



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**IMPACTO DO MÉTODO DE IRRADIAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE RESINAS
COMPOSTAS ODONTOLÓGICAS DO TIPO BULK FILL**

Londrina
2019

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**IMPACTO DO MÉTODO DE IRRADIAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE RESINAS
COMPOSTAS ODONTOLÓGICAS DO TIPO BULK FILL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Física da Universidade estadual
de Londrina como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Co-orientador: Prof.Dr. Bruno Vicentin

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Buevas, Daina Dayana .

IMPACTO DO MÉTODO DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE RESINAS COMPOSTAS ODONTOLÓGICAS DO TIPO BULK FILL / Daina Dayana Buevas. - Londrina, 2019.
102 f.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Coorientador: Bruno Vicentin.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Resinas Composta Bulk Fill - Tese. 2. Fotopolimerização - Tese. 3. Propriedades microestruturais - Tese. 4. Cristalinidade - Tese. I. Di Mauro, Eduardo. II. Vicentin, Bruno. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**IMPACTO DO MÉTODO DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES
MICROESTRUTURAIS DE RESINAS COMPOSTAS
ODONTOLÓGICAS DO TIPO BULK FILL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em física.

BANCA EXAMINADORA

Co-Orientador: Prof. Dr. Bruno L. S. Vicentin
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Daniel Farinha valezi
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 14 de março de 2019.

À Deus, aos meu pais e aos
meus irmãos, por serem a minha força.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser o motivo de inspiração para todas as coisas na minha vida.

Aos meus pais, Leonardo e Diana, pelo amor, confiança, educação e pelas forças que sempre estão me dando.

Aos meus irmãos, Malory, Maria, Karina e Yanfer, por serem meus amigos de batalha.

Às minhas amigas, Isaele, Clara, Ruth, Adriana, pelo apoio incondicional e pelos momentos que temos passado juntas.

Aos meus pastores, Jaime e Sandra, pelas orações e por esse exemplo de vida que me deram.

Ao Prof. Dr. Bruno vicentin, pela oportunidade de orientação e por me dar um exemplo de como ser uma excelente pessoa e também como ser um excelente profissional.

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pela oportunidade de orientação e pela disposição que sempre tem para me ajudar.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano, pelas contribuições e pela disposição que teve para me ensinar.

Ao Prof. Dr. Márcio G. Hoepfner, pela parceria, sugestões, conselhos e por todas as participações neste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia, em especial ao aluno João B pela parceria nesta pesquisa.

Aos colegas do Depto de Física da UEL e do Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica (LARPE).

Ao Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X – LARX, nas pessoas Professor Dr. Alexandre Urbano e professor Dr. Eduardo Inocente.

Ao Laboratório de Química Geral Inorgânica e Físico-Química do Departamento de Química, na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Ao Laboratório de microscopia eletrônica e de microanálise – LMEM, da Universidade estadual de Londrina.

Ao Dr. Fabio Martins Salomão, do Departamento Científico da Ultradent Brasil, pela colaboração com o empréstimo do fotopolimerizador utilizado nesta pesquisa.

Aos amigos e colegas, em especial ao Daniel pela convivência, companheirismo e apoio diário. À Victor e Ella, por sempre me apoiar.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro.

Muito obrigada!

*Si he visto más lejos es porque
estoy sentado sobre los hombros de gigantes.*

Isaac Newton

BUELVAS, Daina D. A. **IMPACTO DO MÉTODO DE IRRADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE RESINAS COMPOSTAS ODONTOLÓGICAS DO TIPO BULK FILL**, 2019.102 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2019.

RESUMO

Os materiais resinosos compostos utilizados em Medicina Oral e Restauradora requerem propriedades microestruturais que lhes confirmam os requisitos necessários para o sucesso clínico. O objetivo desta pesquisa é estudar a influência do tempo e da potência de irradiação nas propriedades microestruturais de compósitos fotoativados do tipo Bulk Fill (RCBF). Para isso, três RCBF foram estudadas em função do protocolo de fotoativação (P) utilizado. Os materiais estudados foram: Tetric N-Ceram- TNF, Opus Bulk Fill- OBF e Filtek Bulk Fill Flow-FBFF, separadas em três grupos em função de P: P_0 – grupo controle; P_1 - 1000 mW/cm^2 , 20 seg; e P_2 – 3200 mW/cm^2 , 6 seg. As propriedades microestruturais como: grau de conversão (GC), perfil de porosidade, contração de polimerização, tensão de contração, grau de cristalinidade e morfologia das partículas poliméricas (ou aglomerados), foram estudadas por médio da espectroscopia por Transformada de Fourier, Microtomografia de raios-X (micro-CT), Difração de Raios-X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. Os dados foram tabulados e tratados estatisticamente. Os resultados mostraram que GC foi máximo para OBF e mínimo para TNF, isto independente de P. P_1 resultou em maiores valores de GC para as três RCBF analisadas. Todas as RCBF exibiram contração de polimerização e tensão de contração independente de P, tendo a FBFF exibido os maiores valores entre as amostras, ambos para P_1 e P_2 . P_2 apresentou maiores valores de contração para todas as RCBF. TNF mostrou maior porosidade absoluta, independente de P. Não foi evidenciada alteração da cristalinidade das RCBF em função de P. A morfologia das RCBF foi influenciada por P. Para P_1 as RCBF apresentaram uma morfologia menos homogênea e com tamanho maior nas partículas. Pode-se concluir que os protocolos de fotoativação afetam as propriedades microestruturais, de forma que P_1 resulta em, propriedades físico-mecânicas mais desejáveis para a aplicação clínica.

Palavras-chave: Resinas Bulk Fill. Fotopolimerização. Cristalinidade. Viscosidade. Propriedades microestruturais.

BUELVAS, Daina D. A. **IMPACT OF THE IRRADIATION METHOD IN MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF COMPOSITE RESINS DENTAL OF THE BULK FILL TYPE**, 2019.102 p. dissertation (Postgraduate Program in Physics) – State University of Londrina, Londrina, PR, 2019.

ABSTRACT

The resin composite materials used in Oral Medicine and Restorative properties require microstructural properties that confirm the requirements for clinical success. The objective of this research is to study the influence of time and irradiation power in microstructural properties of photoactivated bulk-fill composites (BFRC). For this, three BFRCs were studied as a function of the photoactivation protocol (P) utilized. The materials studied were: Tetric N-Ceram-TNF, Opus Bulk Fill-OBF and Filtek Bulk Fill Flow-FBFF, separated into three groups in functions of P: P_0 - control group; P_1 - 1000, 20 "; and P_2 -3200, 6 ". The microstructural properties such as: degree of conversion (DC), porosity profile, contraction of polymerization, tension of contraction, degree of crystallinity and morphology of polymer particles (or agglomerates), were studied by means of the Fourier transform spectroscopy, X-ray Microtomography (micro-CT), X-ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. Data were tabulated and treated statistically. The results showed that DC was maximum for OBF and minimum for TNF, this independent of P. P_1 resulted in higher values of DC for the three RCBF analyzed. All BFRC exhibited contraction of polymerization and tension of contraction independent of P, the FBFF exhibited the highest values between the samples, both for P_1 and P_2 . P_2 presented higher contraction values for all RCBF. TNF showed greater absolute porosity, independent of P. There was no evidence of alteration crystallinity of the BFRC as a function of P. The morphology of BFRC was influenced by P. For P_1 the BFRC presented a morphology less homogeneous and with larger size in the particles. It can be concluded that the photoactivation protocols affect the microstructural properties, so that P_1 results in more physico-mechanical properties desirable for clinical application.

Keywords: Bulk Fill Resins. Photopolymerization. Crystallinity. Viscosity. Microstructural properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Cronologia do desenvolvimento das resinas compostas de acordo às partículas, sistemas de polimerização e tecnologia do material.....	22
Figura 1.2- Técnica de restauração tradicional Vs técnica de preenchimento único com resinas do tipo Bulk Fill	22
Figura 2.1- Composição básica das resinas compostas (Matriz orgânica, partículas de carga e agentes de união).....	26
Figura 2.2- Estrutura dos bisfenóis.....	27
Figura 2.3- Estrutura química do monômero dimetacrilato mais comumente utilizado na formulação de resinas compostas (Bis-GMA).	28
Figura 2.4- TEGDMA, Trietilenoglicol dimetacrilato.....	29
Figura 2.5- Estrutura Molecular do Monômero UDMA- Uretano dimetacrilato.	29
Figura 2.6- Ilustração básica do agente de união silano.	34
Figura 2.7- Representação gráfica da tensão de contração em uma restauração odontológica com resinas compostas.	35
Figura 2.8- Esquema da morfologia de um polímero semicristalino	37
Figura 3.1- Indução por ação de radicais livres ativados por luz visível.....	41
Figura 3.2- Modos de vibração de uma molécula simples composta por três átomos. Os sinais positivo (+) e negativo (-) indicam movimento perpendicular ao plano.....	45
Figura 3.3- Esquema óptico de um espectrômetro FT-IR.	46

Figura 3.4- Interferograma e espectro IV natural (feixe único).	47
Figura 3.5- Esquema da difração de Bragg.....	50
Figura 3.6- Desenho esquemático de um tomógrafo de raios X por feixe cônico, no qual a amostra gira durante a varredura abrangendo todo o seu volume.	52
Figura 3.7- Esquema básico do microscópio Eletrônica de Varredura.....	54
Figura 4.1- Material de estudo desta pesquisa.....	55
Figura 4.2- Fotopolimerizador VALO Cordless usados nesta pesquisa.	57
Figura 4.3- Representação do porta amostra de teflon para realizar as medidas de μ -CT: DI (diâmetro interno) = 4mm, DE (diâmetro externo) = 6mm; HI (profundidade interna) =4mm, HE (profundidade externa) = 15mm.	60
Figura 4.4- Representação gráfica da área de contração das amostras dividida em quartis	61
Figura 4.5- Amostras inseridas nos porta mostras do DRX.....	62
Figura 5.1- Representação esquemática das bandas de absorção na região de MIR no infravermelho das RCBF: (a) antes da polimerização; (b) polimerizada.	66
Figura 5.2- Perfil da porosidade média (n=3) para os diferentes grupos de fotoativação: (a) TNF-P1; (b) TNF-P2; (c) FBFF-P1; (d) FBFF-P2; (e) OBF-P1; (f) OBF-P2 e P0: sem fotopolimerizar.....	68
Figura 5.3- Coeficiente de correlação linear de Pearson (IC 95%) entre a profundidade (mm) e área de contração (mm ²) para cada RCBF avaliada (n = 3).	71

Figura 5.4- Coeficiente de correlação linear de Pearson (IC 95%) entre a profundidade (mm) e área da tensão de contração (mm ²) para cada RCBF avaliada (n = 3).....	74
Figura 5.5- Espectros de PXRf das RCBF: (a)- Região I, (b)- Região II, (c)- Região III.	77
Figura 5.6- Difractogramas da análise de difração de raios X das RCBF em função dos protocolos de fotoativação: (a)- padrões de difração e planos cristalográficos da TNF, (b)- padrões de difração e planos cristalográficos da FBFF e (c)- difractogramas da OBF.....	79
Figura 5.7- Sobreposição dos difractogramas das três RCBF.....	81
Figura 5.8- Imagem em MEV representativa para os diferentes grupos de fotoativação: (a) TNF-P1;(b) TNF-P2; (c) FBFF-P1; (d) FBFF-P2; (e) OBF-P1; (f) OBF-P2.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Monômeros bases usados na fase orgânica das resinas compostas. ...	30
Tabela 2.2.- Classificação das partículas de carga de acordo com o tamanho.....	33
Tabela 4.1- Especificações das RCBF utilizadas nesta pesquisa.....	56
Tabela 5.1- Média (\pm desvio padrão) do Grau de Conversão (%) das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3).	66
Tabela 5.2- Mediana (primeiro quartil – terceiro quartil) da porosidade média e a razão das porosidades média de cada protocolo em porcentagem (%) ao longo da profundidade das amostras (n=3).	70
Tabela 5.3- Mediana (primeiro quartil – terceiro quartil) da área de contração de polimerização (mm ²) das RCBF ao longo da profundidade das amostras (n =3).....	72
Tabela 5.4- Média (\pm desvio padrão) da tensão de contração do volume total das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3).....	75
Tabela 5.5- Média (\pm desvio padrão) da tensão de contração dividida em quartis das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3).....	75
Tabela 5.6- Análises da estrutura cristalina das amostras a partir dos difratogramas obtidos por DRX: fase cristalina, halo amorfo, ângulo 2θ mínimo ($2\theta_{min}$), ângulo do valor médio de 2θ mais provável ($2\theta_p$), ângulo 2θ máximo ($2\theta_{máx}$) e a distância mais provável entre os espalhadores (d Å) dentro das amostras para $2\theta_p$ do halo amorfo.	82
Tabela 5.7- Média (\pm desvio padrão) do tamanho de cristalito (nm) das fases cristalinas encontradas nas resinas TNF e FBFF, usando o grupo controle e os dois protocolo de fotoativação	83

Tabela 5.8- Distribuição do tamanho médio (μm) das partículas poliméricas em função dos protocolos de fotoativação.....	87
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

Bis-GMA - Bisfenol- A-glicidilmetacrilato

CQ- Canforoquinona

DRX- Difração de Raios-x

FBFF- Filtek Bulk Fill Flow

FT-IR- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GC- Grau de Conversão

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

OPB- Opus Bulk Fill

PA- Pascal

PMMA- Polimetilmetacrilato

PXRF- Fluorescência de Raios-X Portátil

P0- Grupo controle

P1- Protocolo um, com irradiação mais baixa e maior tempo

P2- Protocolo dois, com irradiação mais alta e menor tempo

RC- Resina Composta

TEGDMA – Dimetacrilato de Trietilenoglicol

TNF- Tetric N-Ceram Bulk Fill

UDMA – Monômeros diuretano dimetacrilato

Micro-CT- Microtomografia Computarizada de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	Objetivo geral.....	23
1.1.2	Objetivos específicos.....	23
1.2	JUSTIFICATIVA.....	24
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	25
2	Revisão da literatura.....	26
2.1	RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS.....	26
2.1.1	Fase Orgânica.....	27
2.1.2	Fase Inorgânica.....	31
2.2	PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS.....	34
2.2.1	Grau de Conversão (GC)	34
2.2.2	Contração de Polimerização e tensão de contração.....	35
2.2.3	Porosidade.....	36
2.2.4	Grau de Cristalinidade	37
2.3	RESINAS COMPOSTAS BULK FILL.....	38
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	39
3.1	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DAS RESINAS COMPOSTAS.....	39
3.1.1	Indução.....	41
3.1.2	Propagação.....	42
3.1.3	Terminação.....	43
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DENTÁRIOS.....	43
3.2.1	Análise por FT-IR.....	44
3.2.2	Análise da estrutura cristalina.....	48
3.2.3	Análise do perfil da porosidade e contração de polimerização.....	51
3.2.4	Análise microestrutural	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55

4.1	MATERIAIS.....	55
4.1.1	Protocolos de fotoativação das RCBF	57
4.2	MÉTODOS.....	58
4.2.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	58
4.2.2	Microtomografia Computadorizada de Raios X (Micro- CT)	59
4.2.3	Fluorescência de Raios X	62
4.2.4	Difração de raios-X	62
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.2.6	Análise Estatística.....	64
5	RESULTADOS	65
5.1	GRAU DE CONVERSÃO (GC).....	65
5.2	PERFIL DE POROSIDADE, CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO E TENSÃO DE CONTRAÇÃO	67
5.2.1	Perfil de Porosidade....	67
5.2.2	Contração de polimerização	70
5.2.3	Tensão de contração.....	72
5.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM EQUIPAMENTO PORTÁTIL (PXRF).....	76
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	78
5.4.1	Tamanho de cristalito	82
5.5	MORFOLOGIA (MEV)	83
6	DISCUSSÃO	88
6.1	GRAU DE CONVERSÃO.....	88
6.2	PERFIL DE POROSIDADE	90
6.3	CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	91
6.4	Tensão de contração	92
6.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	93

6.6	CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DOS AGLOMERADOS DE PARTICULAS INORGÂNICAS	95
7	Conclusões.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

A história associada ao desenvolvimento das resinas compostas teve o seu início na primeira metade do século XX (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013; VICENTIN, 2015). Até então, o cimento de silicato era material estético de eleição às restaurações dos dentes anteriores (RODRIGUEZ, 2008). Entretanto, apresentava baixa resistência ao desgaste (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

No final da década dos anos 40, foram lançadas as resinas acrílicas de polimetilmetacrilato (PMMA) que possuíam propriedades como: boa aparência do dente, insolubilidade aos fluidos orais, facilidade de manipulação e baixo custo. Infelizmente, as resinas acrílicas apresentaram baixa resistência ao desgaste e contração de polimerização (Propriedade inerente aos materiais poliméricos) muito alta e, como consequência, infiltração marginal (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

Em 1951, Oscar Hager desenvolveu a primeira molécula de dimetacrilato, fato que permitiu a produção da primeira matriz polimérica cruzada (BOWEN R, 1962).

A era das resinas modernas começa em 1962 quando o Rafael Bowen (BOWEN R, 1962) desenvolveu o bisfenol A glicidil metacrilato; um monômero híbrido, que veio a ser conhecido como Bis-GMA na literatura odontológica (BOWEN, 1982). A principal inovação a matriz Bis-GMA é um agente de acoplamento de silano para fornecer um enlace entre a matriz da resina e o preenchimento com partículas de carga (RODRIGUEZ, 2008).

Os materiais dentários restauradores consistem em todos os componentes sintéticos que podem ser utilizados para reparar ou substituir a estrutura dentária, incluindo as resinas compostas. Esses materiais são combinações tridimensionais de pelo menos dois componentes sintéticos com uma interfase distinta, obtendo-se propriedades superiores as apresentada pelos componentes de maneira individual (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

As propriedades físicas, mecânicas, estéticas e o comportamento clínico depende da estrutura do material (GARCÍA et al., 2006). Basicamente, as *resinas compostas* são constituídas principalmente por três materiais quimicamente diferentes: uma matriz orgânica (fase orgânica) com alta

densidade de ligações cruzadas, reforçada pela dispersão de partículas de carga mineral (fase inorgânica), de vidro ou resinosas e/ou fibras curtas, ligadas à matriz através de agentes de união silânicos (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

O Bis-GMA (Bisfenol A glicidil dimetacrilato) é um dos monômero mais utilizado na composição da matriz orgânica das resinas atuais, este monômero é altamente viscoso, devido a seu peso dificulta a fotopolimerização, para facilitar o processo de fabricação e manipulação clínica é diluído com outros monômeros de baixa viscosidade (baixo peso molecular), tais como o trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA), o dimetacrilato de uretano (UDMA) e o dimetacrilato de bisfenol A (Bis-EMA). Como regra geral, admite-se que, quanto mais baixo seja o peso molecular do monômero ou da sua combinação, maior será o percentual da contração de polimerização (ESTEVES, 2013).

As partículas de carga são as que proporcionam estabilidade dimensional à matriz resinosa e melhora suas propriedades mecânicas. Com o aumento do conteúdo de partículas de carga, tanto a contração de polimerização, tensão de contração e a absorção de água são reduzidos (ZAMUDIO et al., 2015). A tensão de contração, está ligada com a alteração no espaçamento intermolecular durante a reação. No processo de polimerização, existe um estágio na conversão dos monômeros, chamado de vitrificação, em que a rede polimérica enrijece e alcança seu limite elástico, não permitindo mais escoamento para compensar a redução de volume. A partir desse estágio, qualquer contração volumétrica adicional gera formação de tensão no interior do polímero (TRUFFIER-BOUTRY; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE; LARBANOIS, 2006).

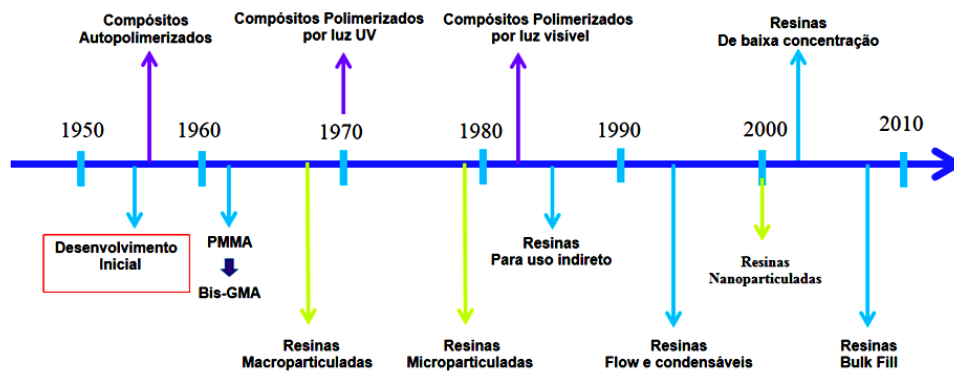
Além disso, As partículas de carga não só determinam diretamente as propriedades mecânicas das resinas compostas, como também permitem a redução no conteúdo de monômero e, conseqüentemente, a contração de polimerização. Minimizam também o desgaste, melhoram a translucidez, a opalescência, a radiopacidade, a rugosidade intrínseca e, por isso, o polimento. Têm ainda a capacidade de melhorar a estética e as propriedades de manuseio (ESTEVES, 2013; FERRACANE, 1995). A quantidade de carga inorgânica é inversamente proporcional à matriz polimérica.

Portanto, o conteúdo de carga está inversamente relacionado à porcentagem de contração do material e à tensão experimentada pela interface adesiva durante a sua polimerização (RODRIGUES JUNIOR, 2015).

As resinas compostas fotopolimerizáveis contêm um sistema ativador-iniciador na fase inorgânica do compósito. O sistema fotoiniciador mais comum é a canforoquinona (CQ), de peso molecular 166 g/mol, que absorve luz no comprimento de onda de 400 a 500 nm, com pico máximo de absorção no comprimento de 470nm e está presente na concentração de 0,2% em peso (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Moléculas co-iniciadores, como uma amina terciária (DMAEMA), tipicamente aromática que aceleram o processo de polimerização podem estar presente na concentração de 0,15% em peso (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Um outro importante modulador da reação é o inibidor que está presente na concentração de 0,01% em peso (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). A função desse componente é a de doar hidrogênio para retardar a reação de polimerização, diminuindo a taxa de polimerização e reduzindo a conversão do monômero em polímero em um intervalo de tempo. O efeito do inibidor é evitar que a reação ocorra dentro de um intervalo de tempo conhecido, chamado de tempo de indução, aumentando a vida útil do material (RODRIGUES JUNIOR, 2015).

Com o advento da fotopolimerização, as resinas compostas têm atingido avanços significativos, passado por diferentes métodos de fotoativação (Luz UV, lâmpada halógena e LEDs), a adição de monômeros dimetacrilatos de diferentes pesos moleculares à matriz de Bis-GMA e a modificações no tamanho, formato e volume das partículas de carga, passando pela formulação de composições para uso indireto e materiais de diferentes viscosidades até compósitos de baixa tensão de polimerização (FERRACANE, 2011; RODRIGUES JUNIOR, 2015) (Figura 1.1). A utilização de restaurações à base de resinas compostas fotoativadas difundiu-se, devido ao seu adequado comportamento mecânico e às suas atraentes características estéticas (ZAMUDIO et al., 2015).

Figura 1.1- Cronologia do desenvolvimento das resinas compostas de acordo às partículas, sistemas de polimerização e tecnologia do material.



Fonte: Adaptado de (FERRACANE, 2011)

O futuro das resinas compostas ainda é mais promissor, devido a que novos protótipos estão sendo investigados com o objetivo de superar as principais deficiências das resinas convencionais, como é o problema da contração de polimerização e a tensão de contração associado a esta. Recentemente, foram lançados materiais do tipo Bulk Fill que geram baixa contração de polimerização. Este tipo de material é mais translucido do que as resinas convencionais o que ajuda na fotoativação de incrementos mais volumosos, de 4 mm até 5 mm de espessura (Figura 1.2) (FERREIRA, 2017) leva menor tempo clínico do procedimento restaurador, sem comprometer as propriedades físicas e mecânicas do material (KIM et al., 2015; RODRIGUES JUNIOR, 2015).

