação não foi especificado não podemos traçar um paralelo com o procedimento adotado para a medida do conjunto de nossos experimentos. De qualquer modo, a resina LR7 que

compreende a mistura dos três componentes (Bis-GMA, TEGDMA e Ormocer[®]) que é fundamentalmente similar a resina Admira[®], apresentou valor equivalente (estatisticamente) de contração, mostrando que o híbrido desenvolvido em nosso trabalho possui potencial para futuras investigações.

Na Figura 35 são apresentadas as superfícies de resposta das resinas curadas com ambos sistemas fotoiniciadores utilizados em nosso trabalho.

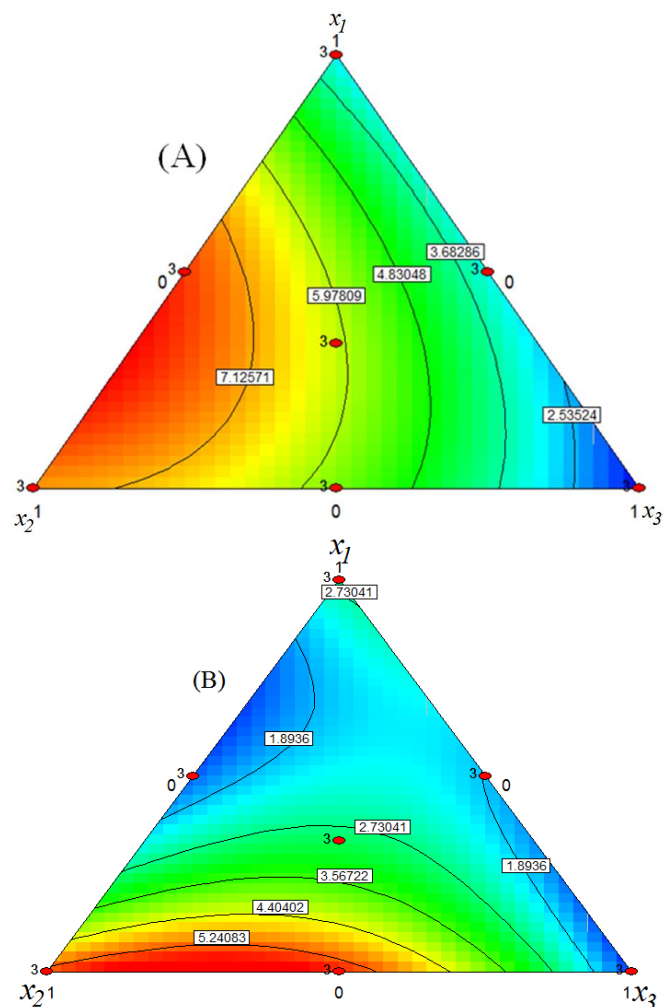


Figura 35. Superfícies de Resposta referentes aos testes de contração de polimerização de amostras curadas com (A) Canforoquinona e (B) Lucirin.

Ambas as superfícies de contato indicam uma tendência esperada em termos de contração, que sugere que formulações mais carregadas em monômero diluente apresentem

uma elevada contração que está diretamente relacionada a elevados graus de conversão observados nas amostras contendo TEGDMA.

4.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de se avaliar a distribuição de carga pela matriz polimérica e os efeitos deletérios dos testes de sorção e solubilidade sobre a superfície das resinas. Segundo Gopferich⁷⁶, todos os materiais são susceptíveis à degradação, mas serão considerados degradáveis aqueles que sofrerem desgaste durante seu tempo de uso. A ação de moléculas de água difundidas para o interior da matriz é a causa principal de degradação das resinas, o que leva (devido à quebra de cadeias) à formação de oligômeros e também monômeros⁷⁷. Segundo dados da literatura⁷⁸, os processos de degradação por sorção são pouco afetados pela presença de inclusões inorgânicas, sendo um fenômeno primordialmente dependente da matriz polimérica. A Figura 36 apresenta as microscopias de algumas resinas curadas com Canforoquinona preparadas em nosso estudo.

