

Rogéli Tibúrcio Ribeiro da Cunha Peixoto

ANÁLISE TÉRMICA DE UMA RESINA
COMPOSTA DE NANOPARTÍCULAS:
CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO

Belo Horizonte
Faculdade de Odontologia
Universidade Federal de Minas Gerais
2008

Rogéli Tibúrcio Ribeiro da Cunha Peixoto

ANÁLISE TÉRMICA DE UMA RESINA COMPOSTA DE NANOPARTÍCULAS: CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
da Faculdade de Odontologia da Universidade
Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em
Odontologia**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Thadeu de Abreu Poletto

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Irene Yoshida

Área de Concentração: Dentística

Belo Horizonte
Faculdade de Odontologia
Universidade Federal de Minas Gerais
2008

P379a Peixoto, Rogéli Tibúrcio Ribeiro da Cunha
2008 Análise térmica de uma resina composta de nanopartículas:
T caracterização e envelhecimento / Rogéli Tibúrcio Ribeiro da Cunha
Peixoto, 2008
119 fls.:il.
Orientador: Luiz Thadeu de Abreu Poletto
Co-orientadora: Maria Irene Yoshida
Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Minas Gerais,
Faculdade de Odontologia.
1.Nanopartículas - Teses 2.Resinas Compostas - Teses
I. Poletto, Luiz Thadeu de Abreu II. Yoshida, Maria Irene
III. Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de
Odontologia

BLACK D047

“Confiai toda a vossa preocupação - todas as vossas ansiedades, todas as vossas dúvidas, de uma vez por todas - a Ele; pois Ele cuida de vós afeioadamente e cuida de vós diligentemente”.

Pedro 5:7

A minha fé em Ti é inabalável!

Aos **MEUS PAIS**,
por seu apoio e amor incondicional

Ao meu marido **MAURÍCIO**,
grande amor da minha vida,
por seu apoio constante, compreensão e carinho

Aos meus queridos filhos **Gustavo** e **Marcella**,
luzes do meu caminho,
fontes inesgotáveis de amor, carinho e alegria

Dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao Prof. **Luiz Thadeu de Abreu Poletto**, grande mestre e amigo, que sempre abriu meus caminhos na Dentística, pela incansável disposição em me ensinar com inigualável conhecimento científico. Mais uma vez tive a honra de contar com sua brilhante orientação tão valiosa. Muito obrigada por acreditar em mim e pelo incentivo constante.

À Profa. **Maria Irene Yoshida**, por ter me acolhido e adotado com tanto carinho, pela inquestionável competência e pelo exemplo de dedicação e amor ao ensino.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Marcos Dias Lanza**,
coordenador da Pós-Graduação em Dentística,
presença constante em minha carreira odontológica, espelho para todos
profissionais e especialmente para mim, por tudo que fez e me ensinou.

À minha querida aluna **Ivana Márcia Diniz**,
pela dedicação, prontidão, interesse e disponibilidade em me ajudar.

Ao meu querido afilhado **Daniel**,
por mais um apoio gráfico.

Ao meu colega **Herbert Hauesein Sander**, pelas parcerias, amizade e
apoio em todos os momentos.

À **minha família e aos meus grandes amigos**,
pelo carinho, estímulo e ajuda
em momentos que tanto precisei.

AGRADECIMENTOS

Aos **colegas do curso de Doutorado**, especialmente ao **Alexandre e Eduardo**, pela convivência enriquecedora durante esta jornada;
À **Patrícia Santiago de Oliveira Patrício**, pela atenção e tempo dedicado, pelas descobertas e ensinamentos químicos valiosos e importantes para o trabalho;

Aos **colegas do Departamento de Química do ICEX**, sempre prontos a me incentivar, ajudar e esclarecer dúvidas;

À **FAPEMIG**, Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais, pela concessão de bolsas de iniciação científica às alunas que tanto contribuíram com este trabalho;

Às alunas bolsistas **Flávia Porcaro e Flávia Amata** por sua dedicação, empenho e carinho por este trabalho;

À Empresa **Vigodent** por abrirem as suas portas para a pesquisa e doarem os materiais necessários;

Aos representantes da **Vigodent, Novoua e Suely**, sempre prontos e dispostos a ajudar;

Aos **Professores do Departamento de Odontologia Restauradora**, especialmente da disciplina de Fundamentos da Prática Odontológica, **Profs. Marcelo Machado, Rafael Teixeira, Tulimar Cornacchia**, pelo incentivo e colaboração;

Às queridas **Gió e Camila**, secretárias do Departamento de Odontologia Restauradora, pela disponibilidade e carinho, juntamente com **Conceição**, nossa fiel amiga;

Aos funcionários do Laboratório de Análise Térmica, **Gustavo e Marcos**, por sua ajuda tão valiosa;

Aos **Professores do Curso de Doutorado**, em especial aos **Profs. Rodrigo Albuquerque e Lincoln Dias Lanza**, pelos valiosos ensinamentos;

À Profa. **Isabela de Almeida Pordeus**, por conduzir com tanta competência a pós-graduação;

Aos Profs. **Saul Martins de Paiva e José Eustáquio da Costa** por darem seguimento ao trabalho na pós-graduação com tanta propriedade;

Às **funcionárias do Colegiado de Pós-Graduação** por sempre nos receberem com atenção e presteza;

À **Silvana, Terezinha e Miriam**, que assumiram tantas vezes minhas funções, para que eu pudesse chegar ao fim desta jornada e cujo apoio foi essencial;

À todas tantas outras pessoas que colaboraram com a realização deste trabalho, a minha gratidão.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi acompanhar o envelhecimento de uma resina composta de nanopartículas (Concept Advanced®) ao longo de um ano. A caracterização e a avaliação de sua homogeneidade foram realizadas após o envase em seringa de apresentação comercial por meio de Termogravimetria (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA). No grupo 1, foram realizadas 15 análises ao longo de seringas que não foram submetidas à pressão do êmbolo. Nos grupos 2 e 3, a resina composta foi totalmente removida pela torção do êmbolo e subdividida em cinco porções. Contudo, ao longo do tempo, no grupo 2, as seringas foram mantidas na vertical e no grupo 3, na horizontal. No grupo 4, cada amostra foi obtida de 24 em 24 horas da área central de cada porção por cinco dias. A análise dos diferentes grupos foi realizada em três seringas para os tempos: inicial, seis meses e um ano. As curvas TG/DTG foram obtidas em amostras não polimerizadas, seguindo programa de aquecimento de 25 a 650°C, em atmosfera dinâmica de ar. A DSC e a TMA foram realizadas apenas no grupo 1, no tempo inicial, para caracterização do material em amostras fotoativadas de 3mm de diâmetro x 1mm de espessura por 20 segundos. As curvas DSC foram obtidas seguindo o programa de aquecimento da temperatura ambiente a 250°C, sob fluxo de nitrogênio. A TMA foi realizada em atmosfera de nitrogênio da temperatura ambiente a 150°C. As curvas TG/DTG de cada área analisada mostraram o mesmo padrão de decomposição em três etapas com percentuais de perda de massa semelhantes entre todas as amostras independente do tempo de armazenamento. Também o resíduo final, considerado como percentual de carga inorgânica, ficou em torno de 71,5% mostrando homogeneidade de distribuição ao longo das seringas. A pressão contínua determinou alteração estatisticamente significativa na estabilidade térmica ($p < 0,05$). Na DSC, as curvas mostraram temperatura de transição vítrea na faixa de

94 a 105°C e um evento exotérmico a ~160°C relacionado à polimerização secundária da resina composta. A TMA mostrou três faixas de alterações dimensionais e os valores do coeficiente de expansão térmica linear variaram dentro da mesma seringa, não mostrando homogeneidade de resultados.

Palavras-chave: Resinas compostas, Nanopartículas, Análise Termogravimétrica, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Termomecânica

ABSTRACT

Thermal Analysis of nanofilled composite resin: Characterization and Aging

The aim of this study was to evaluate the aging of a nanofilled composite resin (Concept Advanced®) during one year. The characterization and evaluation of its homogeneity in commercial syringe was made by Thermogravimetric Analysis (TG/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermomechanical Analysis (TMA). In group 1, 15 analyses throughout syringes were carried without pressing the pestle screw. In groups 2 and 3, the composite resin was all pressed out by the pestle screw and divided in five portions. However, in group 2, throughout the time, the syringes had been kept in the vertical position and group 3 in the horizontal position. In group 4, each sample was obtained every 24 in 24 hours from the central area of each portion during five days. All the analyses of groups 1, 2, 3 and 4 were carried through three syringes in the following times: initial, 6 months and one year. The TG/DTG analyses were carried in not polymerized samples, following a thermal program from 25 to 650°C, under dynamic air atmosphere. The DSC and the TMA were just carried in group 1, in the initial time, to characterize the material in polymerized samples of 3mm diameter x 1mm thickness per 20 seconds. The curves DSC were obtained following the thermal program from room temperature to 250°C under a nitrogen flow. The TMA was carried under a nitrogen atmosphere from room temperature to 150°C. The curves of TG/DTG showed similar patterns of decomposition in three stages, in all groups independent of the storage time, with similar percentages of loss of mass. Also the weight fraction of inorganic fillers was around 71.5%, showing homogeneity of distribution throughout the syringes. The continuous pressure determined significant alteration in the thermal stability ($p < 0,05$). The DSC curves showed a glass transition

ranged between 94 and 105°C and eventually an exotherm event at ~160°C. The TMA showed that the values of the linear coefficient of thermal expansion had varied inside of the same syringe.

Keywords: Composite resin, nanoparticles, Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, Thermomechanical Analysis,

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

REVISÃO DE LITERATURA

- Figura 1** - Curva típica de Termogravimetria (TG) em vermelho e a derivada da Termogravimetria (DTG) em azul. O eixo da TG é expresso em porcentagem mássica27
- Figura 2** - Curva genérica para um experimento DSC: I) mudança da linha base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico.....39

ARTIGO 1

- Figura 1** – Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B.....71
- Figura 2** - Curvas TG obtidas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento da seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C.....71
- Figura 3** – Curvas DTG geradas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento da seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C.....71
- Figura 4** – Curvas DSC da seringa Y para as 15 amostras retiradas ao longo do seu comprimento: (a) região A; (b) região B; (c) região C.....72
- Figura 5** – Curvas de TMA ilustrando a variação das alterações dimensionais: (a) expansão nas três etapas da amostra R01C; (b) notar contração na segunda etapa da amostra B02A.....73

ARTIGO 2

- Figura 1** – Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B.....86

Figura 2 - Curvas DTG geradas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento da seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C, nos tempos inicial, após seis meses e um ano.....86

ARTIGO 3

Figura 1 - Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B para o grupo 1.....99

Figura 2 - Curvas DTG dos grupos 1 (A, B, C), 2, 3 e 4 nos três tempos: inicial, seis meses e um ano de armazenamento.....100

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

- Tabela 1** - Temperaturas máximas da segunda etapa de decomposição obtidos através das curvas DTG das amostras das diferentes regiões da seringa R.....74
- Tabela 2** - Temperaturas de transição vítrea e temperaturas de picos exotérmicos das 15 porções de cada seringa Y, R e B.....75
- Tabela 3** - Coeficiente de expansão térmica linear das porções da seringa Y. Valores obtidos diretamente das curvas.....75
- Tabela 4** - Médias e desvios-padrão para as três etapas encontradas...76

ARTIGO 2

- Tabela 1** - Temperaturas iniciais, médias e finais de cada estágio de decomposição e resíduos finais de cada amostra.....87
- Tabela 2** - Análise de variância para testar as médias dos escores da primeira componente principal.....88

ARTIGO 3

- Tabela 1** - Média dos resíduos finais dos grupos 1, 2, 3 e 4.....101
- Tabela 2** - Análise de variância para testar as médias dos escores da primeira componente principal.....101
- Tabela 3** - Análise comparativa dos grupos 1, 2, 3 e 4 através dos testes de média t de Student.....102

LISTA DE GRÁFICOS

ARTIGO 2

Gráfico 1 – Representação gráfica da análise de componentes principais realizada com matriz de covariância para os três grupos estudados.....88

ARTIGO 3

Gráfico 1 – Representação gráfica da análise de componentes principais realizada com matriz de covariância para todos os grupos estudados...101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAEM	- Acetoacetoetil metacrilato
AP	- Ácido propiônico
AM	- Ácido metacrílico
BisGMA	- Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato
CETL	- Coeficiente de Expansão Térmica Linear
CQ	- Canforoquinona
°C	- Graus Celsius
DMAEMA	- 2-(N,N-dimetilamino) etil metacrilato
DMPT	- N,N-dimetil-p-toluidina
DSC	-(Differential Scanning Calorimetry) Calorimetria Diferencial Exploratória
DTA	-(Differential Thermal Analysis) Análise Térmica Diferencial
DTG	-(Derivative Thermogravimetry) Primeira derivada da curva de Termogravimetria
DRX	- (X-ray Diffraction) Difração de Raios X
EBisGMA	- Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato etoxilado
EDX	- (Energy Dispersed X-ray) Dispersão de energia de raios X
FOUFMG	- Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Minas Gerais
FTIR	- (Fourier Transformed Infra Red) Infravermelho com Transformada de Fourier
GC/MS	- Gas Chromatography/ Mass Spectrometry) Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
HEMA	- Hidroxi-etil-metacrilato
K	- Graus Kelvin
LED	- (Light-emitting diode) Diodo Emissor de Luz
LVDT	- (Linear variable differential transformer) Transformador Diferencial Linear Variável

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	- (Mass Spectrometry) Espectrometria de Massas
PCA	- (Principal Component Analysis) Análise de Componentes Principais
PCDMA	- Policarbonato Dimetacrilato
TEGDMA	- Trietilenoglicol dimetacrilato
TG	- Termogravimetria
T _g	- Temperatura de transição vítrea
TMA	- (Thermomechanical Analysis) Análise Termomecânica
UDMA	- Uretano dimetacrilato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivos gerais	24
2.2	Objetivos específicos	24
3	REVISÃO DE LITERATURA	25
3.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	26
3.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	38
3.3	Análise Termomecânica (TMA)	43
4	ARTIGOS CIENTÍFICOS	54
4.1	Artigo 1 - Caracterização de uma resina composta de nanopartículas por análise térmica	56
4.2	Artigo 2 - Influência do tempo de armazenamento em uma resina composta de nanopartículas investigado por Termogravimetria	77
4.3	Artigo 3 - Influência das condições de armazenagem e pressão em resina composta de nanopartículas por Termogravimetria	89
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
6	REFERÊNCIAS	106
7	ANEXOS	112

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Na década de 60, quando foram introduzidas no mercado odontológico, as resinas compostas ativadas quimicamente surgiram com uma forma de apresentação que consistia de um sistema com duas pastas, sendo uma delas a pasta base e a outra a iniciadora, distribuídas em dois potes distintos.

Com a introdução das resinas compostas ativadas por luz, a forma de apresentação foi modificada passando a uma única pasta contendo as substâncias químicas que desencadearão a reação quando em presença do agente ativador, a luz visível. Desta forma, estas resinas compostas passaram a ser distribuídas em seringas. Estas apresentam um tubo cilíndrico que contém a resina e um êmbolo rosqueável responsável por empurrar o material em direção à abertura, para que este possa ser removido pelo operador. Ao se empurrar a resina composta para fora, o material fica submetido a uma pressão interna constante entre a cabeça do êmbolo e a tampa do material.

Braem *et al.* (1993) ao compararem duas marcas comerciais de resinas compostas novas e após a sua utilização, em seringas multidoses, observaram que a pressão exercida no material pelo êmbolo poderia levar a alterações entre a carga inorgânica e a matriz orgânica. Já Opdam *et al.*, em 1996, compararam a consistência de diversas resinas compostas indicadas para dentes posteriores e sua forma de apresentação em seringas ou pontas pré-dosadas, observando diferenças estatisticamente significantes entre as duas formas de apresentação, para uma mesma marca comercial. A diferença na geometria resultou em resinas com menores consistências e menor conteúdo de carga inorgânica quando espremidas pelo bico da seringa.

Normalmente, quando se utiliza a seringa de resina composta até o final, observa-se clinicamente que as suas últimas porções, próximas à cabeça do êmbolo, apresentam-se com aspecto mais granuloso e seco (BRAEM *et al.*, 1993). Isto sugere que uma segregação da carga inorgânica acontece pela pressão exercida pelo êmbolo, contribuindo para este fato, também, o tempo e a forma de armazenamento. Contudo, não se pode excluir a possibilidade de que alterações na matriz orgânica ocorram dentro da seringa com o passar do tempo (PARK *et al.*, 1999) e também possam ser responsáveis por esta diferença de seu aspecto.

Alterações na quantidade de carga inorgânica ou na matriz orgânica da resina composta têm influência direta nas propriedades dos materiais e Braem *et al.* (1989) demonstraram que pequenas diferenças na fração de carga influenciam as propriedades mecânicas, como o módulo de Young, resistência transversal, profundidade de indentação Wallace e desgaste *in vitro*. Também Sabbagh *et al.* (2004) afirmaram que o comportamento dos materiais depende muito de sua carga inorgânica (percentual, composição, dimensões e forma), assim como o grau de polimerização da matriz orgânica da resina. Ao se aumentar o conteúdo de carga inorgânica pode-se reduzir a contração de polimerização, resultando, ainda, no aumento da resistência mecânica dos compósitos (GERMAIN *et al.*, 1985; KIM *et al.*, 2002; BEUN *et al.*, 2007).

Um dos mais importantes avanços nos últimos anos na Odontologia foi a aplicação da nanotecnologia a resinas compostas. Recentemente foram introduzidas no mercado as resinas compostas fotoativadas de nanopartículas, indicadas para a restauração de dentes anteriores e posteriores por apresentam melhores propriedades mecânicas e estéticas pela incorporação de cargas vítreas de tamanho nanométrico (BEUN *et al.*, 2007).

Não foram encontrados estudos que acompanhem o envelhecimento da resina composta e as possíveis alterações que possam ocorrer dentro da seringa com o decorrer do tempo. Contudo, técnicas de análise térmica como a Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e a Análise Termomecânica (TMA) têm sido utilizadas na caracterização de uma variedade de materiais, dentre eles, os polímeros. A combinação de informações obtidas nas alterações de entalpia por DSC, alterações dimensionais por TMA e alterações de massa por TG/DTG podem ser unidas para revelar fenômenos térmicos, estruturais e de transição de fase em vários materiais (VAIDYANATHAN *et al.*, 1992). Tais técnicas, separadamente ou em conjunto, podem contribuir para elucidar se ocorrem transformações no material e quais delas são responsáveis por esta mudança no aspecto da resina composta.

Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o envelhecimento das resinas compostas submetidas ou não à pressão do êmbolo ao longo de um ano, por meio de técnicas de análise térmica.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Caracterizar uma resina composta de nanopartículas envasada em seringas de quatro gramas acompanhando o seu envelhecimento, com e sem aplicação de pressão no êmbolo, durante um ano.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- determinar a distribuição de carga inorgânica ao longo das seringas de resinas compostas submetidas ou não à pressão, por meio de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) no período de um ano;
- avaliar os efeitos do tempo e posição de armazenamento na decomposição da resina composta por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) no período de um ano;
- avaliar o efeito da pressão contínua e intermitente do êmbolo na decomposição da resina composta por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) nos seguintes períodos de armazenamento: inicial, após seis meses e um ano.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3 REVISÃO DE LITERATURA

O objetivo deste capítulo é descrever as técnicas de análise térmica utilizadas no presente trabalho, essenciais ao entendimento da metodologia utilizada e apresentar a literatura relacionada ao tema. A apresentação da parte experimental será realizada na forma de três artigos científicos, formatados para a revista Química Nova, que apresentarão as referências relacionadas a cada tema.

A seguir serão apresentados alguns resumos sobre o emprego da técnica de Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Termomecânica e outras técnicas correlatas para resinas quimicamente ativadas, de micropartículas e micro-híbridas. Embora não se possa comparar diretamente estes resultados com os que serão apresentados nos três artigos, torna-se importante sua descrição para que historicamente fique clara a importância da evolução da relação carga/matriz e do tamanho da carga inorgânica.

3.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A Termogravimetria Derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura (IONASHIRO E GIOLITO, 1980).

O instrumental básico da Termogravimetria consiste de uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de

temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança e os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada, variando-se a potência do forno. Os resultados são apresentados sob a forma de curva termogravimétrica, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Pode-se obter a curva termogravimétrica derivada onde a primeira derivada da curva TG é plotada em relação à temperatura ou tempo (FIG. 1). A Termogravimetria Derivada é útil em algumas determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de perda de massa pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas. Assim, mudanças de massa que ocorram a temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificáveis (ROJAS *et al.*, 2004).