Figura 1.2- Técnica de restauração tradicional Vs técnica de preenchimento único com resinas do tipo Bulk Fill



Fonte: Adaptado de (FGM, 2017)

As resinas Bulk Fill possuem uma composição semelhante à das resinas nano e microhíbridas convencionais, contando, com a introdução de

componentes inovadores, como novos sistemas de fotoiniciadores e ajustes na percentagem relativa das componentes orgânica e de partículas de carga inorgânica (PAR et al, 2015; REIS, 2006).

Em algumas resinas Bulk Fill, a canforoquinona (CQ) (fotoiniciador mais comum das resinas convencionais) também faz parte da composição química (KWON et al., 2012). Porém, outros fotoiniciadores também foram incorporados às resinas *bulk fill*, como na resina Tetric N-ceram Bulk fill, que contém Ivocerin como fotoiniciador adicional, sistema com maior reatividade de fotopolimerização e a Opus Bulk Fill, que contém um novo sistema de fotopolimerização APS (Advanced Polymerization System) que aumenta as propriedades nesse tipo de compósitos (FGM, 2017; MOSZNER et al., 2008).

Além da composição química dos compósitos, para obter resultados satisfatórios dos materiais restauradores, é preciso ter uma adequada fotopolimerização, para isso requer-se de uma unidade fotopolimerizadora com três características fundamentais: saída de luz adequada, faixa de comprimento de onda da luz adequada e tempo de exposição (KNEŽEVIĆ et al., 2001).

O objetivo de variar os modos de fotoativação é para procurar uma forma de reduzir as desvantagens da polimerização (ILIE; HICKEL, 2011). As características de cura variam dependendo da composição do material (KLEVERLAAN; FEILZER, 2005), que podem influenciar a eficácia de protocolos de fotoativação com irradiação modulada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a influência do tempo de irradiação e da potência de irradiação nas propriedades microestruturais de compósitos restauradores dentários fotoativados do tipo Bulk Fill.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar experimentos de FT- IR para determinar o grau de conversão de monômeros em polímero.

- Determinar a contração de polimerização, tensão de contração e o perfil de porosidade dos compósitos em estudo por meio do micro-CT.
- Obter uma análise qualitativa da composição química das RCBF em estudo por fluorescência de raios X portátil (PXRF)
- Identificar as fases cristalinas presentes nos compósitos estudados por meio de DRX.
- Calcular o tamanho de cristalito nas fases cristalinas das resinas por DRX.
- Verificar a influência das partículas de carga inorgânica nas propriedades microestruturais dos materiais em estudo por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.2 JUSTIFICATIVA

A técnica restauradora que se requer para o uso das resinas compostas convencionais é de difícil execução, além de demandar um tempo clínico maior. Portanto, têm sido feitas modificações na formulação das resinas restauradoras com a finalidade de superar essas deficiências, facilitar o procedimento restaurador e melhorar o desempenho clínico desses materiais. Entre esses novos estudos, houve uma formulação de compósitos de resina para aplicação em preenchimento único (4 até 5 mm), chamadas de resinas compostas Bulk Fill. Por serem materiais relativamente novos, a literatura apresenta discrepância em estudos das propriedades microestruturais e do comportamento desses materiais quando irradiados com diferentes unidades fotoativadores. Com este trabalho busca-se entender o comportamento de algumas propriedades microestruturais das resinas Bulk Fill em relação a dois protocolos de fotoativação (sugeridos pelos fabricantes das RCBF).

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 foi realizada uma revisão sobre a estrutura química e as propriedades das resinas compostas para ter uma clareza dos materiais em estudo. No Capítulo 3 foi estabelecida toda a informação teórica que é requerida para o entendimento da metodologia e análise realizadas nesta pesquisa, como conceitos sobre o processo de fotopolimerização e técnicas de caracterização de polímeros (FT- IR, micro-CT, DRX e MEV). No Capítulo 4 apresentaram-se os materiais estudados e a metodologia utilizada em cada experimento e análise. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos de cada experimento realizado nesta pesquisa. No capítulo 6 foram realizadas as discussões correspondentes a cada resultado apresentado.

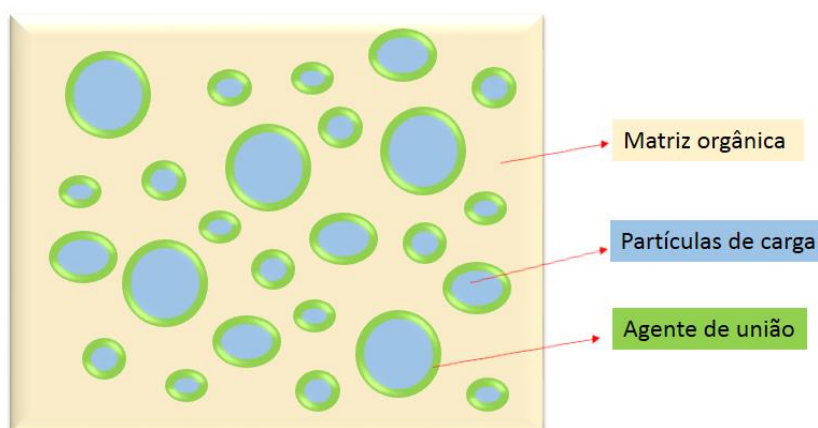
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura sobre os materiais em estudo (resinas do tipo Bulk Fill), utilizadas para restaurações com incremento único. Também é estudado o processo de fotopolimerização e as propriedades que podem ser atingidas a partir desse processo.

2.1 RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS

Resinas compostas (refere-se a que contém duas fases) dentárias são uma mistura complexa de resinas polimerizáveis misturadas com partículas de cargas inorgânicas (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Para juntar as partículas de preenchimento à matriz de resina plástica, o material de preenchimento é revestido com silano, um agente de ligação ou acoplamento. Outros aditivos são incluídos na formulação para facilitar a polimerização, ajustar a viscosidade e melhorar a opacidade radiográfica (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013) (Figura 2.1)

Figura 2.1- Composição básica das resinas compostas (Matriz orgânica, partículas de carga e agentes de união).



Fonte: Do próprio autor.

2.1.1 Fase Orgânica

A Matriz orgânica (fase contínua) constitui em média de 24 a 50% do volume do compósito. Inclui a matriz resinosa (Bis-GMA), monômeros diluentes com baixo peso molecular, sistema de iniciação e co-iniciação (GAJEWSKI et al., 2012).

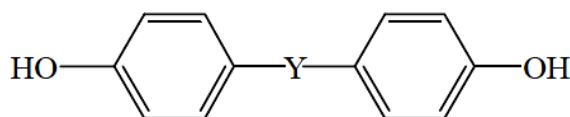
A matriz resinosa atua como um aglutinante entre as cargas e influencia o coeficiente de expansão térmica, a contração de polimerização, absorção de água e solubilidade nas resinas compostas. A porcentagem e a química desta fase orgânica também influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos (VREVEN et al., 2010).

2.1.1.1 Monômeros

Os monômeros são moléculas simples que dão origem ao polímero. Deve ter funcionalidade de no mínimo 2 (têm que ser pelo menos bifuncional, ou seja, que podem realizar duas ligações entre si e formar polímeros de estrutura linear ou ramificada) (CANEVAROLO JR., 2006).

Os bisfenóis são compostos aromáticos constituídos por anéis fenólicos que se unem através de um grupo ponte (Figura 2.2). Sua fórmula geral é $Y(C_{29}H_{36}O_8)_2$ onde "Y" é o grupo ponte, que varia segundo o composto considerado (GÓMEZ, 2001).

Figura 2.2- Estrutura dos bisfenóis.



Fonte: (GÓMEZ, 2001)

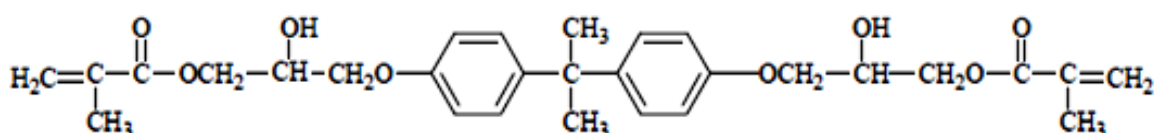
O bisfenol "A" é um dos compostos básicos que constituem o monômero Bis-GMA, esse bisfenol tem um grupo isopropilideno como grupo

ponte. Esse núcleo central rígido de dois grupos aromáticos reduzem a habilidade das moléculas de Bis-GMA de rodar durante a polimerização e, por meio disso, de participar eficientemente no processo de polimerização (RAWLS, 1998).

A maioria das resinas compostas dentais usam uma mistura de monômeros dimetacrilatos aromáticos e/ou alifáticos, como o Bis-GMA, que é um dos componentes mais amplamente utilizados, o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), e o uretano dimetacrilato (UDMA). O UDMA, o Bis-GMA e o TEGDMA são ingredientes amplamente utilizados para a confecção da matriz resinosa, que formam estruturas de polímeros com grande número de ligações cruzadas, em resinas compostas e materiais para selagem (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

O Bis-GMA (Figura 2.3) caracteriza-se por ser uma molécula longa e rígida, produzindo assim, um monômero de alto peso molecular (TRIBIOLI, 2011). Monômeros de alto peso molecular melhoram as propriedades mecânicas do compósito, porém elevam a viscosidade do mesmo (VICENTIN, 2015). A contração de polimerização é menor quando comparado com as resinas acrílicas, também empregadas na Odontologia, a contração diminui devido ao extenso comprimento da cadeia molecular e à estrutura aromática no centro da molécula que confere rigidez ao monômero (TRIBIOLI, 2011). Devido ao alto peso molecular (510,6 g/mol) (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002) e à alta viscosidade (1200 Pa) (BOWEN, 1963; GAJEWSKI et al., 2012), a mobilidade das espécies reativas durante a polimerização é restringida, afetando o grau de conversão das cadeias monoméricas em polímeros.

Figura 2.3- Estrutura química do monômero dimetacrilato mais comumente utilizado na formulação de resinas compostas (Bis-GMA).

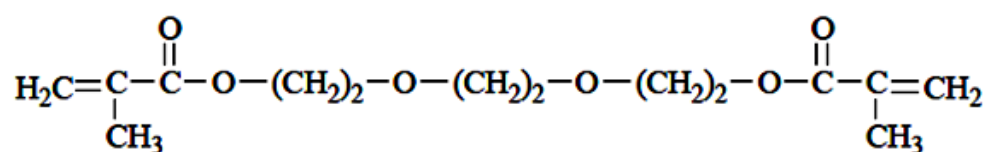


Fonte: (GÓMEZ, 2001)

Uma maior reatividade no monômero Bis-GMA ocorre por ser um monômero bifuncional com longa separação entre os grupos reativos vinílicos presentes, em ambas extremidades. Por sua vez o grupo hidroxila promove ligações intermoleculares de hidrogênio (GAJEWSKI et al., 2012).

Um dimetacrilato de baixa viscosidade (Tabela 2.1), como o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) (Figura 2.4), é combinado com ela para reduzir a viscosidade (RAWLS, 1998).

Figura 2.4- TEGDMA, Trietilenoglicol dimetacrilato.

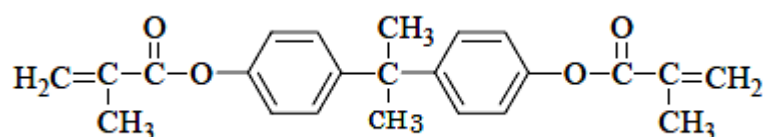


Fonte: (GÓMEZ, 2001)

O TEGDMA é o principal monômero diluente empregado nas resinas compostas, esse monômero proporciona maior facilidade deste em reagir em estágios mais avançados do processo, como na fase pós-gel, onde a mobilidade das espécies reativas é restringida pela formação da uma rede polimérica tridimensional. Misturas contendo TEGDMA fornecem melhor manipulação e menor viscosidade, contudo a principal desvantagem dessa espécie monomérica reside na contração de polimerização de cerca de 11,9% (ZAMUDIO et al., 2015).

O UDMA (Figura 2.5) é o produto da porção alifática do Bis-GMA com um di-isocianato. A molécula de UDMA tem dois grupos uretano e dois grupos metacrilato finais. Sua estrutura da cadeia principal é flexível (FONTES, 2009).

Figura 2.5- Estrutura Molecular do Monômero UDMA- Uretano dimetacrilato.



Fonte: (GÓMEZ, 2001)

O monômero UDMA possui peso molecular e viscosidade menor do que o Bis-GMA (tabela 2.1). A variação da quantidade de dos monômeros UDMA, Bis-GMA e TEGDMA na matriz orgânica das resinas compostas pode causar significativo efeito nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Tabela 2.1- Monômeros bases usados na fase orgânica das resinas compostas.

Monômeros	Nomenclatura Química (IUPAC)	Peso Molecular (g/mol)	Formula molecular	Viscosidade (Pa)
BisGMA	Bisfenol A dimetacrilato de glicol	512	$(C_{29}H_{36}O_8)$	1200
UDMA	Uretano dimetacrilato	470	$(C_{23}H_{38}N_8O_2)$	23
BisEMA	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	362	$(C_{20}H_{26}O_6)$	0,9
TEGDMA	Triethylene glycol dimethacrylate	286	$(C_{14}H_{22}O_6)$	0.01

Fonte: (GAJEWSKI et al., 2012)

2.1.1.2 Iniciador e co-iniciador de polimerização

O processo de polimerização dos monômeros nas resinas compostas pode ser iniciado de várias formas. Em qualquer situação é necessária a ação dos radicais livres para iniciar a reação. O sistema de iniciação dos radicais livres é constituído por um fotoiniciador e uma amina como co-iniciador. Enquanto os dois componentes não são expostos à luz, eles não interagem. No entanto, a exposição à luz azul (comprimento de onda de ~ 468 nm) produz um estado de excitação do fotoiniciador, que, então, interage com a amina para formar radicais livres que iniciam a reação de polimerização (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003).

Os radicais livres podem ser gerados por ativação química ou ativação por energia externa (calor, luz ou microondas) (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Como as resinas fotopolimerizáveis utilizam apenas ativação por luz, somente este sistema será discutido.

Um fotoiniciador é uma molécula capaz de absorver luz e gerar radicais livres que iniciam o processo de polimerização (VICENTIN, 2015). A canforoquinona (CQ), de peso molecular 166 g/mol (GAJEWSKI et al., 2012), que absorve luz no comprimento de onda de 400 a 550 nm, com pico máximo de absorção no comprimento de 470 nm está presente na concentração de 0,2% em peso (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). A concentração do iniciador no compósito influencia de maneira direta na formação das cadeias poliméricas e nas propriedades do material. Alguns co-iniciadores (Aceleradores da reação) de amina terciária são propícios para interação com CQ, como o dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), que também está presente na resina composta em pequenas quantidades, aproximadamente 0,15% em peso (157 g/mol) e 0.9 Pa de viscosidade (GAJEWSKI et al., 2012).

2.1.2 Fase Inorgânica

A fase inorgânica é constituída pelas cargas que reforçam o material e inibidores de polimerização. Estas cargas estão ligadas à matriz através de um silano e, em particular, permitem aumentar as propriedades

mecânicas (resistência à tração, flexão, compressão) dos compósitos (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

2.1.2.1 Inibidores de polimerização

Para minimizar ou prevenir a polimerização espontânea dos monômeros em materiais que são autopolimerizáveis, inibidores são adicionados ao sistema de resina (RAWLS; J.ESQUIVEL-UPSHAW, 1998). Geralmente é empregado composto com hidroquinona, como o hidroxitolueno butilato (FONTES, 2009).

Os inibidores apresentam duas funções: aumentam o tempo de vida útil durante o armazenamento das resinas e asseguram tempo de trabalho suficiente (VICENTIN, 2015).

2.1.2.2 Partículas de carga

As partículas de carga proporcionam estabilidade dimensional à matriz resinosa e melhora as propriedades físicas e mecânicas do material (RODRIGUEZ, 2008). Os objetivos primários das partículas de carga são fortalecer a resina composta e reduzir a quantidade de matriz resinosa no material (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). A Adição de partículas na fase inorgânica melhora as seguintes propriedades:

- Reforço da matriz resinosa, resultando no aumento da dureza, da resistência e na diminuição ao desgaste;
- Redução da contração de polimerização;
- Redução da expansão e contração térmica;
- Facilidade de trabalho melhorada pelo aumento da viscosidade;
- Redução da sorção de água, amolecimento e manchamento.

Sucessivamente, menos tensões na interface são produzidas. Propriedades mecânicas, como a resistência à compressão, a resistência à

tração e o módulo de elasticidade (rigidez), são melhoradas (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

É importante destacar que quanto maior o aumento das partículas de carga na resina as propriedades da mesma melhoram, devido a redução da contração de polimerização que conseqüentemente terá menor filtração marginal, no entanto, causa maior estresse de contração na resina. As resinas compostas são classificadas de acordo com o tamanho médio das partículas de carga encontradas em maior número (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). (Tabela 2.2).

Tabela 2.2.- Classificação das partículas de carga de acordo com o tamanho.

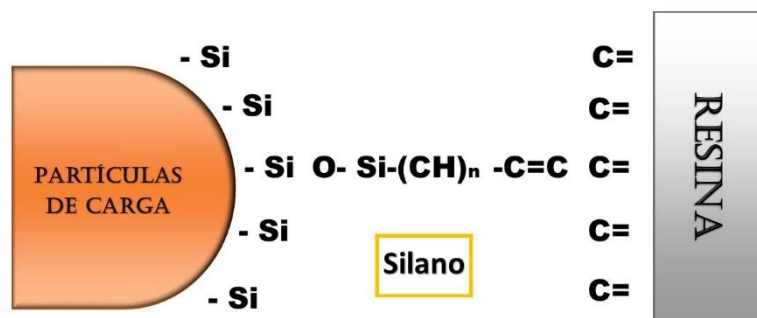
Classe de partículas	Tamanho da partícula
Macroparticuladas	10 – 100 μm
Microparticuladas	0,04 μm
Híbridas	1 – 5 μm
Microhíbridas – combinação de micropartículas	~ 0,04 μm - 2 μm , com partículas de tamanho médio de 0,6 a 0,8 μm
Nanoparticuladas	0,005 – 0,1 μm
Nanohíbridas	

Fonte: (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013)

2.1.2.3 Agente de união silânico

Como dito anteriormente, é fundamental que as partículas de carga estejam aderidas à matriz resinosa. A união química entre essas duas fases é dada pelo agente de união Silano; esta é uma molécula bifuncional com grupos silanol em um extremo (união iônica com $-Si-OH$) e os grupos organossilano metacrilatado ($C=C$) formam ligações covalentes com a resina no outro extremo quando esta é polimerizada, assim completando o processo de união (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013; RODRIGUEZ, 2008) (Figura 2.6).

Figura 2.6- Ilustração básica do agente de união silano.



Fonte: Adaptado de (RODRIGUEZ, 2008)

Um agente de união corretamente aplicado também pode promover um aumento na qualidade das propriedades químicas e físicas e impedir a lixiviação do material, uma vez que impede a penetração de água na interface carga-resina (VICENTIN, 2015).

2.2 PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS

2.2.1 Grau de Conversão (GC)

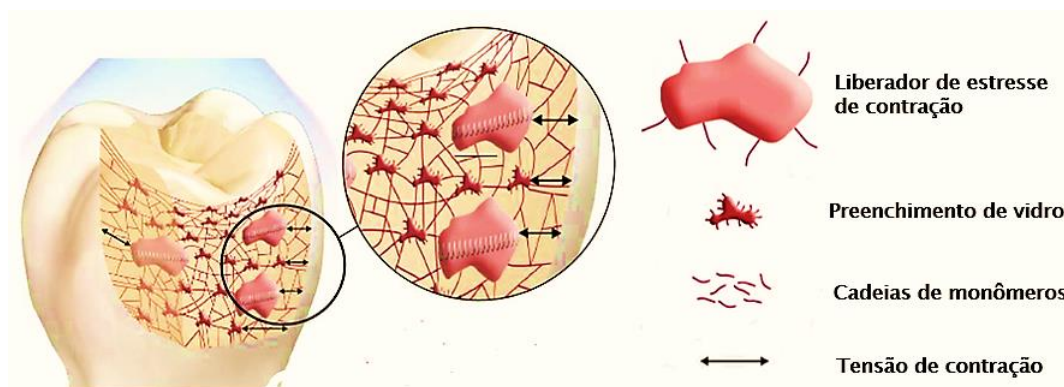
O grau de conversão é um importante parâmetro na determinação das propriedades físicas, mecânicas e biológicas finais dos compósitos fotopolimerizados (ESTEVES, 2013). O GC é determinado pela

proporção da concentração restante das ligações duplas C=C alifáticas numa amostra fotopolimerizada em relação ao número total de ligações C=C no material não fotopolimerizado (MORAES et al., 2008). A conversão de monômeros a polímeros depende de vários fatores, como a composição da resina, a transmissão de luz através do material, a concentração de fotoiniciadores, a quantidade de inibidores, a intensidade e duração da irradiação, a exposição ao oxigênio e a temperatura do meio (GARCIA et al., 2015).

2.2.2 Contração de Polimerização e tensão de contração

Durante a polimerização ocorre a conversão de moléculas de monômeros que se unem formando uma rede de polímeros. Conforme a rede vai se formando, as moléculas vão se aproximando para que ocorram novas ligações. Essa aproximação das moléculas provoca uma contração volumétrica ou também conhecida como contração de polimerização (GONZALEZ et al., 2012). Enquanto os monômeros podem-se movimentar livremente se desenvolve pouco o nada de estresse. Quando os monômeros não tem a capacidade de se movimentar, qualquer contração do sistema resulta em **estresse** que podem romper as ligações entre o sistema adesivo e a dentina (Figura 2.7). Por tanto, o estresse de contração é a resistência a uma contração adicional do sistema o que resulta em uma **tensão** no compósito (PLATT, 2014).

Figura 2.7- Representação gráfica da tensão de contração em uma restauração odontológica com resinas compostas.



Fonte: Adaptado de (Manual da Ivoclar vivadent)

Esta competição entre as tensões de contração nas resinas polimerizadas e as ligações adesivas nas paredes da restauração é uma das principais causas de falhas marginais. A tensão de contração é proporcional à contração volumétrica e ao módulo de elasticidade (descreve a rigidez relativa de um material) dos compósitos. No estágio inicial da polimerização, conhecido como fase pré-gel, a contração é máxima, mas, devido ao ainda baixo módulo de elasticidade do material, este é capaz de fluir compensando a redução de volume e liberando parte da tensão. Após determinado ponto, conhecido como ponto gel, o módulo de elasticidade do material aumenta consideravelmente, não sendo este mais capaz de fluir, contudo a contração é reduzida, pois a maioria dos monômeros já foi convertida (REIS, 2006).