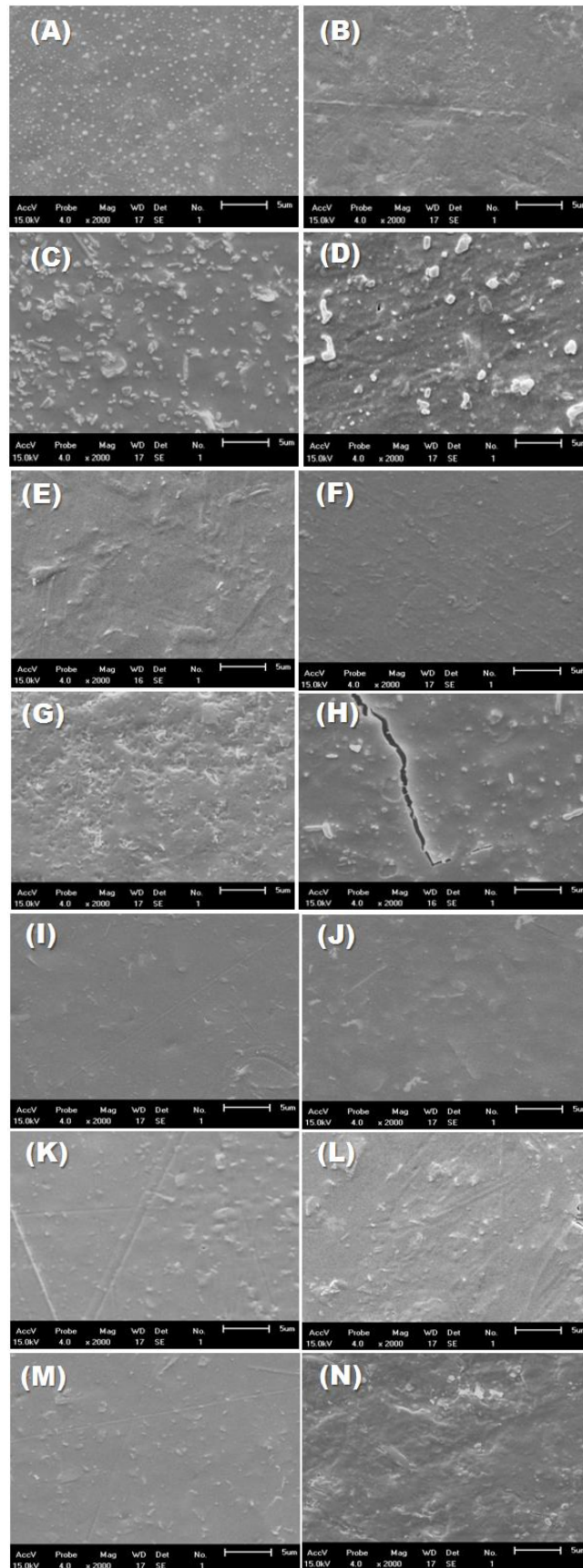


Figura 36. Micrografias (escala 5µm) das resinas curadas com Canforoquinona RE1 (A) e (B); RE2 (C) e (D); RE3 (E) e (F); RE4 (G) e (H); RE5 (I) e (J); RE6 (K) e (L); RE7 (M) e (N) antes e após os ensaios de sorção/solubilidade, respectivamente.

Uma análise comparativa entre as microscopias das resinas antes dos ensaios de sorção e solubilidade (A, C, E, G, I, K e M) evidencia uma dispersão mais heterogênea das partículas de sílica nas resinas RE1 e RE2 onde podem ser observados domínios de SiO₂ representados por pontos brancos distribuídos pela matriz polimérica como fases distintas do material. Essa fase de sílica não é claramente distinta nas outras amostras. Na resina RE4 pode ser observado o efeito auxiliar do monômero diluente TEGDMA em sistemas híbridos, já previamente discutido²³.