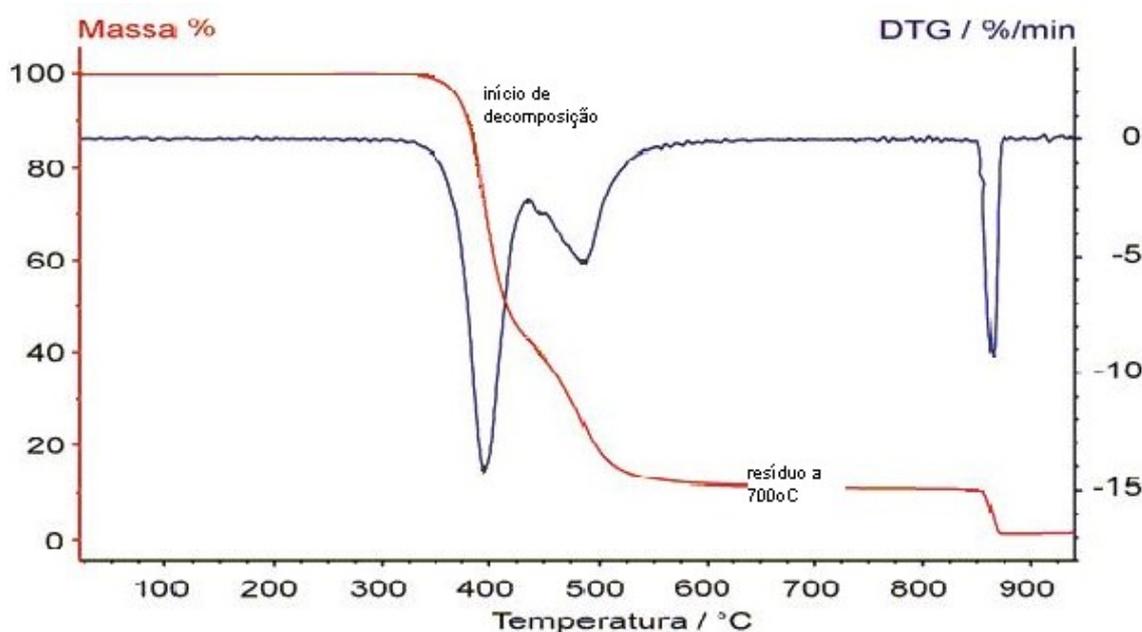


FIGURA 1 - Curva típica de Termogravimetria em vermelho e a derivada da Termogravimetria (DTG) em azul. O eixo da TG é expresso em porcentagem mássica. FONTE: LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001

Estas são técnicas muito utilizadas na caracterização do perfil de decomposição de polímeros. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as

propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de decomposição térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou a estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. As curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente da amostra e do tipo de equipamento usado, daí a dificuldade de se fazer comparações significativas entre diferentes equipamentos (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O primeiro trabalho encontrado na literatura sobre Termogravimetria com resinas compostas foi o de Acharya e Greener, em 1972. Estes autores utilizaram seis resinas compostas quimicamente ativadas (Adaptic[®], Addent 12[®], Addent 35[®], Addent XV[®], Blendant[®] e Concise[®]) e duas resinas sem carga (Hydron[®] e Addent XV[®]). A TG foi realizada a uma razão de aquecimento de $9,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de 25 a 700°C ao ar. Pequenas amostras de 2 mm de diâmetro foram preparadas de acordo com as instruções dos fabricantes. Outras amostras de cada marca comercial foram imersas por 96 horas na solução de Ringer a temperatura ambiente antes de serem pirolisadas. O aspecto das curvas de perda de massa X temperatura para as diferentes marcas foi aproximadamente o mesmo. Na maioria das resinas compostas, a maior perda de massa ocorreu entre 370 e 410°C e somente os espécimes Addent XV[®] e Concise[®] mostraram a maior perda no intervalo de 400 a 440°C . A perda de massa foi essencialmente completada em todas as marcas entre 630 e 650°C . A similaridade entre a forma das curvas de perda de massa para as diferentes marcas comerciais sugere que basicamente o mesmo sistema resinoso foi usado em todas as resinas investigadas. A perda de massa e as zonas de temperaturas da resina Addent XV[®] e do polímero Addent XV[®] sem carga foram aproximadamente as mesmas para ambas as curvas. O percentual residual por massa das várias marcas de resinas ao final da pirólise foi obtido entre 70 e 75% e foi considerado como sendo o conteúdo de carga inorgânica das resinas. Através da comparação de dados obtidos das seis resinas em relação à absorção de fluidos e à

pirólise concluiu-se que as marcas Addent XV[®] e Concise[®] apresentaram-se diferentes das outras quatro marcas.

Com o decorrer do tempo, outros estudos foram realizados empregando-se a Termogravimetria como técnica de caracterização das resinas compostas. Assim, Khan *et al.*, em 1992, examinaram as cargas inorgânicas em sete resinas ativadas por luz visível, em seu tamanho, composição, fase e conteúdo (Silux[®], P-50[®], Occlusin[®], Estilux[®], Brilliant Lux[®], CR-Inlay[®] e Clearfil Photo Posterior[®]). As resinas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao detector de dispersão de energia de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e Termogravimetria acoplada à DTA (TG/DTG-DTA). Para este último, os autores utilizaram o aparelho DT-30 (Shimadzu) com massa da amostra de 20 ± 1 mg, razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , da temperatura ambiente a 800°C e atmosfera de ar, sob fluxo de 30 ml min^{-1} em nitrogênio. Nas observações ao MEV, cinco amostras foram classificadas como híbridas (P-50[®], Occlusin[®], Estilux[®], CR-Inlay[®] e Clearfil Photo Posterior[®]) enquanto as duas remanescentes, como microparticuladas (Silux[®]) e sub-micrométricas (Brilliant Lux[®]). Todas as partículas de carga tinham forma irregular. A análise ao EDX revelou que o Silux[®] tinha 100% de SiO_2 por massa, enquanto o P-50[®] consistia de 75% de SiO_2 e 25% de ZrO_2 . As demais resinas apresentavam SiO_2 , Al_2O_3 e BaO , com e sem impurezas de K_2O . A análise DRX mostrou que três estavam na fase vítrea, duas estavam na fase cristalina e duas eram misturas de ambas. Na análise de TG/DTG, o conteúdo de carga das resinas compostas foi determinado por massa a 575°C a partir das curvas. As resinas compostas híbridas apresentaram um alto conteúdo inorgânico de carga (% por massa) de aproximadamente 87%, enquanto a quantidade na Silux[®] e na Brilliant Lux[®], foi de 61 e 77%, respectivamente. As curvas DTA refletiram o comportamento térmico do material ao aquecimento. Abaixo de 200°C , os monômeros das resinas parecem se polimerizar devido à energia térmica, tendo sido observada uma reação exotérmica. Quando aquecido

acima de 200°C, o polímero se decompunha termicamente, causando reações exotérmicas e endotérmicas. Foram encontradas grandes variações nos conteúdos de cargas inorgânicas das diferentes resinas compostas estudadas.

Conjugando técnicas termoanalíticas, em 1992, Vaidyanathan *et al.* realizaram a caracterização de resinas compostas polimerizáveis por luz. Os materiais avaliados foram resinas compostas (Occlusin[®], Herculite[®], Estilux[®], Durafil[®], Heliosit[®] e Heliomolar[®]), compósitos experimentais e adesivos comerciais (Pentrafill II[®] e Postcom II[®]). Nos compósitos experimentais três frações de volume de carga (0,45, 0,57 e 0,71) foram incorporados ao sistema resinoso fotoativado BisGMA/TEGDMA nas proporções de 80/20, 55/45 e 30/70. Os objetivos do estudo foram avaliar estes materiais quanto às variações de entalpia por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), alterações de massa por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) e alterações dimensionais por Análise Termomecânica (TMA). Os experimentos foram realizados em módulos de análise térmica da Dupont[®]. As TG/DTG foram realizadas sob um programa térmico na faixa da temperatura ambiente a 700°C a uma razão de 20°C min⁻¹, sob a atmosfera de nitrogênio. As curvas TG/DTG mostraram que a decomposição térmica das resinas compostas ocorre em estágios múltiplos e os sistemas experimentais mostraram que quanto mais alto o conteúdo de TEGDMA, mais baixas foram as temperaturas máximas de decomposição. Foi também encontrado um pico menor a aproximadamente 160°C, correspondente à perda de componentes voláteis. As propriedades térmicas medidas parecem estar fortemente ligadas ao conteúdo de carga dos compósitos. O calor de polimerização, o coeficiente de expansão térmica e as alterações dimensionais seguiram uma relação linear inversa com a fração de carga inorgânica das resinas. Esta relação inversa pode ser explicada pelo fato de o calor liberado ser somente derivado da polimerização da matriz orgânica no compósito e a

matriz de resina diminuir em unidade de massa do material com o aumento do conteúdo de carga inorgânica.

Em trabalho de 1993, Braem *et al.* levantaram a hipótese de que poderia haver uma segregação da carga inorgânica dentro da seringa de resina composta. Observaram os autores que em uma resina composta de partículas ultrafinas (Opalux®) e outra de partículas finas (Valux®), ambas já em uso, o material adjacente à cabeça do êmbolo da seringa mostrava-se seco e granular e, recobrindo o êmbolo, havia uma fase viscosa transparente. Estes materiais foram investigados e também 15 seringas novas de cada produto foram divididas em três grupos (n=5). No grupo controle, as seringas foram cortadas transversalmente e fatias de 1 mm foram retiradas na abertura, ao meio e próximo ao êmbolo. Três quartos de cada fatia foram utilizados para a determinação do percentual de carga e um quarto para análise de espectroscopia FTIR. No grupo dito expressão, as resinas foram espremidas da seringa em um processo contínuo com velocidade comparável à manipulação clínica. No grupo dito compressão, as seringas foram submetidas a uma carga de 180N por três dias através de uma máquina de teste universal. O percentual por massa das partículas de carga foi determinado através de dissolução da matriz e centrifugação. Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) no percentual de carga nos grupos controle e expressão em ambos os produtos. Contudo, no grupo compressão, as resinas compostas reagiram diferentemente sob pressão. O percentual por massa na resina composta ultrafina (Opalux®) foi significativamente maior quando comparado ao grupo controle ($p < 0,03$). Já nas amostras da resina composta fina (Valux®), dois grupos foram detectados: três amostras não diferiram significativamente do grupo controle e expressão, enquanto duas outras amostras foram diferentes ($p < 0,05$). Na análise das duas seringas em uso, o percentual de carga inorgânica foi significativamente maior quando comparado aos outros grupos de resinas novas ($p < 0,04$). O percentual por massa das amostras

controle está na ordem de magnitude daquelas dadas pelo fabricante ou publicadas na literatura, sendo 85,7% para a resina ultrafina e 76,8% para a fina. O aumento significativo da fração de carga nas seringas usadas de ambos os produtos mostraram que um desarranjo da fração de carga ocorreu nas resinas não polimerizadas quando as seringas estavam em uso. Os resultados também mostraram que a técnica utilizada para espremer a resina de forma gradual não determinou aumento do conteúdo de carga ao longo da seringa. Somente quando a pressão foi contínua dentro da seringa, a matriz orgânica foi segregada, como mostrado no caso da resina ultrafina. Este estudo enfatiza que o estresse gerado nas seringas pode induzir mudanças na organização da carga e da matriz orgânica, em ordem de magnitude de 4 a 5% por massa.

Em 1996, Opdam *et al.* compararam a consistência de quinze resinas compostas para dentes posteriores (P50[®], Z100[®], Tetric[®], Pekafill[®], Brilliant[®], Prisma APH[®], Prisma TPH[®], Graft LC[®], Charisma[®], Herculite XRV[®], Visiomolar[®], Estilux Posterior[®], Clearfil Ray-Posterior[®], Pertac-Hybrid[®] e Heliomolar Radiopaque[®]). Os pesquisadores avaliaram a influência do conteúdo e tamanho da partícula de carga e embalagens (seringas multidoses ou pontas pré-dosadas) na consistência das resinas compostas. O teste foi realizado com um aparato originalmente designado para determinação da consistência de materiais elastoméricos de moldagem (ISO 4823, 1992). Dez amostras de cada resina composta, não polimerizadas, foram preparadas em um molde padrão. Após sua remoção do molde, as amostras foram estocadas por 24 horas em uma sala escura a 23°C e as consistências testadas pela aplicação de uma carga constante de 1625gf por 60 segundos. Após a aplicação da carga, a circunferência de cada amostra foi determinada por um digitalizador. Também foi estudada a influência da forma de inserção com uma ponta Hawe-Centrix para a resina P50[®], recoberta ou não, internamente, por uma fina camada de um adesivo sem carga (Silux Enamel Bond[®]). A consistência das

diferentes marcas de resina composta variou consideravelmente. A resina Brilliant® em pontas pré-dosadas mostrou a maior consistência e a P50®, tirada diretamente da seringa, encontrou a consistência mais baixa. Diferenças significantes ($p < 0,05$) em consistência foram encontradas no mesmo material que foi aplicado diretamente da seringa, das pontas pré-dosadas ou da Hawe-Centrix. Quando aplicada a carga à resina colocada na ponta Hawe-Centrix encontrou-se uma consistência menor do material do que quando tirado diretamente da seringa. Não mostrou-se correlação entre a média de tamanho das partículas das resinas testadas e sua consistência. Entretanto, uma correlação positiva foi encontrada entre o volume de carga e a sua consistência para os valores fornecidos pelo fabricante. Baseado nestes resultados, as resinas compostas foram categorizadas em consistências baixa, média e alta. As diferenças na geometria, resultando em variação da resistência de superfície e pressão dentro de vários tipos de seringas, pode ser uma explicação para esses achados.

Um estudo de Bagis e Rueggeberg (1997) comparou a perda de massa em duas resinas compostas comerciais (Herculite XRV® baseada em BisGMA/TEGDMA e Occlusin®, UDMA/TEGDMA) à perda em monômeros individuais que compõem as resinas compostas: o BisGMA, o EBisGMA, o UDMA e o TEGDMA. O percentual de carga por massa de cada resina composta foi determinado por Termogravimetria (TGA - TA Instruments 2950) com razão de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 800°C , em atmosfera de ar. Para avaliar diferentes níveis de calor para pós-polimerização, amostras únicas das resinas compostas em forma de discos (1 X 5mm - 50mg) foram fotoativadas (500mW/cm^2 por 60s) e isotermicamente pós-polimerizadas na unidade de Termogravimetria a 50, 75, 100, 125 ou 150°C ao ar por 120 minutos. Os componentes individuais dos monômeros foram examinados quanto à perda de massa a $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ nas temperaturas específicas acima citadas. O conteúdo de

carga foi de 83,45% para o produto à base de UDMA/TEGDMA e 75,87% para o BisGMA/TEGDMA, levando 16,55% e 24,13% de componentes voláteis, respectivamente. Em ambos os produtos, o componente volátil aumentou com o aumento da temperatura e com a duração do calor. Porém, após as duas horas, o BisGMA/TEGDMA perdeu uma maior quantidade de massa que o produto de UDMA/TEGDMA. Quanto aos monômeros, a maioria perdeu pequena taxa de massa enquanto aumentava o nível de temperatura, entretanto, acima 100°C, a taxa de perda de massa do TEGDMA aumentou muito mais que nos outros monômeros. Contudo, o produto baseado no UDMA que continha maior quantidade de TEGDMA, ou seja, o monômero de maior volatilidade, mostrou somente uma rápida perda de massa durante curta aplicação de calor e rapidamente se estabilizou a um nível menor que o visto pelo produto à base de BisGMA. Os autores concluíram que a perda de massa durante a pós-polimerização não pôde ser atribuída à perda de um monômero específico.

Em 1999, Park *et al.* investigaram se porções de resinas compostas tomadas ao longo das seringas apresentavam os mesmos valores de contração de polimerização. Avaliaram também a possibilidade de diferença de contração de polimerização linear entre resinas apresentadas sob a forma de seringa ou de cápsulas pré-dosadas. Foram realizadas comparações entre as resinas Z-100[®], Tetric Ceram[®], Herculite XRV[®], Prodigy[®] e Aelitefil[®]. Com exceção do Aelitefil[®], os valores de contração de polimerização foram similares entre as diferentes seringas da mesma marca, independente de serem ou não do mesmo lote de fabricação. Para a resina Tetric Ceram[®], a porção mais próxima ao êmbolo mostrou a mais alta contração de polimerização. Para as resinas Z100[®] e Prodigy[®], este fato ocorreu no terço médio. Para a Herculite XRV[®], a variação foi totalmente irregular, supondo-se que estas variações sejam devidas a uma desagregação da matriz orgânica. As pontas pré-dosadas mostraram maior homogeneidade nos testes. Concluiu-se que as resinas compostas

sob a forma de apresentação em pontas pré-dosadas são mais recomendadas que as em forma de seringas e, ainda, que esta desagregação da matriz orgânica pode ter ocorrido tanto durante o processo de produção quanto no armazenamento das seringas.

Sabbagh *et al.*, em 2004, realizaram um estudo cujo objetivo era determinar os percentuais de carga inorgânica por massa e examinar a morfologia das partículas de algumas resinas compostas. Foram utilizadas 39 resinas compostas, incluindo resinas híbridas, de micropartículas, compactáveis, quimicamente ativadas, resinas *flow* e cerômeros. O conteúdo de silano foi determinado para dois tipos de carga, SiO₂ e partículas de vidro. Os percentuais de carga inorgânica por massa foram determinados por Termogravimetria (TG) e pela técnica de resíduo a ar, a 900°C, em três amostras de cada material. Para a TG, foi utilizado o TGA-7 (Perkin-Elmer) com razão de aquecimento de 30°C min⁻¹ ao ar, com fluxo de 30ml min⁻¹, de 30 a 900°C. O tamanho e forma das partículas de carga foram examinados ao MEV após dissolução da matriz orgânica. Na TG, o percentual de carga por massa variou entre 41,7 e 85,2%. Para as resinas *flow*, os valores variaram entre 45,8 e 66,5%, já para as resinas condensáveis entre 65,5 e 79,8% e para as micropartículas entre 41,7 e 59,8%. As resinas híbridas universais mostraram valores compreendidos entre 69,7% e 85,2%. Com a técnica de resíduo a ar, todos os materiais mostraram valores similares aos obtidos com a TG. Foram encontradas diferenças em dados fornecidos pelos fabricantes de até mais de 20%, em valores absolutos, para alguns materiais. As partículas de carga isoladas SiO₂ e partículas de vidro mostraram perda de massa variável tanto na TG quanto na técnica de resíduo a ar. As micropartículas silanizadas de SiO₂ apresentaram de 9,2 a 9,7% de perda e as partículas de vidro silanizadas, 4,4%. As partículas não silanizadas mostraram somente um pequeno percentual de perda de 0,1 e 0,7% para a SiO₂ e 1,6% para as partículas de vidro. Quanto à morfologia das cargas, estas se apresentaram de forma

angular, arredondada ou esférica dependendo do produto. A característica morfológica não foi relacionada à categoria do material.