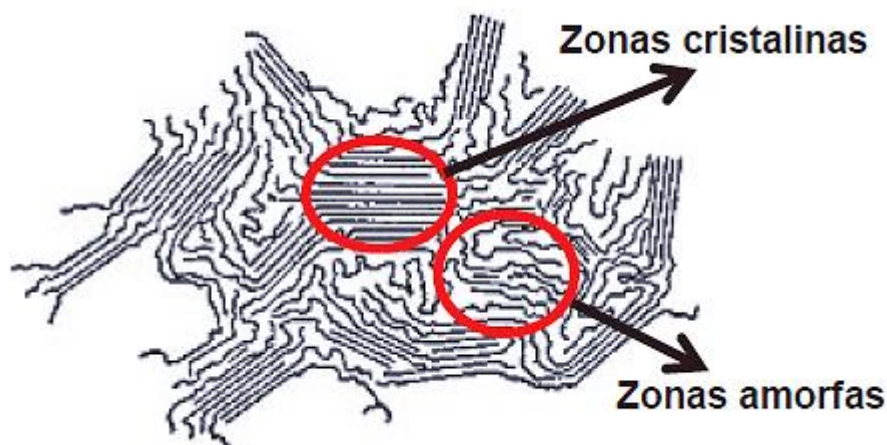
2.2.3 Porosidade

A porosidade é uma propriedade dos sólidos que está relacionada à sua estrutura e é expressa na presença de vazios (poros). Essa definição evidencia que o conceito de porosidade pode ser aplicado aos sólidos, e que os poros são espaços não entre as moléculas, mas entre estruturas moleculares mais complexas. Dessa forma, o que se entende por porosidade é a fração em volume livre no interior do polímero (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Essa característica pode ser causada por diversos fatores, falta de agregação das partículas de carga, pelo método de polimerização e manipulação. O ar incorporado à mistura de resina quando o polímero é misturado ao monômero não é completamente liberado, e isso, adicionado à contração de polimerização são fatores decisivos na geração de poros. Também tem sido demonstrado, que níveis altos de monômero residual prejudicam as propriedades do material, e podem contribuir na formação de poros (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

2.2.4 Grau de Cristalinidade

A cristalinidade está associada à disposição ordenada de átomos e íons, nos polímeros, cristalinidade implica a ordenação de moléculas e por isso a complexidade é maior. A cristalinidade nestes materiais é devida ao empacotamento que apresentam as cadeias moleculares de um polímero para produzir um arranjo atômico ordenado. Devido à complexidade das moléculas e os tamanhos que estas podem apresentar, os polímeros são em geral parcialmente cristalinos (semicristalinos) ordenado. Ou seja, possuem regiões cristalinas dispersas numa matriz amorfa (Figura 2.8). Essas regiões cristalinas nos polímeros são chamadas cristalitos, os quais se formam quando moléculas grandes, dispõem ao se colocar de forma ordenada (CANEVAROLO JR., 2006).

Figura 2.8- Esquema da morfologia de um polímero semicristalino



Fonte: (CANEVAROLO JR., 2006)

Os compósitos dentários por serem polímeros apresentam certo grau de cristalinidade (CANEVAROLO JR., 2006). A cristalinidade é influenciada principalmente por diferentes fatores, como a estrutura química da molécula e a configuração das cadeias formadas após a polimerização, condições de ativação. O grau de cristalinidade, o tamanho e arranjo dos cristalitos tem forte efeito nas propriedades físicas e mecânicas do material (REIS, 2006).

2.3 RESINAS COMPOSTAS BULK FILL

A técnica restauradora com resinas convencionais apresenta a limitação da fotoativação de incrementos de no máximo 2 mm de espessura, o que aumenta o tempo de procedimento clínico. Visando tornar a técnica mais rápida, foram desenvolvidas as resinas Bulk Fill (NS et al., 2013). Este tipo de compósitos possui como principal vantagem a possibilidade de inserção de até 5mm de espessura (BRESCIANI; CANEPPELE, 2016). O mecanismo pelo qual estas resinas apresentam melhora nas propriedades depende da tecnologia que usa cada fabricante, dentro dos quais os principais mecanismos são: a utilização de novos monômeros à base de metacrilatos (BRESCIANI; CANEPPELE, 2016; RODRIGUES JUNIOR, 2015), aumento da translucidez, novos sistemas fotoiniciadores, inclusão de diferentes partículas de carga inorgânicas (fibras de vidro) (FERREIRA, 2017). Assim como nas resinas convencionais, esses materiais também podem ser classificados quanto à sua viscosidade: de baixa viscosidade (flow) e de alta viscosidade (RODRIGUES JUNIOR, 2015).

Em geral, materiais Bulk Fill do tipo flow apresentam menor dureza superficial por serem de baixa viscosidade. A flow é indicada como material restaurador de base, portanto, é preciso que uma resina composta de alta viscosidade (pode ser uma convencional) seja adicionada sobre sua camada, para garantir uma maior resistência ao desgaste, pois apresenta uma menor dureza superficial por causa da menor quantidade de carga inorgânica observada em sua composição. As resinas Bulk Fill que possuem alta viscosidade podem ser inseridas em um único incremento, em toda a extensão da cavidade (ESTEVES, 2013).

A literatura apresenta dados bastante controversos quanto ao desempenho mecânico desses materiais (NS et al., 2013). Sendo necessária ainda a realização de investigação devido aos poucos dados em relação ao desempenho desses materiais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta o mecanismo de reação básico dos polímeros formados por poliadição e iniciados por ação de radicais livres ativados por luz visível.

3.1 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DAS RESINAS COMPOSTAS

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intermoleculares e no interior da própria mesma molécula. Possuem unidades químicas ligadas por covalência, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros (MANO; MENDES, 1999). A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO JR., 2006).

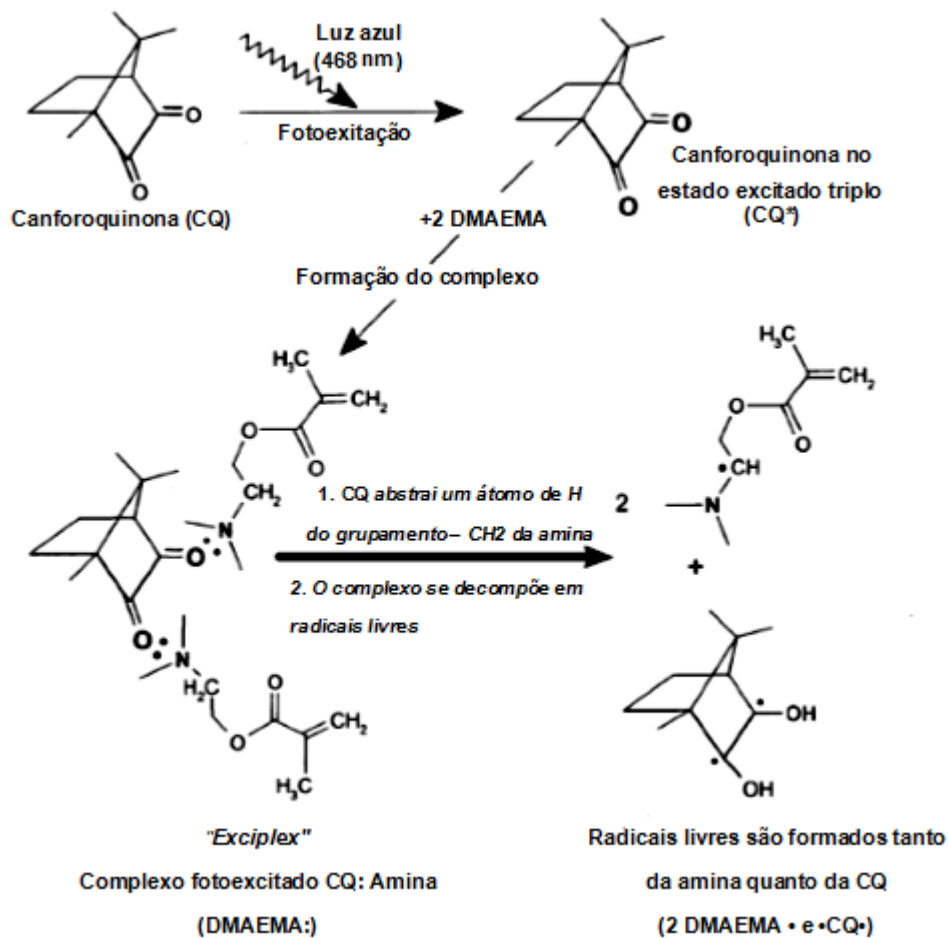
Monômeros podem unir-se através de reações de adição (poliadição) ou condensação. Na poliadição, os monômeros são ativados um de cada vez e adicionados em sequência para formar uma cadeia em crescimento. Na reação por condensação (também conhecida como polimerização em crescimento por etapas), as cadeias poliméricas são formadas pela ligação entre duas moléculas bifuncionais, produzindo, na maior parte das vezes, um subproduto de baixo peso molecular, como água ou álcool (VICENTIN, 2015). As resinas dentárias são polimerizadas por um mecanismo no qual os monômeros (orgânicos) são adicionados sequencialmente à extremidade de uma cadeia em crescimento. A poliadição implica reações em cadeias em que as moléculas de monômeros precisam de um agente iniciador para que surja um centro ativo, que pode ser um radical livre (átomo ou grupos de átomos que apresentam um elétron desemparelhado) (MANO; MENDES, 1999). Um radical livre forma-se usualmente pela decomposição do iniciador, sendo este relativamente instável. O radical é capaz de racionar para abrir o dobre enlace ($C=C$) de um monômero de vinilo e adicionar-se a ele, surgindo uma cadeia em crescimento, com um centro ativo em uma de suas extremidades. Teoricamente, a cadeia pode crescer indefinidamente até que todo o monômero seja consumido (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003).

A reação de polimerização por adição apresenta três estágios: *indução*, *propagação* e *terminação* (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

Dois processos controlam o estágio de *indução*: ativação e iniciação. A ativação do processo de polimerização por adição tem seu começo em uma fonte de radicais livres, que podem ser gerados por meio da aplicação de calor, luz visível, iniciação eletroquímica. Destes, a ativação química e por luz visível são mais frequentemente usados em Odontologia. O elétron desemparelhado dá ao radical livre a capacidade de remover elétrons. Quando o radical livre e seu elétron desemparelhado se aproximam de um monômero que apresenta uma dupla ligação (requisito fundamental para obter cadeias poliméricas) com alta densidade de elétrons, um elétron é extraído e forma um par com o elétron do radical, estabelecendo uma ligação entre o radical e a molécula monomérica, deixando o outro elétron da ligação dupla desemparelhado. Após a ligação do radical a uma molécula de monômero, a reação está *iniciada*. Logo, as espécies ativas se unirão posteriormente a outras unidades do monômero formando uma longa cadeia no processo de *propagação*. A *terminação* acontece quando há estabilização da macromolécula ativa (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

Os compósitos odontológicos fotoativados são apresentados em uma seringa única à prova de luz. O processo de polimerização é iniciado quando uma molécula fotossensível do tipo dicetona, tal como a Canforoquinona (CQ), absorve uma quantidade de luz azul e forma um complexo em estado excitado triplo (exciplex) com uma molécula doadora de elétrons, tal como uma amina (por exemplo, dimetilaminoetil metacrilato [DMAEMA]). Na figura 1.8, ":" representa o par de elétrons desemparelhados "doados" pelas aminas para o grupo cetona ($>C=O$) na Canforoquinona. Enquanto este complexo se encontra nesse estado excitado, a CQ extrai um átomo de hidrogênio do α -carbono adjacente ao grupo amino (do nitrogênio dubleto), e o complexo se decompõe em radicais livres amino e CQ (acetila). O radical livre de CQ é rapidamente inativado. Assim, durante a fotoativação, apenas os radicais livres amino são capazes de iniciar a reação de polimerização por adição (Figura 3.1) (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

Figura 3.1- Indução por ação de radicais livres ativados por luz visível.

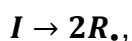


Fonte: (ANUSAVICE, 1998).

3.1.1 Indução

A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Portanto é uma etapa muito importante do processo, pois será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também refletirá no peso molecular médio do polímero (CANEVAROLO JR., 2006).

Na iniciação uma molécula de iniciador (*I*) se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres.



[3.1]

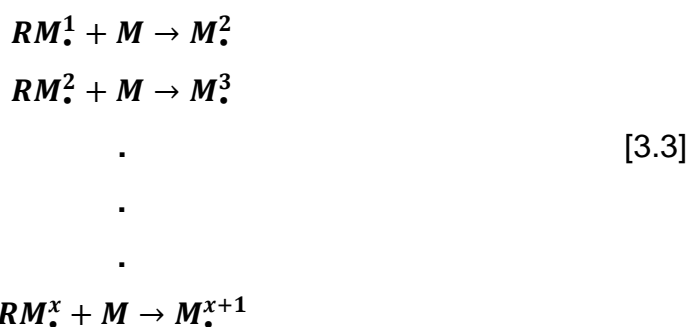
Onde $R\cdot$ é o radical livre imediatamente, o radical ativo ($R\cdot$) ataca a dupla ligação de um monômero ($C=C$) transferindo o centro ativo e dando início à polimerização (CANEVAROLO JR., 2006).



Onde M é o monômero. Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômero, fazendo com que a cadeia do radical livre cresça (etapa de propagação) (CANEVAROLO JR., 2006).

3.1.2 Propagação

A propagação, que ocorre logo após a iniciação, é considerada a fase mais importante em uma polimerização. É muito rápida e nela ocorre o crescimento da cadeia, atingindo o peso molecular final. O centro ativo, formado na iniciação, se adiciona a uma molécula de monômero, gerando novo centro ativo na cadeia, maior, o qual imediatamente se adiciona a outra molécula, e assim sucessivamente (CANEVAROLO JR., 2006; FRED W. BILLMEYER, 1975).



A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero (CANEVAROLO JR., 2006).

3.1.3 Terminação

A terminação é a fase final de crescimento de uma cadeia polimérica obtida através de reações de polimerização (FRED W. BILLMEYER, 1975).

A terminação pode acontecer basicamente de duas formas:

- *Combinação*, quando a interrupção do crescimento é causada pela reação de dois centros ativos.
- *Desproporcionamento*, quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma parte para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DENTÁRIOS

Como citado anteriormente, os polímeros são formados por meio de reações químicas que liga moléculas de baixo peso molecular, conhecidas como monômeros, formando moléculas com cadeias longas de alto peso molecular. As duas características mais significativas dos polímeros são o fato de serem macromoléculas muito grandes e de apresentarem estrutura molecular em cadeias, o que possibilita virtualmente infinitas configurações e conformações. O comprimento, a extensão das ramificações e das ligações cruzadas, bem como a organização das cadeias são características fundamentais dos polímeros que determinam suas propriedades (FRED W. BILLMEYER, 1975). Polímeros metacrilatos vêm obtendo grande popularidade na Odontologia, porque podem ser processados facilmente usando técnicas relativamente simples, são estéticos, e económicos. Em virtude das suas propriedades biológicas, físicas, estéticas e manipulativas, os polímeros metacrilatos são capazes de fornecer um excelente equilíbrio no seu desempenho e características necessárias para o uso nas restaurações dentárias. Idealmente, estas características abrangem compatibilidade biológica,

propriedades físicas, facilidade de manipulação, qualidades estéticas, custo relativamente baixo, e estabilidade química na boca (RAWLS, 1998).

Para aplicações dentárias, materiais poliméricos devem ser mecanicamente resistentes e fisicamente estáveis, facilmente manipuláveis, apresentar boa estética, ser quimicamente estáveis, apresentar compatibilidade biológica e custo razoável (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Várias técnicas são utilizadas na caracterização de materiais poliméricos, porém, neste trabalho são utilizadas: análise espectroscópico por FT-IR, análise microestrutural por MEV, análise da estrutura cristalina por difração de raios X (DRX), análise do perfil da porosidade e contração de polimerização por micro-CT.

3.2.1 Análise por FT-IR

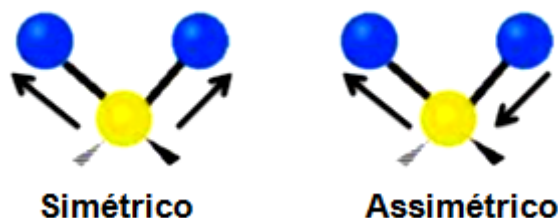
A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) torna-se uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estruturas de macromolécula. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula (CANEVAROLO JR., 2007).

A técnica de caracterização de materiais por infravermelho baseia-se na observação da frequência (análise qualitativa identificando o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra. Para que uma molécula absorva radiação no infravermelho, é necessário que ocorra uma alteração no momento dipolar da molécula, devido aos seus movimentos de deformações axiais e angulares. A incidência de radiação infravermelha na molécula na mesma frequência da vibração de uma de suas ligações aumentará a amplitude desta vibração, absorvendo parte da energia incidente, reduzindo a intensidade da radiação transmitida, gerando um espectro de infravermelho característico do material em análise. Os átomos que constituem uma molécula estão em movimento contínuo devido a vários tipos de vibrações, que podem ser classificadas em dois modos fundamentais: estiramento (ou deformação axial) e deformação angular (Figura

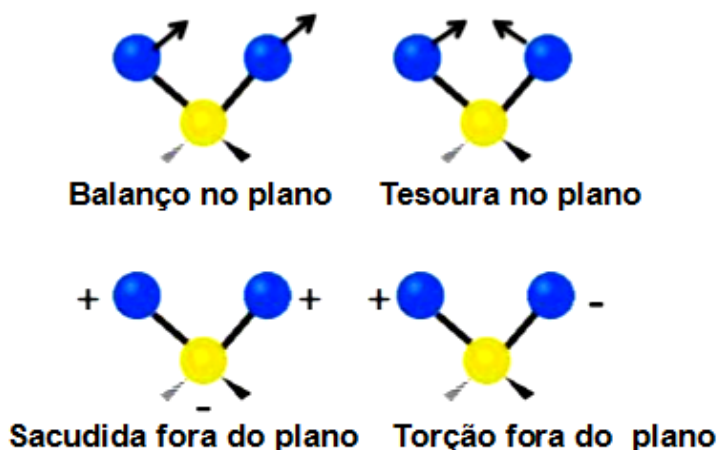
3.2) (CANEVAROLO JR., 2006). Estas vibrações ocorrem somente em frequências quantizadas, ou seja, única e característica de cada ligação química (OSWALDO SALAS, 1996).

Figura 3.2- Modos de vibração de uma molécula simples composta por três átomos. Os sinais positivo (+) e negativo (-) indicam movimento perpendicular ao plano.

- **Vibrações de deformação axial:** É um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que as distância interatômica aumente e diminua alternadamente.



- **Vibrações de deformação angular:** Corresponde a vibrações de ângulos de ligações.



Fonte: (CANEVAROLO JR., 2006).

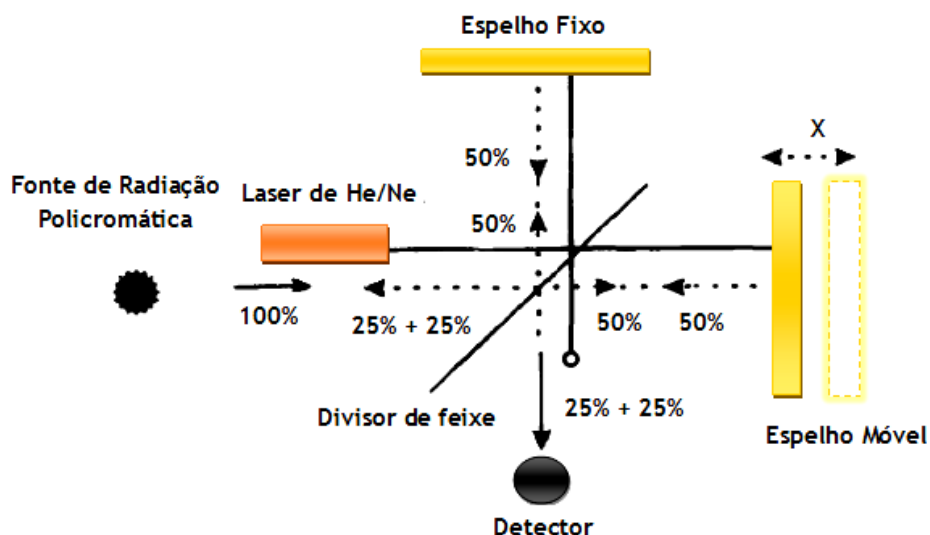
Os espectros de absorção aparecem quando as moléculas experimentam transições entre estados quânticos que correspondem a duas

energias internas diferentes (OSWALDO SALAS, 1996). A diferença de energia ΔE entre os estados, está relacionada com a frequência da radiação absorvida pela radiação quântica $\Delta E = h\nu$. Nos polímeros, o espectro de absorção infravermelho é com frequência assombrosamente simples, levando em conta a quantidade de átomos implicados. Esta simplicidade dos resultados obtém-se, em primeiro lugar, pelo fato de que muitas das vibrações normais contém a mesma frequência e como consequência, aparecem no espectro como uma única banda de absorção (CANEVAROLO JR., 2007).

3.2.1.1 Fundamentos técnicos do espectrômetro FT-IR

O coração do espectrômetro é a unidade interferométrica que contém o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A Figura 3.3 mostra o esquema básico de um espectrômetro FTIR (CANEVAROLO JR., 2007).

Figura 3.3- Esquema óptico de um espectrômetro FT-IR.

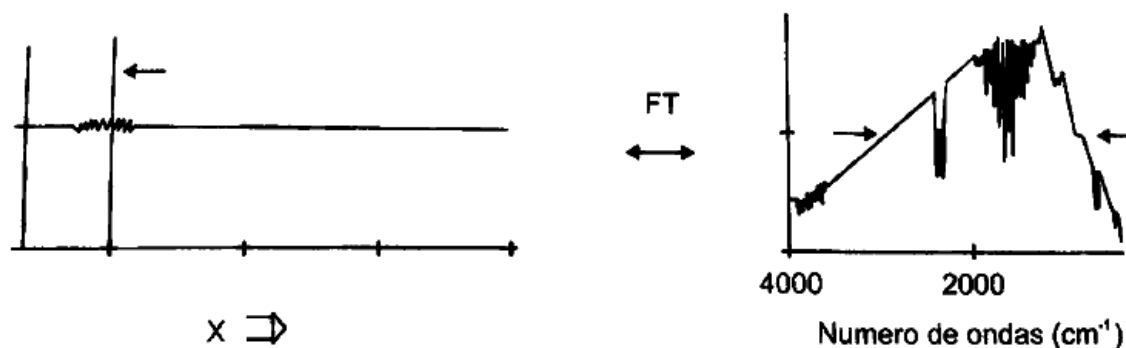


Fonte: Adaptado de (CANEVAROLO JR., 2007).

O feixe IR (cônico) que incide em um espelho côncavo é convertido em raios paralelos cilíndricos e dirigido a um divisor de feixe, de área circular, posicionado a um dado ângulo (normalmente de 45°) de incidência, que divide o feixe paralelo em duas partes iguais, a primeira metade refletindo na direção perpendicular à incidência em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade transmitindo na direção de incidência a um espelho plano móvel. O espelho fixo está a uma distância fixa (1) do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável $(1+X)$ do divisor de feixe, onde X representa a distância que o espelho móvel percorrerá durante a varredura. A radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe, onde metade é refletida em direção à fonte IR e a outra metade transmitida pelo divisor de feixe. O mesmo acontece com a radiação dirigida ao espelho móvel, que reflete totalmente a radiação incidente em direção ao divisor de feixe. Metade será refletida na direção perpendicular à incidência e metade será transmitida pelo divisor de feixe (CANEVAROLO JR., 2007). No espectrómetro FT-IR pode-se efetuar várias varreduras e acumular os interferogramas correspondentes. Este processo é conhecido por co-adição. A vantagem da co-adição é que ela aumenta significativamente a razão sinal/ruído (CANEVAROLO JR., 2007; OSWALDO SALAS, 1996).

A Figura 3.4 mostra um interferograma e o perfil do espectro IR natural após a operação de transformada de Fourier aplicada ao interferograma.

Figura 3.4- Interferograma e espectro IV natural (feixe único).



Fonte: (MORAES et al., 2008).

O espectrômetro FT-IR obtém o interferograma e, a partir deste, pela operação de transformada de Fourier feita pelo computador, obtém-se o espectro IR natural, que é o perfil espectral de intensidade versus número de ondas. O espectro de feixe único obtido sem a amostra corresponde ao espectro de referência (*background*). O espectro de referência contém informações do aparelho (fonte, divisor de feixe, detector, dos espelhos, do suporte de amostra, da matriz de amostra) e do ambiente no compartimento de amostra (presença de vapor de água e CO_2 do ar). Ao obter o espectro de feixe único da amostra, este espectro conterá todas as informações do espectro de referência, mais as informações sobre a absorção da amostra (CANEVAROLO JR., 2007).