A resina RE1 apresentou os menores valores de sorção e solubilidade dentre as resinas pesquisadas, portanto era esperado que houvesse pouca alteração na superfície mesmo após a imersão desta resina em água. Esse fato pode ser comprovado pela semelhança entre as microscopias (A) e (B).

Para a resina que possui a matriz polimérica constituída apenas à base do monômero diluente TEGDMA o efeito da sua elevada solubilidade ($8,01 \pm 0,94 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) fica evidente, ao se observar a exposição dos domínios de SiO₂ pela lixiviação da matriz polimérica, na forma de monômeros/oligômeros, quando se comparam as microscopias (C) e (D).

A perda de estabilidade dimensional observada na resina RE4 após os processos de sorção ($24,62 \pm 0,88 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($4,48 \pm 0,90 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) é confirmada pelas rachaduras observadas em sua superfície, aspecto não observado na resina RE1 constituída apenas do pMEMO. Pode-se concluir que há uma melhora na dispersão das partículas de carga em função do uso de TEGDMA em resinas contendo polímeros híbridos, mas essa mistura não evita a lixiviação de componentes o que acarreta em perda de estabilidade da rede tridimensional da resina. Há a possibilidade de haver um processo de reticulação mais favorável entre moléculas de TEGDMA, criando sítios de microgel que estariam sendo lixiviados nos processos de sorção. Nas demais microscopias não são observadas alterações significativas antes e após os processos de sorção e solubilidade.

Na Figura 37 são mostradas as microscopias das amostras reticuladas com Lucirin.