Teshima *et al.* (2004) realizaram um estudo com o objetivo de examinar o comportamento e a decomposição de resinas dentais baseadas no BisGMA/TEGDMA de vários graus de conversão utilizando TG-GC/MS (Termogravimetria/Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa) e TG-MS (Termogravimetria/Espectrometria de Massa). O monômero-base foi uma mistura de 60:40 de BisGMA e TEGDMA. Um fotoiniciador foi adicionado ao monômero-base a diferentes concentrações de 0,25, 0,5, 1 e 1,5 mol%. As medidas de DSC (DSC-50/Shimadzu) foram realizadas em modo isotérmico a 25°C ao ar. Cada comonômero foi polimerizado com 4 LEDs. A corrente elétrica dos LEDs variou de 0,38 a 23 mA e produziu copolímeros de vários graus de conversão. Os experimentos de TG-GC/MS foram desenvolvidos num sistema acoplado de TGA-50 (Shimadzu) com GCMS-QP1100EX (Shimadzu) usando um tubo de transferência aquecido a 250°C. A TG/MS foi realizada com o mesmo sistema TG-GC/MS. Nas curvas TG/DTG, foram identificadas três fases (inicial, segunda e final) de decomposição térmica. A temperatura final foi constante a $436 \pm 1,6^\circ\text{C}$ independentemente do grau de conversão dos copolímeros, enquanto as temperaturas inicial e a segunda flutuaram irregularmente. A massa residual permaneceu constante com aproximadamente 9% por massa. Na Cromatografia Gasosa foram identificados os compostos ácido metacrílico (AM), o hidroxi-etil-metacrilato (HEMA), o ácido propiônico (AP) e o fenol, dentre outros. O maior pirolisado foi identificado como o monômero de TEGDMA. O AM e o HEMA foram detectados nos produtos pirolisados de todas as amostras na fase inicial e na segunda fase e o AP e o fenol foram detectados na fase final. Segundo os autores, no mecanismo de decomposição do copolímero de BisGMA/TEGDMA, o AM é produzido pela cisão residual de monômeros não polimerizados de BisGMA e TEGDMA e pelas cadeias poliméricas não cruzadas dos copolímeros de BisGMA/TEGDMA de forma similar ao polimetilmetacrilato. O HEMA é

também derivado de monômeros de TEGDMA. O fato do AM e do HEMA serem observados na fase de pirólise inicial e suas quantidades decrescerem como o aumento do grau de conversão dos copolímeros sugere que o AM e o HEMA tenham sido gerados a partir de monômeros residuais nos copolímeros de BisGMA/TEGDMA. O fato da quantidade de AP aumentar com o grau de conversão é uma evidência adicional para a produção do AP do copolímero BisGMA-TEGDMA. Em contraste, o fenol foi observado a 375-500°C na fase final de decomposição térmica nos experimentos e a quantidade permaneceu constante apesar da conversão dos copolímeros. Esses resultados apontam para a ocorrência de uma cisão específica na fase inicial e na segunda fase e de uma cisão aleatória da cadeia na fase final. O comportamento de decomposição térmica nas fases inicial e segunda foi afetado pelo grau de conversão dos copolímeros, mas não afetou a fase final. Uma análise de regressão mostrou uma forte correlação entre o grau de conversão dos copolímeros de Bis-GMA/TEGDMA e a temperatura.

Em 2007, Beun *et al.* compararam a fração inorgânica e as propriedades mecânicas de diferentes resinas compostas. Também foi investigado o grau de conversão dos materiais fotoativados usando unidades halógenas ou LED. Três resinas compostas de nanopartículas (Supreme[®], Grandio[®] e Grandio Flow[®]), quatro híbridas (Point-4[®], Tetric Ceram[®], Venus[®], Z100[®]) e duas micropartículas (A110[®], Durafill VS[®]) foram utilizadas. O conteúdo de carga por massa de três amostras de cada material foi medido por Termogravimetria (TGA/Mettler-Toledo). O programa térmico variou de 30 a 900 °C a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ ao ar. A morfologia das partículas foi determinada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 10.000X. As propriedades mecânicas medidas foram módulo de elasticidade estático e dinâmico, resistência flexural e microdureza Vickers. O percentual de carga das resinas compostas variou de 51,3% para o Durafill VS[®] a 84,1% para a Grandio[®]. Para os compósitos híbridos variou de 71,0 a 79,7%, para os de

micropartículas entre 51,3 e 54,9% e para as de nanopartículas entre 71,9 e 84,1%. Ao MEV, observaram-se partículas esféricas nas resinas compostas Z-100[®], Supreme[®] e Point-4[®] e partículas irregulares na Grandio[®], Grandio Flow[®], Tetric-Ceram[®] e Venus[®]. As resinas de micropartículas continham grandes agregados de carga de sílica embebidos em matriz orgânica pré-polimerizada e exibiram as propriedades mecânicas mais baixas. Todavia, as resinas compostas de nanopartículas mostraram propriedades mecânicas tão boas quanto as híbridas e foram recomendadas a serem utilizadas com as mesmas indicações para dentes posteriores.

3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial, ou DSC, é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980). Fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Na curva de DSC pode-se observar que quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar o calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo. Isto torna necessário marcar o sentido dos processos no gráfico resultante. A mudança da linha base significa uma mudança de fase, especialmente transição vítrea do material. Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica

pode ser vista na FIG. 2. Pela figura, o pico apresentado no sentido vertical decrescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva no sentido oposto, um pico exotérmico. As unidades dos eixos das ordenadas são: fluxo de calor em função do tempo/Temperatura.

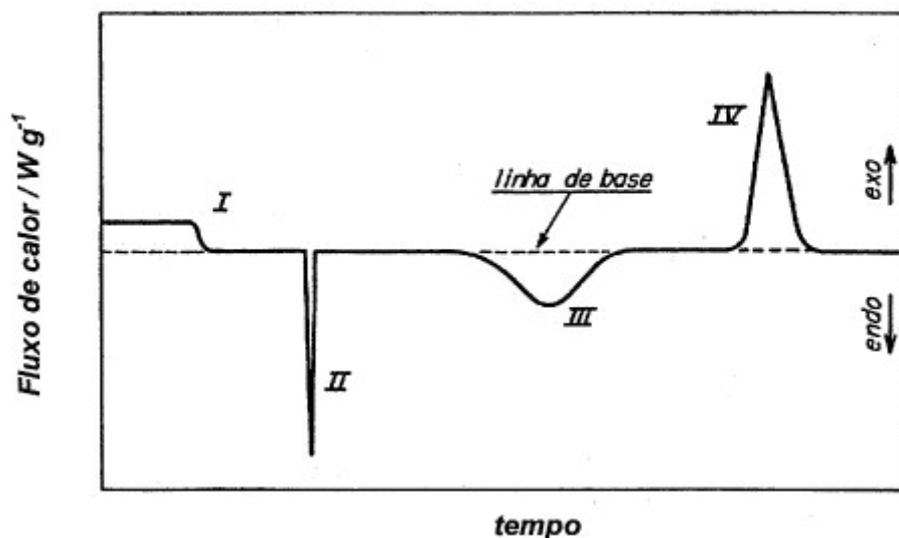


FIGURA 2 – Curva genérica para um experimento DSC: I) mudança de linha base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico.

FONTE: BERNAL *et al.*, 2002

Antonucci e Toth, em 1983, avaliaram a possibilidade de se utilizar o método de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para determinar a extensão de polimerização pelo monitoramento da entalpia, ou calor de reação, medida durante a polimerização de vários sistemas monoméricos experimentais quimicamente ativados. As amostras eram colocadas em um cadinho de alumínio e posicionadas na plataforma de aquecimento do equipamento (Perkin-Elmer DSC-2), o qual foi programado para um regime de aquecimento linear de $2,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Um cadinho similar, porém vazio, era utilizado como referência. Todas as amostras eram pesadas antes e depois do experimento, para assegurar que nenhuma perda de massa ocorreu durante o procedimento. O calor de polimerização observado ΔH_{obs} (cal g^{-1}) foi dado pela área abaixo da curva monitorada

durante o regime de aquecimento. Os autores concluíram que a DSC é um método simples e rápido de determinar o grau de conversão de monômeros em polímeros e de se efetuar uma comparação entre a polimerização de vários sistemas monoméricos.

No trabalho de Vaidyanathan *et al.* (1992) foi realizada a caracterização termoanalítica de resinas compostas ativadas por luz. Dentre os objetivos do trabalho estava avaliar os materiais quanto às variações de entalpia por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os materiais avaliados foram resinas compostas (Occlusin[®], Herculite[®], Estilux[®], Durafil[®], Heliosit[®] e Heliomolar[®]), compósitos experimentais e adesivos comerciais (Pentrafill II[®] e Postcom II[®]). Os experimentos foram realizados no módulo de DSC (Dupont[®]). Para a DSC, o calor de polimerização foi determinado em um segmento isotérmico a 25°C sob um programa térmico controlado. As amostras, com massa entre 15 e 30mg, foram inseridas em um cadinho de alumínio e fotoativadas com o ESPE Elipar Light[®]. O calor resultante durante a polimerização foi medido e representava a produção exotérmica total do sistema. A medida pela DSC revelou a presença de uma polimerização secundária após fotoativação em função do aquecimento. O calor de polimerização seguiu uma relação linear inversa com a fração de carga da resina que pode ser explicada pelo fato de o calor liberado decorrer somente da polimerização da matriz orgânica da resina no compósito e a matriz diminuir em unidade de massa no compósito com o aumento do conteúdo de carga.

Em 1995, Maffezzoli e Terzi estudaram o comportamento de polimerização de uma resina composta comercial (Pekalux[®]) por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA). Foram confeccionadas amostras planas com 4 a 6 mg de resina composta e espessura de 0,2 a 0,3 mm. O aparelho fotoativador foi acoplado tanto à DSC quanto à TMA. Dados isotérmicos de DSC e TMA, tomados nas mesmas temperaturas, foram processados a fim de obter o grau e a taxa

de reação. Na DSC, realizada a 40°C com cinco exposições à luz, o primeiro pico, obtido no material não polimerizado, foi calculado pela soma dos efeitos exotérmicos da reação de polimerização e do fluxo de calor da lâmpada. As outras quatro repetições de exposição à luz produziram áreas de picos similares, indicando que nenhuma outra reação adicional aconteceu, e foram atribuídas à saída de calor da lâmpada. Quando a mesma amostra foi aquecida a 10°C min⁻¹, imediatamente à exposição isotérmica, foi observado um pico típico de reatividade residual localizado à temperatura de 10-15°C maior que a temperatura de polimerização, indicando que o material não foi totalmente polimerizado. Contudo, quando uma amostra foi aquecida da mesma forma, mas estocada em um ambiente escuro por uma semana, os radicais desapareceram durante o armazenamento, e o pico não foi detectado, enquanto uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 10-20°C maior que a temperatura de polimerização foi claramente notada. Esta T_g foi observada aproximadamente à mesma temperatura inicial do pico de reatividade residual da amostra anterior, indicando que a reação no escuro, capaz de aumentar a T_g da matriz, foi detectável por DSC. A varredura de DSC, realizada a 10°C min⁻¹ em uma amostra pós-polimerizada a 150°C mostrou uma temperatura de T_g na faixa de 96 a 119°C. Neste experimento, o desenvolvimento completo da reatividade residual levou à T_g que pode ser considerada a máxima temperatura de transição vítrea do material estudado ($T_{g\ max}$). A temperatura de transição vítrea da resina não polimerizada foi de $T_{g0} = - 51^\circ\text{C}$. Na TMA, a amostra foi irradiada e uma contração repentina foi observada. Enquanto o fluxo de calor medido por DSC atingia o valor da linha base, após 30 segundos, a TMA pôde detectar a contração da amostra mesmo depois da interrupção da exposição à luz ($t > 30\text{s}$). Uma exposição subsequente, repetida após a estabilização do sinal não acarretou maior contração. Estes resultados indicam claramente que a TMA apresenta maior sensibilidade a baixas taxas de reação do que DSC e que nenhuma reação a mais pode ser medida após a vitrificação da amostra. Foi observado que

uma porção significativa da reação (aproximadamente 20%) ocorreu no escuro. Entretanto, a reação não foi instantaneamente impedida pela vitrificação antes da interrupção da exposição à luz, como sugerido na DSC.

Nomura *et al.* (2002) compararam, por meio de análise térmica, características de resinas compostas fotoativadas, utilizando duas fontes de luz do tipo convencional halógena e uma unidade de luz emitida por diodo (LED). Resinas experimentais, tendo como base uma mistura de BisGMA e TEGDMA, na proporção de 60:40 em massa, foram preparadas, variando na mesma proporção de 0,5 em massa de seus fotoiniciadores, que eram CQ/DMPT ou CQ/DMAEMA. Para a fotoativação dessas duas resinas, utilizou-se um tempo de 40s. A DSC foi o teste utilizado para examinar as características das resinas após a fotoativação. A energia utilizada para a decomposição das resinas foi calculada pelos picos endotérmicos das curvas obtidas quando as espécies eram submetidas a três diferentes razões de aquecimento, 5, 10 e 15°C min⁻¹ durante a DSC. A energia gasta para a decomposição dos espécimes onde se utilizou o LED como unidade fotoativadora foi maior que 220 kJ/mol. Já nos espécimes fotoativados com o uso de luz halógena, gastou-se menos que 192 kJ/mol. O ensaio de dureza Knoop das mesmas espécies foi medido e foi maior com o LED do que com a unidade de luz halógena. Entretanto, resinas fotoativadas com LED possuem um maior grau de polimerização e mais estabilidade tridimensional estrutural em comparação às resinas fotoativadas com lâmpadas halógenas.

O trabalho de Viljanen *et al.* (2007) objetivou determinar o grau de conversão das duplas ligações e as propriedades térmicas de copolímeros dendríticos e uma resina composta (Z100®). Os compósitos consistiram de monômeros dendríticos multifuncionais, metil metacrilato e proporções diversas de acetoacetoetil metacrilato (AAEM). Além disso, um dos

compósitos continha 1,4-butanodiol dimetacrilato. A canforoquinona e o 2-(N,N-dimetilamino) etil metacrilato foram usados como sistemas iniciadores ativados por luz. O grau de conversão foi determinado por FTIR e as propriedades térmicas por DSC (Q1000, TA Instruments). Cerca de 10mg de amostras fotoativadas foram aquecidas a uma razão de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de -20°C a 200°C em atmosfera de nitrogênio. Os espécimes foram mantidos nesta temperatura por um minuto e então resfriados a -20°C a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Após um minuto, uma segunda rampa de aquecimento foi realizada a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 200°C . Nas curvas, foram determinadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a entalpia da reação exotérmica encontrada somente na primeira rampa de aquecimento. Uma das amostras com diferentes concentrações de AAEM foi pós-polimerizada em um forno a 120°C por 15 minutos antes da análise por DSC. O grau de conversão dos copolímeros variou de 52 a 60% e aumentou com o aumento da concentração de AAEM. Os valores para resina composta variaram de 32-44%. As reações exotérmicas de 0,2-9,6 J/g que foram medidas na primeira rampa de aquecimento para os materiais experimentais fotoativados indicaram uma reatividade residual que aumentou com o aumento da concentração do AAEM. As temperaturas de transição vítrea para os copolímeros polimerizados foram de 112 a 116°C e para a resina composta de 84 - 87°C .

3.3 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

A Análise Termomecânica (TMA) é a técnica pela qual a deformação de uma substância é medida sob carga não oscilatória em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980). As alterações dimensionais (expansão térmica ou contração) podem ser observadas em

gráficos em função do tempo ou temperatura sob uma carga constante ou em condições sem carga.

Em um analisador termomecânico, o sensor empregado é um transformador diferencial linear variável (LVDT), que é posicionado no eixo de deslocamento do aparelho e detecta o quanto este eixo se desloca durante a análise. O registro da altura é efetuado quando a sonda de expansão é colocada sobre o corpo-de-prova, sendo a medida tomada pelo deslocamento vertical da sonda decorrente de uma alteração na dimensão da amostra que, por sua vez, é detectado pelo deslocamento do núcleo do LVDT. O material usado para a construção da sonda é o quartzo, que tem uma expansividade muito pequena ($0,6 \times 10^{-6}K^{-1}$) quando comparada a outros sólidos (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O corpo-de-prova não deve possuir irregularidades na superfície de contato com a sonda ou com o suporte. Quanto mais plana for a superfície, mais precisa será a resposta. A centralização da sonda sobre a amostra também colabora para a obtenção de melhores resultados. O passo subsequente consiste em levar a temperatura até o valor desejado, quando então se iniciam os ciclos de aquecimento e resfriamento contínuos, mantendo-se a mesma carga.

A etapa seguinte está relacionada com a execução dos cálculos para a obtenção dos coeficientes de expansão e das temperaturas de transição. Os cálculos são efetuados diretamente sobre os resultados obtidos, por intermédio da utilização de programa computacional fornecido pelo fabricante do aparelho.

Como foi dito anteriormente, o modo de expansão fornece dados relativos aos coeficientes de expansão térmica linear e as transições detectadas pela mudança destes coeficientes, ou seja, alterações na inclinação das curvas de expansão. A temperatura de transição vítrea é determinada

pelo ponto onde ocorre uma mudança no coeficiente de expansão. Este tipo de medida é geralmente aplicado a materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica relativamente extensos. Como não há um material de referência presente durante a medida, o instrumento componente de expansão não pode ser simultaneamente compensado, entretanto, este erro é usualmente desprezível e permite medidas simplificadas com somente uma sonda (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Em 1979, Powers *et al.* realizaram um estudo com o objetivo de determinar o CETL de sete resinas compostas comerciais (Adaptic[®], Adaptic Radiopaque[®], Concise[®], Nuva-Fil[®], Powderlite[®], Simulate[®] e Vytol[®]) e quatro selantes de cicatrículas e fissuras (Delton[®], Kerr Sealant[®], Nuva-Seal[®] e White Sealant System[®]). Para as resinas quimicamente ativadas, cinco espécimes cilíndricos (3,7mm de diâmetro X 7,7mm de espessura) de cada produto foram confeccionados em um molde metálico e colocados em um forno a 37°C por 90 segundos até a polimerização. Em seguida, foram estocados a seco por 24 horas antes do teste. As resinas Nuva-Fil[®] e Nuva-Seal[®] foram ativadas com luz ultravioleta em tubos de vidro por 20 minutos a uma distância de 5 cm. A expansão térmica foi medida por um analisador termomecânico (TMA - DuPont 941) a uma razão de aquecimento de 5°C min⁻¹. As curvas de expansão térmica foram obtidas na faixa de 0 a 60°C, com a sonda de quartzo aplicando uma pressão de 2 kPa nos espécimes. Os valores do coeficiente de expansão térmica para a Powderlite[®] foram obtidos com razões de pó/líquido de 1/1 e 1/2. Os valores do CETL foram determinados na primeira e segunda corrida. Estes valores foram mais baixos para a segunda corrida do que para a primeira entre 0 e 60°C. O aumento da alteração dimensional associado com a primeira corrida ocorreu a temperaturas entre 40 e 60°C para as resinas e selantes testados, provavelmente devido à liberação da tensão de compressão residual que é incorporada ao material durante a polimerização. A

temperatura em que esta liberação aparente da tensão começa é provavelmente a temperatura de transição vítrea da fase polimérica dos materiais testados. Dentre as resinas testadas, os materiais com partículas de vidro tiveram menores valores do CETL (0 a 60°C, 2ª. corrida) variando de 26,5 a 28,2 x 10⁻⁶ °C em relação às resinas com partículas de quartzo, cujos valores variaram de 32,2 a 43,7 x 10⁻⁶ °C. Dentre os selantes, o CETL variou de 70,9 a 93,7 x 10⁻⁶ °C. Os selantes com quartzo tiveram valores menores do CETL do que os produtos sem carga. Como um grupo, os selantes tiveram valores muito mais largos do CETL do que de resinas compostas. Ao diminuir-se o conteúdo de carga do Powderlite® em 5%, de 70,4% na proporção 1/1, para 65,8% na proporção 1/2, o CETL aumentou 25%, de 37,8 para 47,3 x 10⁻⁶°C, entre 0 e 60°C.

Já o trabalho de Raptis *et al.*, também de 1979, comparou propriedades físicas e mecânicas, dentre elas a expansão térmica, de quatro resinas compostas de micropartículas quimicamente ativadas (Isocap®, Isopast®, Silar® e Superfil®), uma resina fotoativada (Fotofil®) e uma de macropartículas quimicamente ativada (Concise®). Após a manipulação de acordo com as instruções dos fabricantes, os materiais foram inseridos em moldes com dimensões apropriadas para cada teste. Antes dos testes, as amostras foram armazenadas a 37°C em água destilada por 24 horas. A expansão térmica de seis amostras (3,7mm em diâmetro X 7,7 mm de comprimento) foi medida em um analisador termomecânico entre 0 e 60°C. Os CETL foram calculados entre 10 e 45°C. A Isocap®, Isopast® e Superfil® foram similares na maioria das propriedades. Comparadas com a Concise®, elas tiveram menores valores de conteúdo de carga inorgânica e módulo de elasticidade e maiores valores de absorção de água, profundidade de indentação e CETL. A Concise® e a Fotofil® tiveram o maior conteúdo de carga inorgânica. A Fotofil® apresentou menores valores de módulo de elasticidade, sorção de água e CETL que a Concise®.

Um estudo de Hashinger e Fairhurst, de 1984, mediu o coeficiente de expansão térmica de nove resinas compostas fotoativadas e armazenadas por períodos acima de seis meses, para verificar a relação carga/matriz orgânica e medir a absorção de água dos produtos (Adaptic[®], Finesse[®], Isopast[®], Miradapt[®], Prisma-Fil[®], Profile[®], Visio-Dispers[®], Visio-Fil[®] e P-10[®]). As análises gravimétricas dos resíduos foram realizadas e os valores do CETL foram determinados por um Dilatômetro Diferencial (Theta Industries Inc.) em duas corridas. Foram preparados seis espécimes de cada material (3mm de diâmetro X 25mm de comprimento), mantidos a 37°C e armazenados por um dia, quatro semanas e seis meses antes da expansão térmica ser medida. Os espécimes submetidos a duas corridas apresentaram na segunda corrida uma estabilidade térmica, uma vez que o comportamento de expansão não-linear não se repete nesta. Foi encontrada uma forte correlação inversa ($R=,94$) entre o conteúdo de carga e o CETL das resinas compostas. Como a água é mais absorvida pela matriz orgânica do que pela carga, os dois produtos com baixo conteúdo de carga (33% e 36% respectivamente) exibiram o maior aumento de massa. Ao final de oito semanas no dessecador a 37°C, as massas medidas para todos os espécimes foram menores que a massa original pela solubilidade e lixiviação da resina composta em água.