Na região do infravermelho, a unidade comumente utilizada é o número de onda ($\bar{\nu}$), que é expresso em cm^{-1} , porque é diretamente proporcional à energia (E) e frequência (ν) de radiação, de acordo com a equação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [3.4]$$

onde h é a constante de Planck e C é a velocidade da luz no vácuo. A intensidade da banda pode ser expressa em transmitância ou absorbância. Transmitância (T) é definida como a razão entre intensidades dos feixes transmitidos (I) e incidentes (I_0). E Por outro lado, a absorbância (A) é o logaritmo (base 10) do recíproco da transmitância (MORAES et al., 2008):

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad [3.5]$$

3.2.2 Análise da estrutura cristalina

O estado sólido ou estado condensado da matéria é constituído por átomos, moléculas e íons ligados fortemente entre si, de forma que os seus movimentos no espaço sejam restritos e como resultado, eles apresentam uma

estrutura rígida. A natureza e as propriedades dos sólidos dependem do tipo de forças que unem os átomos, moléculas e íons entre si. Os sólidos são classificados em cristalinos ou amorfos (GONÇALVES, 2006).

Um cristal é constituído por planos de átomos que se encontram separados a uma distância d , mas podem encontra-se diversos planos com espaçamentos diferentes entre eles. Consequentemente, um *plano cristalino* é definido por três pontos não colineares da rede cristalina. O conhecimento dos planos dos cristais é importante dado que, muitas das propriedades dos materiais, variam conforme o plano usado para medir a propriedade. Uma das formas de estrutura da matéria é a chamada *estrutura cristalina*, que entende-se como um conjunto de átomos periodicamente distribuídos no espaço, formando uma rede (FRED W. BILLMEYER, 1975).

Para classificar a estrutura cristalina são usados os índices dos planos cristalinos. A técnica de análise estrutural por *difração de raios-X* pode ser utilizada para identificar uma amostra desconhecida através da determinação do seu espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa (I/I_0) para cada linha de difração observada no difratograma em relação ao pico de máxima intensidade I_0 (CANEVAROLO JR., 2007).

3.2.2.1 Difração de raios-X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10 nm a 0,1 nm (ou 1,0 a 100Å).

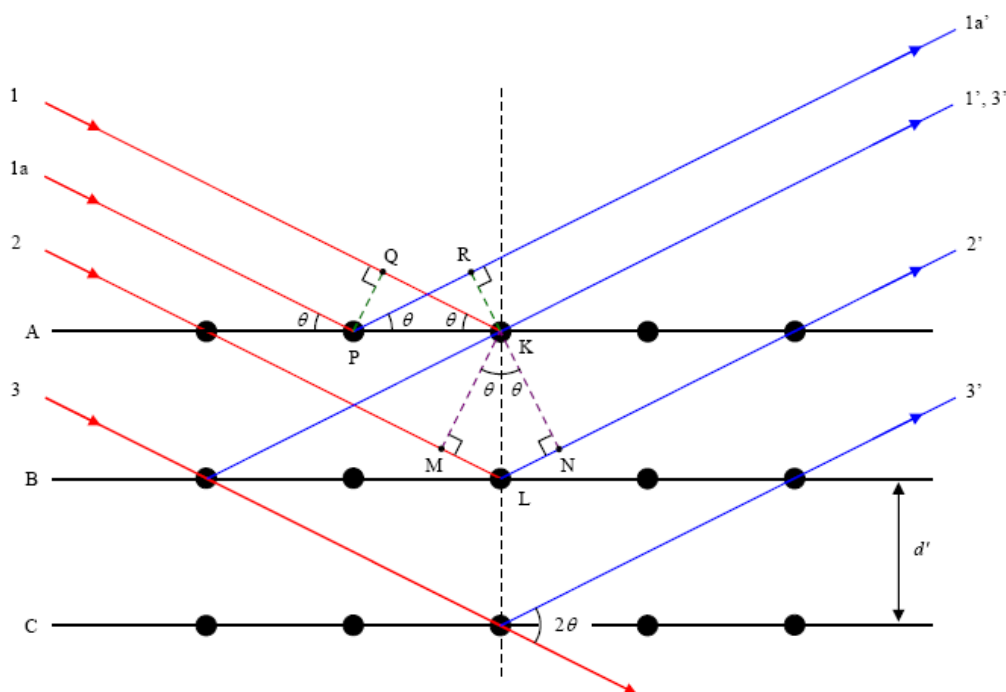
Quando um feixe de raios X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Imagine inicialmente que a incidência ocorra em um único átomo isolado. Os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (CULLITY; STOCK, 2001).

Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Netas condições poderá

haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada (CANEVAROLO JR., 2007). A lei de Bragg (Figura 3.5) estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam, dado por:

$$n\lambda = d \operatorname{sen}\theta \quad [3.6]$$

Figura 3.5- Esquema da difração de Bragg.



Fonte: (CULLITY; STOCK, 2001)

A técnica de análise estrutural por difração de raios-X pode ser utilizada para identificar uma amostra desconhecida através da determinação do seu espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa (I/I_0) para cada linha de difração observada no difratograma em relação ao pico de máxima intensidade. Para facilitar a análises dos difratogramas podem ser usadas técnicas de análises elementar. Uma técnica de análise elementar adequada para auxiliar o DRX é a Fluorescência de Raios X portátil (PXRF), a técnica se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos

que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (CANEVAROLO JR., 2007).

3.2.3 Análise do perfil da porosidade e contração de polimerização

As propriedades mecânicas dos compósitos dentários são afetadas diretamente pela contração de polimerização e o perfil da porosidade presentes no material. Com o advento dos testes por imagem (tomografia), a margem interna desses materiais pode ser monitorada e avaliada sem destruir a amostra (BESEGATO et al., 2018). Dessa forma, a contração de polimerização, tensão de contração e o perfil da porosidade podem ser analisadas em imagens tridimensionais obtidas pela técnica de *Microtomografia computadorizada de Raios X*.

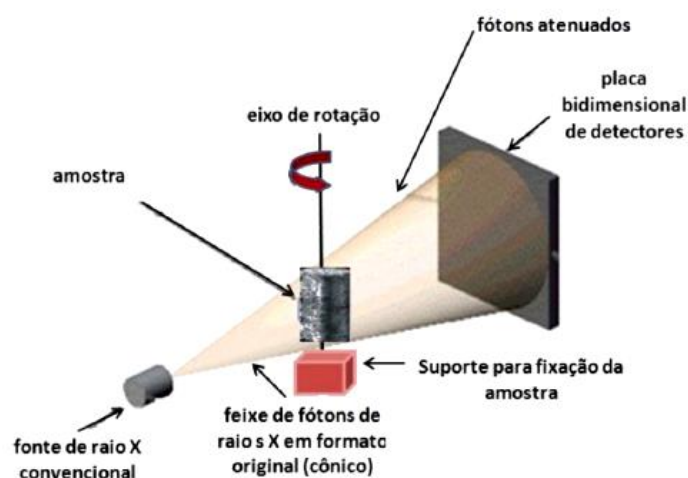
A micro-CT é uma técnica que obtém imagens bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) de pequenas estruturas com uma alta resolução espacial (BUREY et al., 2017). Basicamente esta técnica mede as variações de densidade do material (FERNANDES, 2009). A metodologia utiliza a obtenção de uma série de imagens de objetos porosos ou não, por meio da passagem de um feixe de raios X através de um objeto, para em seguida, com a utilização de um algoritmo matemático, reconstruir bi e tridimensionalmente a estrutura interna do mesmo (NAGATA, 2010).

3.2.3.1 Fundamentos técnicos do microtomógrafo

O princípio de funcionamento do microtomógrafo de raios-X baseia-se na propriedade dos materiais absorverem esta radiação de forma diferenciada dependendo da sua composição química e densidade. A técnica por micro-CT divide virtualmente o objeto de estudo em fatias nas quais são mapeados parâmetros físicos como densidade e a porosidade de cada região interna do objeto que são apresentadas na forma de imagens bidimensionais

que podem ser compostas de modo a obter objetos virtuais 3D, por meio de algoritmos computacionais (FERNANDES, 2014). Um tomógrafo é composto basicamente por uma fonte de radiação (em geral um tubo de raios-X), amostra, um sistema de detecção, um sistema de rotação e um sistema de translação (que deve ser perpendicular à direção do feixe), além dos equipamentos eletrônicos de controle (sistema computacional) (Figura 3.6) (BESEGATO et al., 2018).

Figura 3.6- Desenho esquemático de um tomógrafo de raios X por feixe cônico, no qual a amostra gira durante a varredura abrangendo todo o seu volume.



Fonte: (Alves, 2012)

Quando o feixe de raios X (podem ser produzidos de duas formas: pela desaceleração dos elétrons que compõe o feixe ao se aproximarem do alvo ou pela desexcitação dos átomos que compõe o alvo) atravessa o objeto, interações ocorrem entre a energia incidente e a matéria (absorção ou espalhamento: Efeito Fotoelétrico, espalhamento Compton, Rayleigh e Thompson (AMORIM, 2018; NAGATA, 2010). Essas interações ocasionam uma diminuição de intensidade durante sua passagem através do objeto, fenômeno esse chamado de atenuação (FERNANDES, 2014).

No entanto, a atenuação dos raios X ocorre em intensidades distintas dependendo das diferenças entre os coeficientes de atenuação linear das fases contidas no objeto. Além do mais, fatores como a densidade e o número atômico efetivo são os principais determinantes do grau de absorção dos

raios X (BESEGATO et al., 2018). Dessa forma, a micro-CT representa um mapeamento do coeficiente de atenuação do material em análise (FERNANDES, 2009).

3.2.4 Análise microestrutural

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia, aspectos topográficos e sua organização ultra estrutural (RAMOS, 2013).

3.2.4.1 Fundamentos técnicos do MEV

O microscópio (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico que usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV, esse tipo de microscópio é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. A formação de uma imagem requer um sistema de verificação para construir a imagem ponto-a-ponto e linha por linha. O sistema de varredura utiliza dois pares de bobinas de deflexão eletromagnéticas (bobinas de varredura), que movem o feixe ao longo de uma linha, em seguida, deslocam a posição da linha para a próxima para que uma varredura retangular seja gerada tanto na amostra quanto na tela de visualização (Figura 3.7) (RAMOS, 2013).

Figura 3.7- Esquema básico do microscópio Eletrônica de Varredura.



Fonte: (RAMOS, 2013)

O primeiro par de bobinas de verificação dobra o feixe fora do eixo óptico do microscópio e o segundo par retorna o feixe de volta para o eixo para atingir o ponto do exame. A fim de produzir o contraste na imagem a intensidade do sinal a partir da interação do feixe na amostra deve ser medido ponto-a-ponto na superfície da amostra. Os sinais gerados a partir da amostra são recolhidos por um detector de elétrons, convertido para fótons através de um cintilador, amplificado em um fotomultiplicador, e convertidos em sinais elétricos usados para modular a intensidade da imagem na tela visualização (ALBERTO; SHIMOKAWA, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho faz parte de um projeto maior que engloba diversos pesquisadores e diferentes frentes de pesquisa.

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada em cada experimento. Foram estudadas resinas odontológicas do tipo Bulk Fill (RCBF). Estes materiais foram escolhidos por serem relativamente novos no mercado e comercializados mundialmente. O interesse principal deste tipo de material é a nova tecnologia na composição que promete diminuir o tempo operatório e simplificar a técnica restauradora convencional (técnica incremental).

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas resina composta fotoativadas do tipo Bulk Fill (RCBF), sendo uma de baixa viscosidade: Filtek™ Bulk Fill Flow (FBFF), e duas de alta viscosidade: Tetric N-Ceram Bulk Fill (TNF) e Opus Bulk Fill™ (OBF) (Tabela 4.1) (Figura 4.1).

Figura 4.1- Material de estudo desta pesquisa.



Fonte: Manual do fabricante.

Tabela 4.1- Especificações das RCBF utilizadas nesta pesquisa.

*Informações disponibilizadas pelos respectivos fabricantes.

ESPECIFICAÇÕES DAS RESINAS					
Resina composta	Fabricante	Classificação, quantidade de carga (% peso) e tamanho das partículas de carga inorgânicas(μm).	Composição*	Cor	Incremento
Tetric® N-Ceram Bulk Fill (TNF)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Nano-híbrido 75 – 77 (0,04-3)	Matriz: Monômeros dimetacrilatos de uretano (19-21% em peso), Bis-GMA, Bis-EMA Carga inorgânica: Vidro de bário, Pré-polímero (Isofillers), Trifluoreto de itérbio, óxidos mistos, Aditivos, Catalisadores Estabilizadores Pigmentos (<1.0% peso).	Iva	4mm
Filtek™ Bulk Fill Flow (FBFF)	3M ESPE, St. Paul, MN, USA	Micro-híbrido 50 – 64 (0,01-3,5)	Matriz: Monômeros diuretano dimetacrilato (UDMA), dimetacrilato substituída, Cerâmica silanizada tratada, Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato (Bis-EMA), dimetacrilato dietilenoglicol bisfenol A (Bis-EMA), dimetacrilato éter diglicidil Bisfenol A (BisGMA), Benzotriazole Dimetacrilato trietilenoglicol (TEGDMA) 4-dimetilaminobenzoato de etilo Carga inorgânica: Cerâmicas silanizadas tratadas, fluoreto de itérbio, Zircônio	A2	4mm
Opus Bulk Fill™ (OBF)	FGM, Joinville, SC, Brasil	Nano-híbrido 79 (0,2-5)	Matriz: Monômeros uretanadimetacrílicos Sistema de fotopolimerização APS, Estabilizantes Fotoiniciadores (CQ) Co-iniciadores Carga inorgânica: dióxido de silício (sílica), vidro de bário aluminossilicato Pigmentos.	A2	5mm

4.1.1 Protocolos de fotoativação das RCBF

As amostras foram fotoativadas utilizando um aparelho fotopolimerizador de terceira geração à base de diodos emissores de luz (LEDs) VALO® Cordless (Ultradent Products, South Jordan, UT, USA), de amplo espectro (comprimento de onda entre 395 e 480nm) (Figura 4.2).

Figura 4.2- Fotopolimerizador VALO Cordless usados nesta pesquisa.



Fonte: Ultradent Products, inc.

As RCBF foram divididas em três grupos, de acordo com o protocolo de fotoativação: P_0 – grupo controle (amostras não irradiadas), P_1 – no modo de potência standard, com 1000 mW/cm^2 (20 s) e P_2 – no modo de potência Xtra, com 3200 mW/cm^2 (6 s) utilizando duas fotoativações de 3 segundos com intervalo de 2 segundos entre elas. Para verificar os modos de potências emitidos pelo fotopolimerizador, foi utilizado um potenciômetro acoplado a um microprocessador (Nova P/N 7Z01500, Ophir Optonics Solutions Ltd, Har Hotzvim, Jerusalém, Israel) (P_1 - 1060 mW/cm^2 e P_2 – 3217 mW/cm^2).

Todas as RCBF foram avaliadas quanto grau de conversão ($n = 3$), contração de polimerização, porosidade ($n = 3$) e cristalinidade ($n = 1$).

4.2 MÉTODOS

Nesta pesquisa foram associadas às técnicas de micro-CT, FT-IR e DRX para estudar a relação entre a contração volumétrica, porosidade, grau de conversão e a cristalinidade nos compósitos dentários. Técnicas complementares como MEV e PXRf foram utilizadas com a finalidade de elucidar e apoiar algumas análises e resultados.

4.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier.

O experimento de FT-IR na região médio (400 a 4000 cm^{-1}) foi realizado em espectrômetro Perkin-ELmer Frontier FT-IR com refletância Total Atenuada (ATR), no Laboratório de Química Geral Inorgânica e Físico-Química do Departamento de Química, na Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR. O fator em estudo deste experimento foi o grau de conversão dos compósitos, ou seja, quantificar a quantidade de monômeros iniciais que se converte em polímeros (número de C=C convertido em ligações simples) (AMORIM, 2018; ESTEVES, 2013; NS et al., 2013). Foram confeccionadas matizes de teflon com 1mm de altura e 4mm de diâmetro. Uma espátula (Suprafill N1, SSWhite Duflex, São Cristóvão, RJ, Brasil) foi utilizada para a manipulação das resinas TNF e OBF, para FBFF utilizou-se uma ponteira aplicadora.

O processo experimental foi desenvolvido da seguinte maneira: antes de começar as medidas foi obtido o background para garantir que os picos de intensidades são referentes a nossa amostra. Em seguida, uma camada de RCBF (aproximadamente 1 mm) de altura foi posicionada sobre o cristal de seleneto de zinco para obter o espectro da amostra sem fotoativação. Cada medida tem uma durabilidade de 1 minuto e 30 segundos. Nesse intervalo de tempo o equipamento faz 16 varreduras (*scans*) para cada amostra, realizando a Transformada de Fourier da média dos 16 *scans* fornecendo, assim, um único espectro como resultado final. Logo, sem retirar a massa de resina que é depositada no cristal foi posicionada uma lamínula de microscopia (Labor Import, Guarulhos, SP, Brasil) sobre a amostra para ser fotoativada e, em seguida, foi

obtido o espectro. Esse mesmo procedimento foi aplicado para cada amostra com os diferentes protocolos de fotoativação.

Para determinar o grau de conversão (GC) em compósitos baseados em metacrilatos, é necessário ter uma banda de absorção estável, cuja intensidade é inalterada durante o processo de polimerização (MORAES et al., 2008). Esta banda é usada como um padrão interno de normalização. Geralmente, compostos baseados nos monômeros de metacrilato apresentam bandas aromáticas a 1608 cm^{-1} que é usada como padrão (FATIMA, 2014; MORAES et al., 2008). Para compósitos com padrão interno a porcentagem de ligações C=C alifáticas que não reagem, permanecendo ao longo da reação de polimerização é obtida pela equação:

$$(\% \text{ C} = \text{C}) = \frac{[A_{\text{abs}}(\text{Alifática})/A_{\text{abs}}(\text{Aromática})]_{\text{Polimerizado}}}{[A_{\text{abs}}(\text{Alifática})/A_{\text{abs}}(\text{Aromática})]_{\text{Monômero}}} \times 100 \quad [4.1]$$

onde A_{abs} pode ser a altura ou a área da banda de absorção. O GC é determinado subtraindo a porcentagem residual da banda alifática C=C de 100%, como é mostrado na seguinte equação (MORAES et al., 2008):

$$GC(\%) = 100\% - (\% \text{ C} = \text{C}) \quad [4.2]$$

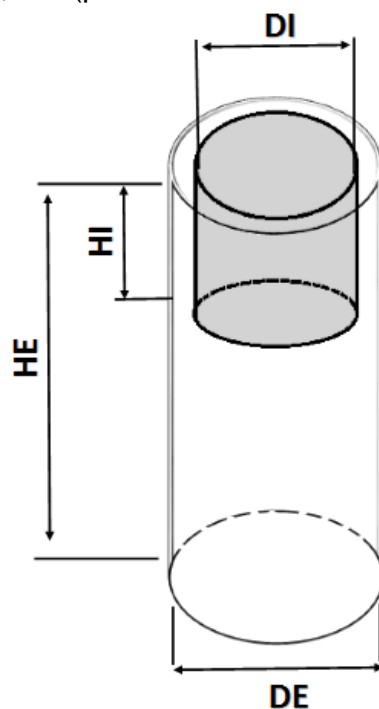
Os dados obtidos no experimento de FT-IR foram tratados com o software Origin 9.0 (OriginLab).

4.2.2 Microtomografia Computadorizada de Raios X (Micro- CT)

Este experimento foi realizado em parceria com o Departamento de Odontologia Restauradora da Universidade Estadual de Londrina (BESEGATO et al., 2018), por se tratar de uma técnica cara, que leva muito tempo e uma quantidade dispendiosa de amostras. Enquanto aos resultados, ambos os trabalhos se baseiam nos mesmos resultados obtidos, porém, análises diferenciadas.

Os fatores em estudo deste experimento foram a contração de polimerização, tensão de polimerização e a razão entre as porosidades médias dos materiais, de acordo com os grupos e protocolos de fotoativação. Um torno mecânico (Nardini 350, Americana - SP, Brasil) foi utilizado para confeccionar matrizes de teflon conforme mostrado na Figura 4.3. O teflon foi o material selecionado para a confecção da matriz, pois o material possui número atômico efetivo menor que a amostra analisada no micro-CT, o que possibilita a separação em escala de cinza da amostra e da matriz.

Figura 4.3- Representação do porta amostra de teflon para realizar as medidas de μ -CT: DI (diâmetro interno) = 4mm, DE (diâmetro externo) = 6mm; HI (profundidade interna) = 4mm, HE (profundidade externa) = 15mm.



Fonte: Próprio do autor

As análises por micro-CT foram realizadas em um microtomógrafo SkyScan 1172, Brucker BioSpin Corporation, Bélgica do Laboratório multiusuário de Análise por Raios-X (LARX) da UEL.

Os parâmetros de escaneamento consistiram em uma tensão de 90 kV e 112 μ A com resolução de 4 μ m (observa-se poros acima de 4 μ m). As amostras foram posicionadas diretamente no suporte do equipamento e o escaneamento ocorreu antes e imediatamente após a fotoativação dos

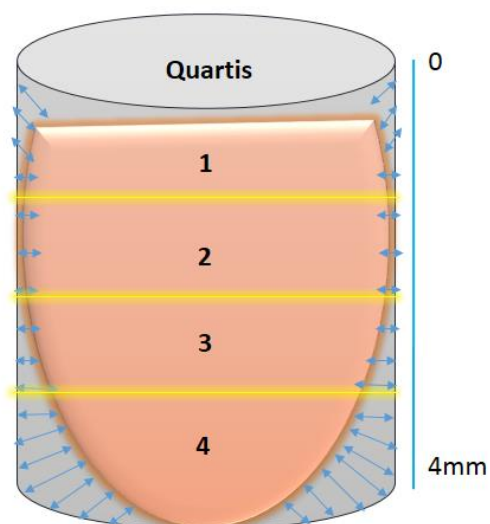
materiais, sendo analisadas em todo o seu volume. A mensuração da área de contração foi realizada por meio da sobreposição de imagens obtidas antes da fotopolimerização e depois de ser fotopolimerizado, permitindo, dessa forma, mensurar a área de contração da massa de RCBF. Os dados obtidos no experimento de micro-CT, para a porosidade foi utilizado o software Origin 9.0 (OriginLab) e para a reconstrução e tratamento das imagens para análise da contração de polimerização foram realizadas por meio dos softwares NRecon, DataViewer, CTVox e CTAn.

A tensão de contração dos compósitos em estudo foi mensurada para o volume total e para a área expressada em quartis, sendo cada um dos quartis de 1mm de diâmetro (Figura 4.4). Os cálculos foram feitos usando a seguinte equação (AL; SILIKAS; WATTS, 2016):

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon = \frac{\Delta A}{A_0} \quad [4.3]$$

Onde ε é a tensão de contração, ΔV e ΔA são a variação do volume e da área, V_0 e A_0 é o comprimento inicial.

Figura 4.4- Representação gráfica da área de contração das amostras dividida em quartis



Fonte: Próprio do autor

4.2.3 Fluorescência de Raios X

Para a determinação elementar química das RCBF estudadas, foi realizada a análise de Fluorescência de Raios X utilizando um equipamento portátil (PXRF). O sistema PXRF utilizado é composto por um mini tubo de raios X de 4 W (modelo FTC 100 Moxtek Inc.) com anodo de prata (Ag), um detector do tipo Si-Drift (AMPTEK) com janela de Be de espessura de 12,7 μm e colimador de Ag com resolução de 139 eV para a linha de 5,9 keV do Fe acoplado a um pré-amplificador, ambos refrigerados por Efeito Peltier. Este sistema possui ainda uma fonte de tensão com amplificador modelo PX2CR, analisador multicanal MCA8000A. Todas as medidas foram realizadas com um tempo de 1000 segundos, sem qualquer tipo de preparação de amostra.