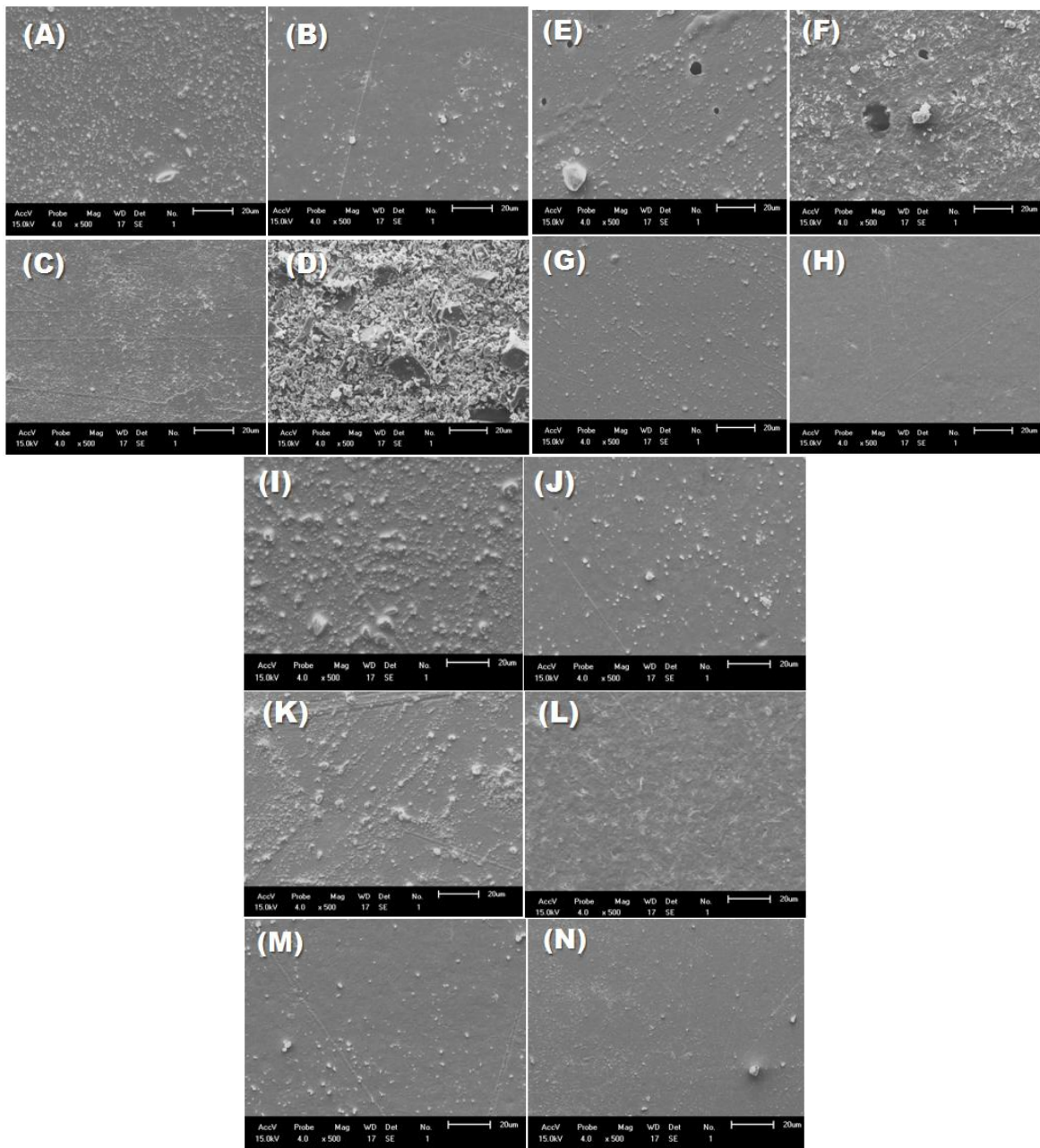


Figura 37. Micrografias (escala 20µm) da resina LR1 (A) e (B); LR2 (C) e (D); LR3 (E) e (F); LR4 (G) e (H); LR5 (I) e (J); LR6 (K) e (L); LR7 (M) e (N) antes e após os ensaios de sorção/solubilidade, respectivamente.

A resina LR1 apresenta uma textura similar, em termos da alteração de sua morfologia de superfície, quando comparada com a resina RE1. Essa característica é provavelmente associada a valores de sorção e solubilidade bastante semelhantes à resina composta apenas de pMEMO curada com Canforoquinona (RE1).

Evidenciam-se os elevados valores de sorção ($53,54 \pm 3,65 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($10,33 \pm 2,05 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) da resina composta apenas do monômero diluente TEGDMA (LR2, Figura 37 (C) e (D)) pela exposição de partículas de carga devido aos processos de remoção da matriz polimérica da resina. Esse fato pode estar relacionado ao sistema fotoiniciador menos adequado para esse monômero visto que na resina RE2, reticulada com Canforoquinona, os efeitos foram menos pronunciados.

Podem ser visualizadas muitas bolhas (significativo para toda a amostra) na resina constituída de Bis-GMA (LR3) na Figura 37 (E) e (F). Esse fato pode ter sido determinante para os elevados valores de sorção ($53,16 \pm 2,93 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($24,16 \pm 3,20 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) quando comparados os valores da resina RE 3. O difícil manuseio desse monômero devido à sua elevada viscosidade faz com que a dispersão de carga seja muito dificultada, gerando um compósito muito rugoso e de superfície irregular.

A resina LR4 não apresenta diferenças significativas em sua superfície antes e após os testes de sorção e solubilidade e tem parâmetros bastante similares à resina RE4. A diferença entre essas duas resinas é o fato de que a resina curada com Lucirin não apresentou as rachaduras observadas na resina RE4 após os processos de sorção, mesmo quando são analisadas microscopias com menor ampliação que mapeiam áreas maiores. Possivelmente no caso da resina LR4 está havendo uma reticulação maior entre as moléculas de TEGDMA e o pMEMO. Um fator que pode corroborar essa observação é o valor de micordureza Vickers bastante elevado nessa formulação curada por Lucirin ($63,70 \pm 4,25 \text{ HV}$), indicando um efeito sinérgico mais pronunciado na reticulação desses monômeros do que quando reticulados com Canforoquinona.