Söderholm, em 1984, investigou o CETL de resinas compostas experimentais contendo cargas tratadas ou não com silano em uma matriz de trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA). Os CETL foram medidos em um dilatômetro, onde cada amostra foi testada com aquecimento de 25 a 90°C, com aumento de temperatura de 4°C min⁻¹. Os resultados mostraram uma inversa relação linear entre o coeficiente de expansão térmica e a fração de carga ($p<0,05$). A alteração do CETL ocorreu entre a primeira e a segunda corrida, resultando em materiais com menores CETL ($p<0,05$). A investigação ao MEV mostrou uma diferença clara na morfologia das superfícies da fratura de compósitos tratados e não tratados com silano. A diferença pode ser relacionada ao tratamento com

silano e sua habilidade em formar uma adesão matriz-carga. As imagens mostraram que as cargas tratadas com silano estavam mais aderidas à matriz, em contraste com as cargas não tratadas.

Em 1989, Yamaguchi *et al.* realizaram um estudo com o objetivo de medir o CETL de sete resinas compostas fotoativadas (Quantum[®], Prisma Fil[®], Silux[®], Quantum PAC[®], Sinterfil[®], P-30[®] e Herculite[®]). As amostras foram preparadas em um molde metálico (3,7mm de diâmetro X 7,7mm de comprimento) pela técnica de inserção incremental e cada camada foi fotoativada por 30s. Após a remoção da amostra do molde, a luz foi novamente aplicada por mais 60s. Três amostras de cada material foram preparadas e estocadas por 24 horas no escuro. O CETL foi medido pelo analisador termomecânico (Modelo 941 - Du Pont). O instrumento foi calibrado e o deslocamento da sonda foi registrado na faixa de temperatura de 0 a 60°C. Para conseguir uma razão de aquecimento estável de 5°C min⁻¹, a amostra foi resfriada a -25°C, por nitrogênio líquido, antes do teste. Duas medidas foram obtidas consecutivamente em cada material para comparar a 1^a e a 2^a corridas. O CETL foi calculado a partir da curva obtida em três faixas de temperatura: 0-60°C, 10-45°C e 37°C. Houve diferenças significantes entre as faixas de temperatura, os produtos e as corridas. Somente a interação entre os produtos e as corridas foi significante. Em geral, os CETL foram menores na faixa de temperatura de 10-45°C e maiores a 37°C, porque a curva de expansão não foi linear em toda a faixa de temperatura. Na maioria dos casos, o CETL foi maior na 1^a corrida do que na 2^a corrida. Os CETL variaram muito dentre os materiais testados, sendo o mais alto coeficiente o da resina Sinterfil[®] e os menores das resinas P30[®] e Quantum PAC[®]. Neste estudo, não foi observada uma correlação significante entre o CETL e a fração de volume de carga. Contudo, os autores afirmam que o fator que mais afeta a expansão térmica de resinas compostas é a razão proporcional de partículas de carga na matriz orgânica. Entretanto, as características térmicas das partículas de carga, composição da matriz,

condição de silanização entre carga e matriz e grau de polimerização são fatores potenciais que afetam a expansão térmica.

Vaidyanathan *et al.*, em 1992, realizaram uma caracterização termoanalítica de resinas compostas fotoativadas que incluiu a avaliação da alteração dimensional por TMA. Os materiais avaliados foram resinas compostas (Occlusin[®], Herculite[®], Estilux[®], Durafil[®], Heliosit[®] e Heliomolar[®]), compósitos experimentais e adesivos comerciais (Pentrafill II[®] e Postcom II[®]). Nos compósitos experimentais três frações de volume de carga (0,45, 0,57 e 0,71) foram incorporados ao sistema resinoso fotoativado BisGMA/TEGDMA nas proporções de 80/20, 55/45 e 30/70. O estudo de TMA foi desenvolvido com uma taxa de aquecimento programada de 3°C min⁻¹. A alteração dimensional e os valores de CETL a diferentes temperaturas foram registrados em gráficos em função da temperatura. Análises de regressão dos valores do CETL e da alteração dimensional total mostraram relação inversa entre a quantidade e percentual de carga por massa. Dessa forma, as propriedades térmicas medidas parecem estar fortemente relacionadas com o conteúdo de carga das resinas compostas. A variação da alteração dimensional em função da temperatura em uma curva termomecânica mostrou alterações pronunciadas do coeficiente de expansão térmica em faixas de temperatura reproduzíveis. Em alguns materiais, houve um decréscimo de três vezes no coeficiente de expansão, por volta de 54°C, e um subsequente aumento de três vezes, por volta dos 93°C. A diminuição inicial no CETL foi provavelmente devida a uma polimerização secundária e conseqüente contração da resina. Foram encontrados também CETL negativos indicando uma contração pronunciada. As curvas de DSC mostraram um processo exotérmico nesta faixa dando suporte para a afirmação de contração devido a polimerização secundária. O aumento no CETL a 93°C pode indicar tanto que a polimerização secundária se completa antes desta temperatura ou pode ser resultado da transição vítrea.

Versluis *et al.* (1996) desenvolveram um método empregando um medidor de pressão para determinar o coeficiente de expansão térmica de resinas compostas e estudar o comportamento de transição em função da temperatura e repetidos ciclos térmicos. Foram avaliadas sete resinas compostas fotoativadas comercialmente disponíveis (Z100[®], Herculite XR[®], P50[®], Prisma APH[®], Conquest[®], Heliomolar[®] e Silux Plus[®]). Cada grupo de 5 amostras foi termociclada por três vezes entre 26 e 75°C. Cada corrida durou cinco minutos e os dados foram coletados somente durante o aumento de temperatura. Os experimentos foram executados em um forno de convecção mecânico, controlado entre a temperatura ambiente de 26°C a 75°C. Amostras de resina composta não polimerizada (incremento único de 2,5mm de espessura) foram colocadas no topo de um medidor de pressão biaxial (CEA-06-032WT-120) e a ponta de um termopar foi colocada 1 mm dentro da resina composta, a cerca de 1,5 mm de altura, medida a partir de uma superfície do medidor de pressão. As amostras foram submetidas a fotoativação por dois minutos, a 500mW/cm² (Visilux 2, 3M), a cerca de 1 mm acima da amostra. O CETL foi quase linear na faixa de temperatura considerada (26-75°C) para todos os compósitos ($r > 0,99$) e diminuiu com cada termociclo consecutivo ($p < 0,1$). A relação entre a porcentagem da carga inorgânica por volume e o coeficiente de expansão térmica apresentou uma correlação inversa apenas na 3^a ciclagem térmica.

Em 2003, Kerby *et al.* realizaram uma investigação para avaliar a tenacidade à fratura e a temperatura de transição vítrea do sistema resinoso baseado em BisGMA/TEGDMA modificado por um terpolímero polimetacrilato-terminal (butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico) a 5, 10 e 15% por peso. Para o teste de tenacidade à fratura, oito discos com dimensões de 8 x 2mm foram preparados com as resinas modificadas e puras ativadas com uma unidade de luz visível por 80 segundos. A tenacidade à fratura relativa foi determinada nos discos com a técnica produzida por uma lâmina de acordo com a ASTM (399-83-1992). Os

espécimes foram mantidos em água destilada a $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ por sete dias e então fraturados em uma máquina de teste universal (Instron®), no modo de tração, a uma razão de deslocamento de $0,5\text{mm min}^{-1}$. O comportamento da expansão térmica linear da formulação da resina foi avaliado por TMA (Modelo 2949, TA Instruments) para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). Espécimes cilíndricos ($n = 6$) de formulações de resinas puras e modificadas, com dimensões de $3\text{mm} \times 6\text{mm}$, foram preparados, polimerizados por 80s e armazenadas tanto molhadas (água destilada a $37\pm 2^{\circ}\text{C}$) quanto em condições secas por 7 dias. A análise por TMA foi realizada com uma sonda de expansão a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As temperaturas de transição vítrea em $^{\circ}\text{C}$ foram determinadas a partir dos termogramas. Os testes indicaram significativa melhora na tenacidade à fratura em sistemas de resina modificados. A incorporação de 10% do terpolímero poli(butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico) na resina resultou em mais de 25% de aumento na tenacidade à fratura quando comparado com o grupo controle não modificado. Não foram encontradas diferenças significantes entre resinas modificadas com 5% ou 15% das resinas não modificadas. Temperaturas de transição vítrea mais altas foram notadas em espécimes armazenados em condições secas quando comparadas com os que foram armazenados em condições úmidas por sete dias. Entretanto, a diminuição da temperatura de transição vítrea entre armazenagem seca ou úmida foi nitidamente menor nos sistemas de resina modificados. A natureza hidrofílica da molécula modificada aumenta a resistência da resina polimerizada final que resulta em uma T_g úmida mais elevada comparada com a resina não modificada polimerizada. O terpolímero metacrilato terminal hidrofóbico deve ser um agente endurecedor mais apropriado no sistema de resina BisGMA do que os modificadores uretanos atualmente disponíveis.

Em 2004, Sideridou *et al.* estudaram as características de expansão térmica de compósitos preparados pela fotopolimerização de monômeros

dimetacrilatos de BisGMA, TEGDMA, UDMA, BisEMA ou PCDMA e de resinas compostas comerciais fotoativadas, cuja matriz orgânica é baseada em diferentes combinações dos monômeros acima. As resinas compostas avaliadas foram a Z-100 MP[®] (copolímero do BisGMA/TEGDMA), a Filtek Z-250[®] (copolímero BisGMA/BisEMA/UDMA), a Sculp-It[®] e Alert[®] (copolímero de BisEMA/PCDMA). O coeficiente de expansão térmica das resinas compostas e dos monômeros foi medido por TMA em amostras secas e úmidas e em amostras aquecidas a 100°C por uma, três e seis horas. Os monômeros dimetacrilatos tornaram-se fotopolimerizáveis adicionando-se 0,65% por peso de canforoquinona (CQ) como fotoiniciador e 0,61% por peso de 2-(N,N dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA) como agente redutor. Discos (7mm de diâmetro x 2mm de espessura) foram fabricados em um molde de alumínio para as resinas puras e em um molde de teflon para as resinas compostas. Os monômeros dimetacrilato foram fotoativados por 240s e as resinas por 80s, em cada lado. Para estudar o efeito da saturação de água no CETL e na transição vítrea, novos espécimes foram preparados e após irradiação foram imersos em água destilada a 37°C por sete dias para os monômeros e 30 dias para as resinas compostas. Depois de retirados, foram secos e medidos. Além disso, os espécimes de todos os materiais utilizados foram colocados após irradiação em um forno regulado para 100°C por 1, 3 e 6 horas. Finalmente, os espécimes de BisEMA, PCDMA, Sculp-It[®] e Alert[®] foram preparados com espessuras diferentes e estudados. Para cada resina ou monômero avaliado, quatro discos foram preparados. O CETL foi medido usando o TMA (TMS-2, Perkin-Elmer) com a carga de 1gf. O deslocamento da sonda que estava em contato com o espécime foi registrado na faixa de temperatura de 0-80°C a uma razão de 5°C min⁻¹. Após cada medida, a máquina foi rapidamente resfriada a uma razão de 20°C min⁻¹ e o CETL para cada espécime foi calculado. Três medidas consecutivas foram tomadas para cada espécime. O registro de T_g envolveu a extrapolação da inclinação da curva de deslocamento da sonda antes e depois da transição. A média de valores e o desvio padrão

foram calculados para cada grupo de 4 espécimes. A análise termomecânica (TMA) de resinas dentais preparadas pela fotoativação dos monômeros BisGMA, TEGDMA, UDMA, BisEMA e PCDMA mostraram que o CETL das resinas depende de sua estrutura química. Para intervalos de temperatura de 0-60°C foram encontrados $120,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $110,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $118,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, respectivamente para as resinas de BisGMA, TEGDMA e UDMA; estes valores são similares e mais baixos do que as resinas de BisEMA e PCDMA ($193,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $173,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Todas as resinas mostraram a existência de uma T_g de aproximadamente 35-47°C e o CETL acima da T_g (estado borrachoso) foi sempre mais alto do que abaixo da T_g (estado vítreo da resina). A TMA das resinas comerciais mostrou que seu CETL depende principalmente do conteúdo de carga e também da estrutura química da matriz orgânica da resina. Os monômeros mostraram a T_g por volta de 40-45°C e o CETL acima da T_g é discretamente maior que abaixo da T_g . A TMA de resinas e monômeros mostrou que a primeira corrida não apresentou resultados reprodutíveis e precisos e que esta corrida é necessária para condicionar a amostra e o grupo; a segunda e terceira corridas apresentaram resultados reprodutíveis. A TMA de resinas saturadas pela água e monômeros após condicionamento em água destilada a 37°C por sete dias (resinas) e 30 dias (monômeros) mostraram que a sorção de água acontece durante as corridas. O CETL de amostras úmidas calculadas da 2ª corrida foi maior que as correspondentes amostras secas e a T_g levemente menor, exceto para o caso da resina de BisEMA. O pós-aquecimento dos materiais estudados por 1, 3 e 6hs mostrou somente para resinas um decréscimo do CETL e aumento da T_g após aquecimento por uma hora e nenhuma alteração significativa após 6 horas de aquecimento. A espessura das amostras não interferiu nos valores do CETL medidos.

4 ARTIGOS

4 ARTIGOS

Este capítulo é composto por três artigos científicos que respondem aos objetivos específicos propostos. Todos foram formatados nos termos exigidos pela revista “Química Nova” e representam a base dos trabalhos a serem enviados para a publicação. Abaixo, os respectivos títulos.

ARTIGO 1 – Caracterização de uma resina composta de nanopartículas por análise térmica

ARTIGO 2 – Influência do tempo de armazenamento em uma resina composta de nanopartículas investigado por Termogravimetria

ARTIGO 3 – Influência das condições de armazenagem e pressão em resina composta de nanopartículas por Termogravimetria

4.1 ARTIGO 1

CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA COMPOSTA DE NANOPARTÍCULAS POR ANÁLISE TÉRMICA

ABSTRACT

The aim of this study was the characterization of a nanofilled composite resin and the evaluation of its homogeneity by thermal analysis. Three syringes were analyzed by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry and Thermomechanical Analysis. The curves of TG/DTG showed similar patterns of decomposition. The weight fraction of inorganic fillers was around 71.5%, showing homogeneity of distribution throughout the syringes. The DSC curves showed a glass transition ranged between 94 and 105°C and eventually an exotherm at ~160°C. The TMA showed that the values of the coefficient of thermal expansion varied inside the syringe.

Keywords: Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry and Thermomechanical Analysis

INTRODUÇÃO

Na década de 60, quando foram introduzidas no mercado odontológico, as resinas compostas ativadas quimicamente surgiram com uma forma de apresentação que consistia de um sistema com duas pastas, sendo uma delas a pasta base e a outra a iniciadora, distribuídas em dois potes distintos. Com a introdução das resinas fotoativadas, houve a necessidade de se alterar esta forma de apresentação. Passou-se, assim, à utilização de seringas, que mantinham o material abrigado da luz.

Diversas modificações foram realizadas na formulação das resinas compostas desde seu surgimento. Um dos mais importantes avanços nos últimos anos foi a aplicação da nanotecnologia. Estas resinas são indicadas para a restauração de dentes anteriores e posteriores e apresentam melhores propriedades mecânicas e estéticas pela incorporação de cargas vítreas de tamanho nanométrico variando de 5–100 nanômetros¹.

Alguns autores^{2,3} sugerem que a resina composta sofre modificações dentro da sua embalagem com o passar do tempo. A alteração do aspecto macroscópico da resina ao final da seringa é comumente observada por Cirurgiões-Dentistas que utilizam o material. Park *et al.*⁴ ao examinarem 15 áreas ao longo de seringas de resinas compostas verificaram a heterogeneidade dos valores de contração de polimerização em uma das

marcas comerciais estudadas. Também a área dentro da seringa que apresentava maior valor de contração variou entre as marcas comerciais. Ao compararem embalagens, em seringas multidoses e pontas pré-dosadas, concluíram que estas últimas mostravam maior homogeneidade sem, contudo, concluir se a heterogeneidade encontrada na seringa deveu-se a um desarranjo do monômero após o envase ou durante o processo de fabricação.

Na literatura, não foram encontrados trabalhos que avaliaram a homogeneidade da resina composta logo após sua fabricação e envase em seringas. Técnicas de análise térmica como a Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA) são usadas tradicionalmente na caracterização de uma variedade de materiais como metais, cerâmicas, têxteis, carvão, minerais e outros, e têm sido muito utilizadas na caracterização do perfil de decomposição de polímeros⁵. Estas técnicas vêm sendo empregadas também em resinas compostas para determinar o percentual de carga inorgânica por massa por TG^{1,6-9}, as alterações de entalpia por DSC¹⁰⁻¹³ e as alterações dimensionais por TMA^{10,14-19}.

O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização térmica de uma resina composta de nanopartículas (Concept Advanced®) e avaliar a sua homogeneidade logo após o envase em seringa de apresentação comercial

multidose por meio de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA).

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se uma resina composta de nanopartículas (Concept Advanced - Vigodent), recém-fabricada, indicada para restaurações de dentes anteriores e posteriores. Segundo o fabricante, o material é composto quimicamente pelas seguintes substâncias: BisGMA (Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato), UDMA (Uretano dimetacrilato), éster do ácido metacrílico e silicato de bário e alumínio.

Três seringas vazias, identificadas como Y, R e B, foram cortadas em seu longo eixo, vedadas e depois preenchidas com a resina composta. Após o preenchimento pelo fabricante, as seringas foram abertas e o conteúdo das seringas foi dividido em cinco regiões no sentido de seu comprimento, sendo cada uma delas subdividida em três porções: superior (A), média (B) e inferior (C). Tal procedimento permitiu que fossem analisadas 15 regiões ao longo de cada seringa, conforme ilustrado na Figura 1.

Cada região foi investigada por três técnicas de análise térmica, a Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Termomecânica (TMA). As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança, modelo TG-50 (Mettler-STARe), na faixa de temperatura de 25 a 650°C, sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 200mL min⁻¹ e com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Foi utilizado o cadinho de alumina, contendo massa de amostra de 33 ± 1mg, não polimerizada. O programa STARe, acoplado ao sistema, foi utilizado para calcular o percentual da perda de massa correspondente à parte orgânica da resina. Os resíduos, considerados como a fração inorgânica, foram obtidos diretamente da porcentagem do produto de decomposição térmica na temperatura de 630°C.

Para as análises por DSC e TMA, as amostras foram confeccionadas em uma matriz de aço com 3mm de diâmetro X 1mm de espessura e depois fotoativadas por 20 segundos com um aparelho Optilux 300 (Demetron) previamente calibrado a 400mW/cm². Para a obtenção das curvas de DSC, utilizou-se um aparelho da marca Shimadzu, modelo DSC-50. As amostras foram transferidas para os cadinhos de alumínio e analisadas seguindo um programa de aquecimento entre 25 e 250°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50mL min⁻¹. As curvas de TMA foram obtidas em um aparelho TMA-50 (Shimadzu) na faixa de temperatura entre 25 e 150°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG de todas as amostras analisadas nas três seringas (Y, R e B) apresentaram comportamento térmico semelhante de perda de massa independente da área em que se encontrava dentro das mesmas. As figuras 2 e 3 mostram perfis típicos de decomposição térmica das seringas analisadas por TG e DTG.

A análise das curvas TG permitiu verificar a existência de três etapas de decomposição em todas as amostras, sendo que a primeira etapa apresenta temperaturas de início e fim bem definidas, ao contrário das demais. Geraram-se as curvas de DTG para permitir melhor determinação do intervalo de decomposição entre as etapas e as temperaturas da velocidade máxima de decomposição (temperaturas dos picos das DTG).

As etapas de decomposição foram associadas à decomposição da matriz orgânica das resinas, conforme proposto anteriormente por Acharya e Greener⁶, Khan *et al.*⁷, Tyas, Jones e Riskalla⁸, Sabbagh *et al.*⁹ e Beun *et al.*¹. Segundo o fabricante, os compostos existentes em maior concentração na matriz são o BisGMA e o UDMA.