4.2.4 Difração de raios-X

O experimento de DRX foi feito em um espectrômetro PANanalytical X'Pert PRO MPD usando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e detector de Xenônio, no Laboratório multiusuário de Análise por Raios-X (LARX) da UEL. O fator de estudo neste experimento foi a cristalinidade para identificar a estrutura interna das amostras. O equipamento operou a 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram realizadas de 5° a 70° (2θ) em um passo de $0,05^\circ$ com uma velocidade de varredura de $3^\circ/\text{seg}$. As amostras foram acomodadas em um porta amostra DRX, conforme mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5- Amostras inseridas nos porta mostras do DRX.



Fonte: Próprio do autor.

Os apporta amostras apresentados na figura 4.4 possuem um orifício de aproximadamente 2 mm de altura e 1 cm de diâmetro, o volume total do orifício foi enchido com massa de resina. Os difratogramas foram analisados com o software X'Pert HighScore Plus.

4.2.4.1 Tamanho de cristalito

O cálculo de tamanho médio de cristalito D_{hkl} para todos os planos cristalográficos foi realizado usando a equação de Scherrer (ZAVALLI; PECHARSKY, 2009):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [4.4]$$

onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,8-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha$), β é a largura à meia altura do pico (FWHM), e θ é o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad [4.5]$$

onde β_{inst} é a largura instrumental à meia altura do pico extraída de uma amostra padrão, e β_{exp} é a largura experimental à meia altura do pico da amostra a ser analisada. O padrão utilizado foi o silício (Si), devido a que é um composto muito cristalino.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O experimento MEV foi realizado no laboratório de microscopia eletrônica e de microanálise – LMEM, da Universidade Estadual de Londrina. Com esta técnica foi possível obter uma análise e caracterização do perfil das partículas poliméricas (aglomerados das partículas de carga inorgânica) de cada

RCBF. O espectrômetro Quanta 200, Philipps-FEI, Brno, República Tcheca, foi utilizado para obter imagens da superfície de cada amostra. Previamente ao experimento, sem qualquer tipo de preparação as amostras foram fixadas em um *stub* próprios da microscopia, com auxílio de fita dupla face de carbono, que é condutora e ajuda no escoamento de elétrons, pois cria um caminho para eles percorrerem após interação com a amostra. A seguir, toda amostra não condutível necessita ser submetidas a metalização, ou seja, ser recoberta com uma fina película de ouro (superfície condutora) (20 nm) para aterrar os elétrons que as atingem. Os experimentos foram feitos utilizando o aparelho *sputter coater* (SCD 050, BAL-TEC BALZERS, Principado de Liechtenstein), para, então, serem examinadas em MEV. Como a análise em MEV é realizada com a coluna do instrumento em vácuo, as amostras precisam estar secas para não contaminar a coluna, devido a isso, as amostras antes das medidas foram armazenadas em estufa seca até as medidas. As leituras foram feitas com um aumento de 10.000 X. As imagens MEV foram tratadas no software Image J.

4.2.6 Análise Estatística

A fim de verificar se os dados possuíam distribuição normal, empregou-se o teste de Shapiro-Wilk. Para verificar a diferença na área de contração de polimerização, após a fotoativação e o perfil da porosidade, foi aplicado teste não paramétrico de Kruskal Wallis, seguido do pós-teste de Wilcoxon. Para obter a correlação existente entre profundidade e área de contração de polimerização e na tensão de contração, foi calculado coeficiente de correlação linear de Pearson. Para verificar os dados do grau de conversão, empregou-se teste ANOVA seguido do teste de Tukey. As análises foram realizadas pelos softwares PAST 2.3, BioEstat 5.0 (Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, Tefé, AM, Brasil) e IBM® SPSS Statistics® versão 22 (IBM, New York City, NY, USA), em nível de significância de 0,05%.

5 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os seguintes resultados: FT-IR, utilizada para calcular o grau de conversão de monômeros em polímeros após a fotoativação; micro-CT, para o monitoramento da contração de polimerização, tensão de contração e variação do perfil de porosidade; DRX, permite obter difratograma com informação da estrutura cristalina dos compósitos; MEV, fornece imagens bidimensionais da estrutura morfológica após a fotoativação.

5.1 GRAU DE CONVERSÃO (GC)

Na Figura 5.1, denota-se a região de interesse (1580 até 1660 cm^{-1}) de cada espectro de absorção. A banda de absorbância alifática C=C teve um pico a 1637,13 cm^{-1} e o padrão aromático C-C apresentou um pico a 1608,48 cm^{-1} . Essas bandas foram verificadas em todos os grupos em estudo e foram utilizadas para análise de GC.

Os resultados do GC estão apresentados na Tabela 5.1. A distribuição dos dados foi normal ($P > 0,05$). O teste ANOVA indicou diferença significativa entre os grupos, e o teste de Tukey revelou que existe diferença significativa entre as amostras da TNF e OBF, isto independente do protocolo de fotoativação. Os compósitos fotoativados com P_1 apresentaram um maior grau de conversão.

Figura 5.1- Representação esquemática das bandas de absorção na região de MIR no infravermelho das RCBF: (a) antes da polimerização; (b) polimerizada.

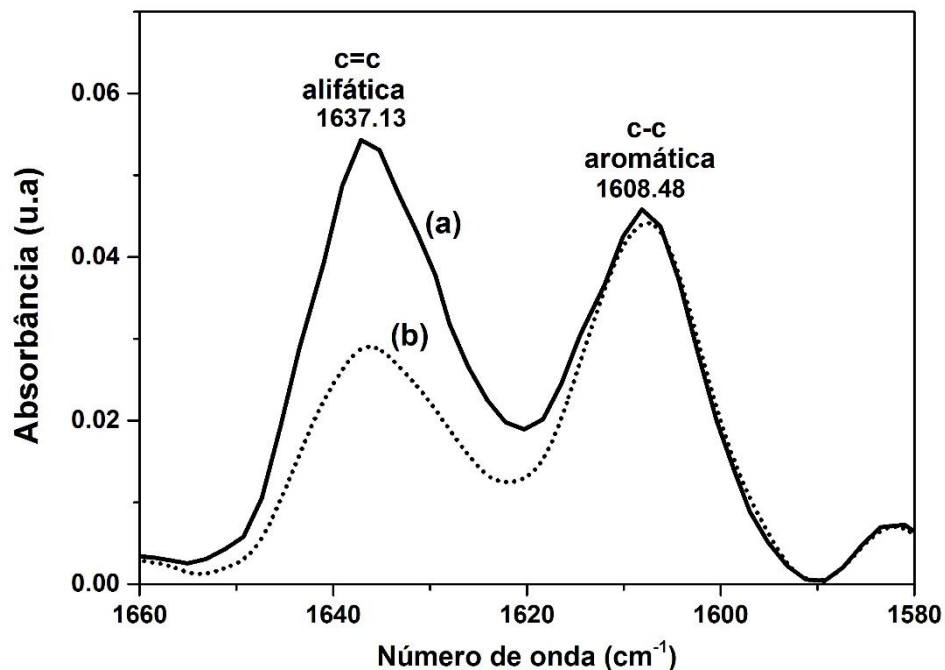


Tabela 5.1- Média (\pm desvio padrão) do Grau de Conversão (%) das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3).

RCBF	P_1 (1000 mw/cm ² , 20'') (%)	P_2 (3200 mw/cm ² , 6'') (%)
TNF	33,33 \pm 1,25	30,00 \pm 0,82
FBFF	36,00 \pm 2,16	32,33 \pm 0,47
OBF	41,66 \pm 0,47	40,33 \pm 0,94

5.2 PERFIL DE POROSIDADE, CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO E TENSÃO DE CONTRAÇÃO

5.2.1 Perfil de Porosidade

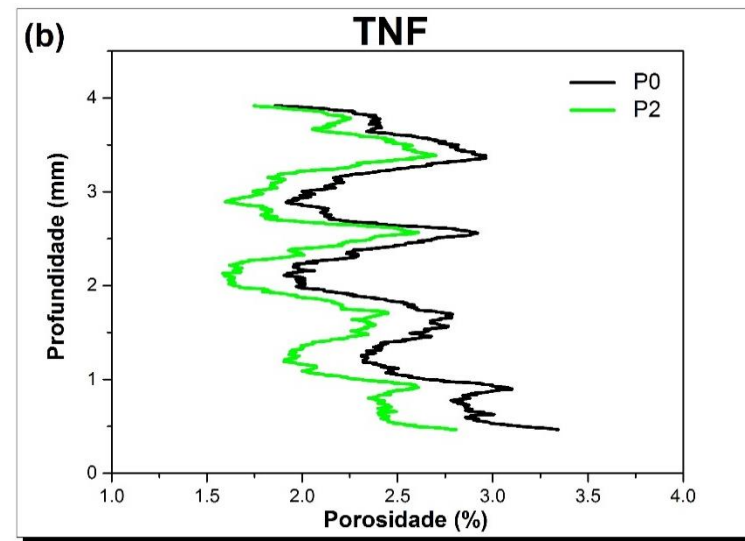
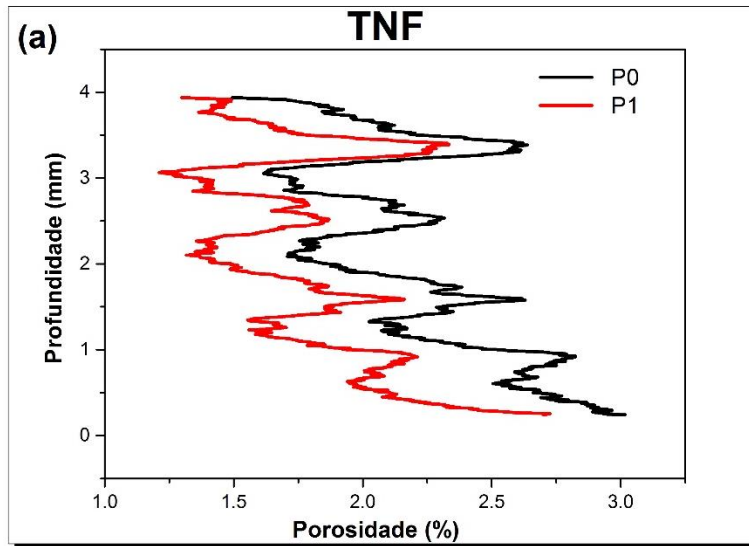
Nos gráficos da Figura 5.2, ilustra-se o perfil de porosidade do grupo controle e dos grupos de fotoativação em função da profundidade. É possível observar que existe formação de bolhas associadas à manipulação da massa de resina e à inserção no interior do porta amostras. Os gráficos apresentados de perfil de porosidade são resultantes da média do perfil de porosidade para cada grupo.

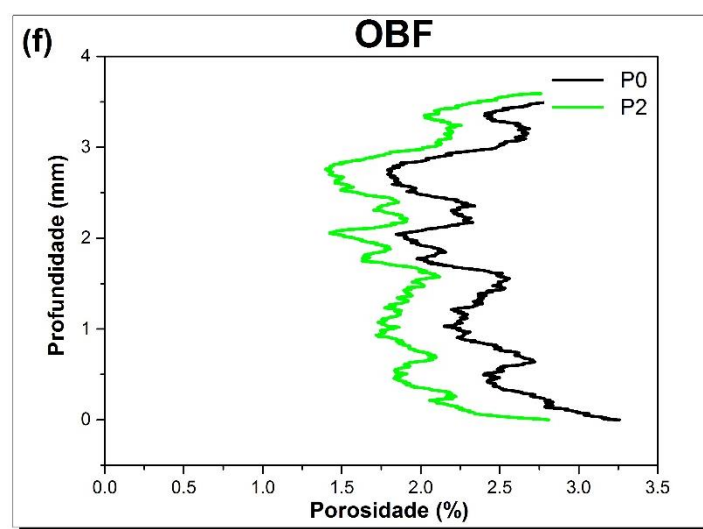
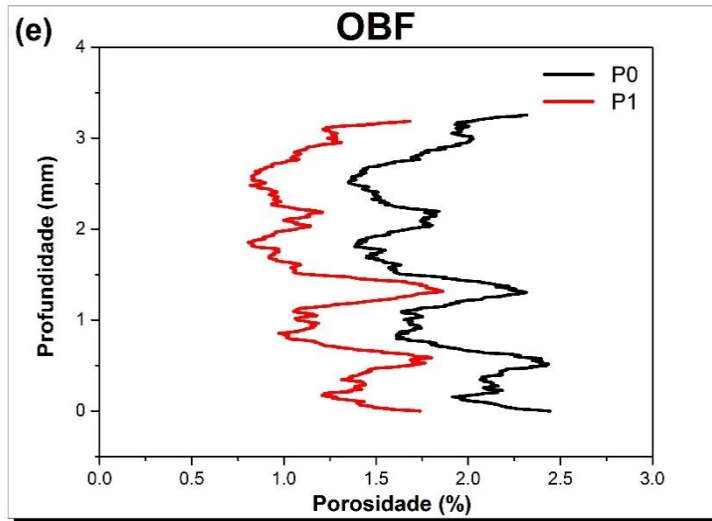
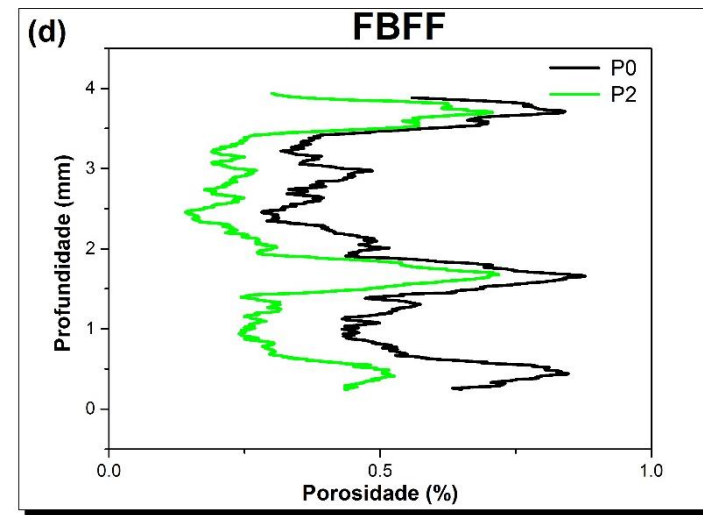
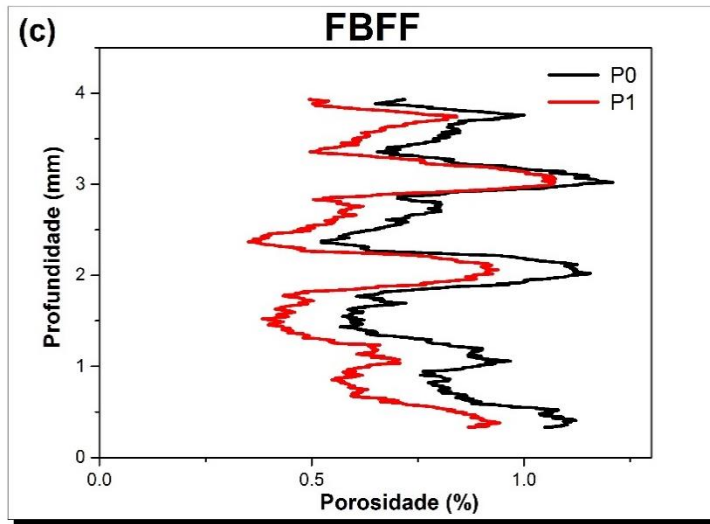
Os resultados de porosidade média e a razão porosidade com os protocolos de fotoativação e grupo controle estão apresentados na Tabela 5.2. Esta razão fornece uma estimativa da porosidade global da amostra irradiada em relação à amostra não irradiada.

Na Tabela 5.2 note-se que TNF e OBF diminuem a porosidade quando fotoativadas com P_1 , porém, não tendo muita diminuição quando fotoativadas com P_2 , Já FBFF apresenta um comportamento diferente, quando fotoativada com P_2 a porosidade diminui.

Foi possível mensurar porosidade em todas as RCBF. A distribuição dos dados não foi normal ($P < 0,05$). O teste de Kruskal-Wallis indicou diferença significativa entre os grupos, e o teste de Wilcoxon revelou que TNF apresentou maior valor absoluto de porosidade média, independente do protocolo de irradiação utilizado. Enquanto isso, FBFF apresentou o menor valor absoluto de porosidade média. Já a OBF, apresentou valores intermediários de porosidade, quando comparados com TNF e FBFF.

Figura 5.2- Perfil da porosidade média ($n=3$) para os diferentes grupos de fotoativação: (a) TNF- P_1 ; (b) TNF- P_2 ; (c) FBFF- P_1 ; (d) FBFF- P_2 ; (e) OBF- P_1 ; (f) OBF- P_2 e P_0 : sem fotopolimerizar.





Enquanto aos protocolos, note-se (Tabela 5.2) que TNF e OBF diminuem a porosidade absoluta quando fotoativadas com P_1 , porém, não tendo muita diminuição quando fotoativadas com P_2 . Já a FBFF apresenta um comportamento diferente, quando fotoativada com P_2 a porosidade absoluta diminui.

Tabela 5.2- Mediana (primeiro quartil – terceiro quartil) da porosidade média e a razão das porosidades média de cada protocolo em porcentagem (%) ao longo da profundidade das amostras (n=3).

RCBF	\bar{P}_0	\bar{P}_1	\bar{P}_2	$\frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_0}$	$\frac{\bar{P}_2}{\bar{P}_0}$
TNF	2,16(1,90-2,53)	1,69(1,44 – 1,96) ^{a,A}	2,14(1,87 – 2,40) ^{a,B}	0,78	0,99
FBFF	0,81(0,70-0,94)	0,60(0,48 – 0,76) ^{b,A}	0,29(0,24 – 0,45) ^{b,B}	0,74	0,36
OBF	2,37(1,58-2,07)	1,13(0,95 – 1,37) ^{c,A}	1,93(1,77 – 2,18) ^{c,B}	0,48	0,81

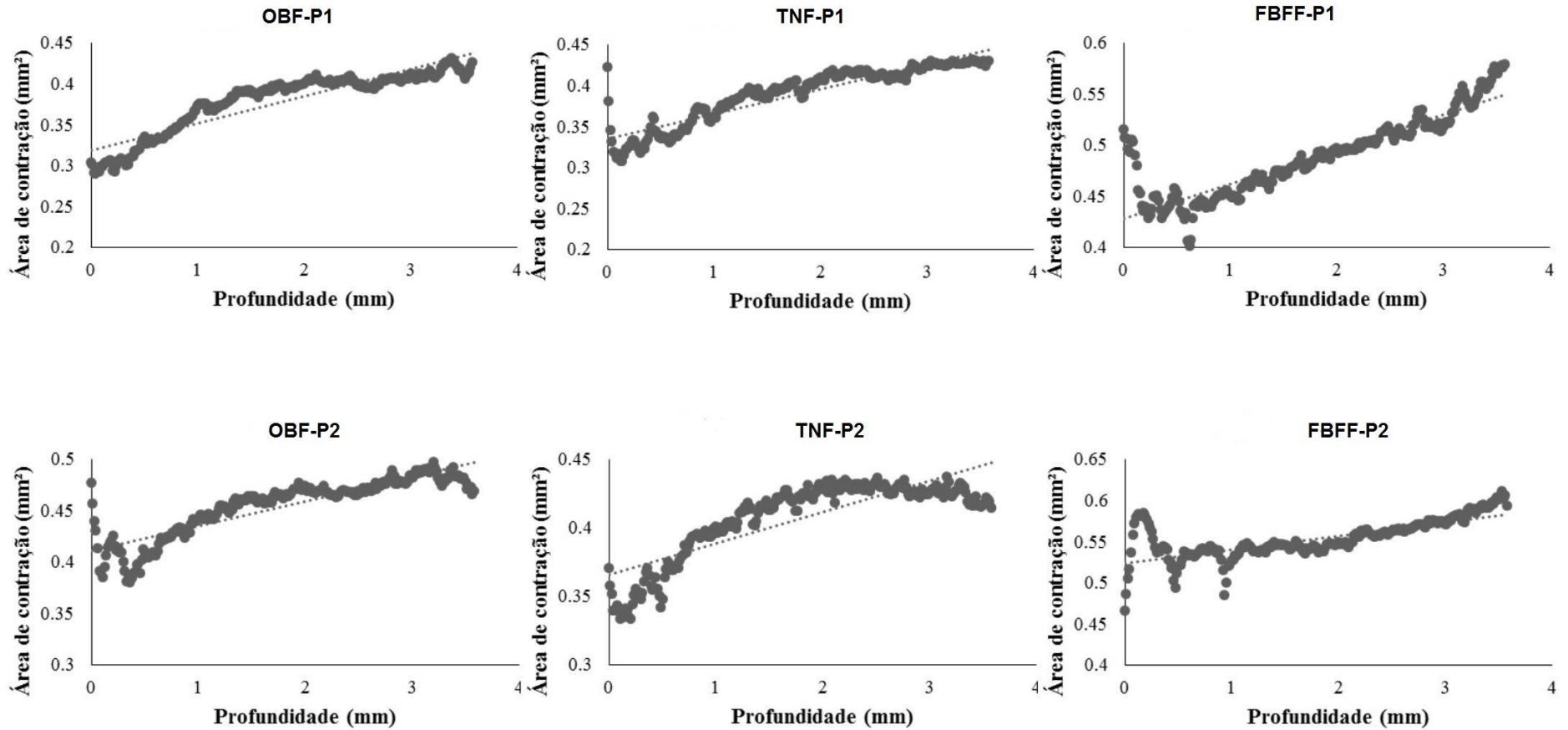
Medianas seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e mesma letra maiúscula na linha, não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

5.2.2 Contração de polimerização

A Figura 5.3 mostra que foi detectada correlação muito forte entre a profundidade das amostras e a área de contração em OBF- P_1 ($r = 0,92$) e a TNF- P_1 ($r = 0,92$). Nas demais RCBF foi detectado forte correlação. Para todas as RCBF, P_1 apresentou correlação mais forte do P_2 .

A Tabela 5.3 apresenta a mediana da área de contração de polimerização das RCBF após irradiadas com os dois protocolos. A contração de polimerização foi diretamente proporcional ao aumento da profundidade para todas as RCBF (Figura 5.3).

Figura 5.3- Coeficiente de correlação linear de Pearson (IC 95%) entre a profundidade (mm) e área de contração (mm²) para cada RCBF avaliada (n = 3).



Todas as RCBF apresentaram contração de polimerização, sendo mais significativa para a FBFF, independentemente do protocolo de fotoativação. Para P_1 , OBF apresentou menor valor de contração de polimerização. Enquanto que, para P_2 , TNF apresentou menor diminuição volumétrica. Para todas as RCBF, a contração de polimerização foi maior para P_2 .

Tabela 5.3- Mediana (primeiro quartil – terceiro quartil) da área de contração de polimerização (mm^2) das RCBF ao longo da profundidade das amostras ($n = 3$).

RCBF	P_1 (1000 mw/cm^2 , 20'')	P_2 (3200 mw/cm^2 , 6'')
TNF	0,40(0,37 – 0,42) ^{a,A}	0,42(0,39 – 0,43) ^{a,B}
FBFF	0,49(0,45 – 0,51) ^{b,A}	0,55(0,54 – 0,57) ^{b,B}
OBF	0,39(0,35 – 0,40) ^{c,A}	0,46(0,44 – 0,47) ^{c,B}

Medianas seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e mesma letra maiúscula na linha, não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

5.2.3 Tensão de contração

A Figura 5.4 mostra que foi detectada correlação muito forte entre a profundidade das amostras e a tensão de contração em OBF- P_1 ($r = 0,94$) e a TNF- P_1 ($r = 0,94$). Nas demais RCBF foi detectado forte correlação. Para todas as RCBF, P_1 apresentou correlação mais forte do P_2 .

