

**Juliane Caetano Fonte Boa**

**Siliconas de reação por condensação:  
Caracterização físico-química e avaliação da  
estabilidade dimensional.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**FACULDADE DE ODONTOLOGIA**

**BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS**

**2007**

**Juliene Caetano Fonte Boa**

**Siliconas de reação por condensação:  
Caracterização físico-química e avaliação da  
estabilidade dimensional.**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Odontologia.**

**Área de Concentração: Materiais Odontológicos**

**Orientador: Prof. Dr. João Maurício Lima de  
Figueiredo Mota**

**Co-orientador: Prof. Dr. Rubén Dario Sinisterra**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**FACULDADE DE ODONTOLOGIA**

**BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS**

**2007**

## DEDICATÓRIA

À minha querida irmã Joéce

(in memoriam), pelos preciosos

momentos de nossa convivência.

"Se fosse resolver, iria te dizer  
foi minha agonia.  
Se eu tentasse entender, por mais  
que eu me esforçasse  
Eu não conseguiria  
E aqui no coração, eu sei que vou  
morrer um pouco a cada dia  
E sem que se perceba, a gente se  
encontra pra uma outra folia..."

Oswaldo Montenegro

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Deus, por orientar meus passos, colocando em meu caminho as pessoas corretas para que fosse possível a realização de mais uma conquista.

Ao meu pai (in memoriam) e à minha mãe, por terem sempre incentivado os estudos apesar das dificuldades, e porque sonharam antes de mim o meu futuro, acreditando na minha capacidade de vencer.

Ao Gilvan, companheiro de vida, de sonhos e desafios, amigo para todos os momentos. Seu apoio, amor e compreensão foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Às minhas irmãs, queridas, que apoiaram minha escolha, torceram por mim e colaboraram para a concretização deste sonho!

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Maurício Lima de Figueiredo Mota, pela amizade, apoio e pela confiança em mim depositada para a realização desta nobre tarefa. Pelo crescimento docente alcançado nos intermináveis seminários e aulas práticas.

Ao Professor Dr. Rubén Dario Sinisterra, que em meio a várias atividades e orientados sempre encontrou um tempo para minhas dúvidas e ansiedades. Nada disso seria possível, sem que o senhor gentilmente acolhesse a nossa idéia e nos abrisse as portas do Departamento de Química.

À professora Dr<sup>a</sup> Maria Irene Yoshida, colaboradora deste trabalho, por sua inestimável ajuda na parte de Análise Térmica, e principalmente por ser pessoa tão formidável e atenciosa, transformando as horas de trabalho em momentos de agradável convivência.

À professora Dr<sup>a</sup> Maria Esperanza, obrigada pelo apoio e solidariedade.

Ao Professor José Mário Netto Soares, que me proporcionou a primeira experiência docente, na disciplina de Dores Orofaciais e Oclusão. Agradeço o carinho e a atenção.

Ao Professor Dr. Lauro Lúcio Mendes, por me abrir os caminhos da pesquisa em Materiais Dentários, durante o curso de Aperfeiçoamento em Dentística.

Ao Professor Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono, por sua valiosa colaboração na parte de análise Dimensional.

À querida Dr<sup>a</sup> Josenira Borges Dias, pelo apoio profissional e dedicação nos momentos mais difíceis.

Àqueles que tornaram possível o desenvolvimento de todas as análises no Departamento de Química do ICEx-UFMG: Dr<sup>a</sup> Vany Ferraz da cromatografia gasosa, Juliana da difração de raios X, Gustavo e Marcos da Análise Térmica, Ivana

do Laremar. Obrigada pela atenção, pela paciência, pela disponibilidade e por tudo o que aprendi com vocês.

Ao funcionário Bruno Ferreira Lourenço, do Laboratório Multidisciplinar da FOUFG, por seu esforço e dedicação a este trabalho. Muito Obrigada!

À amiga Carolina, por todo carinho e incentivo. Obrigada por estar sempre presente, com conselhos precisos...

Aos companheiros de jornada, Luciano e Henrique, aos demais colegas do Mestrado, e à professora Rogéli, colega do Doutorado. Obrigada pelos agradáveis momentos de convívio, que suavizaram as dificuldades e renovaram os ânimos quando o cansaço era quase insuperável.

À Michelle, Frederico e todos os colegas do Departamento de Química por esclarecerem com paciência todas as dúvidas de uma dentista que teimava em estudar química. Sem vocês, nada disso seria possível.

Às colegas Eliete Raso e Juliana Starling, por terem sido tão solícitas, colaborando de maneira decisiva para a criação do projeto de mestrado.

Aos professores da disciplina de Materiais Dentários, Eduardo Sousa Lemos, Dra. Maria Antonieta Siqueira e Dra. Maria Carmen Carvalho, muito obrigada por me ensinarem com zelo e paciência o tão bonito ofício de educar. Vocês serão os exemplos que seguirei, e dos quais levarei sempre as melhores recordações.

À acadêmica Sophia Floresta Leal, pela dedicada participação na parte de Análise Dimensional, durante suas atividades de Iniciação Científica.