A primeira etapa de decomposição, com intervalo de temperatura média entre 123 e 260°C, apresentou um comportamento semelhante para todas as amostras analisadas nas três seringas e uma perda de massa média de 4,8%. Este mesmo comportamento foi observado para a terceira etapa entre 454 e 550°C com perda de massa média de 5,7%. Acredita-se que a maior contribuição em relação à perda de massa na primeira etapa seja do BisGMA, já que as poliuretanas (UDMA) iniciam a sua decomposição em atmosfera inerte a temperaturas acima de 200°C²⁰.

Já a segunda etapa apresentou a perda de massa mais significativa entre as temperaturas médias de 260 e 454°C, com decomposição em torno de 17,4% da massa total da amostra. O valor do pico máximo de temperatura observado nas curvas DTG foi, na média, de 401°C. Nesta etapa, verificou-se em algumas das curvas DTG, a presença de picos simétricos; em outras, picos assimétricos com um único mínimo e ainda curvas com desdobramento do pico. O desdobramento do pico foi associado à perda de massa de mais de um composto químico com estabilidade térmica diferenciada, sendo aleatória a distribuição dos componentes da resina ao longo da seringa. Os valores das temperaturas de velocidade máxima de decomposição na DTG são mostrados na tabela 1.

Embora não se possa comparar diretamente resultados de diferentes estudos devido à variabilidade de materiais, equipamentos e condições

experimentais, os resultados deste trabalho mostram consonância com curvas de decomposição térmica em três etapas mostradas por Vaidyanathan *et al.*¹⁰, Sabbagh *et al.*⁹ e Teshima *et al.*²¹.

A massa residual encontrada mostrou homogeneidade de distribuição em todas as 45 amostras ao longo das seringas e foi relacionada à carga inorgânica, como mostrado por outros autores^{1,6-9}. O valor encontrado de 71,5% por massa difere daquele fornecido pelo fabricante de 77,5%. Sabbagh *et al.*⁹ também encontraram discrepância de valores ao examinarem resinas compostas para determinar o percentual de carga inorgânica por massa por TG. Atribuíram essa diferença aos métodos de medida empregados, já que alguns fabricantes parecem avaliar o percentual de carga antes do processo de silanização da carga ou incluem o percentual do recobrimento do silano em seus cálculos. Outra explicação seria ainda a inclusão da resina pré-polimerizada como parte do conteúdo de carga.

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 4 mostra as curvas DSC das amostras retiradas ao longo da seringa Y. Os resultados para as três seringas apresentaram dois eventos principais: a temperatura de transição vítrea (T_g) e um pico exotérmico próximo a 160°C.

Os valores das temperaturas de transição vítrea determinados através de DSC (Tabela 2) seguem o mesmo padrão dos relatados para compostos da classe dos acrilatos, como o polimetilmetacrilato²². A variação entre 94 e 105°C observada para as temperaturas de transição vítrea, tendo-se uma mediana de 98°C, podem ser consideradas como homogêneas e não relacionados com as características do material. A granulometria da amostra, sua posição no cadinho e as condições de medida são responsáveis por esta variação, devendo-se acrescentar, ainda, que o desvio esperado do aparelho é de $\pm 3^\circ\text{C}$.

Observou-se um evento exotérmico por volta de 160°C, que variou de 2,3-15,2 mJ e que pode ser atribuído a uma polimerização secundária de monômeros residuais. Viljanem *et al.*¹³ encontraram um perfil de curva muito semelhante aos deste trabalho ao estudarem as propriedades térmicas de copolímeros dendríticos e de resinas compostas. A tabela 2 mostra que as curvas da porção A não apresentaram picos exotérmicos, à exceção de duas amostras. Para a porção C, apenas quatro amostras não apresentaram picos exotérmicos. Em contrapartida, a porção mediana B, apresentou picos em todas as amostras, à exceção da primeira. Acredita-se que estes resultados, devem ser creditados à metodologia utilizada. As amostras utilizadas para a porção B foram obtidas após a terceira abertura da seringa ao meio ambiente. O contato com o oxigênio e com a luminosidade do ambiente, associados à heterogeneidade do material, podem ser apontados como responsáveis por estes eventos.

Análise Termomecânica (TMA)

As curvas de TMA mostraram as alterações dimensionais em função da temperatura, com três inclinações pronunciadas (Fig. 5). Os valores dos coeficientes de expansão térmica foram calculados nas três faixas de temperatura para as três seringas e os valores encontrados ao longo da seringa Y podem ser vistos na Tabela 3. A tabela apresenta os valores para cada porção examinada obtidos diretamente da curva e a Tabela 4 apresenta as médias e desvios-padrão das três etapas encontradas.

Na primeira etapa, analisada da temperatura ambiente até $\sim 50^{\circ}\text{C}$, a alteração mais comum foi a expansão, que pode estar associada à liberação do estresse compressivo residual como justificado por Yamaguchi *et al.*¹⁷. Todavia, deve-se salientar a não homogeneidade da amostra. Para esta primeira etapa, obteve-se uma média de $21,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ e um desvio padrão de $15,6 \times 10^{-6}/\text{K}$.

Para a segunda etapa, compreendida entre as temperaturas de $\sim 50^{\circ}\text{C}$ a 100°C , observou-se tanto o fenômeno da expansão quanto da contração. A homogeneidade para esta etapa foi a menor entre as três. Neste estudo, não foi possível relacionar o coeficiente de expansão térmica negativo apresentado por algumas amostras com a polimerização secundária, como sugerido por Vaidyanathan *et al.*¹⁰.

Também como as demais, a terceira e última etapa, medida entre as temperaturas de 100 a 150°C, apresentou uma expansão com súbito aumento do coeficiente de expansão térmica. Nesta etapa, verificou-se média de $35,4 \times 10^{-6}/K$ e desvio padrão de $16 \times 10^{-6}/K$. Parece válido sugerir que esta expansão esteja relacionada com a temperatura de transição vítrea também preconizado por Vaidyanathan *et al.*¹⁰ e Sideridou *et al.*¹⁹.

CONCLUSÕES

As curvas TG/DTG das amostras analisadas mostraram o mesmo padrão de decomposição em três etapas com percentuais de perda de massa semelhantes. O resíduo final, considerado como percentual de carga inorgânica, mostrou homogeneidade ao longo das seringas apresentando o percentual de 71,5% por massa. A DSC mostrou transição vítrea na faixa de 94 a 105°C e um evento exotérmico a $\sim 160^\circ C$. A TMA mostrou três faixas de alterações dimensionais sem homogeneidade de resultados.

REFERÊNCIAS

1. Beun, S.; Glorieux, T.; Devaux J.; Vreven J.; Leloup G.; *Dent. Mater.* **2007**, 23, 51.
2. Braem, M. J.; Lambrechts, G.; Davidson, C. L.; Vansant, E. F.; Vanhoof, C.; *Dent. Mater.* **1993**, 9, 23.

3. Opdam, N. J. M.; Roeters, J. J. M.; Peters, T. C. R. B.; Burgersdijk, R. C. W.; Kuijs, R. H.; *Dent. Mater.* **1996**, 12, 350.
4. Park, S. H.; Krejci, I.; Lutz, F.; *Dent. Mater.* **1999**, 15, 442.
5. Mothé, C. G.; Azevedo, A.D. Em *Análise Térmica de Materiais*, Editora: São Paulo, **2002**, 300.
6. Acharya, A.; Greener, E. H.; *J. Dent. Res.* **1972**, 51, 1363.
7. Khan, A. M., Suzuki, H.; Nomura, Y.; Taira, M.; Wakasa, M.; Shintani, H.; Yamaki, M.; *J. Oral Rehabil.* **1992**, 19, 361.
8. Tyas, M. J.; Jones, D.W.; Riskalla, A. S.; *Dent. Mater.* **1998**, 14, 424.
9. Sabbagh, J.; Ryelandt, L; Bacherius, L; Biebuyck, J. J.; Vreven, J.; Lambrechts, P.; Leloup, G.; *J. Oral Rehabil.* **2004**, 31, 1090.
10. Vaidyanathan, J.; Vaidyanathan, Y.; Wang, Y.; Viswanadhan, T.; *J. Oral Rehab.* **1992**, 19, 49.
11. Maffezzoli A.; Terzi, R.; *Thermochim. Acta* **1995**, 269-270, 319.
12. Nomura Y.; Teshima, W.; Tanaka, N.; Yoshida, Y.; Nahara, Y.; Okazaki, M.; *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 63, 209.
13. Viljanen E.K.; Skrifvars M.; Vallittu P.K.; *Dent. Mater.* **2007**, 23, 1420.
14. Powers, J. M.; Hostetler, R. W.; Dennison, J. B.; *J. Dent. Res.* **1979**, 58, 584.
15. Raptis, C. N.; Fan, P. L.; Powers, J. M.; *J. Am. Dent. Assoc.* **1979**, 99, 631.
16. Söderholm, K. J. M.; *J. Dent. Res.* **1984**, 63, 1321.

17. Yamaguchi, R.; Powers, J. M.; Dennison, J. B.; *Oper. Dent.* **1989**, 14, 64.
18. Kerby, R. E.; Tiba, A.; Knobloch, L. A.; Schricker, S. R.; Tiba, O. J. *Oral Rehabil.* **2003**, 30, 780.
19. Sideridou, I.; Achilias, D. S.; Kyrikou, E.; *Biomaterials* **2004**, 25, 3087.
20. Wooley, K. L.; *Macromolecules.* **1972**, 25, 94.
21. Teshima, W.; Nomura, Y.; Ikeda, A.; Kawahara, T.; Okazaki, M.; Nahara, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 167.
22. Canevarolo Jr, S. V. Em *Ciência dos polímeros*, Artliber Editora: São Paulo, **2002**, 183.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B

Figura 2 - Curvas TG obtidas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento da seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C.

Figura 3 – Curvas DTG geradas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento da seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C.

Figura 4 – Curvas DSC da seringa Y para as 15 amostras retiradas ao longo do seu comprimento: (a) região A; (b) região B; (c) região C.

Figura 5 – Curvas de TMA ilustrando a variação das alterações dimensionais: (a) expansão nas três etapas da amostra R01C; (b) notar contração na segunda etapa da amostra B02A.

Tabela 1 - Temperaturas máximas da segunda etapa de decomposição obtidos através das curvas DTG das amostras de diferentes regiões da seringa R.

Tabela 2 – Temperaturas de transição vítrea e temperaturas de picos exotérmicos das 15 porções de cada seringa Y, R e B.

Tabela 3 – Coeficiente de expansão térmica linear das porções da seringa Y. Valores obtidos diretamente das curvas.

Tabela 4 – Médias e desvios-padrão para as três etapas encontradas.

ILUSTRAÇÕES

Figura 1

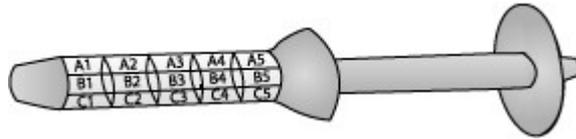
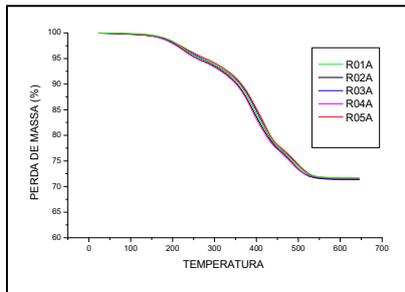
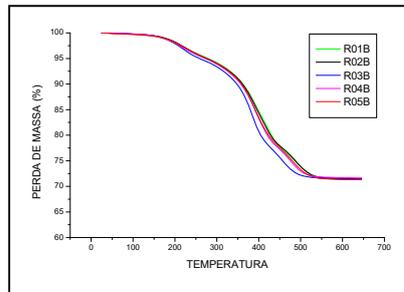


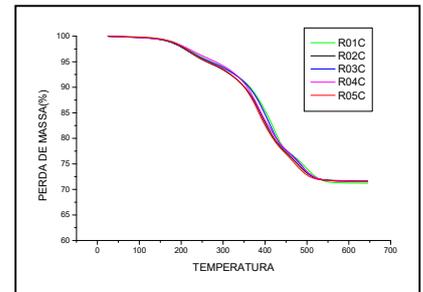
Figura 2



(a)

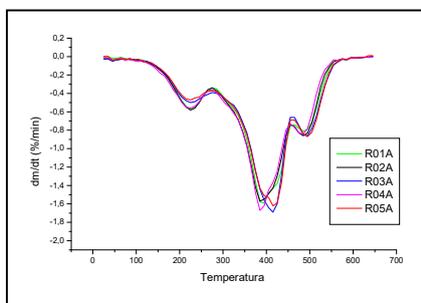


(b)

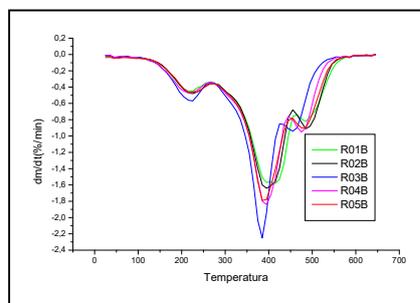


(c)

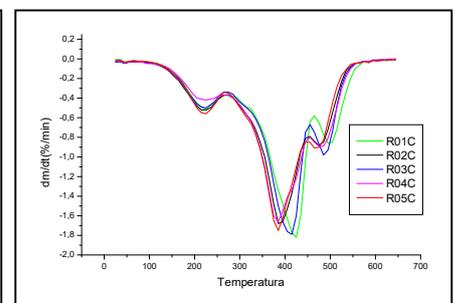
Figura 3



(a)

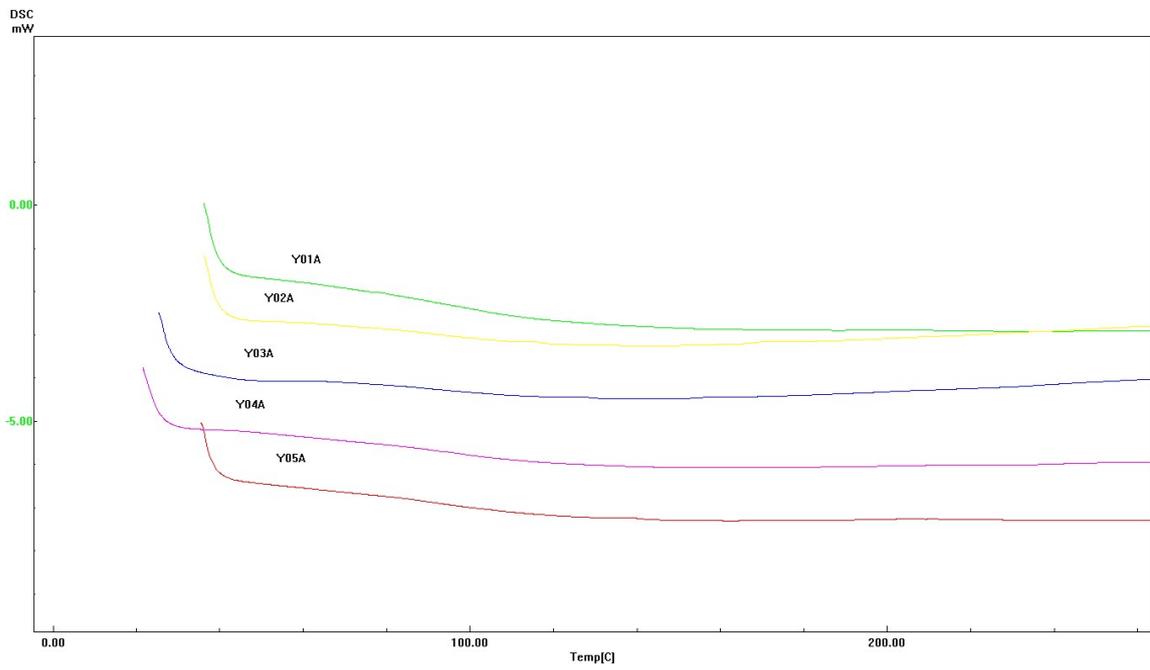


(b)

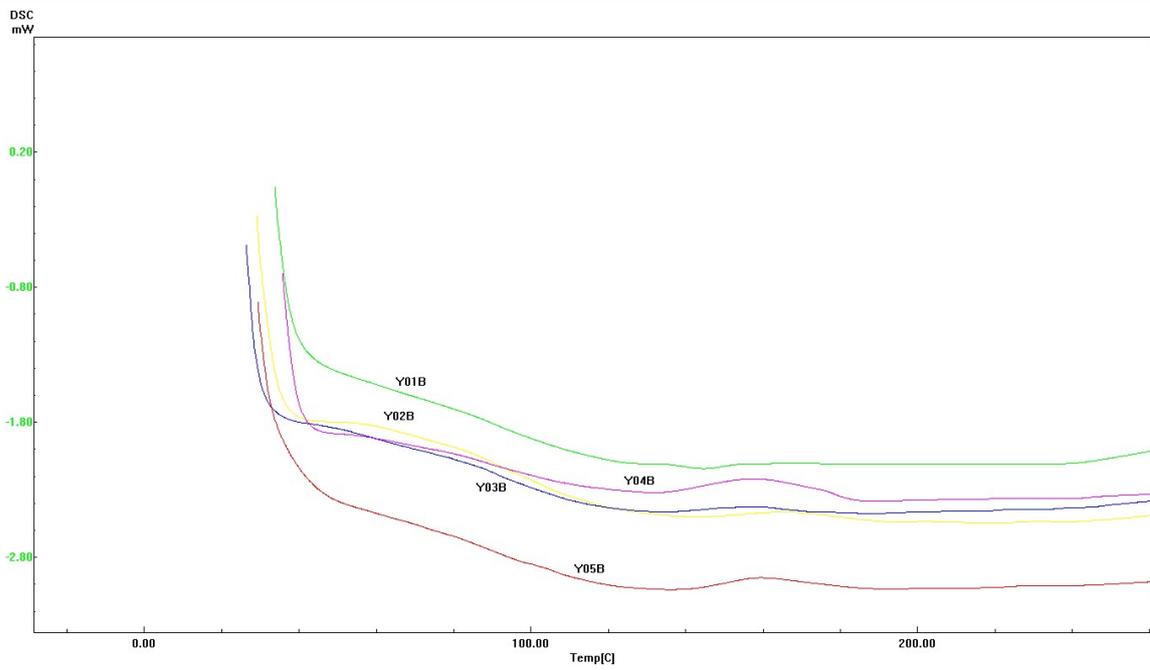


(c)