A tensão de contração foi diretamente proporcional ao aumento da profundidade para todas as RCBF (Figura 5.4).

Os resultados da medida da tensão de contração do volume total das RCBF estudadas, são resumidos como médias e desvios padrão na Tabela 5.4. A distribuição dos dados foi normal ($P > 0,05$). O teste ANOVA indicou que existe diferença significativa entre os compositos, e o teste de Tukey revelou que a FBFF apresenta o maior valor na tensão de contração independente do

protocolo de fotoativação.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da tensão de contração dividida em quartis. A distribuição dos dados foi normal . ANOVA indicou que não existe diferença significativa entre os grupos. Verifica-se que existe um aumento na tensão de contração quando a profundidade aumenta, o maior valor para a tensão foi detetado na base das amostras (4 quartil).

Figura 5.4- Coeficiente de correlação linear de Pearson (IC 95%) entre a profundidade (mm) e área da tensão de contração (mm²) para cada RCBF avaliada (n = 3)

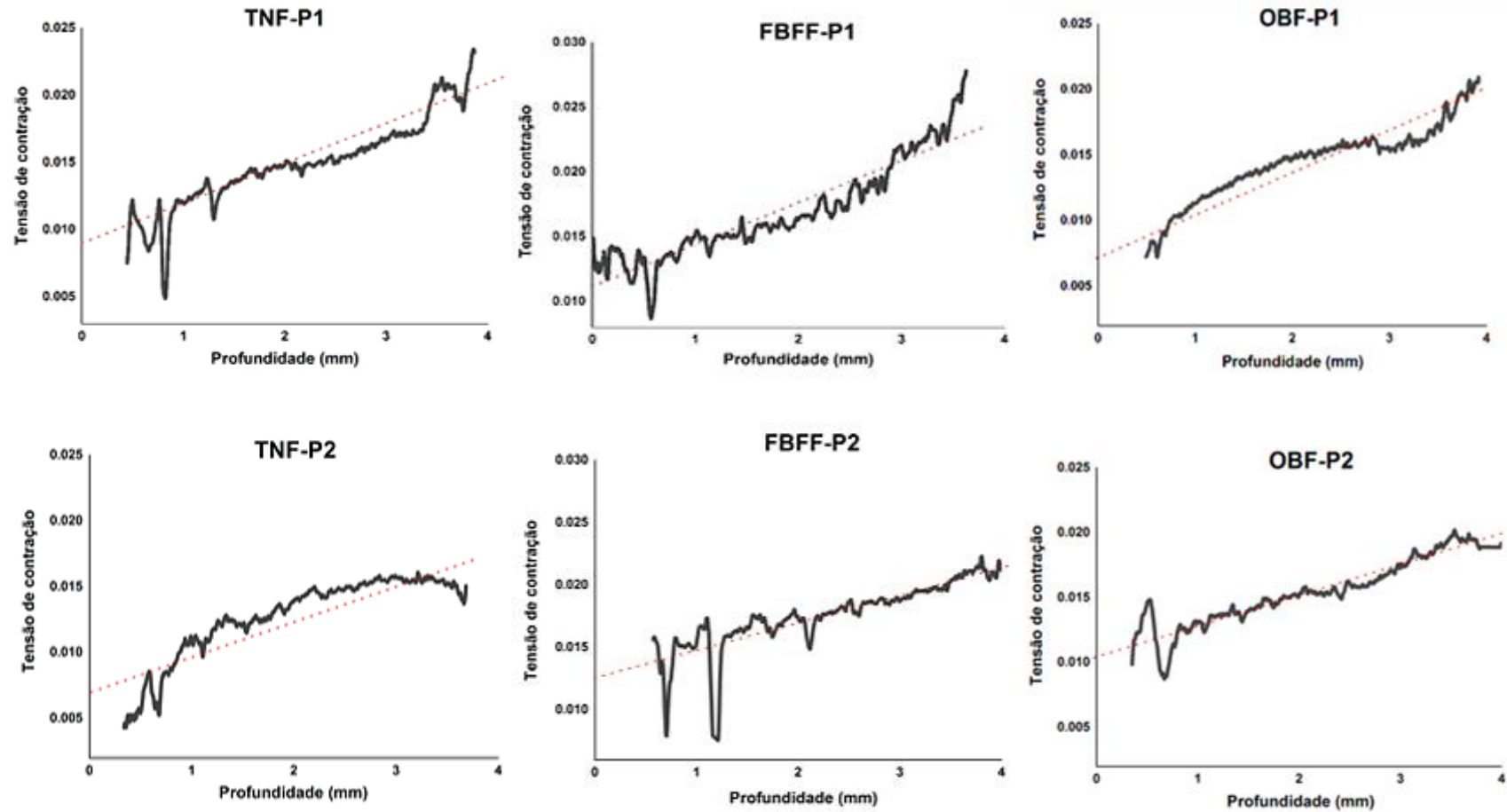


Tabela 5.4- Média (\pm desvio padrão) da tensão de contração do volume total das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3)

RCBF	P_1 (1000 mw/cm ² , 20'')	P_2 (3200 mw/cm ² , 6'')
TNF	0,019 \pm 0,002 ^{a,A}	0,019 \pm 0,001 ^{a,B}
FBFF	0,030 \pm 0,004 ^{b,A}	0,033 \pm 0,004 ^{b,B}
OBF	0,026 \pm 0,002 ^{c,A}	0,028 \pm 0,004 ^{c,B}

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e mesma letra maiúscula na linha, não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Tabela 5.5- Média (\pm desvio padrão) da tensão de contração dividida em quartis das RCBF usando cada protocolo de fotoativação (n=3)

Quartis	TNF	FBFF	OBF
P_1 (1000 mw/cm ² , 20'')			
1	0,008 \pm 0,002	0,011 \pm 0,004	0,008 \pm 0,002
2	0,012 \pm 0,001	0,016 \pm 0,001	0,014 \pm 0,001
3	0,013 \pm 0,001	0,018 \pm 0,001	0,016 \pm 0,001
4	0,017 \pm 0,002	0,022 \pm 0,001	0,018 \pm 0,002

Quartis	TNF	FBFF	OBF
	P_2 (3200 mw/cm ² , 6'')		
1	0,007 ± 0,002	0,012 ± 0,004	0,011 ± 0,001
2	0,012 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001
3	0,014 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,016 ± 0,001
4	0,016 ± 0,002	0,021 ± 0,001	0,018 ± 0,002

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM EQUIPAMENTO PORTÁTIL (PXRF)

A Figura 5.5 mostra a sobreposição dos três espectros de PXRF para as três RCBF em estudo, para uma melhor visualização os espectros foram refinados por região espectral: (a)- região I, (b)- região II, (c)- região III.

Analisando simultaneamente os três espectros, nota-se as principais semelhanças e diferenças nas composições químicas dos três compósitos analisados. Todos os espectros apresentam os picos característicos do Argônio (Ar), pois as medidas foram realizadas em atmosfera de ar e os picos característicos da prata (Ag), pelo que o sistema PXRF utilizado possui tubo de raios X de prata (figura 5.5a e figura 5.5c).

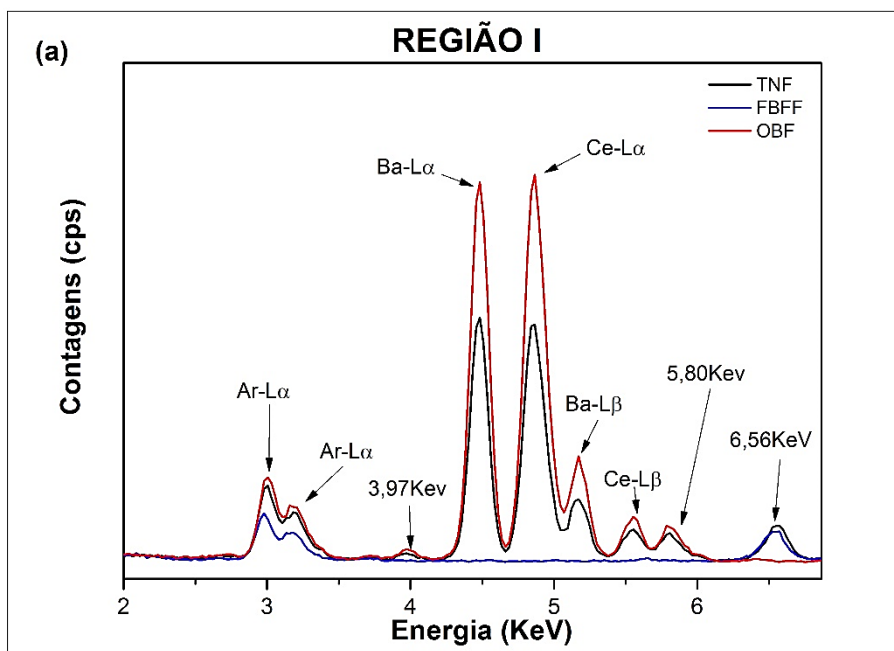
Na figura 5.5a, foram identificados picos característicos dos elementos Bário (Ba) e Cério (Ce) para as amostras de TNF e OBF, os mesmos compósitos apresentam picos comum em 3,97 e 5,80 que são característicos do bário e o cério. Ainda nesta região, TNF e FBFF apresentam um pico em 6,56

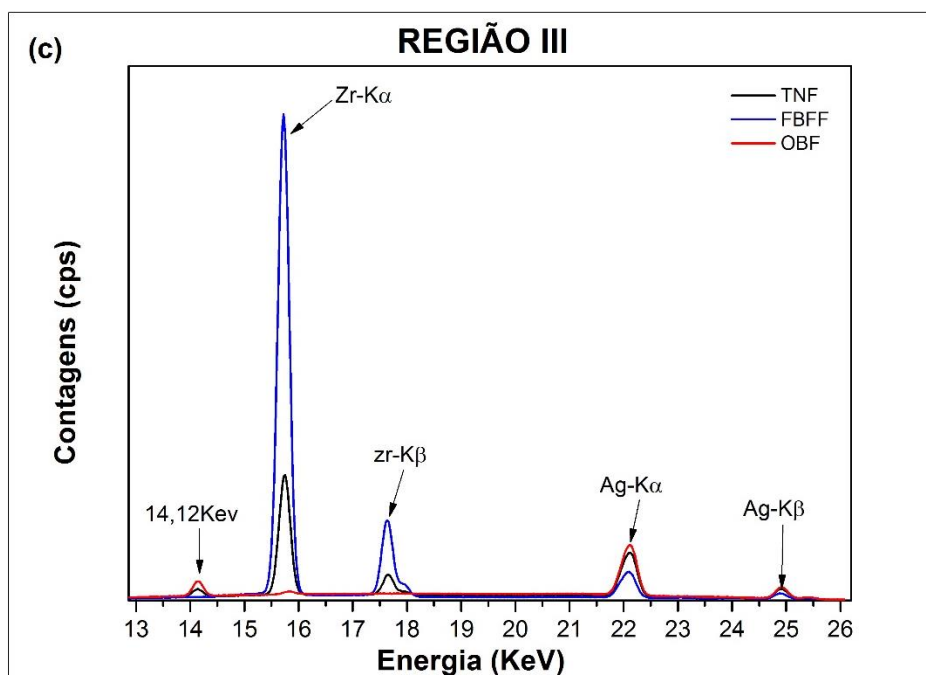
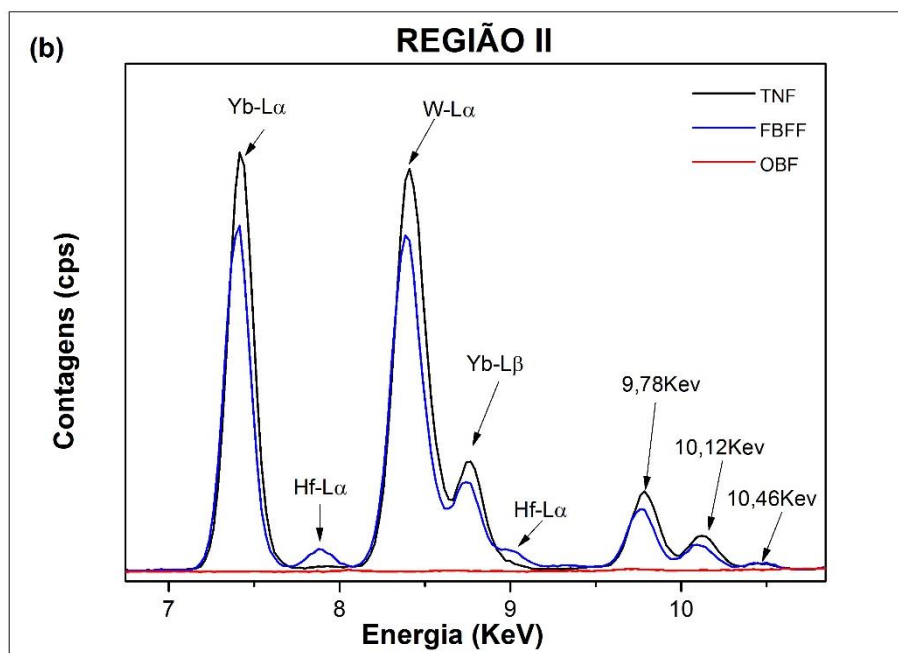
que pode ser um indicativo de algum elemento da família de terras raras. Esses picos descritos são apenas indicativos, pois não há uma relação clara das linhas α e β das transições.

A figura 5.5b, apresenta a faixa de 7 a 13 keV (região II), aproximadamente. Verifica-se a presença dos elementos Itérbio (Yb) para as amostras de TNF e FBFF, para a FBFF apresentou o elemento Háfnio (Hf), que geralmente encontra-se presente em todos os minerais de zircônio (Zr). O pico de 10,46 KeV são característicos do itérbio.

A região III do espectro encontra-se na faixa de 13 a 26 keV, aproximadamente. Verifica-se a presença do elemento Zircônio (Zr) para as amostras de TNF e FBFF, o pico apresentado em 14,12 KeV para as amostras de TNF e OBF característico do zircônio.

Figura 5.5- Espectros de PXRF das RCBF: (a)- Região I, (b)- Região II, (c)- Região III.





5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

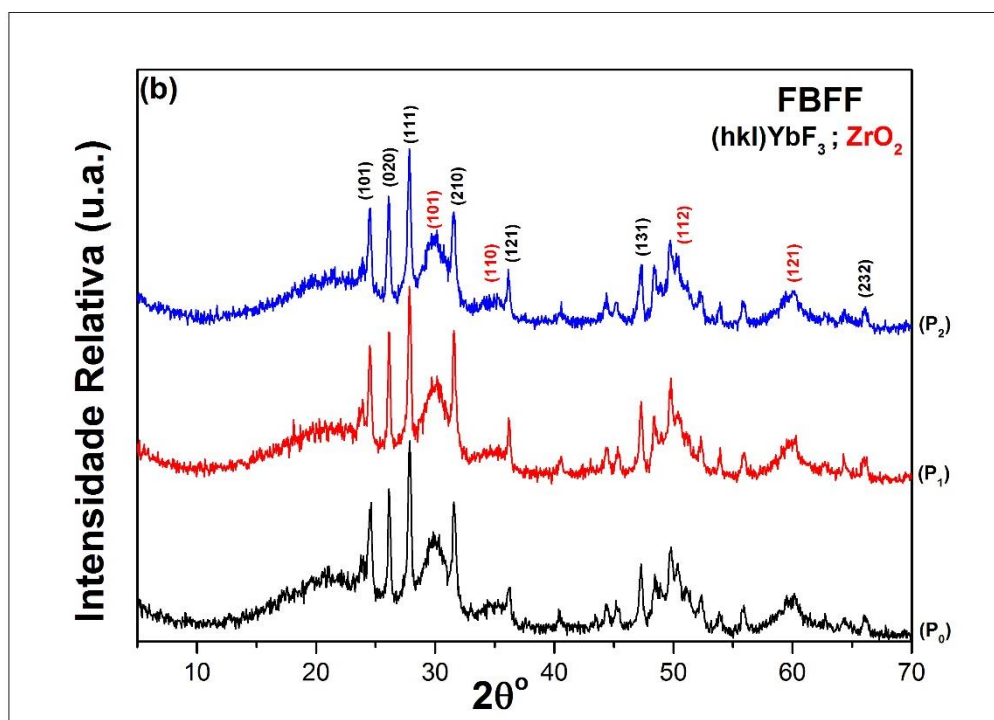
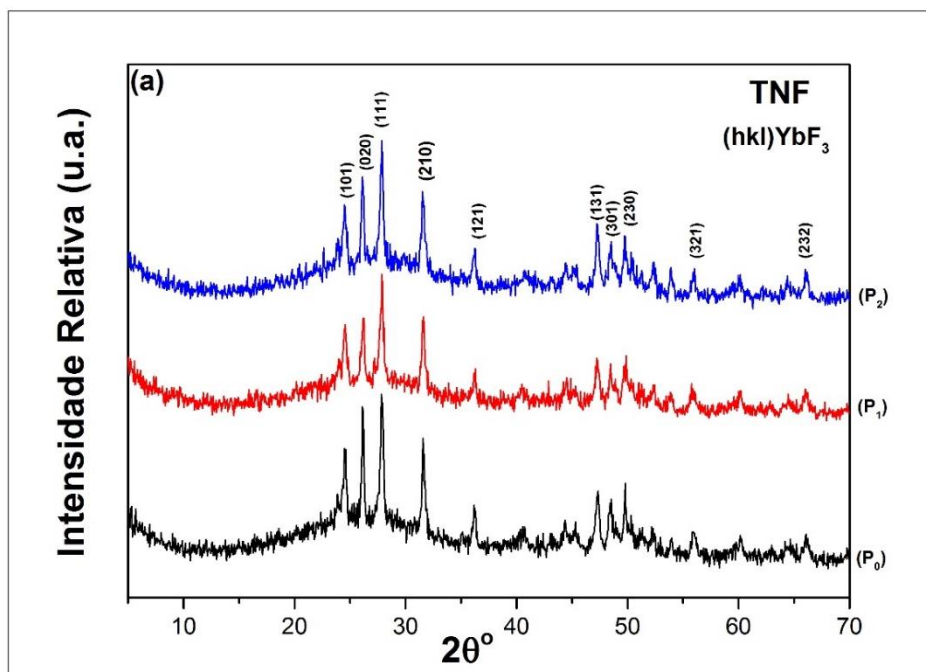
A Figura 5.6 apresenta os difratogramas fornecidos para as RCBF em estudo, em função dos protocolos de fotoativação, cobrindo a faixa de ângulo 2θ entre 5° até 70° : (a)- padrões de difração e planos cristalográficos da TNF, (b)- padrões de difração e planos cristalográficos da FBFF e (c)-

difratogramas da OBF. Note-se que não têm mudança significativa nos difratogramas para nenhuma das amostras independente se foi irradiada ou não.

A Figura 5.7 apresenta a sobreposição dos difratogramas das amostras, com a finalidade de comparar as diferentes fases cristalinas que foram identificadas em cada compósito. Observa-se que o halo amorfo da FBFF está deslocado para regiões de baixos ângulos 2θ em relação ao halo amorfo da TNF e OBF, também há uma diferença entre as intensidades desses halos amorfos. Note-se que a FBFF apresenta pelo menos duas fases cristalinas, sendo uma delas igual à fase observada na TNF, a outra fase observada na FBFF apresenta picos de intensidade com uma largura à média altura ampla. De acordo com a equação de Scherrer (4.4) o valor da largura à média altura do pico de intensidade é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito, por tanto pode-se induzir que a FBFF apresenta uma fase cristalina de um material nanométrico.

Tabela 5.6 é resumido uma análise da estrutura cristalina das amostras, para cada resina foi determinado: fase cristalina, halo amorfo, ângulo 2θ mínimo ($2\theta_{min}$), ângulo do valor médio de 2θ mais provável ($2\theta_p$), ângulo 2θ máximo ($2\theta_{max}$) e a distância mais provável entre os espalhadores (d Å) dentro das amostras para $2\theta_p$ do halo amorfo.

Figura 5.6- Difractogramas da análise de difração de raios X das RCBF em função dos protocolos de fotoativação: (a)- padrões de difração e planos cristalográficos da TNF, (b)- padrões de difração e planos cristalográficos da FBFF e (c)- difratogramas da OBF.



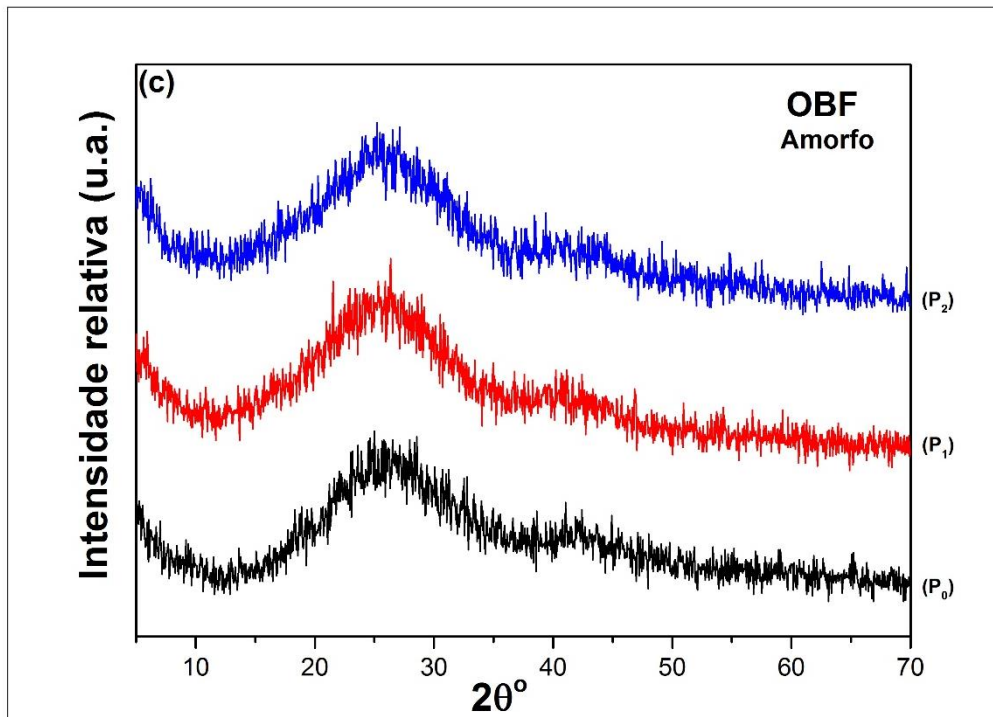


Figura 5.7- Sobreposição dos difratogramas das três RCBF.

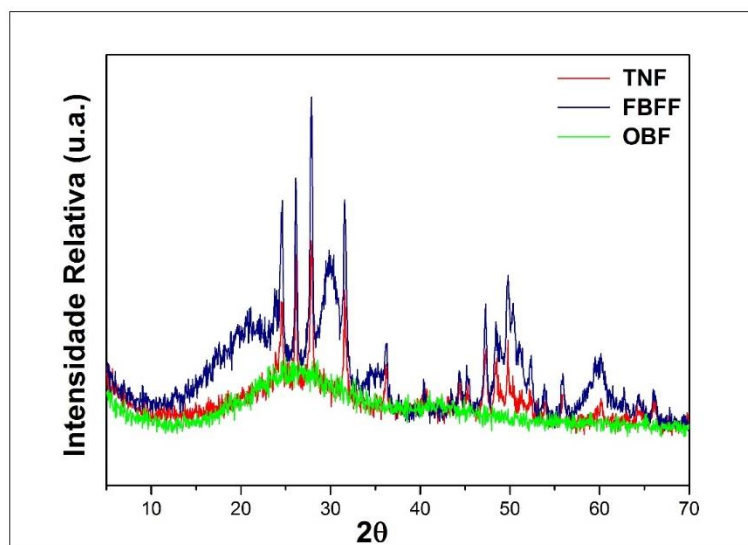


Tabela 5.6- Análises da estrutura cristalina das amostras a partir dos difratogramas obtidos por DRX: fase cristalina, halo amorfo, ângulo 2θ mínimo ($2\theta_{min}$), ângulo do valor médio de 2θ mais provável ($2\theta_p$), ângulo 2θ máximo ($2\theta_{máx}$) e a distância mais provável entre os espalhadores (d Å) dentro das amostras para $2\theta_p$ do halo amorfo.