Às funcionárias do Colegiado de Pós-Graduação e do ODR por nos receberem sempre com um sorriso e muita boa vontade.

À Conceição, cúmplice das nossas aflições e incertezas, obrigada pelo ombro amigo de todas as horas.

Aos meus familiares e amigos, por compreenderem minhas ausências e pela torcida, com a qual pude contar ao longo desses dois anos.

À Vigodent e Coltène e à Heraeus – Kulzer por doarem os materiais de moldagem para esta pesquisa.

Ao Colegiado de Pós - Graduação, pela oportunidade.

" E tudo isso é aprender.  
E aprender é sempre adquirir  
uma força para outras vitórias  
na sucessão interminável da  
vida. "

Cecília Meirelles

#### **RESUMO**

É consenso que siliconas de condensação apresentam baixa estabilidade dimensional, mas recentemente foram desenvolvidas siliconas de condensação de alta estabilidade, porém, não foram encontradas evidências físico-químicas para essa afirmação. A proposta deste estudo foi avaliar a estabilidade dimensional e

realizar uma caracterização físico-química de siliconas de condensação convencionais e de alta estabilidade dimensional, a fim de detectar diferenças de composição que justificassem uma alteração no comportamento dimensional e monitorar mudanças de composição durante o armazenamento desses materiais. Para a avaliação da estabilidade dimensional, os moldes obtidos com os materiais pela técnica da dupla moldagem, foram levados diretamente a um microscópio comparador MITUTOYO, onde foram realizadas as medidas, nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5: (0, 30 minutos, 2, 24, 72 horas e 7 dias após a presa, respectivamente). Para as análises físico-químicas, os materiais densos, leves e catalisadores da silicona convencional (Coltex<sup>®</sup> fine/Coltoflax<sup>®</sup>- Coltène) e das siliconas de alta estabilidade (Speedex<sup>®</sup>- Coltène e Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Kulzer) foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR), Termogravimetria (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C). Os materiais polimerizados foram analisados nos tempos T0 a T5 através das técnicas: HATR e Cromatografia Gasosa (CG), e nos tempos T0, T3, T4 e T5 por DSC, TG/DTG, Difração de raios X (DRX), análise termomecânica (TMA). A análise dimensional mostrou que os materiais não apresentam a estabilidade preconizada pelos fabricantes, sendo que os materiais Coltex<sup>®</sup> fine/Coltoflax<sup>®</sup>- Coltène e Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Kulzer devem ser modelados em até trinta minutos após a presa, enquanto para o material Speedex<sup>®</sup>- Coltène, este tempo pode ser estendido para duas horas. Os espectros HATR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e as curvas TG/DTG e DSC demonstraram composição diferente dos materiais densos e leves. As técnicas HATR, TG/DTG e DSC mostraram composições similares dos materiais densos, e diferentes do material convencional leve em relação aos modificados. A análise de DRX detectou carga amorfa nos materiais leves modificados e cristalina no convencional. O CETL encontrado nas curvas TMA foi menor nos materiais densos que nos leves. Os espectros HATR dos materiais polimerizados demonstraram supressão da banda de OH a partir do tempo 3 nos materiais leves. A CG confirmou a liberação de etanol pelos materiais após a polimerização.

## **ABSTRACT**

It can be concluded that condensation silicones have a low dimensional stability. High stability condensation silicones are currently under development; however, no physico-chemical evidence to support this affirmation has been reported in the literature. The aim of the present study was to evaluate the dimensional stability and

to formulate a physico-chemical characterization of conventional and high dimensional stability condensation silicones, so as to detect composition differences which may in fact influence dimensional properties as well as to monitor composition changes during material storage. For the dimensional stability evaluation, the molds gotten with the materials had been taken directly to a microscope MITUTOYO, where the measures were made at the following time periods: T0 (immediate), T1 (30 min.), T2 (2 hours), T3 (24 hours), T4 (72 hours), and T5 (7 days) after the setting time. For physico-chemical characterization, putty, light and catalyst materials of conventional silicone (Coltex/Coltoflax®- Coltène), and high stability silicones (Speedex®- Coltène and Optosil Comfort/Xantopren VL Plus®-Kulzer) were analyzed using Infra-Red Spectroscopy (HATR), Thermogravimetry (TG/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C). The polymerized materials were analyzed at the time periods: T0 to T5, applying the HATR and Gas Chromatography (GC) techniques. In addition, at T0, T3, T4, and T5 the DSC, TG/DTG were used. Residues from polymerized materials produced by Thermogravimetry at T0 were submitted for analysis by X-ray diffraction X Ray Diffraction (DRX). The dimensional analysis showed that the materials do not present the stability praised for the manufacturers, being that for the materials Coltex® fine/Coltoflax®- Coltène e Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus – Kulzer to obtain a more accurate model, it would be necessary to fill the mold with plaster within the first 30 minutes after impression, while for the material Speedex®- Coltène, this time can be extended for two hours. Spectra HATR, and NMR<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C as well as TG/DTG and DSC curves, showed different compositions among putty and light materials and for light conventional materials and modified materials. Similar composition was noted among putty materials. The DRX analysis detected an amorphous filler in modified light materials and a crystalline filler in conventional materials. Spectra HATR of the polymerized materials revealed a hydroxyl band suppression at T3 in the light materials. The GC experiment confirmed the release of ethanol from all materials after polymerization.