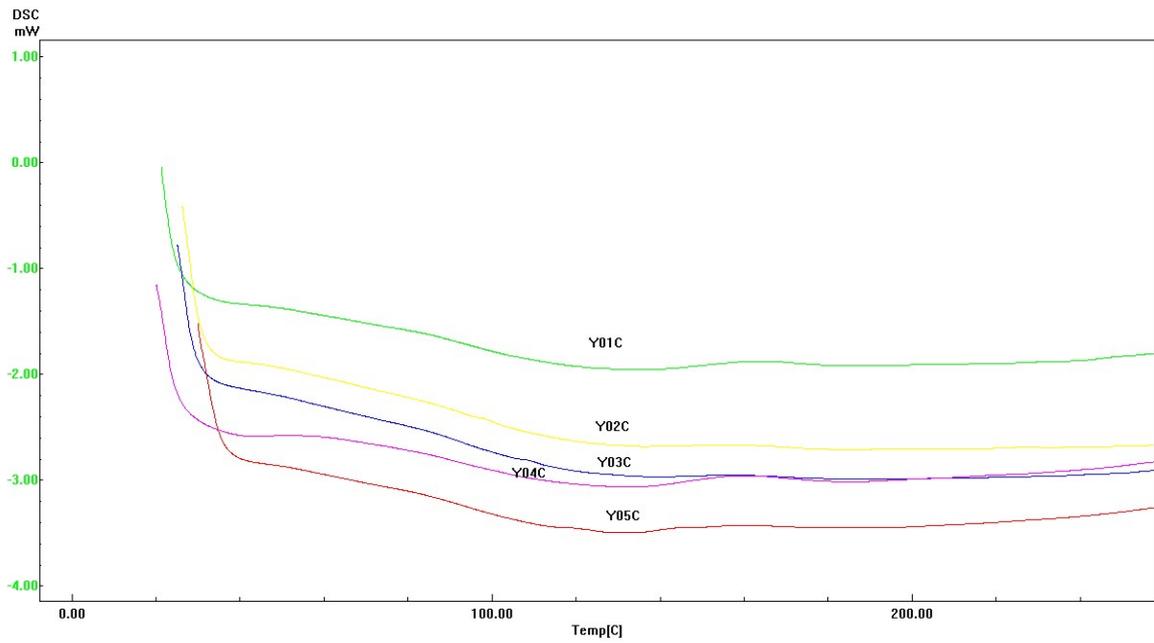
Figura 4



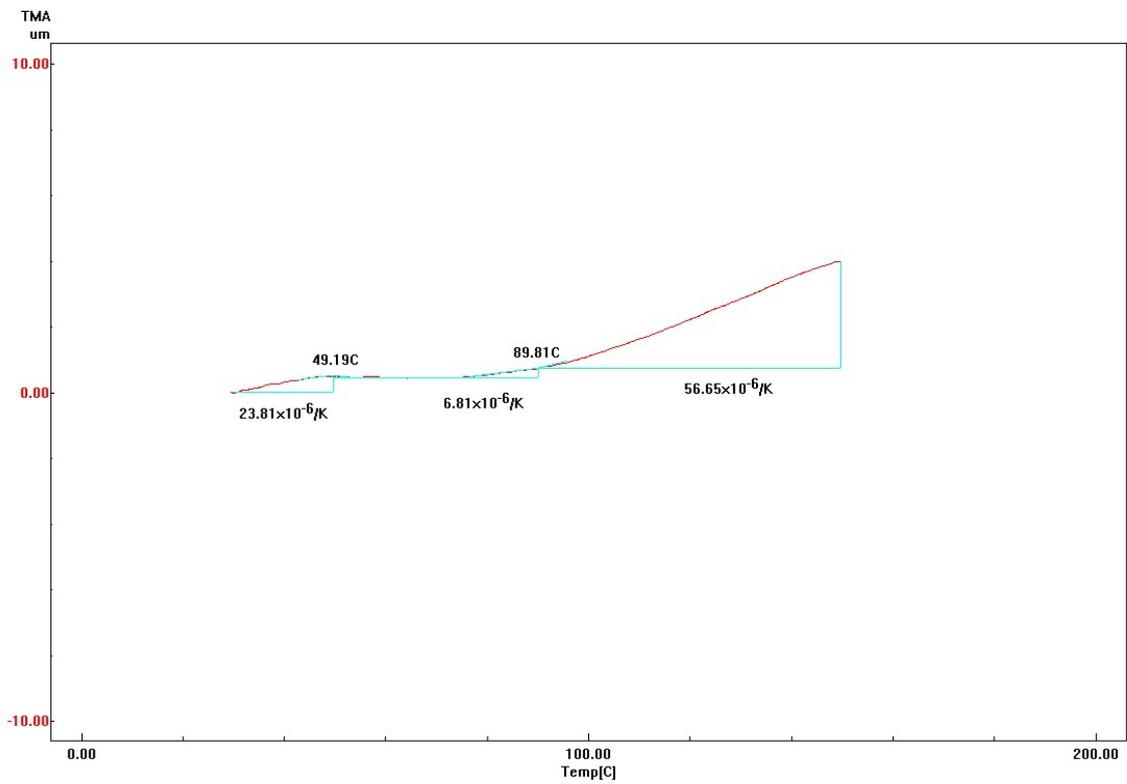
(a)



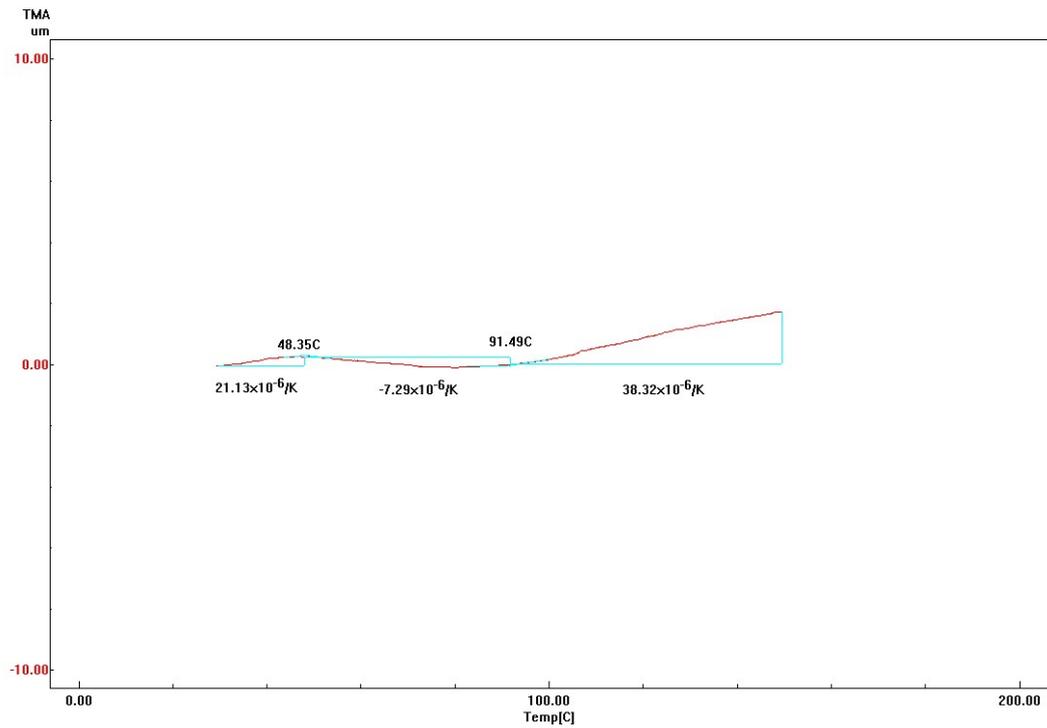
(b)



(c)

Figura 5

(a)



(b)

Tabela 1

SERINGA PORÇÃO	T2(°C)			T2'(°C)		
	A	B	C	A	B	C
R1	390	395	--	424	417	424
R2	389	383	389	414	416	--
R3	--	384	--	414	--	414
R4	389	393	384	--	417	420
R5	394	390	383	418	--	--

Tabela 2

SERINGA PORÇÃO	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (°C)			PICO EXOTÉRMICO (°C)		
	A	B	C	A	B	C
Y1	98	100	97	-	-	164
Y2	98	99	99	-	165	158
Y3	96	101	102	-	157	157
Y4	98	97	94	-	157	159
Y5	98	103	97	-	159	159
R1	96	97	95	-	156	164
R2	99	99	95	-	160	156
R3	96	94	95	-	164	157
R4	99	96	100	169	147	158
R5	94	98	105	160	165	-
B1	96	96	97	-	159	-
B2	105	105	100	-	157	-
B3	100	100	98	-	162	162
B4	97	97	103	-	159	159
B5	100	100	..	-	158	-

.. Não foi possível calcular o valor da temperatura de transição vítrea

Tabela 3

SERINGA PORÇÃO	INTERVALOS DE TEMPERATURA (°C)								
	A			B			C		
	Ta-50°	50-100°	100-150°	Ta-50°	50-100°	100-150°	Ta-50°	50-100°	100-150°
Y1	37,2	-3,7	12,6	34,0	11,0	53,5	28,8	4,2	53,9
Y2	19,4	3,8	37,4	38,2	2,4	21,0	19,7	7,0	43,5
Y3	28,8	17,9	50,8	40,2	22,4	46,9	5,3	-62,2	16,8
Y4	1,2	-17,4	26,1	28,4	6,6	48,0	0,4	-83,8	33,5
Y5	26,3	1,3	46,6	24,7	18,9	37,2	-10,9	-72,3	3,7

Ta = Temperatura ambiente

Tabela 4

CETL	Média	Desvio Padrão
50	21,5	15,6
50-100	-9,6	34,3
100-150	35,4	16,0

4.2 ARTIGO 2

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO EM UMA RESINA COMPOSTA DE NANOPARTÍCULAS INVESTIGADO POR TERMOGRAVIMETRIA

ABSTRACT

This study evaluates the storage stability per one year of a nanofilled composite resin by Thermogravimetric Analysis. Nine syringes were divided in three groups and 15 analyses were carried all the way through the syringes in following times: initial, 6 months and one year. The TG/DTG analyses followed a thermal program from 25 to 650°C, under dynamic air atmosphere. The curves of TG/DTG showed similar patterns of decomposition. The weight fraction of inorganic fillers was around 71.5%, showing homogeneity of distribution throughout the syringes. The storage time per one year did not influence the thermal behavior of the composite resin.

Keywords: Composite resin, storage stability, Thermogravimetric Analysis

INTRODUÇÃO

As resinas compostas fotoativadas são embaladas em seringas multidoses apresentando um período de validade de 3 a 4 anos aproximadamente. O prazo de validade de um material é o período, a partir da data de fabricação, em que um material preserva as propriedades físicas e mecânicas necessárias ao cumprimento de seu objetivo prescrito¹.

A estabilidade destes polímeros em suas embalagens tem sido questionada seja pela segregação de carga, formação de copolímeros, adensamentos de cadeias ou alterações em sua viscosidade^{2,3-4}. Ainda, segundo Berlin *et al.*⁵, o comportamento reológico de partículas sólidas dispersas em um líquido viscoelástico pode variar com o tempo. Em avaliações realizadas na Faculdade de Odontologia da UFMG e informações coletadas de cirurgiões-dentistas clínicos observou-se modificações no aspecto macroscópico das resinas, principalmente no terço final e mais pronunciadamente próximo ao êmbolo. Braem *et al.*² também observaram, com o tempo, um desarranjo matriz orgânica/carga inorgânica em resinas compostas extraídas de seringas e constataram uma variação de até 5% no conteúdo de carga.

Técnicas de análise térmica como a Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) são utilizadas para a caracterização de polímeros, incluindo as resinas compostas⁶⁻¹⁰.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tempo de armazenamento por um ano de uma resina composta de nanopartículas investigado por Termogravimetria.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se uma resina composta de nanopartículas (Concept Advanced - Vigodent) indicada para restaurações de dentes anteriores e posteriores, de mesmo lote de fabricação (L.003/06).

Nove seringas vazias foram cortadas ao longo de seu eixo e vedadas antes de serem preenchidas pelo fabricante com a resina composta. Este procedimento permitiu a obtenção das amostras ao longo do comprimento da seringa sem que houvesse a necessidade de submeter as amostras à pressão do êmbolo. As seringas preenchidas foram divididas aleatoriamente em três grupos (n=3). O armazenamento foi mantido de acordo com as especificações do fabricante em local arejado e seco, ao abrigo de luz e poeira, em temperatura ambiente até a sua utilização. As seringas foram mantidas na horizontal, na mesma posição, ao longo do experimento.

No grupo 1, as seringas denominadas Y, R e B foram abertas e analisadas quinze dias após sua fabricação. O conteúdo foi dividido em cinco regiões no sentido do comprimento e cada uma delas foi subdividida em três porções: superior (A), média (B) e inferior (C) (Fig. 1). Assim, 15 regiões ao longo de cada seringa foram analisadas. Os grupos 2 e 3 foram submetidos a armazenamentos por seis e doze meses, respectivamente, e as amostras foram obtidas e testadas seguindo os mesmos critérios do grupo 1. Uma amostra central de cada região da seringa foi investigada por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG). As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança, modelo TG-50 (Mettler-STARe), na faixa de temperatura de 25 a 650°C, sob atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200mL min⁻¹ e com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Foi utilizado o cadinho de alumina, contendo massa de amostra de 33 ± 1mg, não polimerizada. O programa STARe acoplado ao sistema foi utilizado para calcular o percentual de perda de massa correspondente à parte orgânica da resina. Os resíduos, considerados como a fração inorgânica, foram obtidos diretamente da porcentagem do produto de decomposição térmica na temperatura de 630°C.

Cada grupo foi avaliado em nove dias, tendo sido realizadas cinco análises por dia, sendo os três primeiros dias para a porção A, três dias para a porção C e três dias para a porção B, nesta ordem. Todas as amostras de todos os grupos foram submetidas à Termogravimetria logo após a sua remoção da seringa.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística multivariada de componentes principais (PCA) e esta foi realizada com a matriz de covariância dos dados amostrais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 e a Tabela 1 apresentam as curvas DTG e as temperaturas referentes às porções A, B e C da seringa R para os tempos inicial, seis meses e um ano. Verificou-se claramente no perfil de todas as curvas, independente do tempo de armazenamento, três estágios de decomposição térmica. A primeira etapa de decomposição levou a uma perda de massa das amostras em torno de 4,8%, na faixa entre 123 e 260°C. Durante a segunda etapa de decomposição, entre as temperaturas médias de 260 e 454°C, houve uma perda mais acentuada de massa, em torno de 17,4% da massa total da amostra. Observou-se uma perda de massa de 5,7% na terceira etapa de decomposição, entre 454 e 550°C. Os resultados obtidos, embora não comparáveis diretamente a outros estudos, apresenta perfil de decomposição semelhante aos de Vaidyanathan *et al.*¹¹, Sabbagh *et al.*⁹ e Teshima *et al.*¹².

As curvas mostram que a partir de ~600°C, a parte orgânica da resina composta foi eliminada e que o resíduo final, considerado como percentual de carga inorgânica, permaneceu em torno de 71,5%. Também Acharya e Greener⁶, Bagis e Rueggeberg¹³, Sabbagh *et al.*⁹ e Beun *et al.*¹⁰

consideraram o resíduo como sendo o conteúdo de carga inorgânica. Braem *et al.*² encontraram diferenças no percentual de carga ao longo de seringas de resinas compostas quando submetidas à pressão do êmbolo. A armazenagem por seis meses e um ano poderia levar a uma possível segregação da carga inorgânica pela ação da gravidade. Os resultados deste estudo mostraram homogeneidade na distribuição da carga em todos os períodos testados, independente da posição da amostra ao longo da seringa, contrariando a expectativa de uma possível segregação. Este achado talvez possa ser creditado ao tamanho da carga que, sendo nanoparticulada, tende a se distribuir mais homogeneamente no polímero. Isto mostra-se importante porque pelo menos teoricamente, esta distribuição de carga pode evitar um adensamento das cadeias poliméricas, fato que parece confirmado pela uniformidade das porcentagens de perda de massa nas três etapas de decomposição, independentemente do tempo.

Através da análise de componentes principais feita com a matriz de covariância, mostrada no Gráfico 1, duas componentes foram necessárias para explicar 88,5% da variabilidade dos dados. A primeira componente explica 74,1% e a segunda 14,4%. Aplicando-se a análise de variância para testar as médias dos escores da 1ª. componente principal, dentro do mesmo grupo, pode-se verificar que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras da mesma seringa e entre as seringas Y, R e B nos três tempos testados (Tabela 1). Estes resultados são reforçados

pelo fato de as análises terem sido realizadas em amostras de conteúdos similares com seringas diferentes. Com amostras diferentes pode-se perceber a existência de não conformidade no material, o que poderia ser mascarado caso os testes tivessem sido realizados em triplicata de uma mesma seringa. Como não se observou diferença significativa entre as amostras, é possível afirmar que, neste caso, o conteúdo das seringas foi homogêneo.

CONCLUSÕES

1. O tempo de armazenamento por um ano não influenciou o comportamento térmico da resina composta;
2. O conteúdo de carga inorgânica manteve-se homogêneo não havendo segregação carga inorgânica/matriz orgânica.

REFERÊNCIAS

- 1 National Standards Institute/ American Dental Association Specification nº 33, Dental Terminology. Chicago: American Dental Association.
- 2 Braem, M. J.; Lambrechts, G.; Davidson, C. L.; Vansant, E. F.; Vanhoof, C.; *Dent. Mater.* **1993**, 9, 23.
- 3 Park, S. H.; Krejci, I.; Lutz, F.; *Dent. Mat.* **1999**, 15, 442.

- 4 Opdam, N. J. M.; Roeters, J. J. M.; Peters, T. C. R. B.; Burgersdijk, R. C. W.; Kuijs, R. H.; *Dent. Mater.* **1996**, 12, 350.
- 5 Berlin, A. A.; Volfson, S.A, Enikolopian, N. S.; Negmatov, S. S.; *Em Polymers/Properties and Applications*, Springer-verlag:Berlin, **1986**, 124.
- 6 Acharya, A.; Greener, E. H.; *J. Dent. Res.* **1972**, 51, 1363.
- 7 Khan, A. M., Suzuki, H.; Nomura, Y.; Taira, M.; Wakasa, M.; Shintani, H.; Yamaki, M.; *J. Oral Rehabil.* **1992**, 19, 361.
- 8 Tyas, M. J.; Jones, D.W.; Riskalla, A. S.; *Dent. Mater.* **1998**, 14, 424.
- 9 Sabbagh, J.; Ryelandt, L; Bacherius, L; Biebuyck, J. J.; Vreven, J.; Lambrechts, P.; Leloup, G.; *J. Oral Rehab.* **2004**, 31, 1090.
- 10 Beun, S.; Glorieux, T.; Devaux J.; Vreven J.; Leloup G.; *Dent. Mater.* **2007**, 23, 51.
- 11 Vaidyanathan, J.; Vaidyanathan, Y.; Wang, Y.; Viswanadhan, T.; *J. Oral Rehab.* **1992**, 19, 49
- 12 Teshima, W.; Nomura, Y.; Ikeda, A.; Kawahara, T.; Okazaki, M.; Nahara, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 167.
- 13 Bagis, Y. H.; Rueggeberg, F. A.; *Dent. Mater.* **1997**, 13, 377.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B.

Figura 2 - Curvas DTG geradas para as 15 amostras retiradas ao longo do comprimento de cada seringa R: (a) região A; (b) região B; (c) região C, nos tempos iniciais, após 6 meses e após um ano.

Tabela 1 – Temperaturas iniciais, médias e finais de cada estágio de decomposição e resíduos finais de cada amostra

Gráfico 1 – Representação gráfica da análise de componentes principais realizada com matriz de covariância para os três grupos estudados.