RCBF	Fase cristalina	Halo amorfo			d (Å)
		$2\theta_{min}$	$2\theta_p$	$2\theta_{máx}$	
TNF	Trifluoreto de itérbio (Y_bF_3)	15,30°	25,50°	35,26°	3,52
FBFF	Trifluoreto de itérbio (Y_bF_3)	21,92°	21,10°	35,26°	4,21
	Óxido de zircônio (Z_rO_2)				
OBF	Não apresenta	15,30°	25,50°	35,26°	3,52

5.4.1 Tamanho de cristalito

A Tabela 5.7 apresenta em médias o valor calculado para o tamanho de cristalito correspondente as fases cristalinas presentes nas resinas TNF e FBFF. Mostra-se que o tamanho de cristalito não é influenciado de maneira significativa pelos protocolos de fotoativação (Tabela 5.7). É verificado que a fase cristalina correspondente ao Z_rO_2 da FBFF é um material nanométrico. O tamanho de cristalito da fase Y_bF_3 não é significativamente diferente entre as amostras.

Tabela 5.7- Média (\pm desvio padrão) do tamanho de cristalito (nm) das fases cristalinas encontradas nas resinas TNF e FBFF, usando o grupo controle e os dois protocolo de fotoativação

PROTOCOLO	TNF (nm) (Y_bF_3)	FBFF (nm) (Y_bF_3)	FBFF (nm) (Z_rO_2)
P_0	44,3 \pm 4,7	39,3 \pm 4,4	5,2 \pm 0,6
P_1	33,7 \pm 3,8	41,6 \pm 4,6	5,5 \pm 0,6
P_2	33,7 \pm 3,8	35,4 \pm 4,2	5,0 \pm 0,4

5.5 MORFOLOGIA (MEV)

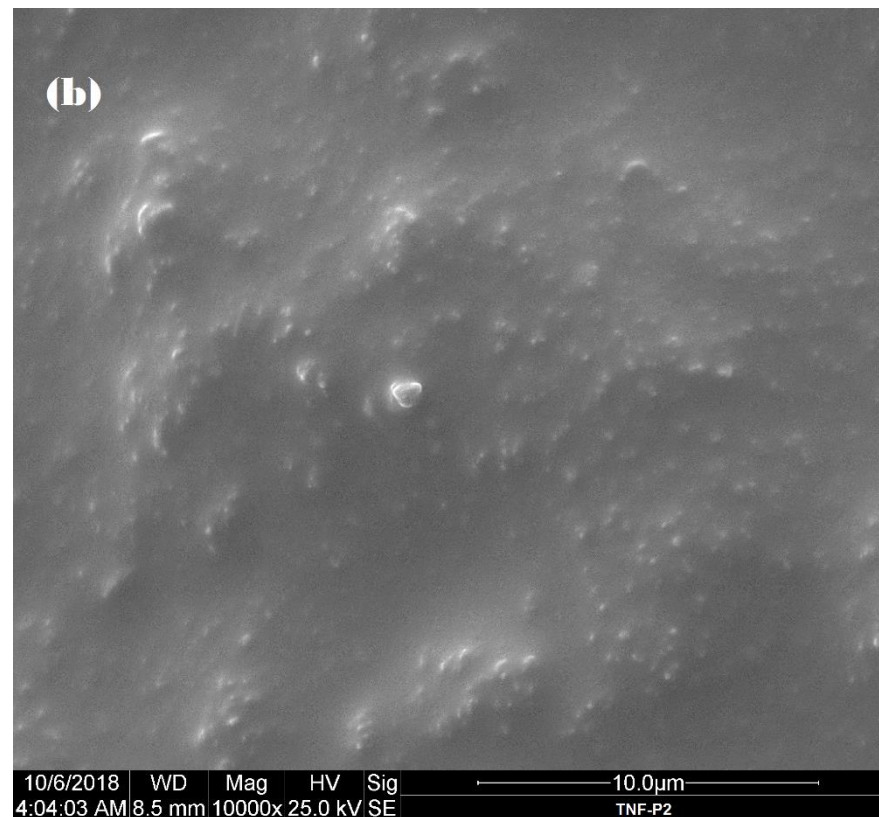
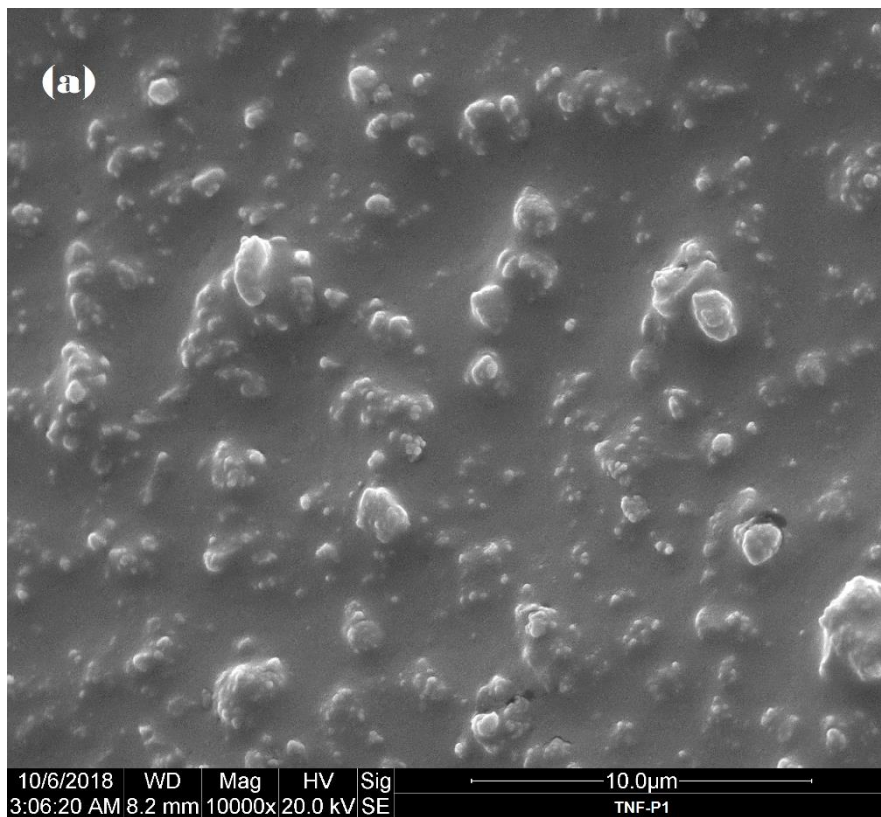
Não foi possível caracterizar o perfil das partículas poliméricas (aglomerados das partículas de carga inorgânica) para os compósitos com o grupo controle, devido a que as imagens obtidas não fornecem um perfil suficiente para análises.

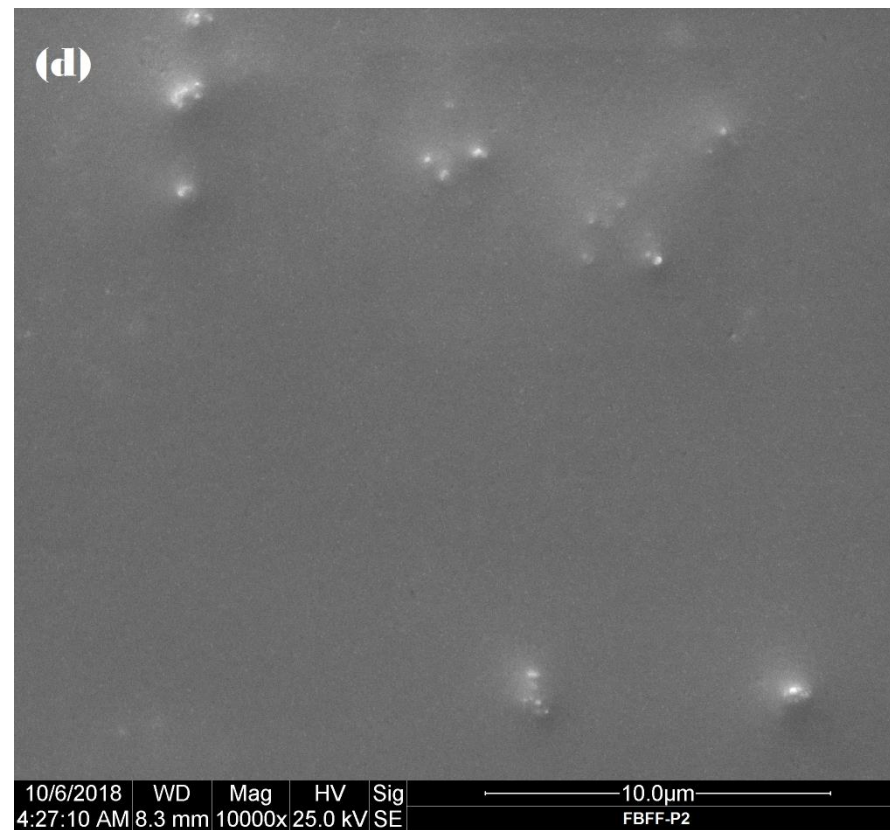
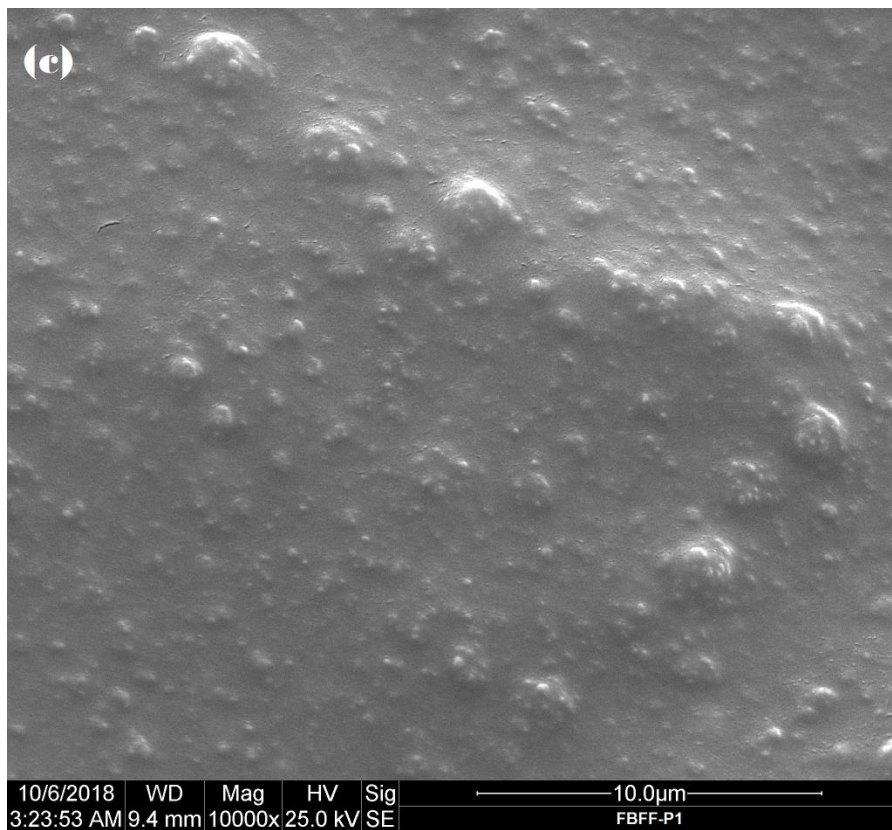
A Figura 5.8 mostra imagens MEV das amostras dos grupos TNF- P_1 (a), TNF- P_2 (b), FBFF- P_1 (c), FBFF- P_2 (d), OBF- P_1 (e) e OBF- P_2 (f).

Observa-se (Figura 5.8) que para todas as resinas quando fotoativadas com PP_2 a superfície das amostras é mais uniforme e o tamanho médio das partículas poliméricas é menor, também é observado uma mudança na distribuição das partículas poliméricas na superfície de cada amostra; aparentemente a FBFF apresenta a superfície mais homogênea com partículas poliméricas de menor tamanho, enquanto que OBF mostra uma superfície com distribuição com menor homogeneidade.

A Tabela 5.8, apresenta-se a distribuição do tamanho médio das partículas poliméricas em relação ao protocolo de fotoativação.

Figura 5.8- Imagem em MEV representativa para os diferentes grupos de fotoativação: (a) TNF- P_1 ; (b) TNF- P_2 ; (c) FBFF- P_1 ; (d) FBFF- P_2 ; (e) OBF- P_1 ; (f) OBF- P_2 .





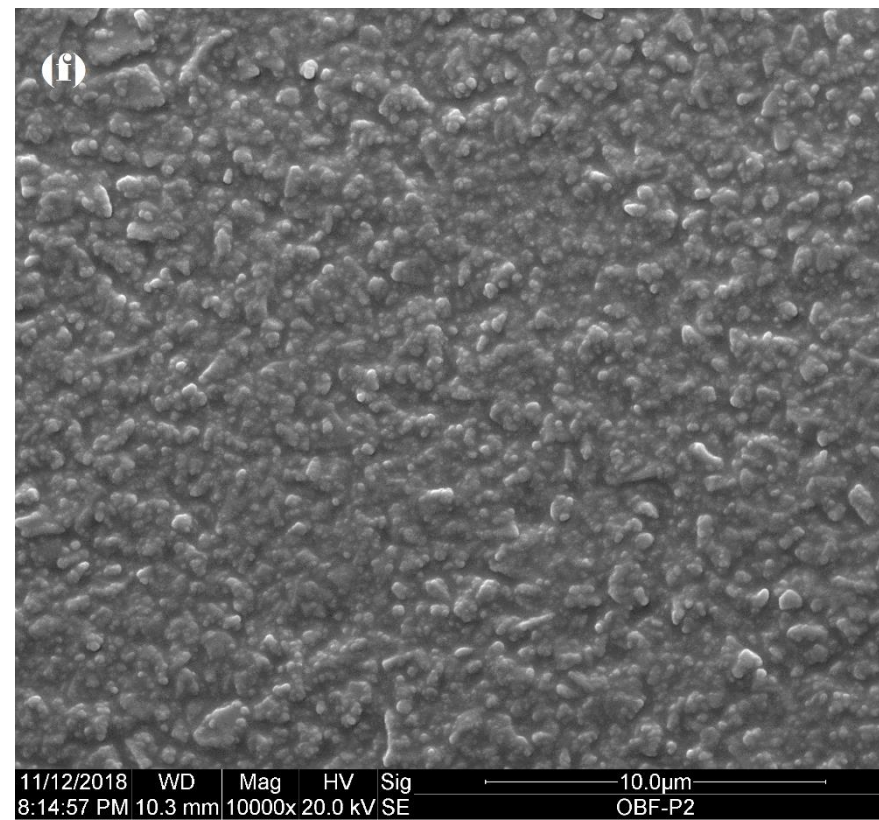
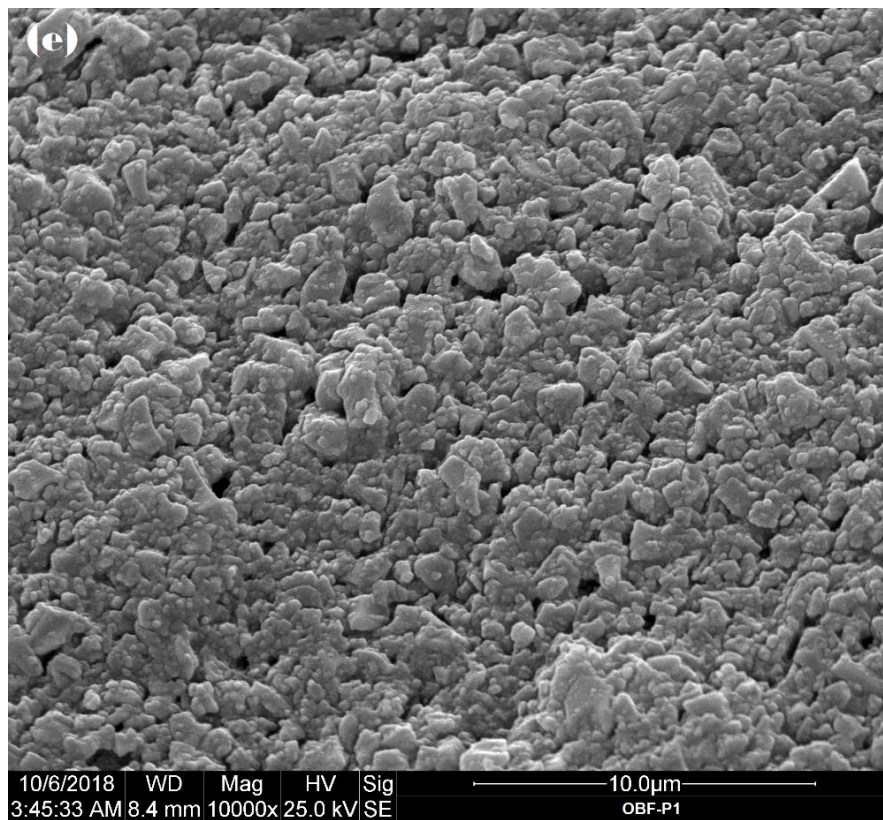


Tabela 5.8- Distribuição do tamanho médio (μm) das partículas poliméricas em função dos protocolos de fotoativação.

RCBF	Faixa da distribuição do tamanho das partículas poliméricas (tamanho médio) μm	
	P_1 (1000 mw/cm ² , 20'')	P_2 (3200 mw/cm ² , 6'')
TNF	0,23 - 2,10 (0,50)	0,23 – 1,18 (0,41)
FBFF	0,03 - 2,00 (0,43)	0,05 – 1,32(0,39)
OBF	0,23 - 2,67(0,52)	0,23 - 2,36(0,45)

6 DISCUSSÃO

A avaliação de propriedades mecânicas de compósitos resinosos, tais como o grau de conversão, a porosidade, a contração de polimerização, grau de cristalinidade, dentre outras, constitui uma base para estimar o desempenho de materiais dentários restauradores, onde se inclui as resinas do tipo Bulk Fill (PEREIRA, 2017; RODRIGUES JUNIOR, 2015).

As propriedades dos compósitos resinosos se alteram em resposta a diferentes fatores, tais como: composição química, transmissão de luz através do material, tamanho das partículas de carga inorgânicas e as condições de polimerização, isto é, atmosfera, temperatura, intensidade da luz, iniciadores e inibidores, entre outros (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013; REIS, 2006).

6.1 GRAU DE CONVERSÃO

As RCBF de alta viscosidade OBF e TNF apresentaram grau de conversão estatisticamente diferentes entre si, independente do protocolo de fotoativação utilizado. OBF apresentou o maior valor para GC e TNF o menor GC. A resina de baixa viscosidade FBFF apresentou um GC intermediário em ambos protocolos ($OBF > FBFF > TNF$) sem diferença significativa em relação a TNF e OBF. Em relação aos protocolos de fotopolimerização, os compósitos fotoativados com o protocolo P_1 apresentam maior GC, independente da RCBF estudada, indicando que a resposta de aumento no grau de conversão de monômeros em polímero ao utilizar uma potência de irradiação mais baixa em maior intervalo de tempo é independente da composição das resinas compostas avaliadas.

A diferença estatística entre as médias dos valores do GC, pode dever-se à intensidade da luz fotoativadora e o tempo que o compósito é exposto à irradiação. Em geral, resinas Bulk Fill são translúcidas à luz azul (BUCUTA; ILIE, 2014; KIM et al., 2015; RODRIGUES JUNIOR, 2015), uma vez que foram desenvolvidas com intuito de alcançar maior profundidade de polimerização

(BRESCIANI; CANEPPELE, 2016). O GC apresentado pela OBF pode ser explicado pela composição química, que diferente das demais resinas compostas, apresenta o sistema de fotopolimerização APS (Advanced Polymerization System), este sistema de polimerização foi desenvolvido pelo fabricante (FGM). Tecnicamente o APS é uma combinação de diferentes fotoiniciadores que interagem entre si e permitem amplificar a capacidade de polimerização que a luz dos aparelhos fotopolimerizadores provê, liberando maior número de radicais livres e ampliando a capacidade de polimerização (FGM, 2017). A combinação sinérgica de diferentes fotoiniciadores permite que o processo de polimerização dos monômeros metacrílicos ocorra de maneira mais eficiente, aumentando o grau de conversão dos polímeros formados (FGM, 2017). Outro elemento que pode ter sido determinante neste resultado é a quantidade de monômeros, o peso molecular e a mobilidade destes. Durante a reação de polimerização, quanto maior as cadeias poliméricas já formadas, maior o peso molecular e mais reduzida a mobilidade, fato que dificulta o acesso dos monômeros aos radicais livres (PAR et al., 2014). Segundo o fabricante (Tabela 4.1) a composição química da OBF possui monômeros uretanadimetacrílicos. A diferença no GC da OBF e TNF pode ser resultado da mistura de monômeros com maior peso molecular (Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA) de TNF, e também pode estar relacionado com a presença de um fotoiniciador adicional mais reativo baseado em germânio (Ivocerin) (ILIE; STARK, 2014), que acelera a reação de polimerização, vitrificando mais rápido e afetando a mobilidade dos radicais livres na formação de cadeias poliméricas maiores. Já a FBFF possui na sua composição o monômero TEGDMA que se caracteriza por ser um diluente de baixo peso molecular, baixa viscosidade e apresenta alta conversão (CIVELEK et al., 2003) proporcionando-lhe a característica flow e um bom resultado no GC.

Trabalhos para determinar o grau de conversão de resinas Bulk Fill mostraram que para FBFF com um protocolo de fotoativação ($600 \text{ mW/cm}^2 / 20''$) diferente aos usados neste trabalho apresentou GC de 49,5% (ALSHALI; SILIKAS; SATTERTHWAITTE, 2013); enquanto que para TNF o GC foi de 46,6% com uma irradiância de $650 \text{ mW/cm}^2 / 20''$ (SHEILA CELIA MONDRAGÓN COMTRERAS, 2017) e para OBF o GC foi de 75,3% com uma irradiância de $450 \text{ mW/cm}^2 / 20''$ (NASCIMENTO et al., 2018). Em relação aos resultados de GC

das três RCBF estudadas neste trabalho, observa-se que quando a potência de irradiação é menor apresenta-se um aumento no grau de conversão. Porém, fotoativar RCBF com potências menores às indicadas pelo fabricante pode afetar as propriedades do material. Além disso, observa-se que a potência de irradiação influencia diretamente o processo de fotopolimerização, por tanto o valor de GC é afetado (EH et al., 2011).

6.2 PERFIL DE POROSIDADE

Em relação à porosidade média, a resina com baixa viscosidade FBFF apresentou menor concentração de porosidade média e a TNF apresentou o maior valor, isto para os dois protocolos de irradiação utilizados. A FBFF não apresentou diferença significativa no grau de conversão, porém, tem maior contração de polimerização em comparação com a TNF que é um material de alta viscosidade e com maior porcentagem na carga inorgânica. Pode ser que como a FBFF é muito fluida ela não vitrifica tão rápido, isso indica que os macrorradicais continuam fluindo para formar cadeias poliméricas maiores, atingindo, assim, uma porosidade relativamente baixa.