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1:</b> Pastas Base nas consistências densa e leve e pasta catalisadora das siliconas de alta estabilidade dimensional.....	<b>61</b>
<b>FIGURA 2:</b> Pastas Base nas consistências densa e leve e pasta catalisadora da sílica convencional.....	<b>61</b>
<b>FIGURA 3:</b> Espectrômetro de Absorção de Infravermelho.....	<b>64</b>
<b>FIGURA 4:</b> Material de Partida denso espalhado no Porta Amostras para HATR.....	<b>65</b>
<b>FIGURA 5:</b> Material de consistência leve espalhado na placa de vidro após a manipulação.....	<b>66</b>
<b>FIGURA 6:</b> Termobalança fechada e aberta, com detalhe no termopar e cadinho de alumina .....	<b>67</b>
<b>FIGURA 7:</b> Equipamento SHIMADZU DSC – 50 com detalhe no compartimento onde é colocado o cadinho de alumínio.....	<b>68</b>
<b>FIGURA 8:</b> Equipamento SHIMADZU TMA– 50, fechado e aberto, com detalhe na sonda de quartzo posicionada sobre a amostra.....	<b>69</b>
<b>FIGURA 9:</b> Placa Mestre com a moldura afixada.....	<b>71</b>
<b>FIGURA 10:</b> Placas Moldeiras encaixadas na placa Mestre.....	<b>72</b>
<b>FIGURA 11:</b> Corpo-de-Prova do material Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus.....	<b>73</b>
<b>FIGURA 12:</b> Microscópio comparador Mitutoyo.....	<b>73</b>
<b>FIGURA 13:</b> Espectros na Região do Infravermelho (HATR) para as pastas base dos materiais de consistência leve.....	<b>75</b>
<b>FIGURA 14:</b> Espectros na Região do Infravermelho ( HATR) para as pastas base dos materiais de consistência densa.....	<b>77</b>
<b>FIGURA 15 :</b> Espectros na Região do Infravermelho ( HATR) para as pastas catalisadoras.....	<b>79</b>

<b>FIGURA 16:</b> A -Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Coltex® fine Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5. B - Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>81</b>
<b>FIGURA 17:</b> A - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Speedex® Leve Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5. B- Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>83</b>
<b>FIGURA 18:</b> A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Xantopren® VL Plus Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5. B - Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>84</b>
<b>FIGURA 19:</b> A - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Coltoflax® Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5. B - Expansão dos Espectros de Absorção na região 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>85</b>
<b>FIGURA 20:</b> A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Optosil® Comfort Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5. B- Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>87</b>
<b>FIGURA 21:</b> A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Speedex® Denso Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5 B- Expansão dos Espectros HATR na região 3600 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>88</b>
<b>FIGURA 22:</b> Curvas TG/DTG para o material Speedex® Leve.....	<b>89</b>
<b>FIGURA 23:</b> Curvas TG/DTG para o material Xantopren® VL Plus .....	<b>90</b>
<b>FIGURA 24:</b> Curvas TG/DTG para o material Coltex® fine .....	<b>91</b>
<b>FIGURA 25:</b> Curvas TG sobrepostas para os materiais leves .....	<b>92</b>
<b>FIGURA 26:</b> Curvas DTG sobrepostas para os materiais leves .....	<b>93</b>
<b>FIGURA 27:</b> Curva DSC para o material Speedex® Leve.....	<b>94</b>
<b>FIGURA 28:</b> Curva DSC para o material Xantopren® VL Plus .....	<b>94</b>
<b>FIGURA 29:</b> Curva DSC para o material Coltex® fine.....	<b>95</b>

<b>FIGURA 30:</b> Curvas DSC para os materiais leves .....	<b>95</b>
<b>FIGURA 31:</b> Curvas TG/DTG para o catalisador do material Speedex® .....	<b>96</b>
<b>FIGURA 32:</b> Curvas TG/DTG para o material Perfil CUB® – catalisador Coltex® fine/ Coltoflax® .....	<b>97</b>
<b>FIGURA 33:</b> Curvas TG/DTG para o catalisador do material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus .....	<b>98</b>
<b>FIGURA 34:</b> Curvas TG sobrepostas para os materiais catalisadores.....	<b>99</b>
<b>FIGURA 35:</b> Curvas DTG sobrepostas para os materiais catalisadores .....	<b>99</b>
<b>FIGURA 36:</b> Curva DSC para o catalisador do material Speedex® .....	<b>100</b>
<b>FIGURA 37:</b> Curva DSC para o catalisador do material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus .....	<b>100</b>
<b>FIGURA 38:</b> Curvas DSC para o catalisador do material Perfil CUB® .....	<b>101</b>
<b>FIGURA 39:</b> Curvas DSC para os materiais catalisadores .....	<b>101</b>
<b>FIGURA 40:</b> Curvas TG/DTG para o material Speedex® Denso .....	<b>102</b>
<b>FIGURA 41:</b> Curvas TG/DTG para o material Optosil® Comfort .....	<b>103</b>
<b>FIGURA 42:</b> Curvas TG/DTG para o material Coltoflax® .....	<b>103</b>
<b>FIGURA 43:</b> Curvas TG sobrepostas para os materiais densos.....	<b>104</b>
<b>FIGURA 44:</b> Curvas DTG sobrepostas para os materiais densos.....	<b>105</b>
<b>FIGURA 45:</b> Curva DSC para o material Speedex® denso .....	<b>106</b>
<b>FIGURA 46:</b> Curva DSC para o material Optosil® Comfort .....	<b>106</b>
<b>FIGURA 47:</b> Curva DSC para o material Coltoflax® .....	<b>107</b>
<b>FIGURA 48:</b> Curvas DSC para os materiais densos.....	<b>107</b>