Nas demais resinas curadas com Lucirin não foram visualizadas alterações morfológicas significativas.

5 – Conclusões

Como comprovado por dados referentes a vibrações dos espectros de infravermelho e deslocamentos químicos provenientes de análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{29}Si , o processo SOL GEL foi eficaz na produção do MEMO policondensado (pMEMO) que apresentou-se com elevado grau de ligações cruzadas Si–O–Si. O pMEMO, um líquido amarelado e viscoso, pode ser utilizado como monômero em dentística como possível substituinte aos compostos dimetacrilatos convencionais porque a sua utilização combinada aos demais monômeros estudados levou a uma melhoria nos valores de dureza, resistência flexural, além de levar a produção de compósitos com menores contrações que aqueles preparados com monômeros convencionais e por possuir parâmetros de sorção e solubilidade superiores aos observados nas formulações baseadas apenas com Bis-GMA e TEGDMA.

A troca do sistema fotoiniciador à base de Canforoquinona e amina terciária por quantidade equimolar de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina (Lucirin) deu origem a resinas com maiores graus de conversão monomérica, com conseqüente aumento na microdureza apenas em composições mais carregadas em pMEMO, sendo um aumento de mais de 100% observado na microdureza da resina constituída apenas de pMEMO quando usou-se Lucirin ao invés de Canforoquinona.

Testes de sorção indicaram uma menor profundidade de cura quando utilizou-se Lucirin para a reticulação das pastilhas principalmente em amostras contendo os monômeros convencionais Bis-GMA e TEGDMA.

Os modelos ajustados pelo planejamento de misturas puderam ser utilizados para prever dados de dureza e conversão nos intervalos considerados pelo programa nas diferentes formulações.

A ação ineficaz do fotoiniciador Canforoquinona em sistemas que contém o polímero híbrido pMEMO, revelou-se nos baixos graus de conversão da amostra RE1.

Microscopias indicaram que ilhas de microgel foram lixiviadas na amostra RE4, indicando que a Canforoquinona atuou apenas formando uma rede polimérica rica em TEGDMA.

6 – Perspectivas Futuras

Devido ao fato de se ter verificado melhorias consideráveis em várias das propriedades avaliadas em nosso estudo, a utilização de pMEMO sugere investigações adicionais em relação às otimizações em sua composição e propriedades. Para se obter uma melhor dispersão de partículas de carga na matriz polimérica pode-se fazer o processo de silanização na sílica utilizada em nosso estudo. Essa modificação poderá produzir resinas com propriedades ainda melhores que as observadas em nossas caracterizações devido à uma dispersão mais facilitada das inclusões silanizadas pela matriz polimérica. Outra característica que poderá ser investigada é a questão da menor profundidade de polimerização quando se utiliza o fotoiniciador Lucirin, principalmente em resinas contendo, além do pMEMO, monômeros convencionais. Além desses aspectos abordados, poderá ser também considerada uma redução no tempo de cura objetivando aplicações clínicas dos materiais estudados, com concomitante monitoramento das propriedades para se verificar a manutenção dos valores previamente obtidos de microdureza, resistência flexural entre outros.