Tabela 2 – Análise de variância para testar as médias dos escores da primeira componente principal

ILUSTRAÇÕES

Figura 1

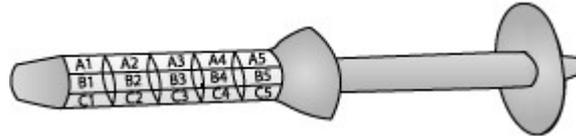


Figura 2

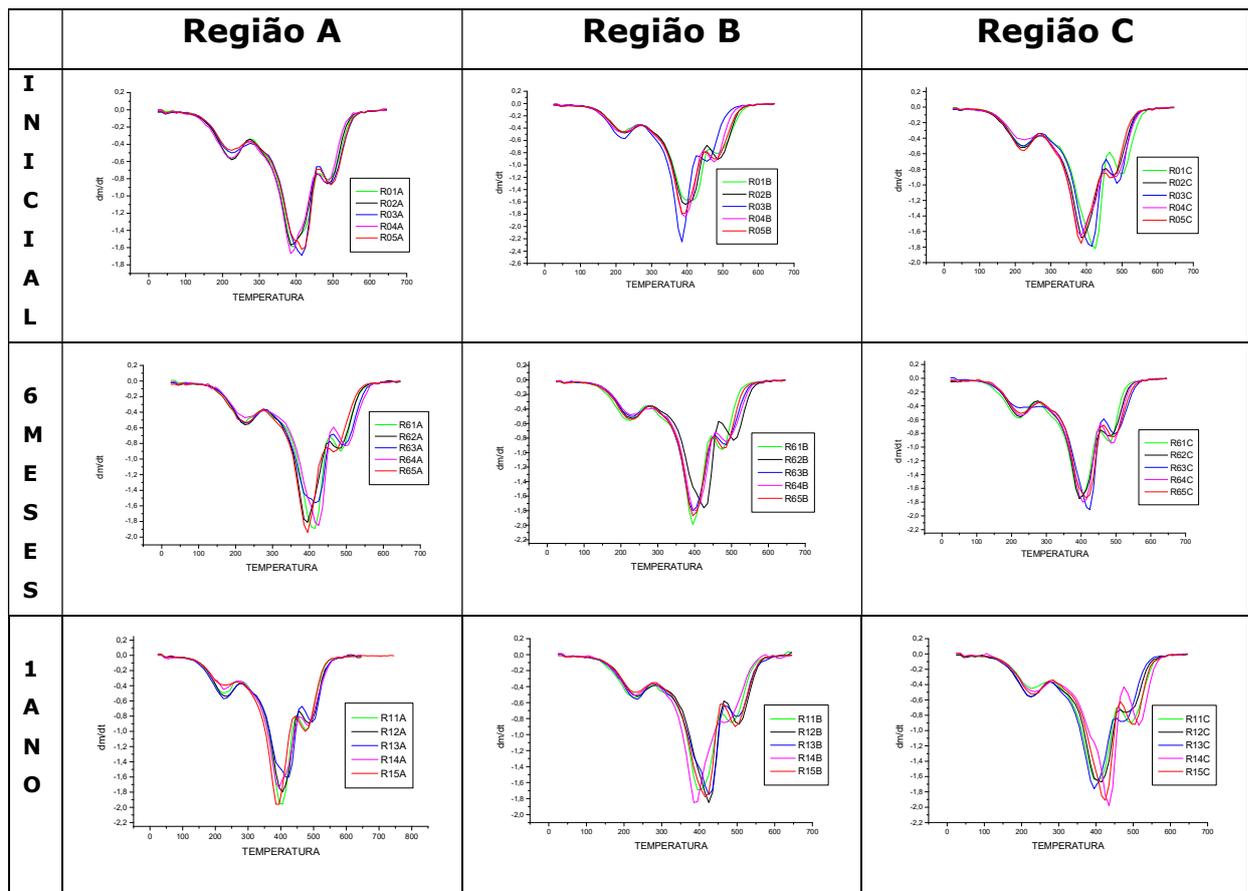
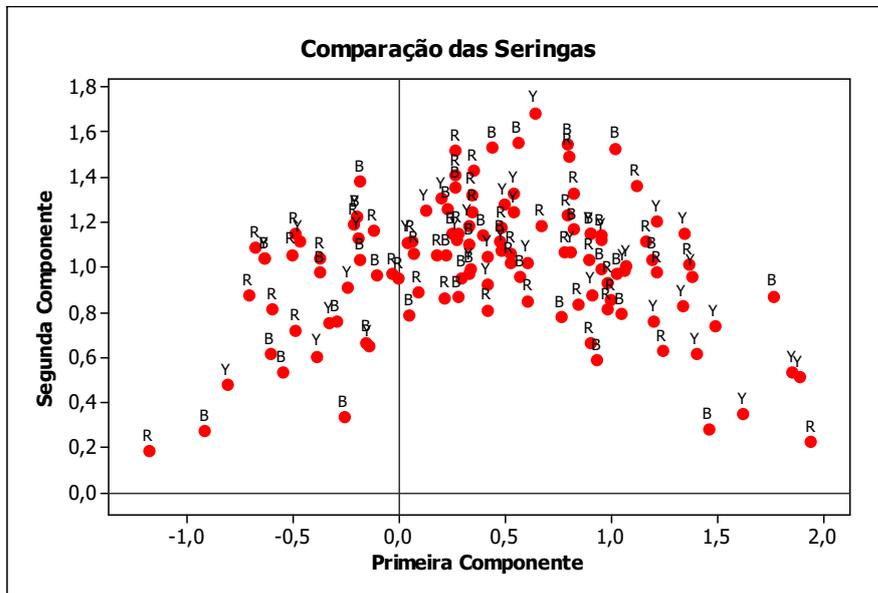


Tabela 1

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)						Resíduo
	Ti1	Tm1	Tf1= Ti2	Tm2	Tf2= Ti3	Tm3	
R01A	123	223	275	389	459	487	71,6
R02A	119	225	274	388	457	486	71,3
R03A	119	227	278	414	459	490	71,3
R04A	126	229	274	387	452	481	71,6
R05A	122	227	276	418	459	495	71,5
R01B	119	215	264	416	460	482	71,3
R02B	126	222	277	393	454	487	71,5
R03B	120	220	264	383	429	454	71,4
R04B	125	218	263	391	444	475	71,6
R05B	128	223	266	389	452	480	71,3
R01C	123	222	273	422	463	499	71,2
R02C	116	220	265	389	451	476	71,6
R03C	127	223	275	412	453	488	71,5
R04C	124	220	274	382	453	480	71,5
R05C	121	222	265	383	449	468	71,5
R61A	118	227	279	430	470	509	71,4
R62A	123	227	278	387	449	470	71,4
R63A	115	228	279	393	458	485	71,5
R64A	116	230	283	413	457	491	71,5
R65A	119	223	272	403	452	483	71,3
R61B	113	271	271	394	443	473	71,4
R62B	118	283	283	428	467	506	71,4
R63B	121	280	280	397	452	483	71,6
R64B	111	281	281	401	456	484	71,5
R65B	115	278	278	397	453	480	71,3
R61C	110	222	267	397	449	481	71,4
R62C	121	225	275	395	457	482	71,6
R63C	119	225	281	421	462	495	71,4
R64C	119	228	279	406	455	489	71,3
R65C	123	225	281	417	460	491	71,5
R11A	119	226	260	401	447	478	71,3
R12A	117	230	277	403	455	487	71,4
R13A	119	228	279	420	461	496	71,5
R14A	128	227	276	394	458	484	71,5
R15A	125	227	263	389	441	476	71,6
R11B	118	279	279	395	448	479	71,4
R12B	123	277	277	391	432	465	71,3
R13B	123	279	279	401	447	478	71,3
R14B	118	281	281	411	459	487	71,7
R15B	117	277	277	388	453	472	71,7
R11C	118	226	280	401	459	491	71,4
R12C	105	225	277	413	460	477	71,5
R13C	116	224	275	394	451	470	71,3
R14C	124	238	286	434	474	515	71,6
R15C	127	228	281	421	464	500	71,2

Ti1=Temperatura inicial da 1ª. etapa de decomposição; Tm1=Temperatura média da 1ª. etapa de decomposição; Tf1= Temperatura final da 1ª. etapa de decomposição; Ti2=Temperatura inicial da 2ª. etapa de decomposição; Tm2=Temperatura média da 2ª. etapa de decomposição; Tf2= Temperatura final da 2ª. etapa de decomposição; Ti3=Temperatura inicial da 3ª. etapa de decomposição; Tm3=Temperatura média da 3ª. etapa de decomposição.

Gráfico 1**Tabela 2**

Amostras comparadas	Estatística de Teste	P - Valor	Conclusão
Y, R e B	1,33	$p > 0,05$	As amostras não diferem significativamente

4.3 ARTIGO 3

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAGEM E PRESSÃO EM RESINA COMPOSTA DE NANOPARTÍCULAS POR TERMOGRAVIMETRIA

ABSTRACT

This study evaluates the thermal behavior of a nanofilled composite resin by Thermogravimetric Analysis over one year. Four groups were analyzed in different storage positions, horizontal or vertical, submitted or not to continuous or intermittent pressure of the pestle screw in three different periods of time. The storage positions had not modified the thermal decomposition of the resin. The continuous pressure of the pestle screw significantly modified the thermal stability of the composite resin. The distribution of weight fraction of inorganic fillers was not modified by the condition of storage or by the pressure of the pestle screw.

Keywords: Composite resin, storage stability, Thermogravimetric Analysis

INTRODUÇÃO

As modificações na formulação de resinas compostas, que passaram a ter polimerização física, acarretaram também mudanças em sua forma de distribuição comercial. As resinas compostas passaram a ser distribuídas em seringas, embalagem que as mantém abrigadas da luz e cujo conteúdo é removido pelo rosqueamento do êmbolo. As seringas devem acondicionar o material sem alterações até o seu prazo final de validade, que varia entre 3 e 4 anos, dependendo do fabricante.

Contudo, clinicamente, observa-se que o aspecto macroscópico da resina composta altera-se com o uso e com o tempo, tornando-se mais granulosa e seca, perdendo seu brilho superficial. Segundo Braem *et al.*¹, o êmbolo da seringa exerce pressão interna na resina composta e esta pressão contínua exercida pode levar à segregação entre a carga inorgânica e a matriz orgânica. Também, Opdam *et al.*² compararam a consistência de uma resina composta envasada em pontas pré-dosadas e seringas multidoses e concluíram que a geometria diferente dos invólucros resultou em resinas de menores consistências e menor conteúdo de carga quando espremidas pelo bico da seringa. Pequenas diferenças na fração de carga influenciam as propriedades mecânicas, como o módulo de Young, resistência transversal e abrasão³. Também não se pode excluir a possibilidade de que alterações na matriz orgânica ocorram dentro da

seringa com o passar do tempo, podendo ser as responsáveis por esta diferença em seu aspecto²⁻⁴.

Não foram encontrados trabalhos que acompanhem o envelhecimento da resina composta e as possíveis alterações que possam ocorrer dentro da seringa com o uso e decorrer do tempo. A Termogravimetria e a Termogravimetria Derivada (TG/DTG) têm sido utilizadas na caracterização de polímeros, incluindo as resinas compostas, mostrando alterações de massa e a decomposição destes materiais⁵⁻¹⁰. Estas técnicas podem, assim, contribuir para elucidar se ocorrem transformações na resina composta com seu envelhecimento.

Em vista disto, este trabalho tem como objetivo determinar o comportamento térmico de uma resina composta de nanopartículas, armazenada horizontal e verticalmente por um ano e submetida à pressão do êmbolo de forma contínua ou intermitente, através de Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas seringas de uma resina composta de nanopartículas Concept Advanced (Vigodent) indicada para restaurações de dentes anteriores e posteriores, de mesmo lote de fabricação (L.003/06),

aconditionadas em local arejado e seco, ao abrigo de luz e poeira, em temperatura ambiente até a sua utilização.

No grupo 1 (controle), nove seringas foram cortadas ao seu longo eixo e vedadas antes de serem preenchidas pelo fabricante com a resina composta, para que não fossem submetidas à pressão do êmbolo. Três seringas foram analisadas no dia 0, outras três aos seis meses e mais três após um ano. O conteúdo das seringas foi dividido em cinco porções no sentido de seu comprimento e cada porção subdividida em três subporções: superior (A), média (B) e inferior (C) (Fig.1). Isto permitiu que fossem realizadas 15 análises ao longo de cada seringa. As seringas foram mantidas na posição horizontal durante o armazenamento.

No grupo 2, três seringas foram analisadas nos tempos de seis meses e outras três aos doze meses, diferentemente do grupo 1, as seringas foram mantidas verticalmente, com o êmbolo para baixo durante todo o período de armazenamento. A resina composta foi espremida por uma pressão contínua do êmbolo até a sua remoção total, com as amostras sendo obtidas de cada porção central das cinco divisões do comprimento.

Para o grupo 3, nove seringas foram mantidas horizontalmente e analisadas nos mesmos tempos que o grupo 1. Tanto a remoção da resina da seringa como a obtenção das amostras seguiu o mesmo padrão do grupo 2.

O grupo 4, também composto por nove seringas, foi analisado nos mesmos períodos de tempo do grupo 1. Entretanto, cada amostra foi obtida a intervalos de 24 horas. Desta forma, a segunda porção recebeu uma pressão contínua por 48 horas, a terceira porção por 72 horas e assim sucessivamente por cinco dias. Todas as amostras de todos os grupos foram submetidas à Termogravimetria logo após a sua remoção da seringa.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística multivariada de componentes principais (PCA) e esta foi realizada com a matriz de covariância dos dados amostrais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta algumas curvas referentes aos grupos 1, 2, 3 e 4 para os tempos inicial, seis meses e um ano.

Em todos os grupos, independente do tempo de armazenamento, posição e pressão, as curvas termogravimétricas mostraram um padrão semelhante com três estágios de decomposição térmica. A primeira etapa ocorreu entre aproximadamente 115 e 270°C, com perda de massa em torno de 5%. A segunda etapa foi a que apresentou a perda mais significativa, entre 270 e 460°C, referindo-se à decomposição em torno de 17% da massa total da amostra. Nesta etapa, a velocidade máxima de

decomposição ocorreu por volta de 400°C, conforme observado nas curvas DTG. A última etapa de decomposição, entre 450 e 580°C, mostrou comportamento semelhante à primeira etapa com perda de massa da ordem de 5%.

Embora o perfil de decomposição apresentado nas curvas DTG seja o mesmo para todos os grupos, pode-se notar que curvas dos grupos 2 e 3 sugerem modificações na velocidade de reação no segundo estágio de decomposição, em relação aos grupos 1 e 4. Uma velocidade mais lenta de reação pode ser constatada pela maior amplitude do pico, além de um arredondamento em torno da temperatura máxima. Da mesma forma, pode-se sugerir um sentimento de que o terceiro pico de decomposição tende a se deslocar para a direita nos grupos 2 e 3. Para os grupos 1 e 4, as curvas não apresentaram arredondamento do pico e tampouco sugeriram alterações na velocidade de reação. Estas variações devem ser creditadas às alterações apenas na matriz orgânica, pois, como será visto a seguir, a distribuição da carga ao longo da seringa manteve-se homogênea. As curvas evidenciaram que próximo a 600°C, o resíduo final, considerado como o percentual de carga inorgânica por massa, apresentou-se com média de aproximadamente 71,5% (Tab.2), independentemente do grupo, forma de armazenamento, tempo e pressão exercida pelo êmbolo.

A análise dos resultados permitiu verificar a homogeneidade da distribuição da carga inorgânica independentemente do grupo testado. Este achado está dissonante dos resultados encontrados por Braem *et al.*¹, o que pode ser explicado pelo tamanho da carga inorgânica e sua distribuição na matriz orgânica, que sabe-se não é homogênea. Deve-se considerar ainda que os pesquisadores utilizaram uma resina de micropartículas com conteúdo de carga inorgânica por volta de 50% em peso, e no presente experimento, utilizou-se de uma resina de nanopartículas com conteúdo de carga de 71,5% em peso e parece, com distribuição mais homogênea na matriz orgânica. Este fato talvez possa explicar o porquê da pressão exercida de forma contínua ou intermitente não ter sido uma variável importante para a segregação da carga. Mesmo condições mais críticas de armazenagem, na posição vertical, e a torção contínua do êmbolo foram capazes de segregar a carga da matriz orgânica. Todavia, mais avaliações deverão ser realizadas comparando-se resinas micro-híbridas, nano-híbridas e nanoparticuladas com o intuito de se confirmar a homogeneidade de distribuição da carga, como mais uma característica positiva das resinas de nanopartículas. Pode-se também afirmar que a não segregação da carga inorgânica minimiza, teoricamente, as possibilidades de alteração da matriz orgânica. Contudo, a metodologia empregada neste estudo não foi capaz de detectar a formação de copolímeros da matriz que é uma das possibilidades para a variação da estabilidade térmica do produto.

O gráfico 1 ilustra a análise de componentes principais feita com a matriz de covariância, sendo que duas componentes foram necessárias para explicar 84,3% da variabilidade dos dados (a 1ª componente explicou 72,7% e a 2ª, 11,6%) para os grupos 1, 2, 3 e 4. As amostras são representadas por numerais correspondentes ao grupo a que pertencem. A análise de variância para testar as médias dos escores da primeira componente principal (Quadro 1) apresentou diferenças estatisticamente significantes entre os grupos 1, 2, 3 e 4 ($p < 0,000$). Em razão das diferenças entre os grupos, aplicou-se os testes de média (t de Student), com os escores, para verificar quais grupos mostraram diferenças estatisticamente significantes (Quadro 2). Apesar de não ter havido diferenças estatisticamente significantes entre o grupo 1 e o grupo 4 e entre os grupos 2 e 3, para todas as outras comparações, as diferenças foram estatisticamente significantes. Analisando-se estes resultados, nota-se claramente que o tipo de pressão exercida no êmbolo foi determinante na alteração da estabilidade térmica da amostra. A pressão contínua exercida para os grupos 2 e 3 não diferiu entre si, independentemente da posição de armazenamento vertical ou horizontal. Todavia, estes grupos são diferentes tanto do grupo 1, quanto do grupo 4. A pressão exercida no grupo 4 a intervalos de 24 horas pode ter proporcionado um tempo de acomodação da matriz polimérica, evitando-se um adensamento das cadeias, ao contrário do que deve ter ocorrido nos grupos 2 e 3. Este pensamento pode ser comprovado pela comparação do grupo 4 com o grupo 1, que não sofreu nenhuma pressão

do êmbolo. Da mesma forma, quando compara-se o grupo 1 com os grupos 2 e 3, verifica-se diferenças estatisticamente significantes.

Braem *et al.*¹, em seu estudo, propõem que o êmbolo seja retrátil para evitar pressão contínua. No entanto, no presente estudo, apesar de não tem sido retraído em nenhum momento, foi possível verificar, pelo menos para a resina testada, que a componente de pressão residual não foi capaz de alterá-la dentro do tubo. Parece-nos claro concluir que a pressão contínua como realizada nos grupos 2 e 3 foi capaz de promover ou pelo menos facilitar modificações na decomposição térmica da matriz orgânica.

CONCLUSÕES

- . As condições de armazenagem nas posições, horizontal e vertical, pelo período de 12 meses, não foram capazes de alterar a decomposição térmica da resina composta analisada;
- . A pressão contínua do êmbolo modificou significativamente a estabilidade térmica da resina composta;
- . A distribuição da carga inorgânica não foi alterada pela condição de armazenagem nem pela pressão exercida no êmbolo.

REFERÊNCIAS

- 1 Braem, M. J.; Lambrechts, G.; Davidson, C. L.; Vansant, E. F.; Vanhoof, C.; *Dent. Mater.* **1993**, 9, 23.
- 2 Opdam, N. J. M.; Roeters, J. J. M.; Peters, T. C. R. B.; Burgersdijk, R. C. W.; Kuijs, R. H.; *Dent. Mater.* **1996**, 12, 350.
- 3 Braem, M. J.; Finger W.; Van Doren V. E.; Lambrechts P.; Vanherle G. *Dent. Mater.* **1989**, 5, 346.
- 4 Park, S. H.; Krejci, I.; Lutz, F.; *Dent. Mat.* **1999**, 15, 442.
- 5 Acharya, A.; Greener, E. H.; *J. Dent. Res.* **1972**, 51, 1363.
- 6 Khan, A. M., Suzuki, H.; Nomura, Y.; Taira, M.; Wakasa, M.; Shintani, H.; Yamaki, M.; *J. Oral Rehabil.* **1992**, 19, 361.
- 7 Tyas, M. J.; Jones, D.W.; Riskalla, A. S.; *Dent. Mater.* **1998**, 14, 424.
- 8 Sabbagh, J.; Ryelandt, L; Bacherius, L; Biebuyck, J. J.; Vreven, J.; Lambrechts, P.; Leloup, G.; *J. Oral Rehab.* **2004**, 31, 1090.
- 9 Beun, S.; Glorieux, T.; Devaux J.; Vreven J.; Leloup G.; *Dent. Mater.* **2007**, 23, 51.
- 10 Sabbagh, J.; Ryelandt, L; Bacherius, L; Biebuyck, J. J.; Vreven, J.; Lambrechts, P.; Leloup, G.; *J. Oral Rehab.* **2004**, 31, 1090.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Representação esquemática da distribuição das amostras ao longo das seringas Y, R e B para o grupo 1.

Figura 2 – Curvas DTG dos grupos 1, 2, 3 e 4 nos três diferentes tempos de armazenamento: inicial, seis meses e um ano

Tabela 1 – Média dos resíduos finais dos grupos 1, 2, 3 e 4.

Gráfico 1 – Representação gráfica da análise de componentes principais realizada com matriz de covariância para todos os grupos estudados.

Tabela 2 - Análise de variância para testar as médias dos escores da primeira componente principal.

Tabela 3 – Análise comparativa dos grupos 1, 2, 3, 4 através de testes de média t de Student.