<b>FIGURA 49:</b> Curvas TG para o material Xantopren® VL Plus nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>108</b>
<b>FIGURA 50:</b> Curvas DTG para o material Xantopren® VL Plus nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>109</b>
<b>FIGURA 51:</b> Curvas DSC para o material Xantopren® VL Plus nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>111</b>
<b>FIGURA 52:</b> Curvas TG para o material Speedex® na consistência leve, nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>112</b>
<b>FIGURA 53:</b> Curvas TG para o material Speedex® na consistência leve, nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>112</b>
<b>FIGURA 54:</b> Curvas DSC para o material Speedex® na consistência leve, nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>114</b>
<b>FIGURA 55:</b> Curvas TG para o material Coltex® fine nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>115</b>
<b>FIGURA 56:</b> Curvas DTG para o material Coltex® fine nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>115</b>
<b>FIGURA 57:</b> Curvas DSC para o material Coltex® fine nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>117</b>
<b>FIGURA 58:</b> Curvas TG para o material Optosil® Comfort nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>118</b>
<b>FIGURA 59:</b> Curvas DTG para o material Optosil® Comfort nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>119</b>
<b>FIGURA 60:</b> Curvas DSC para o material Optosil® Comfort nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>121</b>
<b>FIGURA 61:</b> Curvas TG para o material Coltoflax® nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>122</b>

<b>FIGURA 62:</b> Curvas DTG para o material Coltoflax <sup>®</sup> nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>122</b>
<b>FIGURA 63:</b> Curvas DSC para o material Coltoflax <sup>®</sup> nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 .....	<b>124</b>
<b>FIGURA 64:</b> Curvas TG/DTG para o material Speedex <sup>®</sup> denso nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>125</b>
<b>FIGURA 65:</b> Curvas TG/DTG para o material Speedex <sup>®</sup> denso nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>125</b>
<b>FIGURA 66:</b> Curvas DSC para o material <b>Speedex<sup>®</sup> denso nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5</b> .....	<b>127</b>
<b>FIGURA 67:</b> Curva TMA para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus no tempo T0 .....	<b>128</b>
<b>FIGURA 68:</b> Curva TMA para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus no tempo T3.....	<b>129</b>
<b>FIGURA 69:</b> Curva TMA para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus no tempo T4.....	<b>129</b>
<b>FIGURA 70:</b> Curva TMA para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus no tempo T5 .....	<b>130</b>
<b>FIGURA 71:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> Leve no tempo T0.....	<b>131</b>
<b>FIGURA 72:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> Leve no tempo T3 .....	<b>131</b>
<b>FIGURA 73:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> Leve no tempo T4 .....	<b>132</b>
<b>FIGURA 74:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> Leve no tempo T5 .....	<b>132</b>
<b>FIGURA 75:</b> Curva TMA para o material Coltex <sup>®</sup> fine no tempo T0.....	<b>133</b>
<b>FIGURA 76:</b> Curva TMA para o material Coltex <sup>®</sup> fine no tempo T3.....	<b>134</b>
<b>FIGURA 77:</b> Curva TMA para o material Coltex <sup>®</sup> fine no tempo T4 .....	<b>134</b>
<b>FIGURA 78:</b> Curva TMA para o material Coltex <sup>®</sup> fine no tempo T5 .....	<b>135</b>
<b>FIGURA 79:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> denso no tempo T0 .....	<b>136</b>
<b>FIGURA 80:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> denso no tempo T3.....	<b>136</b>