7 – Referências

-
- ¹ Ferracane JL. Resin Composite – State of the art. *Dental Materials*. 2011; 27:29-38.
- ² Martim GC. Resinas para Restauração Dentária Baseadas em Polímeros Metacrílicos Hiper-ramificados. Tese de Doutorado. UEM, 2011.
- ³ Peutzfeldt A. Resin Composites in dentistry: the monomer system. *European Journal of Oral Sciences*. 1997; 105:97-116
- ⁴ Bowen RL. Use of epoxy resins in restorative materials. *Journal of Dental Research*. 1956; 35:360-396.
- ⁵ Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 1962; 3,066,112.
- ⁶ Shobha HK, Sankarapandian M, Kalachandra S, Taylor DF, Mcgrath JE. Structure property relationship among novel dental composite matrix resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1997; 8: 385 – 389.
- ⁷ Pereira SG, Osório R, Toledano M, Nunes TG. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. *Dental Materials*. 2005; 21:823-830.
- ⁸ Mucci VL, Arenas GF, Pérez CJ, Vallo CI. Prepolymerized organic–inorganic hybrid nanoparticles as fillers for light-cured methacrylate monomers. *Journal of Materials Science*. 2012; 47:2951-2959.
- ⁹ Namen FM, Ferradini E, Galan Jr J. Surface energy and wettability of polymers light-cured by two different systems. *Journal of Applied Oral Science*. 2011; 19:517-520.
- ¹⁰ Lizymol PP, Mohanan PV, Sabareeswaran A, Krishnan VK. Biological Evaluation of a New Organically Modified Ceramic-Based Dental Restorative Resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 125:620-629.
- ¹¹ Moszner N, Volkel T, Clausbruch SC, Geiter E, Batliner N, Rheinberger V. Synthesis and Hydrolytic Condensation of New Cross- Linking Alkoxysilane Methacrylates and Light-Curing Composites Based upon the Condensates. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002; 287:339-347.
- ¹² Shalaby SW, Salz U. *Polymers for Dental and Orthopedic Applications*. CRC Press. 2007.
- ¹³ Jose NM, Prado LASA. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. *Química Nova*. 2005; 28:281-288.
- ¹⁴ Haas KH. Hybrid inorganic-organic polymers based on organically modified Si-alkoxides. *Advanced Engineering Materials*. 2000; 9:571-582.
- ¹⁵ Manhart J, Kunzelmann K–H, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. *Dental Materials*. 2000; 16:33-40.

-
- ¹⁶ Moszner N, Gianasmidis A, Klapdohr S, Fischer UK, Rheinberger V. Sol–gel materials 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxysilane methacrylates and further nano-components. *Dental Materials*. 2008; 24:851-856.
- ¹⁷ Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials. *Journal of Dental Research*. 2011; 90:402-416.
- ¹⁸ Caughman WF, Rueggeberg FA, Curtis JW. Clinical Guidelines for Photocuring Restorative Resins. *Journal of the American Dental Association*. 1995; 126:1280-1286.
- ¹⁹ Witzel MF, Calheiros FC, Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Influence of photoactivation method on conversion, mechanical properties, degradation in ethanol and contraction stress of resin-based materials. *Journal of Dentistry*. 2005;33:773-779.
- ²⁰ Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials*. 2013; 29: 139-156.
- ²¹ Ferracane JL. Resin-based composite performance: Are there some things we can't predict? *Dental Materials*. 2013; 29:51-58.
- ²² Marghalani HY. Post-Irradiation Vickers Microhardness Development of Novel Resin Composites. *Materials Research*. 2010; 13:81-87.
- ²³ Lizymol PP. Effects of Diluent's Concentration upon the Properties of Organically Modified Ceramics Based Composites for Application in Dentistry. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004; 94:469-473.
- ²⁴ Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dental Materials*. 2006; 22:359-365.
- ²⁵ Attar N, Tam LE, McComb D. . Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2003; 89:127–34.
- ²⁶ Martin N, Jedyakiewicz NM, Fisher AC. Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives. *Dental Materials*. 2003;19:77–86.
- ²⁷ Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, et al. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomaterials*. 2004;25:5789–96.
- ²⁸ Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*. 2006; 22:211–22.
- ²⁹ Zhang Y, Xu J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*. 2008; 19:2477–2483.
- ³⁰ Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials*. 2005; 26:6449–6459.