Observa-se (Tabela 5.2) que as duas resinas de alta viscosidade OBF e TNF apresentaram diferença significativa nos valores da porosidade absoluta sendo maior para a TNF, isto para os dois protocolos utilizados. Estes resultados podem estar relacionados com a diferença que os compósitos apresentam no tipo de carga inorgânica e na quantidade e o tamanho médio das mesmas (Tabela 4.1). A resina OBF além de ter apresentado menor valor na porosidade absoluta, mostrou maior GC (Tabela 5.1); este compósito possui na sua composição carga inorgânica de vidro de bário e dióxido de silício (sílica), cuja característica principal da última é a forte união com diferentes matrizes orgânicas (SABBAGH et al., 2004; SCHNEIDER et al., 2016). Apresenta também um 79% de carga em massa com tamanhos aproximadamente de 0,2 a 5 μm . A combinação de partículas nanohíbridas de sílica-bário podem ter formado nanoaglomerados reduzindo o espaço intersticial das partículas de carga poliméricas e assim diminuindo a porosidade absoluta do compósito (SCHNEIDER et al., 2016).

Enquanto aos protocolos de fotoativação (Irradiação), a OBF e a TNF apresentaram maior porosidade absoluta quando irradiadas com uma maior potência em um tempo menor P_2) (Tabela 5.2). Mesmo utilizando um tempo menor, a potência do protocolo P_2 é três vezes maior do que a fornecida pelo protocolo P_1 , o que resulta em maior número de fótons disponíveis para ativação dos fotoiniciadores, acelerando assim a conversão de monômeros em polímeros e vitrificando a matriz muito mais rápido. Tal fato afeta a formação de cadeias poliméricas maiores, refletindo em valores de porosidade absoluta maiores.

6.3 CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Em relação à contração de polimerização, a resina de baixa viscosidade FBFF apresentou maior redução volumétrica, pois apresenta menor quantidade de carga quando comparada com OBF e TNF (Tabela 5.3) (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013; MUNKSGAARD EC, HANSEN EK, 1987; RR; RY; JL., 2005). A contração de polimerização se desenvolve conforme o monômero é convertido em polímero e o espaço livre entre os monômeros diminui, o que indica que compósitos com menor quantidade de carga inorgânica (50-60% em peso) podem apresentar maior contração (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013). Enquanto que, as resinas com alta viscosidade e nanohíbridas TNF e OBF apresentaram estatisticamente diferença significativa na contração de polimerização, esse fato pode-se dever a diferença na quantidade de carga inorgânica e o conteúdo do material monomérico presentes em cada matriz resinosa. Pode-se imaginar que compósitos com maior conteúdo de partículas apresentam, sistematicamente, menor contração de polimerização. Entretanto, propriedades como grau de conversão, porosidade e contração estão fortemente relacionadas à composição da fase orgânica (REGES et al., 2002). Alguns trabalhos (GOLDMAN, 1983; REIS, 2006) acrescentam que é praticamente impossível estimar as propriedades dos compósitos apenas em função da formulação, sistema de ativação ou mesmo classificação do material restaurador, uma vez que, tanto os componentes da fase orgânica como suas concentrações possuem diferentes composições de acordo com cada fabricante especificamente.

Todas as RCBF apresentaram maior contração quando fotoativadas no protocolo P_2 . A irradiação com $3200mW/cm^2$ pode ter acelerado a cinética de polimerização, reduzido o escoamento viscoelástico das RCBF e, conseqüentemente, gerado maior contração durante a fotoativação (BESEGATO et al., 2018; BURGESS JO, DEGOES M, WALKER R, 1999; MALHOTRA N, 2010).

TNF, FBFF e OBF apresentaram correlação direta entre profundidade da amostra e contração de polimerização, independente do protocolo de fotoativação (Figura 5.3). A menor contração evidenciada na superfície topo das amostras de RCBF pode ser explicada pela aproximação com a fonte emissora de luz e maior irradiância que atingiu a superfície. Esses fatores podem acelerar a vitrificação da matriz resinosa, restrição da mobilidade dos macros radicais, formação de cadeias poliméricas mais curtas e de menor peso molecular (BESEGATO et al., 2018) e, por conseqüência, diminuição da contração. Tal comportamento químico também explica a diferença de contração encontrada entre as superfícies topo e base das amostras.

6.4 Tensão de contração

Com a análise da tensão de contração do volume total das RCBF em estudo (Tabela 5.4), verificou-se que todos os compositos apresentam tensões de contração em toda a interface composito/porta-amostra, devido a relação que existe entre contração-tensão pode-se dizer que o material contrai-se em todo o seu volume. Note-se que a FBFF apresentou o maior valor na tensão independente do protocolo de fotoativação (Tabela 5.4) e foi quem apresentou o maior valor de contração, fato que foi discutido na seção anterior. A TNF apresentou o menor valor na tensão no seu volume total. O fabricante (Ivoclar Vivadent Schaan, Liechtenstein) indica que a TNF possui na sua composição química liberadores de estresse (proporcional à tensão gerada no material) que faz com que a tensão do material seja reduzida.

Os compositos apresentaram uma correlação linear entre a profundidade das amostras e tensão de contração mais forte com P_1 (Figura 5.4), isto indica que quanto maior a profundidade analisada, maior a tensão de contração. O que pode estar acontecendo é que a polimerização das amostras

quando irradiadas com o protocolo P_1 é mais homogênea que a polimerização das amostras fotoativadas com P_2 . A correlação da profundidade com a tensão nas amostras TNF e OBF quando irradiadas com o P_1 , pode-se dever a que são duas resinas com alta viscosidade, enquanto que a FBFF é de baixa viscosidade.

Também foi verificada a tensão de contração por quartis das RCBF (Tabela 5.5). Verificou-se que todas as amostras sofrem maior tensão na base (quarto quartil) e menor tensão no topo das amostras (primeiro quartil), isto independente do protocolo de fotoativação. É um resultado esperado, uma vez que as resinas tendem a contrair em direção ao centro de massa da amostra (BENETTI et al., 2015). A contração no topo da amostra é menor, em consequência a tensão é menor, este fato é discutido no último parágrafo da seção anterior.

6.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Uma resina composta consiste em uma matriz de resina (amorfa), partículas de carga (podem ser cristalinas ou não) e um agente de união orgânico que liga as partículas de carga à matriz de resina. (ANUSAVICE.; SHEN.; RAWLS., 2013).

Foi observado nos difratogramas que apenas a TNF e FBFF apresentaram fase cristalina tendo entre elas a fase de Y_bF_3 em comum (figura 5.6- a). Além disso, a FBFF apresentou mais uma fase amorfa caracterizada pelo ZrO_2 . E OBF se mostrou totalmente amorfa. Além das fases cristalinas, TNF e FBFF apresentam um halo amorfo (Tabela 5.6) ou seja, estes compósitos mostram um comportamento onde as duas regiões contribuem. A fase cristalina das amostras contribuem nas propriedades mecânicas do material e a região amorfa está associada à flexibilidade do material (HENRIQUE et al., 2014). Foi percebido um deslocamento do halo amorfo das amostras TNF e OBF em relação ao halo da FBFF (Tabela 5.6 e Figura 5.7), ou seja, a distância mais provável entre os espalhadores (d (Å)) das amostras TNF e OBF é menor do que a distância média dos espalhadores da FBFF, pode-se dizer que a fase amorfa das amostras TNF e OBF é mais densa do que a fase amorfa da FBFF. Em

relação a diferença das intensidades dos halos amorfos (Figura 5.7) temos que para baixos ângulos a FBFF possui mais espécies espalhadoras com distâncias maiores quando comparada com as amostras TNF e OBF, já para ângulos maiores as espécies possuem a mesma distância.

Para falar da importância que têm as partículas que constituem a fase cristalina da TNF e FBFF é preciso ressaltar a nova tecnologia destes materiais. As resinas do tipo bulk fill possuem uma nova tecnologia na fase inorgânica, foram incorporadas partículas de carga com o objetivo de serem agentes de radiopacidade e também como partículas de reforço na composição do compósito (COLLARES et al., 2010). A adição desses agentes influencia nas propriedades ópticas, já que ocorre reflexão da luz nas fronteiras entre as regiões amorfas e cristalinas, criando assim no compósito certo grau de opacidade. Assim, quanto maior a densidade (ou cristalinidade), maior será a opacidade do material. Os materiais que são amorfos podem ter uma aparência mais transparentes, tal como a OBF (Figura 4.5) (COLLARES et al., 2010). As partículas que constituem a fase cristalina caracterizada pelo Y_bF_3 têm esse comportamento de radiopacidade nas amostras TNF e FBFF. No caso da OBF, ela possui nanopartículas de sílica que têm uma boa capacidade de reagir com um agente silano, que por sua vez promoverá o acoplamento resina-enchimento, com isto a OBF pode obter algumas melhoras nas propriedades, porém as partículas de sílica não são capazes de fornecer radiopacidade no material, este fato faz com que às vezes o clínico fique com dúvidas e leva a fazer diagnósticos falsos de fendas marginais ou cáries secundárias sob restaurações (OLIVEIRA et al., 2012).

A análise por DRX revelou que os protocolos de fotoativação não influenciam no tamanho de cristalito. Devido a este resultado pode-se dizer que a fase inorgânica dos compósitos não é influenciada pela irradiação da unidade fotoativadora, este fato pode-se dever a que o processo de polimerização nas resinas é um processo químico que acontece na fase orgânica do material. A fase cristalina do Y_bF_3 apresentou o mesmo tamanho do cristalito nas resinas TNF e FBFF, já a fase do ZrO_2 tem cristalito muito pequenos.

6.6 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DOS AGLOMERADOS DE PARTICULAS INORGÂNICAS

O conhecimento da fase inorgânica que constitui os materiais resinosos permite a classificação desses compósitos e, quando associados a outros fatores, tais como forma, tamanho, composição química e distribuição na matriz pode-se ter uma maior compreensão das propriedades do material (REIS, 2006).

Os protocolos utilizados nesta pesquisa têm duas variáveis, a potência de irradiação e o tempo que as amostras foram expostas a irradiação. Portanto, o protocolo de fotoativação influencia na polimerização e também na morfologia dos aglomerados de partículas de carga das amostras (BENNETT; WATTS, 2004; PAR et al., 2015).

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, as RCBF estudadas nesta pesquisa, apresentaram diferenças no perfil das partículas quando irradiadas com os protocolos P_1 e P_2 . Independente da composição das amostras, quando irradiadas com uma potência maior (P_2) a superfície se mostrou mais uniforme e o tamanho médio dos aglomerados de de partículas foi menor. Relacionando o resultado da MEV com a contração de polimerização temos que para o P_2 todas as RCBF apresentaram maior contração. Pode-se pensar que uma forte irradiação (P_2) gera uma reação mais rápida, dando origem a cadeias mais curtas, de menor peso molecular e maior número de ligações cruzadas, produzindo uma superfície mais uniforme (SOH; YAP, 2004). Assim, as amostras quando são irradiadas com uma menor potência, a taxa de consumo dos monômeros é muito mais lenta e também a taxa de iniciação é menos eficiente pra formação de radicais, resultando em cadeias mais longas e lineares com menos ligações cruzadas, formando, assim, uma superfície menos homogênea com partículas irregulares (BUREY et al., 2017; SIGEMORI et al., 2005). Os aglomerados de partículas formados na rápida polimerização obtida com P_2 são muito pequenos para serem observados na MEV, de tal forma que a superfície apresenta-se mais homogênea por conta da resolução.

A morfologia apresentada pelas duas resinas viscosas OBF e TNF está relacionada com a quantidade e o tamanho médio das partículas em cada material. Segundo o fabricante (Tabela 4.1) a OBF possui 79% de carga

em massa, tal fato influencia na formação de aglomerados com tamanho médio maior quando comparada com a TNF e FBFF, isto independente do protocolo.

Avaliando-se os resultados de MEV, contração de polimerização, e porosidade, pode-se deduzir que a presença de uma distribuição irregular das partículas na massa polimérica, assim como a formação de aglomerados, podem contribuir para uma estrutura mais porosa e, com menor contração de polimerização para o P1 (BESEGATO et al., 2018). Isso foi verificado para as resinas de alto peso molecular e nanohíbridas OBF e TNF e a resina de baixa viscosidade microhíbrida FBFF.

7 CONCLUSÕES

Dentro das limitações deste estudo, pode-se concluir que os protocolos de fotoativação afetam as propriedades físicas e a microestrutura das RCBF estudadas, tais como grau de conversão, porosidade, contração de polimerização e morfologia. Entretanto, o protocolo de irradiação não altera, pelo menos significativamente, a cristalinidade dos materiais analisados, que está muito fortemente correlacionada à fase inorgânica dos compósitos. O protocolo de irradiação influencia apenas na fase orgânica durante o processo de polimerização das resinas compostas do tipo Bulk Fill analisadas.

A irradiação mais lenta numa potência menor proporciona mais tempo de fase gel, resultando em maior grau de conversão, na formação de cadeias mais longas e de maior peso molecular, o que interfere diretamente nas propriedades mecânicas do compósito. Os resultados obtidos neste estudo, demonstram maior eficiência clínica do protocolo P_1 para as resinas compostas do tipo Bulk Fill analisadas.

REFERÊNCIAS

ALSHALI, R. Z.; SILIKAS, N.; SATTERTHWAITTE, J. D. Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. **Dental Materials**, v. 29, n. 9, p. e213–e217, 2013.

AMORIM, B. Estudo do tempo de meia vida pós-polimerização de radicais livres em compósitos resinosos odontológicos iniciados por diferentes mecanismos de cura. 2018. **Teses (Doutorado em Física)**- Universidade Estadual de Londrina, Londrina,PR.

ANUSAVICE., K. J.; SHEN., C.; RAWLS., H. R. Phillips, **Science of Dental Materials**. 12. ed. USA: Elsevier, 2013.

BENNETT, A. W.; WATTS, D. C. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation-time. **Dental Materials**, 2004.

BESEGATO, J. F. et al. Effect of light-curing protocols on the mechanical behavior of bulk-fill resin composites. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2018.

BOWEN, R. L. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. **Journal of the American Dental Association (JADA)**, v. 144, n. 2, p. 138–142, 1963.

BOWEN, R. M. Compressible porous media models by use of the theory of mixtures. **International Journal of Engineering Science**, 1982.

BOWEN R. Dental Filling Material Comprising Vinyl Silanetreated Fused Silica and a Binder Consisting of the Reaction Product of Bis Phenol Ang Glycidyl Acrylate. Patentimages.**Storage.Googleapis**. v. 112, p. 6–8, 1962.

BRESCIANI, E. Resinas bulk-fill – O estado da arte. **Rev assoc paul cir dent**. v. 70, n. 3, p. 242–248, 2016.

BUCUTA, S.; ILIE, N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. **Clinical Oral Investigations**, 2014.

BUREY, A. et al. Polymerization shrinkage and porosity profile of dual cure dental resin cements with different adhesion to dentin mechanisms. **Microscopy Research and Technique**, v. 81, n. 1, p. 88–96, 2017.

BURGESS JO, DEGOES M, WALKER R, R. A. An evaluation of four light-curing units comparing soft and hard curing. **Prac Period Aest Dent**, 1999.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros - **Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed.São Paulo: Artlibre Editora, 2006.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1.ed.São Paulo: Artlibre Editora, 2007.

CIVILEK, A. et al. Polymerization Shrinkage and Microleakage in Class II Cavities of Various Resin Composite. **Operative Dentistry**, v. 28, n. 1, 2003.

COLLARES, F. M. et al. Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements. **International Endodontic Journal**, 2010.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3.ed. USA: Pearson, 2006.

DEWAELE, M. et al. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: Degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. **Dental Materials**, 2009.

EH, S. et al. Influence of different light sources on the conversion of composite resins. **Indian J Dent Res**, v. 22, n. 6, p. 790–794, 2011.

ESTEVES, J. C. G. Análise da Microdureza e Grau de Conversão de Resinas Compostas Bulk Fill. 2013. **Dissertação (Mestrado em medicina dentária)**- Universidade de Lisboa, Lisboa.

FATIMA, N. Influence of extended light exposure curing times on the degree of conversion of resin-based pit and fissure sealant materials. **Saudi Dental Journal**, v. 26, n. 4, p. 151–155, 2014.

FERNANDES, J. SALVI. Caracterização microestrutural do espaço poroso de rochas reservatório da bacia do rio tibagi por microtomografia de raios x. **Dissertação (Mestrado em medicina dentária)** -Universidade Estadual de Londrina, 2009.

FERNANDES, P. G. Aplicação da Microtomografia Computadorizada para a Análise Morfométrica Bi e Tridimensional na Avaliação da Perda Óssea Experimental em Ratos. 2014. **Tese (Doutorado em Periodontia)**-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.

FERRACANE, J. L. Resin composite - State of the art. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 29–38, 2011.

FERRACANE, J. L.; HOPKIN, J. K.; CONDON, J. R. Properties of heat-treated composites after aging in water. **Dental Materials**, 1995.

FERREIRA, A. B. Utilização das Resinas Compostas Bulk Fill: uma revisão da literatura. 2017. **Disertação (Mestrado em Odontologia)**- Univeridade de São Paulo, São Paulo.

FGM. **Advanced Polymerization System**, 2016. Disponível em: <<http://www.fgm.ind.br/hotsites/aps/>>. Acesso em : 1 Out. 2018.

FONTES, A. D. S. Aplicação da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Técnicas Complementares no Estudo dos Compósitos Restauradores Fotopolimerizáveis. 2009. **Tese (Doutorado em Física)**- Universidade Estadual de

Londrina, Londrina , PR.

FRED W. BILLMEYER, J. **ciencia de los Polímeros**. 2. ed. ESPAÑA, 2007.

GAJEWSKI, V. E. S. et al. Monomers used in resin composites: Degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. **Brazilian Dental Journal**, v. 23, n. 5, p. 508–514, 2012.

GARCÍA, A. H. et al. Resinas compuestas . Revisión de los materiales e indicaciones clínicas. **Med Oral Patol Oral Cir Bucal**, p. 215–220, 2006.

GARCIA, I. M. et al. Influência de Diferentes Espessuras no Grau de Conversão de uma Resina Adesiva Influence of Different Thickness in the Degree of Conversion of an Adhesive Resin. **Rev. Fac. Odontol.** Porto Alegre, v. 54, n. 3, p. 11–13, 2015.

GOLDMAN, M. . Polymerization shrinkage of resin-based restorative materials. **Aust Dent J**, v. 28, 1983.

GÓMEZ, A. Z. Caracterización y determinación de bisfenol A y compuestos relacionados en muestras ambientales y fluidos biológicos por espectrofluorimetría y cromatografía de gases-espectrometría de masas. 2001. **Tese (Doutorado em Química)**- Universidad de Gaanada,Granada.

GONÇALVES, C. F. **Novos materiais: síntese, crescimento e propriedades físicas**. p. 127, 2006.

ILIE, N.; HICKEL, R. Investigations on a methacrylate-based flowable composite based on the SDR™ technology. **Dental Materials**, 2011.

ILIE, N.; STARK, K. Effect of different curing protocols on the mechanical properties of low-viscosity bulk-fill composites. **Clinical Oral Investigations**, 2015.

KIM, E.-H. et al. Effect of resin thickness on the microhardness and optical properties of bulk-fill resin composites. **Restorative dentistry & endodontics**, 2015.

KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. **Dental Materials**, 2005.

KNEŽEVIĆ, A. et al. Degree of Conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **Journal of Oral Rehabilitation**, 2001.

KWON, T. Y. et al. Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. **Journal of investigative and clinical dentistry**, 2012.

MALHOTRA N, M. K. Light-curing considerations for resin-based composite materials. **Compend Contin Educ Dent**, 2010.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 e.d, São Paulo: Artlibre Editora, 2007.

MORAES, L. G. P. et al. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. **Journal of applied oral science : revista FOB**, v. 16, n. 2, p. 145–9, 2008.

MOSZNER, N. et al. Sol-gel materials. 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components. **Dental Materials**, 2008.

MUNKSGAARD EC, HANSEN EK, K. H. W. polymerization contraction of composite resins versus filler content. **Scand J Dent Res**, 1987.

NAGATA, R. Determinação das Propriedades Microestruturais de Espumas Industriais de Sic por Transmissão de Raios Gama e Microtomografia de Raios-X. 2010. **Dissertação (Mestrado em Física)**-Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

NASCIMENTO, A. S. et al. Physicomechanical characterization and biological evaluation of bulk-fill composite resin. **Dental Materials**. v. 32, p. 1–14, 2018.

NS, R. et al. Resinas Compostas Bulk Fill: Grau de Conversão, Microdureza e Contração de Polimerização. **J Health** v. 19, p. 4-9.

SALAS. O. **fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 1 e.d, São Paulo: 1996.

PAR, M. et al. Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. **Journal of Dentistry**, 2014.

PAR, M. et al. Raman Spectroscopic Assessment of Degree of Conversion of Bulk-Fill Resin Composites – Changes at 24 Hours Post Cure. **Operative Dentistry**, v. 40, n. 3, p. E92–E101, 2015.

PEREIRA, A. C. Influência da profundidade e de um processo de envelhecimento acelerado em propriedades de resinas bulk fill. 2017. **Dissertação (Mestrado em Ciências)**- Universidade de São Paulo.

PRENTICE, L. H.; TYAS, M. J.; BURROW, M. F. The effect of ytterbium fluoride and barium sulphate nanoparticles on the reactivity and strength of a glass-ionomer cement. **Dental Materials**, 2006.

RAMOS, T. M. Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas. 2013. **Dissertação (Mestrado em Odontologia)**- Universidade federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

REIS, J. H. C. DOS. Novos monômeros obtidos a partir do metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4,4'-isopropilidenediciclohexanol: síntese, caracterização estrutural e propriedades de compósitos para utilização em resinas de restauração dental. 2006. **Tese (Doutorado em Odontologia)**- Universidade de São Paulo, SP.

RODRIGUES JUNIOR, E. C. Estudo de propriedades de resinas compostas. 2015. **Dissertação (Mestrado em Odontologia)**- Universidade de São Paulo, SP.

RODRIGUEZ, R. G. D. EVOLUCIÓN Y TENDENCIAS ACTUALES EN RESINAS COMPUESTAS. **Fundación Acta Odontológica Venezolana**, 2008.

RR, B.; RY, B.; JL., F. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin composites: a systematic review. **Dent Mater**, 2005.

SABBAGH, J. et al. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, 2004.

SCHNEIDER, A. C. et al. Influência de três modos de fotopolimerização sobre a microdureza de três resinas compostas. **Polímeros**, v. 26, p. 37-42, 2016.

SHEILA CELIA MONDRAGÓN COMTRERAS. Influência do método de foto ativação no grau de conversão, e adaptação marginal e interna de restaurações classe II com resinas compostas bulk fill. 2017. **Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora)**- Universidade Estadual Paulista. SP.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials, Elsevier**, 2002.

SIGEMORI, R. et al. Curing Depth of a Resin-modified Glass Ionomer and Two Resin-based Luting Agents. **Operative Dentistry**, v. 28, n. 30, p. 185–189, 2005.

SOH, M. S.; YAP, A. U. J. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **Journal of Dentistry**, 2004.

TRIBIOLI, J. T. Desenvolvimento e avaliação de resina composta odontológica com esmalte bovino como partícula de carga. 2011. **Dissertação (Mestrado em Ciências)**- Universidad de São Paulo, São Carlos.

TRUFFIER-BOUTRY, D. et al. Identification of Free Radicals Trapped in Solid Methacrylated Resins. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.41, n.11, p.691-1699, 2003.

VICENTIN, B. L. S. Estudo do processo de polimerização de materiais resinosos odontológicos com ressonância magnética. 2015. **Tese (Doutorado em Física)**- Universidade Estadual de Londrina, PR.

VREVEN, J. et al. Les résines composites. *Encycl Méd Chir. Elsevier SAS*, Paris, v. 23-065- E-1, 2010.

ZAMUDIO, A. M. DEL V. R. et al. Revisión del estado actual de resinas compuestas Bulk Fill. **Facultad de Odontología**, v. 27, n. 2, p. 177–196, 2015.