<b>FIGURA 81:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> denso no tempo T4.....	<b>137</b>
<b>FIGURA 82:</b> Curva TMA para o material Speedex <sup>®</sup> denso no tempo T5.....	<b>137</b>
<b>FIGURA 83:</b> Curva TMA para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort no tempo T0.....	<b>138</b>
<b>FIGURA 84:</b> Curva TMA para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort no tempo T3.....	<b>138</b>
<b>FIGURA 85:</b> Curva TMA para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort no tempo T4.....	<b>139</b>
<b>FIGURA 86:</b> Curva TMA para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort no tempo T5.....	<b>139</b>
<b>FIGURA 87:</b> Curva TMA para o material Coltoflax <sup>®</sup> no tempo T0 .....	<b>140</b>
<b>FIGURA 88:</b> Curva TMA para o material Coltoflax <sup>®</sup> no tempo T3.....	<b>140</b>
<b>FIGURA 89:</b> Curva TMA para o material Coltoflax <sup>®</sup> no tempo T4 .....	<b>141</b>
<b>FIGURA 90:</b> Curva TMA para o material Coltoflax <sup>®</sup> no tempo T5.....	<b>141</b>
<b>FIGURA 91:</b> Difratoograma de RX para o material Coltex <sup>®</sup> fine, no tempo T0.....	<b>143</b>
<b>FIGURA 92:</b> Difratoograma de RX para o material Coltex <sup>®</sup> fine, no tempo T3.....	<b>143</b>
<b>FIGURA 93:</b> Difratoograma de RX para o material Coltex <sup>®</sup> fine, no tempo T4.....	<b>144</b>
<b>FIGURA 94:</b> Difratoograma de RX para o material Coltex <sup>®</sup> fine, no tempo T5.....	<b>144</b>
<b>FIGURA 95:</b> Difratoograma de RX para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus, no tempo T0.....	<b>145</b>
<b>FIGURA 96:</b> Difratoograma de RX para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus, no tempo T3.....	<b>146</b>
<b>FIGURA 97:</b> Difratoograma de RX para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus, no tempo T4.....	<b>146</b>
<b>FIGURA 98:</b> Difratoograma de RX para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus, no tempo T5.....	<b>147</b>
<b>FIGURA 99:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> leve, no tempo T0.....	<b>147</b>

<b>FIGURA 100:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> Leve, no tempo T3.....	<b>148</b>
<b>FIGURA 101:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> leve, no tempo T4.....	<b>148</b>
<b>FIGURA 102:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> leve, no tempo T5.....	<b>149</b>
<b>FIGURA 103:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> denso, no tempo T0.....	<b>150</b>
<b>FIGURA 104:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> denso, no tempo T3.....	<b>150</b>
<b>FIGURA 105:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> denso, no tempo T4.....	<b>151</b>
<b>FIGURA 106:</b> Difratoograma de RX para o material Speedex <sup>®</sup> denso, no tempo T5. .....	<b>151</b>
<b>FIGURA 107:</b> Difratoograma de RX para o material Coltoflax <sup>®</sup> , no tempo T0.....	<b>152</b>
<b>FIGURA 108:</b> Difratoograma de RX para o material Coltoflax <sup>®</sup> , no tempo T3.....	<b>152</b>
<b>FIGURA 109:</b> Difratoograma de RX para o material Coltoflax <sup>®</sup> , no tempo T4.....	<b>153</b>
<b>FIGURA 110:</b> Difratoograma de RX para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort, no tempo T0.....	<b>154</b>
<b>FIGURA 111:</b> Difratoograma de RX para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort, no tempo T3.....	<b>154</b>
<b>FIGURA 112:</b> Difratoograma de RX para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort, no tempo T4.....	<b>155</b>
<b>FIGURA 113:</b> Difratoograma de RX para o material Optosil, no tempo T5.....	<b>155</b>
<b>FIGURA 114:</b> Estruturas dos componentes dos materiais e TMS.....	<b>159</b>

<b>FIGURA 115:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Coltoflax <sup>®</sup> .....	<b>160</b>
<b>FIGURA 116:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Speedex <sup>®</sup> Denso.....	<b>160</b>
<b>FIGURA 117:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Coltoflax <sup>®</sup> .....	<b>162</b>
<b>FIGURA 118:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Speedex <sup>®</sup> Denso.....	<b>162</b>
<b>FIGURA 119:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort.....	<b>163</b>
<b>FIGURA 120:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ ampliado para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort.....	<b>164</b>
<b>FIGURA 121:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Optosil <sup>®</sup> Comfort .....	<b>165</b>
<b>FIGURA 122:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Coltex <sup>®</sup> fine.....	<b>166</b>
<b>FIGURA 123:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Speedex <sup>®</sup> Leve.....	<b>167</b>
<b>FIGURA 124:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ expandido para o material Speedex <sup>®</sup> Leve.....	<b>167</b>
<b>FIGURA 125:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Coltex <sup>®</sup> fine.....	<b>169</b>
<b>FIGURA 126:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Speedex <sup>®</sup> leve.....	<b>169</b>
<b>FIGURA 127:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus.....	<b>170</b>
<b>FIGURA 128:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Xantopren <sup>®</sup> VL Plus.....	<b>171</b>
<b>FIGURA 129:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Catalisador Speedex <sup>®</sup> .....	<b>172</b>
<b>FIGURA 130:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Catalisador Perfil CUB <sup>®</sup> .....	<b>173</b>
<b>FIGURA 131:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ para o material Catalisador Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus .....	<b>173</b>
<b>FIGURA 132:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Catalisador Perfil CUB <sup>®</sup> .....	<b>175</b>
<b>FIGURA 133:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Catalisador Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus .....	<b>176</b>
<b>FIGURA 134:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ para o material Catalisador Speedex <sup>®</sup> .....	<b>177</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Dados utilizados no Cálculo Amostral.....	<b>74</b>
<b>TABELA 2:</b> Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas base dos materiais de consistência leve.....	<b>76</b>
<b>TABELA 3:</b> Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas base dos materiais de consistência densa.....	<b>78</b>
<b>TABELA 4:</b> Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas catalisadoras.....	<b>80</b>
<b>TABELA 5:</b> Degradação Térmica do material Xantopren® VL Plus nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>110</b>
<b>TABELA 6:</b> Degradação Térmica do material Speedex® leve nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>113</b>
<b>TABELA 7:</b> Degradação Térmica do material Coltex® fine nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>116</b>
<b>TABELA 8:</b> Degradação Térmica do material Optosil® Comfort nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>120</b>
<b>TABELA 9:</b> Degradação Térmica do material Coltoflax® nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>123</b>
<b>TABELA 10:</b> Degradação Térmica do material Speedex® denso nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>126</b>
<b>TABELA 11:</b> Liberação de etanol (ppm) dos materiais estudados.....	<b>156</b>
<b>TABELA 12:</b> Médias das medidas dos oito moldes do material Speedex® para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados.....	<b>178</b>
<b>TABELA 13:</b> Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Speedex®.....	<b>178</b>