-
- ³¹ Beatty MW, Swartz ML, Moore BK, Phillips RW, Roberts TA. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1993; 27:403–413.
- ³² Kerby RE, Knobloch LA, Schricker S, Gregg B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dental Materials*. 2009; 25:302–313.
- ³³ Hench LL, West JK. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* 1990; 90:33-72.
- ³⁴ Ro JC, Chung IJ. Sol-Gel Kinetics of Tetraethylorthosilicate (TEOS) in Acid Catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989; 110:26-32.
- ³⁵ Rodrigues MR, Neumann MG. Fotopolimerização : Princípios e Métodos. *Polímeros : Ciência e Tecnologia*. 2003; 13:276:286.
- ³⁶ Neumann MG, Shmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dental Materials*. 2006; 22:576-584.
- ³⁷ Monroe BM, Weiner SA. Mechanisms of photochemical reactions in solution. Photoreduction of Camphorquinone. *Journal of American Chemical Society*. 1969; 15: 450-456.
- ³⁸ Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *Journal of Dentistry*. 1994; 22:296-299.
- ³⁹ Ilie N, Hickel R. Can CQ Be Completely Replaced by Alternative Initiators in Dental Adhesives? *Dental Materials Journal*. 2008; 27:221-228.
- ⁴⁰ Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G, Palin WM. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dental Materials*. 2011; 27:157:164.
- ⁴¹ Macarie L, Petrean A, Ilia G, Iliescu S, Popa A, Abadie MJM. Photopolymerizable Systems Containing Organophosphorus Compounds as Photoinitiators. *Journal of Polymer Research*. 2005; 12:331-337.
- ⁴² Rutsch W, Dietliker K, Leppard D, Kohler M, Misev L, Kolczak U, Rist G. Recent Developments in Photoinitiators. *Progress in Organic Coatings*. 1996; 27:227-239.
- ⁴³ Callister WDJ. *Ciência e Engenharia dos Materiais : Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC Editora. 2002; 94-97.
- ⁴⁴ Fávaro SL, Rubira AF, Muniz EC, Radovanovic E. Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO₄/HCl solutions. *Polymer Degradation and Stability*. 2007; 92:1219-1226.
- ⁴⁵ He J, Liu F, Luo Y, Jia D. Synthesis and Characterization of a Dimethacrylates Monomer with Low Shrinkage and Water Sorption for Dental Application. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 125:114-120.

-
- ⁴⁶ Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dental Materials*, 2005. 21; 962-970.
- ⁴⁷ Walls AWG, McCabe JF, Murray JJ. The polymerization contraction of visible-light activated composite resins. *Journal of Dentistry*, 1988. 16; 177-181
- ⁴⁸ Muniz EC. Miscibilidade e separação de fases de blendas poliméricas. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1993.
- ⁴⁹ Neto BB, Scarminio IS, Bruns RE. Como Fazer Experimentos : Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Unicamp : Editora da Unicamp, 2001.
- ⁵⁰ Sakka S, Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982; 48:31-46.
- ⁵¹ Barszczewska-Rybarek IM. Quantitative Determination of Degree of Conversion in Photocured Poly(urethane-dimethacrylate)s by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 123:1604-1611.
- ⁵² International Organization for Standardization. ISO 4049:2000 Dentistry — Polymer-based filling, restorative and luting materials. 2000; 18-20.
- ⁵³ Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger. Siloranes in dental composites. *Dental Materials*. 2005; 21:68-74.
- ⁵⁴ Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : tablets and charts 3^a ed. England: Wiley.2001.
- ⁵⁵ Pankow O, Naake-Schmidt G. Preparation and Characterization of Organic/Inorganic Polymer Composites Based on Mg-Silicates. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2004; 289:990-996.
- ⁵⁶ Habsuda J, Simon GP, Cheng YB, Hewit DG, Lewis DA, Toh H. Organic-Inorganic hybrids derived from 2-hydroxyethylmethacrylate and (3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane. *Polymer*. 2002; 43:4123-4136.
- ⁵⁷ Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1979.
- ⁵⁸ Nam K, Lee T, Bae B, Popall M. Condensation reaction of 3-(methacryloyloxypropyl)-trimethoxysilane and diisobutylsilanediol in non-hydrolytic sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006; 39:255-260.
- ⁵⁹ Feuillade M, Croutxé-Barghorn C, Carré C. Photopatternable hybrid sol-gel films: A liquid²⁹Si NMR investigation of the inorganic network formation. *Progress in Solid State Chemistry*. 2006; 34:87-94.
- ⁶⁰ Shimojima A, Umeda N, Kuroda K. Synthesis of Layered Inorganic-Organic Nanocomposite Films from Mono-, Di-, and Trimethoxy(alkyl)silane-Tetramethoxysilane Systems. *Chemistry of Materials*. 2001; 13:3610-3616.