ILUSTRAÇÕES

Figura 1

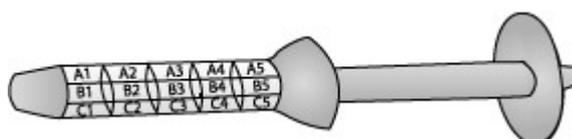


Figura 2

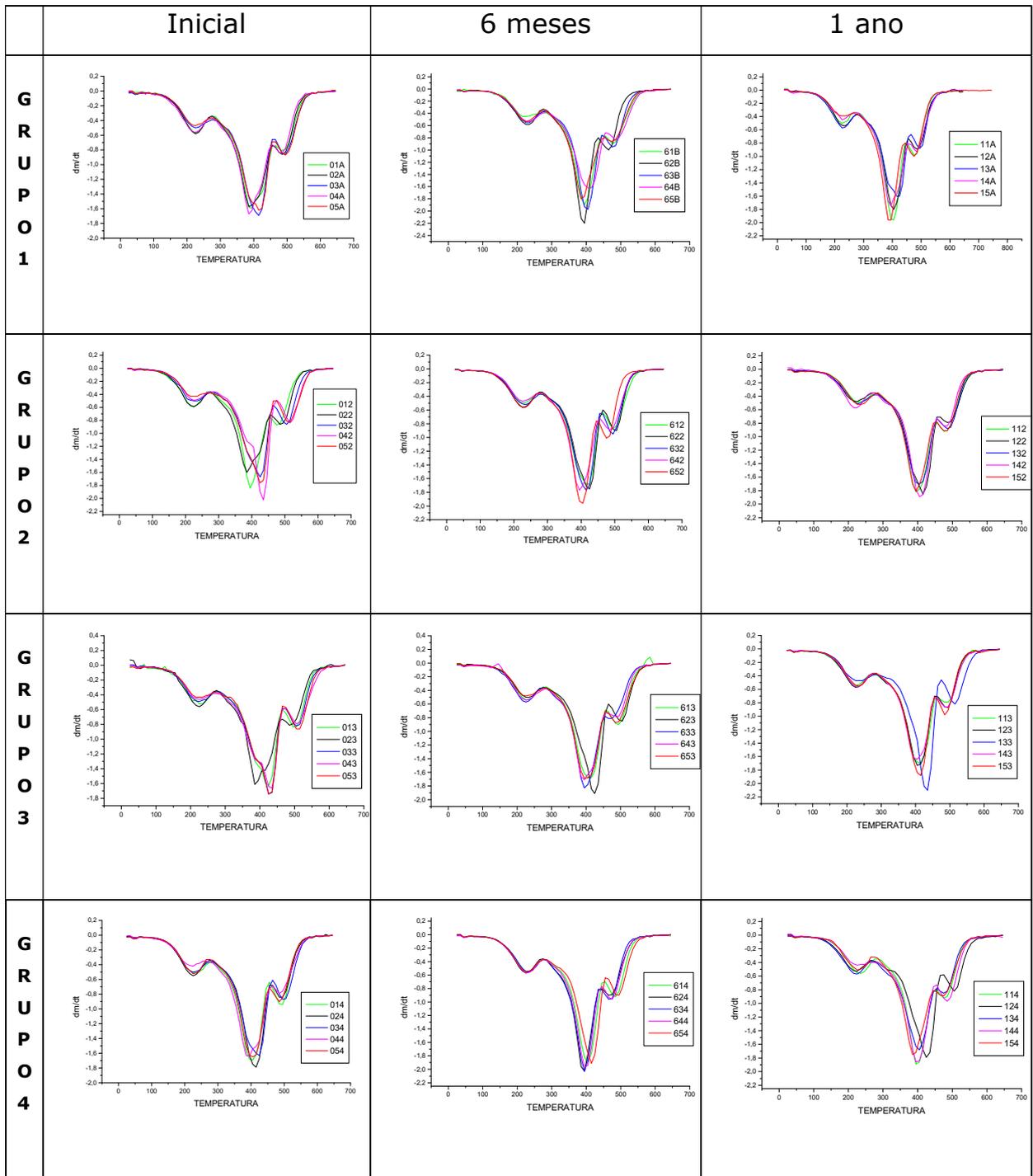
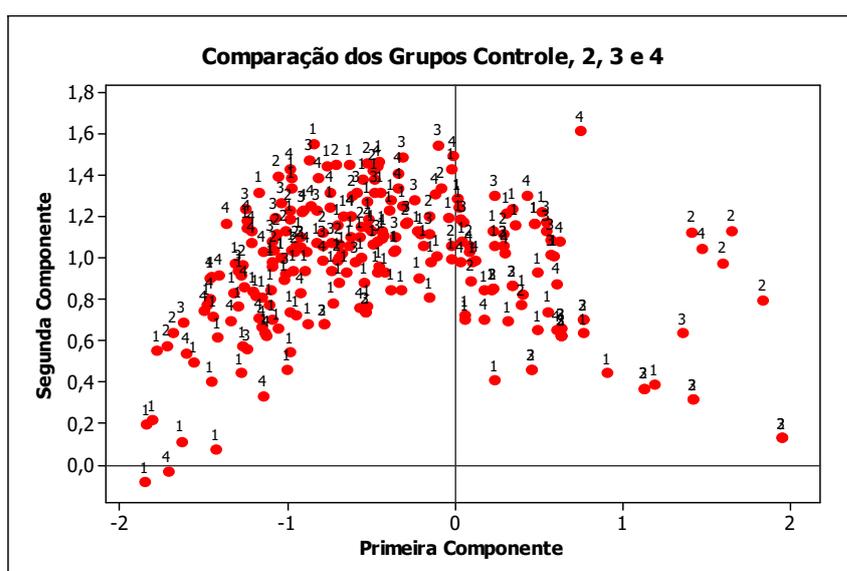


Tabela 1

Tempo/ Grupos	Inicial	6 meses	1 ano
1A	71,5	71,5	71,5
1B	71,5	71,4	71,5
1C	71,4	71,5	71,4
2	-	71,5	71,4
3	71,4	71,5	71,4
4	71,6	71,6	71,5

Gráfico 1**Tabela 2**

Amostras comparadas	Estatística de Teste (F-ANOVA)	P - Valor	Conclusão
Grupos 1, 2, 3 e 4	6,90	0,000	As amostras diferem significativamente

Tabela 3

Amostras comparadas	Estatística de Teste (t Student)	P - Valor	Conclusão
Grupos 1 e 2	-3,03	<0,05	As amostras diferem significativamente
Grupos 1 e 3	-2,86	<0,05	As amostras diferem significativamente
Grupos 1 e 4	0,47	>0,05	As amostras não diferem significativamente
Grupos 2 e 3	0,40	>0,05	As amostras não diferem significativamente
Grupos 2 e 4	2,90	<0,05	As amostras diferem significativamente
Grupos 3 e 4	2,69	<0,05	As amostras diferem significativamente

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliações do efeito do envelhecimento, modo de armazenagem e efeitos da pressão do êmbolo em seringas multidoses ou pontas pré-dosadas não tem sido objeto de estudo. É fato constatado que, em seringas multidoses, uma alteração do aspecto macroscópico da resina composta acontece. A literatura apresenta trabalhos esparsos sobre o efeito da pressão em resinas compostas e apenas um trabalho de acompanhamento de suas propriedades ao longo do tempo, mesmo após o seu período de validade. Acredita-se que este comportamento acontece em países onde o poder de compra da população e da classe odontológica é comprometido pelas condições sócio-econômicas do país.

Estes três trabalhos iniciais, que avaliam o efeito da armazenagem e da pressão do êmbolo sobre as resinas compostas, mostraram claramente que mesmo em períodos curtos de avaliação houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos, o que justifica o prosseguimento da linha de pesquisa.

Dentro desta mesma linha, outros trabalhos estão em fase de conclusão ou análise de resultados. Até este ponto, pode-se concluir que o envase em seringas multidoses com êmbolos não parece ser o ideal. Embora análises do grupo 4, em que pressões intermitentes foram realizadas de 24 em 24 horas, não apresentassem diferenças com o grupo controle, que não recebeu pressão nenhuma, devemos lembrar que este procedimento está longe de ser o rotineiro na clínica diária. Sem dúvida, a pressão contínua influenciou o comportamento térmico da resina. Este também não é o comportamento usual, mas se aproxima, pelo menos em parte, com o realizado em clínicas de ensino

de Faculdades ou cursos com ênfase em resina compostas. Com vários alunos utilizando uma mesma seringa, pode-se facilmente utilizar um tubo inteiro em uma mesma aula.

Não foi possível explicar neste estudo as modificações geradas pela pressão contínua na estrutura do polímero. Este talvez possa ter sofrido um adensamento das cadeias, que não tiveram tempo de se rearranjar, como pode ter ocorrido com o grupo 4, já que a velocidade de decomposição do segundo estágio parece ter se tornado mais lenta e o terceiro estágio se deslocado para a direita. Esta hipótese deve ser levantada e estudos por meio de outras técnicas complementares como DSC, TMA, FTIR, Cromatografia Gasosa, Espectroscopia de massas ou outras devem ser realizadas para esclarecer essas modificações. Ensaio físicos realizados em amostras sob as mesmas condições deste trabalho estão sendo realizadas para a verificação de possíveis alterações. Esta linha de pesquisa é importante, pois, alterações na decomposição térmica sugerem tempos de fotoativação diferentes ao longo do uso de todo o conteúdo de uma seringa de resina composta.

6 REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

1. ACHARYA, A.; GREENER, E. H. Thermogravimetric analysis of composite restorative resins. *J. Dent. Res.* Chicago, v.51, n.5, p. 1363-1368, Set/Out. 1972.
2. ANTONUCCI, J. M.; TOTH, E. E. Extent of Polymerization of Dental Resins by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Dental Research*, Washington, v.62, n.2, p.121-125, Fev. 1983.
3. BAGIS, Y. H.; RUEGGERBERG, F. A. Mass loss in urethane/TEGDMA and Bis-GMA/TEGDMA based resin composites during post-cure heating. *Dent. Mater.*, v.13, p.377-380, Set/Nov. 1997.
4. BERNAL C.; COUTO A. B.; BREVIGLIERI S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. *Quím. Nova*, v.25, n.5, p.849-855, Sep. 2002
5. BEUN, S.; GLORIEUX, T.; DEVAUX J.; VREVEN J.; LELOUP G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent. Mater.*, v.23, n.1, p.51-59, Jan. 2007.
6. BRAEM, M. J.; LAMBRECHTS, G.; DAVIDSON, C. L.; VANSANT, E. F.; VANHOOF, C. Derangement of composite filler distribution inside syringe-type delivery systems. *Dent. Mater.*, v.9, n.1, p.23-27, Jan. 1993.

7. BRAEM, M. J.; FINGER W.; VAN DOREN V. E.; LAMBRECHTS P.; VANHERLE G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent. Mater.*, v.5, n.5, p.346-349, Set.1989.
8. FRANÇA, J. L.; VASCONCELOS, A. C. *Manual para normalização de publicações técnico-científicas*. 8. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007. 255p.
9. GERMAIN, H. S. T.; SWARTZ, M. L.; PHILLIPS, R.W.; MOORE, B. K.; ROBERTS T. A. Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content. *J. Dent. Res.*, v.64, p.155-160, 1985.
10. HASHINGER, B. E., FAIRHURST, C. W. Thermal Expansion and filler content of composite resins. *J. Prosthet. Dent.*, v.52, n.4, p.506-510, Out. 1984.
11. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v.26, n.121, p.17-24, Jan. 1980.
12. KERBY, R. E.; TIBA, A.; KNOBLOCH, L. A.; SCHRICKER, S. R.; TIBA, O. Fracture toughness of modified dental resin systems. *J. Oral Rehabil.*, v.30, n.8, p.780-784, Ago. 2003.
13. KHAN, A. M.; SUZUKI, H.; NOMURA, Y.; TAIRA, M.; WAKASA, M.; SHINTANI, H.; YAMAKI, M. Characterization of inorganic fillers in visible-light-cured dental composite resins. *J. Oral Rehabil.*, v.19, n. 4, p.361-370, Jul.1992.
14. KIM, K. H.; ONG, J. L.; OKUNO, O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J. Prosthet. Dent.*, v.87, n.6, p.642-649, Jun. 2002.

15. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.
16. MAFFEZZOLI, A.; TERZI, R. Thermal analysis of visible-light-activated dental composites. *Thermochimica Acta*, v.269-270, p. 319-335, Dez. 1995.
17. MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Editora, 2002. 300p.
18. National Standards Institute/ American Dental Association Specification nº 33, Dental Terminology. Chicago: American Dental Association.
19. NOMURA, Y.; TESHIMA, W.; TANAKA, N.; YOSHIDA, Y.; NAHARA, Y.; OKAZAKI, M. Thermal analysis of dental resins cured with blue light-emitting diodes (LEDs). *J. Biomed. Mater. Res.*, v.63, n.2, p. 209-13, Fev. 2002
20. OPDAM, N. J. M.; ROETERS, J. J. M.; PETERS, T. C. R. B.; BURGERSDIJK, R. C. W.; KUIJS, R. H. Consistency of resin composites for posterior use. *Dent. Mater.*, v.12, n.5-6, p.350-354, Nov. 1996.
21. PARK, S. H.; KREJCI, I.; LUTZ, F. Consistency in the amount of linear polymerization shrinkage in syringe-type composites. *Dent. Mat.*, v.15, n.6, p.442-446, Nov. 1999.

22. POWERS, J. M.; HOSTETLER, R. W.; DENNISON, J. B. Thermal Expansion of Composite Resins and Sealants. *J. Dent. Res.*, v. 58, n. 2, p. 584-587, Fev. 1979.
23. RAPTIS, C. N.; FAN, P. L.; POWERS, J. M. Properties of microfilled and visible light-cured composite resins. *J. Am. Dent. Assoc.*, v. 99, p. 631-633, Out. 1979.
24. ROJAS, B.J.; PEREIRA, F. R.; CARVALHO, G.; CELLA, N. Estudos de Ensaio Termogravimétricos. In: XI Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica, 2004, Nova Friburgo. XI CREEM, 2004.
25. SABBAGH, J.; RYELANDT, L.; BACHERIUS, L.; BIEBUYCK, J. J.; VREVEN, J.; LAMBRECHTS, P.; LELOUP, G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J. Oral Rehab.*, v.31, n.11, p. 1090-1101, Nov. 2004.
26. SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D. S.; KYRIKOU, E. Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites. *Biomaterials*, v.25, n.15, p.3087-3097, Jul. 2004.
27. SÖDERHOLM, K. J. M. Influence of silane treatment and filler fraction on Thermal Expansion of Composite Resins. *J. Dent. Res.*, v. 63, n.11, p.1321-1326, Nov. 1984.
28. TESHIMA, W.; NOMURA, Y.; IKEDA, A.; KAWAHARA, T.; OKAZAKI, M.; NAHARA, Y. Thermal degradation of photo-polymerized Bis-GMA/TEGDMA-based dental resins. *Polymer Degradation and Stability*, v.84, n.1, p.167-172, Abr. 2004.

29. TYAS, M. J.; JONES, D. W.; RISKALLA, A. S. The evaluation of resin composite consistency. *Dent. Mater.*, v.14, n. 6, p. 424-428, Nov. 1998.
30. VAIDYANATHAN, J.; VAIDYANATHAN, Y.; WANG, Y.; VISWANADHAN, T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites *J. Oral Rehab.*, v.19, n.1, p.49-64, Jan. 1992.
31. VERSLUIS, A.; DOUGLAS, W. H.; SAKAGUSHI, R. L. Thermal Expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges. *Dent. Mater.*, v.12, n.5-6 , p.290-294, Set. 1996.
32. VILJANEN, E. K.; SKRIFVARS, M.; VALLITTU, P. K. Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: degree of conversion and thermal properties. *Dental Materials*, v. 23, n.11, p.1420-1427, Nov. 2007
33. YAMAGUCHI, R.; POWERS, J. M.; DENNISON, J. B. Thermal Expansion of Visible-light-cured Composite Resins. *Oper. Dent.*, v. 14, p.64-67, 1989.

7 ANEXOS

Anexo A – Normas de publicação da revista Química Nova

NORMAS DE PUBLICAÇÃO

GERAL - Serão considerados para publicação na Revista Química Nova manuscritos que cubram as áreas tradicionais da Química bem como artigos sobre Ensino de Química, História da Química, Política Científica, etc. Os trabalhos devem se encaixar dentro de uma das modalidades abaixo:

Artigos Originais (em português, inglês ou espanhol): refere-se a trabalhos inéditos de pesquisa. Devem seguir a forma usual de apresentação, contendo Introdução, Resultados e Discussão, Parte Experimental, etc, de acordo com as peculiaridades de cada trabalho.

Artigos de Revisão (em português, inglês ou espanhol): destinados à apresentação do progresso em uma área específica de Química, contendo uma visão crítica, com o objetivo principal de beneficiar clientela formada por pós-graduandos e não-especialistas da área. O Corpo Editorial de *QN* poderá, eventualmente, convidar pesquisadores qualificados para submeter artigo de revisão. É desejável que o autor tenha publicações na referida área.

Artigos de Divulgação (em português, inglês ou espanhol): apresentação de algum aspecto ou área de Química, redigido de forma didática, com o objetivo de beneficiar

clientela formada por estudantes de graduação, pós-graduação, não-especialistas na área, professores secundários de Química, etc.

Artigos sobre Educação (em português ou espanhol): refere-se a trabalhos de pesquisas relacionadas ao ensino de Química e divulgação de experiências inovadoras no ensino de graduação e pós-graduação.

Notas Técnicas (em português, inglês ou espanhol): destinados à comunicação de métodos, técnicas, aparelhagens ou acessórios desenvolvidos no laboratório de origem do autor do manuscrito.

Assuntos Gerais (em português, inglês ou espanhol): abordagem de assuntos de interesse geral dos químicos, tais como política científica, programas de graduação e pós-graduação, história da química, etc.

PREPARAÇÃO DE MANUSCRITOS - Todos os trabalhos deverão ser enviados em 3 vias, digitados em espaço duplo, utilizando somente Microsoft Word. *Deverão ter no máximo 40 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas, etc.* O disquete (3 1/2") deverá ser enviado após a aceitação do trabalho pela Editoria.

A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (consultar o último número da revista). Havendo autores com diferentes endereços estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço.

A segunda página deverá conter o título e o resumo do trabalho em inglês (ABSTRACT), com no máximo 100 palavras, e a indicação de 3 palavras chaves (keywords), também em inglês.

As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco). As figuras devem ser enviadas em arquivo eletrônico separado do texto (a imagem aplicada no processador de texto não significa que o original está copiado) e escaneadas em alta resolução (*800 dpi/bitmap para traços*) com extensão *tif* e/ou *bmp*. As fotos ou desenhos com cor (*300 dpi/grayscale*) com extensão *tif*, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: *cdr*, *doc*, *eps*, *jpeg*. No caso de não ser possível a entrega do arquivo eletrônico das figuras, os originais devem ser enviados em papel vegetal ou impressora a laser para serem fotografados diretamente; as fotografias deverão ser em preto e branco. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão Ter largura de uma coluna (8,5 cm) ou de 2 colunas (17,5 cm). As legendas das figuras devem ser colocadas em folha a parte, separadas das figuras.

As referências serão numeradas consecutivamente no texto, na forma de expoentes; a lista de referências será colocada no final do texto.

Referências

Revistas:

Será utilizada a abreviatura da revista como definida no Chemical Abstracts Service Source Index (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não puder ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 518.

No caso especial da revista citada não ser de fácil acesso, é recomendado citar o seu número de Chemical Abstract, como segue:

2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, *19*, 708. (CA 85:78051s).

É recomendado o uso de referências compostas na medida do possível, em lugar de uma lista de referências individuais. O estilo das referências compostas é o seguinte:

3. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 473.

Patentes:

Devem ser identificadas da seguinte forma (na medida do possível o número do Chemical Abstracts deve ser informado entre parênteses).

4. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 73,771 1979*. (CA 91:P193174v)

5. Kadin, S.B.; *US pat. 4,730,004 1988*. (CA 110:P23729y)

6. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T. *Br PI 9.604.468-3, 1999*.

Livros:

7. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

8. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

Programas de computação (Softwares):

9. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1993.

Teses:

10. Velandia, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

Material apresentado em Congressos:

11. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; *Resumos da 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1998.

Páginas Internet:

<http://www.s bq.org.br/jbcs>, acessada em Junho 2001.

Material não publicado:

Para material aceito para publicação: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo. Para material submetido mas ainda não aceito: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submetido. Para trabalho não publicado ou comunicação pessoal: Magalhães, U. H.; trabalho não publicado ou Magalhães, U. H., comunicação pessoal. Os resultados não publicados só poderão ser citados com a permissão explícita das pessoas envolvidas na sua obtenção.

Quando o trabalho for redigido em idioma inglês, os autores são solicitados a se remeterem às normas do Journal of the Brazilian Chemical Society.

Os autores devem procurar seguir, naquilo que for possível, as normas recomendadas pela IUPAC, inclusive o Sistema Internacional de Unidades. Sobre a nomenclatura de compostos (orgânicos e inorgânicos) já há traduções para a língua portuguesa publicadas em Q.N. Quanto aos Símbolos e Terminologias, onde não há tradução, espera-se que adaptação seja feita pelos autores, criando então, paulatinamente, um conjunto de normas em português.

SUBMISSÃO DOS ARTIGOS – Os manuscritos devem ser enviados para

Química Nova

Sociedade Brasileira de Química, Caixa Postal 26037

05513-970 São Paulo – SP

Devem ser acompanhados de carta indicando: a) modalidade do artigo; b) nomes e endereços de três ou quatro possíveis assessores e c) o e-mail do autor para correspondência.

MANUSCRITOS REVISADOS – Manuscritos enviados aos autores para revisão devem retornar à Editoria dentro de prazo máximo de três meses ou serão considerados retirados.

A Editoria de QN se reserva o direito de efetuar, quando necessário, pequenas alterações nos manuscritos, de modo a adequá-los às normas da revista ou tornar seu estilo mais claro, respeitando, naturalmente, o conteúdo do trabalho. Qualquer que seja a natureza do manuscrito submetido, ele deve ser original ao nível de metodologia, informação, interpretação ou crítica. A qualificação do trabalho será atestada por, no mínimo, dois consultores, indicados pela Editoria.