<b>TABELA 14:</b> Médias das medidas dos oito moldes do material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados.....	<b>179</b>
<b>TABELA 15:</b> Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus.....	<b>179</b>
<b>TABELA 16:</b> Médias das medidas dos oito moldes do material Coltex® fine/Coltoflax® para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados.....	<b>179</b>
<b>TABELA 17:</b> Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>179</b>
<b>TABELA 18:</b> Teste de Kruskall-Wallis .....	<b>182</b>
<b>TABELA 19:</b> Teste de Friedman .....	<b>184</b>
<b>TABELA 20:</b> Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>185</b>
<b>TABELA 21:</b> Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>185</b>
<b>TABELA 22:</b> Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>186</b>
<b>TABELA 23:</b> Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>186</b>
<b>TABELA 24:</b> Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Coltex® fine/Coltoflax® .....	<b>186</b>
<b>TABELA 25:</b> Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus.....	<b>187</b>
<b>TABELA 26:</b> Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus.....	<b>188</b>

<b>TABELA 27:</b> Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus.....	<b>188</b>
<b>TABELA 28:</b> Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus.....	<b>189</b>
<b>TABELA 29:</b> Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus.....	<b>189</b>
<b>TABELA 30:</b> Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Speedex® .....	<b>190</b>
<b>TABELA 31:</b> Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Speedex® .....	<b>190</b>
<b>TABELA 32:</b> Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Speedex® .....	<b>191</b>
<b>TABELA 33:</b> Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Speedex® .....	<b>191</b>
<b>TABELA 34:</b> Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Speedex® .....	<b>191</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>QUADRO 1:</b> Descrição dos materiais de moldagem estudados .....	<b>62</b>
<b>QUADRO 2:</b> Proporção volumétrica transformada em proporção por massa (g).....	<b>63</b>

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>GRÁFICO 1:</b> Liberação de etanol em ppm pelos materiais de consistência leve nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>157</b>
<b>GRÁFICO 2:</b> Liberação de etanol em ppm pelos materiais de consistência densa nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.....	<b>157</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

A	- Absorbância
ADA	- American Dental Association
ATR	- (Attenuated Total Reflection) Reflexão Total Atenuada
$\delta$	- Deslocamento Químico
$\delta_s$	- Deformação simétrica
$\delta_{as}$	- Deformação assimétrica
CETL	- Coeficiente de Expansão Térmica Linear
°C	- Graus Celsius
CG	- Cromatografia Gasosa
cm <sup>-1</sup>	- Centímetro recíproco
DCP	- Controlador de Dimensão Pré Condensado
DSC	- (Differential Scanning Calorimetry) Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- (Differential Thermal Analysis) análise Térmica Diferencial
DTG	- (Derivative Thermogravimetry) primeira derivada da curva TG
DRX	- Difração de Raios X
FOUFMG	- Faculdade de odontologia da Universidade Federal de Minas Gerais
FT	- (Fourier Transformed) Transformada de Fourier
FTIR	- (Fourier Transformed Infra Red) Infravermelho com Transformada de Fourier
g	- Grama
GC/MS	- (Gas Chromatography/ Mass Spectrometry) Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
HATR	- (Horizontal Attenuated Total Reflectance) Reflectância Horizontal Total Atenuada
ICEx	- Instituto de ciências Exatas
IV	- Infravermelho
K	- Graus Kelvin
KJ/mol	- Kilojoule por mol
KBr	- Brometo de Potássio
MOD	- Mésio - ocluso - distal
$\mu\text{m}$	- Micrometro(s)