-
- ⁶¹ Santini A, Miletic V, Swift MD, Bradley M. Degree of conversion and microhardness of TPO-containing resin-based composites cured by polywave and monowave LED units. *Journal of Dentistry*. 2012; 40:577-584.
- ⁶² Elliot JE, Bowman CN. Kinetics of Primary Cyclization Reactions in Cross-Linked Polymers: An Analytical and Numerical Approach to Heterogeneity in Network Formation. *Macromolecules*. 1999; 32:8621-8628.
- ⁶³ Yahyaei H, Mohseni M. Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of sol-gel prepared nanocomposite films on polycarbonate. *Tribology International*. 2013; 57:147-155.
- ⁶⁴ Elliot JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of Bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials*. 2001; 17:221-229.
- ⁶⁵ Hazot P, Delair T, Pichot C, Chapel JP, Elaissari A. Poly(*N*-ethylmethacrylamide) thermally-sensitive microgel latexes: effect of the nature of the crosslinker on the polymerization kinetics and physicochemical properties. *Compts Rendus Chimie*. 2003; 6:1417-1424.
- ⁶⁶ Achilias DS, Karabela MM, Sideridou ID. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins Part I. Isoconversional kinetic analysis. *Termochimica Acta*. 2008; 472:74-83.
- ⁶⁷ Eick JD, Smith RE, Pinzino CS, Kostoryz EL. Stability of silorane dental monomers in aqueous systems. *Journal of Dentistry*. 2006; 34:405-410.
- ⁶⁸ Anseth KS, Bowman CN. Kinetic gelation model predictions of crosslinked polymer network microstructure. *Chemical Engineering Science*. 1994; 49:2207-2217.
- ⁶⁹ Golçalves F. Fatores relacionados ao desenvolvimento de tensões de polimerização em compósitos experimentais contendo Bis-GMA, TEGDMA e Bis-EMA. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, 2007.
- ⁷⁰ Rigoli IC, Cavalheiro CCS, Neumann MG. Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007; 105:3295-3300.
- ⁷¹ Iazzetti G, Burgess JO, Gardiner D, Ripps A. Color stability of fluoride-containing restorative materials. *Operative Dentistry*. 2000; 25:520-525.
- ⁷² Feilzer AJ, De Gee A, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass-ionomer Cements. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1988; 59:297-300.
- ⁷³ Guiraldo RD. Influência da cor na passagem de luz e relação com propriedades mecânicas de compósitos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- ⁷⁴ Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR, Antonucci JM. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dental Materials*. 2003; 19:584-588.

⁷⁵ Catálogo do produto no site. Disponível em http://www.voco.com/pt/products/_products/admira/VC-84-002420-PT-1011_Web.pdf, acesso em: 13 agosto 2013.

⁷⁶ Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*. 1996; 17:103-114.

⁷⁷ Bagheri R, Tyas MJ, Burrow Mf. Subsurface degradation of resin-based composites. *Dental Materials*. 2007; 23:944-951.

⁷⁸ Vangroeningen G, Jongbloed W, Arends J. Composite Degradation in vivo. *Dental Materials*. 1986; 5:225-227.