PDMS	- Polidimetilsiloxano
ppm	- Partes por milhão
RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$	- Ressonância Magnética Nuclear de próton e carbono 13.
RX	- Raios X
T	- Transmitância
TG	- (Thermogravimetry) Termogravimetria
TMA	- (Thermomechanical Analysis) Análise Termomecânica
TMS	- Tetrametilsilano
$\nu_s$	- Estiramento simétrico
$\nu_{as}$	- Estiramento assimétrico
Zn Se	- Seleneto de Zinco

## SUMÁRIO

1 – Introdução.....	27
2 - Revisão de Literatura.....	30
2.1 – Materiais de Moldagem .....	30
2.2 – Métodos Físico - Químicos de Análise .....	48
2.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	48
2.2.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	52
2.2.3 – Cromatografia gasosa.....	53
2.2.4 – Análise Térmica.....	55
2.2.5 –Difração de Raios X.....	58
3 – Objetivos .....	59
3.1 – Objetivos Gerais .....	59
3.2 – Objetivos Específicos .....	59
4 – Hipóteses .....	60
5 – Material e Métodos .....	61
5.1 - Seleção dos materiais de moldagem.....	61
5.2 - Delimitação Experimental .....	62
5.3 – Análises Físico-Químicas .....	64
5.3.1 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Horizontal Atenuada (HATR) .....	64
5.3.2 - Análise Térmica.....	66
5.3.3 – Difração de Raios X.....	69
5.3.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	70
5.3.4 – Cromatografia Gasosa .....	70
5.4 – Análise Dimensional .....	71
6 – Resultados e Discussão .....	75
6.1 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Horizontal Atenuada (HATR) .....	75
6.2 – Análise Térmica.....	89
6.2.1- TG/DTG e DSC .....	89
6.2.2- TMA .....	128
6.4 – Difração de Raios X.....	142
6.5 – Cromatografia Gasosa .....	156
6.5 – Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	159
6.6 – Análise Dimensional .....	178
6.6.1 – Medidas de Alteração Dimensional .....	178
6.6.2 - Comparação dos Materiais.....	181
7 – Conclusões .....	194
8 - Referências.....	195

## 1 – Introdução

A Odontologia Restauradora utiliza técnicas diretas e indiretas para restabelecer a forma, função e estética dos elementos dentários que sofreram perdas estruturais. O sucesso de uma restauração indireta depende da qualidade na execução das várias fases necessárias à sua construção, desde os procedimentos de preparo cavitário, restauração provisória, moldagem, obtenção de modelos de trabalho, técnica laboratorial, ajuste e cimentação.

A moldagem é uma fase importante desse processo, e sua qualidade final pode ser influenciada pelas propriedades dos materiais e pelas técnicas indicadas para uso de cada um. A função de um material de moldagem é registrar com precisão as dimensões dos tecidos bucais e suas relações espaciais. De acordo com Craig e Powers (2000), no ato da moldagem, o material no estado plástico é colocado contra os tecidos bucais até a sua presa, sendo então removido para fornecer uma réplica desses tecidos. Assim o molde representa a reprodução negativa e quando vazado com gesso ou outro material adequado, fornece o modelo, que é uma reprodução positiva dos tecidos bucais moldados.

Dentre os materiais de moldagem, atualmente, os materiais elastoméricos são preferenciais na obtenção de modelos e troquéis de precisão. Os elastômeros são classificados como borrachas sintéticas e foram desenvolvidos quando os materiais à base de ágar tornaram-se escassos após a segunda guerra mundial. Existem quatro grupos de materiais elastoméricos: polissulfetos, siliconas de reação por condensação, siliconas de reação por adição e poliéteres.

O desenvolvimento dos materiais de moldagem visa obter as propriedades ideais, dentre elas uma estabilidade dimensional ótima. Dos materiais existentes, aqueles que apresentam reação de polimerização sem a formação de subprodutos (siliconas de adição e poliéteres) são os que apresentam estabilidade dimensional superior.

As siliconas de reação por adição são consideradas atualmente, os materiais que apresentam as melhores propriedades como facilidade de trabalho, recuperação elástica, fidelidade de cópia e estabilidade dimensional. Apesar disso, segundo os

trabalhos de Mello et al. (2002) e Almeida et al. (2000), no Brasil, 78% dos profissionais adotam as siliconas de reação por condensação, as quais, entretanto, apresentam o inconveniente de uma maior alteração dimensional até a sua completa polimerização. Desta forma, as vantagens do uso das siliconas de reação por adição não foram suficientes para extinguir o uso das siliconas por condensação do mercado brasileiro.

O polímero das siliconas de reação por condensação consiste em um radical  $\alpha$ - $\omega$ -Hidroxipoli (dimetilsiloxano). A polimerização de condensação desses materiais envolve uma reação com o Tetraetilortosilicato, na presença de Octoato de Estanho. A formação do elastômero ocorre através da ligação cruzada entre os grupos terminais do polímero da silicona e o alquilsilicato, para formar uma rede tridimensional. Há formação de álcool etílico como subproduto da reação. Como a reação de polimerização continua mesmo após a cura do material, a contração de polimerização continua, com a conseqüente evaporação de subproduto. Assim, para que se obtenha um modelo mais preciso, é necessário vazar o molde com gesso nos primeiros trinta minutos após a moldagem. (Anusavice, 1998).

Foram introduzidas no mercado, duas marcas comerciais de siliconas de reação por condensação (Speedex<sup>®</sup> - Coltène e Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Hearaeus Kulzer), de estabilidade dimensional prolongada e que, segundo os seus fabricantes, poderiam ser armazenadas por até sete dias sem perda de precisão dos seus moldes.

Com o intuito de confirmar as informações dos fabricantes sobre os novos produtos, vários estudos foram realizados com esses materiais, sendo que alguns pesquisadores encontraram estabilidade dimensional semelhante àquela dos materiais convencionais, Guimarães *et al.* (1998). Já outros pesquisadores, como Valle, Sousa e Eduardo (1998), Giovannini *et al.* (2001) e Starling (2003), concluíram, de maneira geral, que as siliconas de condensação estudadas apresentaram melhor estabilidade dimensional que os produtos do mesmo gênero convencionais. Entretanto, tais estudos são de cunho estritamente descritivo, não havendo ainda justificativas físico-químicas para um comportamento diferenciado das siliconas modificadas e tampouco estudos abordando as propriedades físico-químicas dessas

siliconas o que permitiria uma comparação efetiva entre os produtos disponíveis no mercado.

De acordo com Anusavice (1998), para uma melhor compreensão dos materiais dentários, há necessidade de se ter conhecimentos básicos da matéria, em particular sobre os sólidos e seu comportamento durante o manuseio e uso na cavidade oral. O desempenho de todos os materiais restauradores, cerâmicos, poliméricos ou metálicos, está baseado em sua estrutura atômica. As reações coletivas dos átomos, físicas ou químicas determinam as propriedades de um material.

Diante disso, o presente estudo se propôs a fazer uma caracterização físico-química destes materiais, buscando evidências de possíveis diferenças na composição dos mesmos que pudessem estar relacionadas à estabilidade dimensional. A estabilidade dimensional das três siliconas também foi avaliada por medidas realizadas diretamente nos moldes armazenados ao ambiente, em diferentes tempos.

## 2 - Revisão de Literatura

### 2.1 – Materiais de Moldagem

A moldagem para confecção de trabalhos indiretos tem sido aplicada na Odontologia desde o século XVIII, quando materiais à base de cera de abelha eram utilizados para esse propósito. Em meados do século XIX, o gesso paris modificado e a godiva foram introduzidos e muito utilizados embora não apresentassem propriedades elásticas. Os gessos de moldagem necessitavam ser quebrados e remontados quando aplicados em áreas retentivas. Na década de 1920, surgiram os primeiros materiais que apresentavam propriedades elásticas, os hidrocolóides reversíveis. Estes materiais tornaram-se escassos na ocasião da segunda guerra mundial, com a queda no fornecimento de ágar, principal componente destes materiais, pelo Japão. Diante desta situação, surgiram os hidrocolóides irreversíveis ou alginatos em 1940, mas estes materiais não apresentavam poder de cópia tão bom quanto os hidrocolóides reversíveis. (Combe e Grant, 1973).

Paralelamente à evolução dos materiais e técnicas de moldagem odontológicas, a história dos polímeros começa no ano de 1839 com a vulcanização do látex da borracha natural em um elastômero para uso em pneus, por Charles Goodyear. A partir daí, vários polímeros foram sintetizados, Celluloide, Bakelite, Nylon, Teflon, Polietileno entre outros; de modo que no século vinte os materiais poliméricos foram incorporados em quase todas as áreas da vida diária (Borrelly, 2002). As borrachas de polissulfeto e as siliconas foram introduzidas para aplicação industrial na década de vinte, mas só foram incluídas no arsenal odontológico no ano de 1950. O poliéter foi o único material de moldagem especialmente desenvolvido para aplicação odontológica. (Bell e Fraunhofer, 1975).

Tomlin e Osborne (1958) descreveram as siliconas como um organosilano, que consistiria em cadeias poliméricas com átomos alternados de silício e oxigênio às quais seriam adicionados radicais orgânicos do tipo metil ou fenil, originando vários tipos de produtos diferentes. As siliconas de condensação seriam materiais

compostos de uma pasta base e uma pasta catalisadora. Na pasta base estariam presentes: um polidimetilsiloxano parcialmente polimerizado misturado a um agente de carga: óxido de zinco, giz, celulose, dextrina ou amido. Estes agentes teriam a função de ajuste da consistência. A pasta catalisadora seria composta por dibutildialurato de estanho e tetrametiloxisilicato.

A mesma composição anterior foi relatada por outros autores como Combe e Grant (1973), sendo que para estes autores, a presa se daria através da reação entre o polímero e o alcooxi orto silicato (tetrametílico ou tetraetilico), na presença de um composto organometálico de estanho, o que levaria à formação de um polímero de alto peso molecular com ligações cruzadas, apresentando propriedades elásticas. Esta reação química formaria também um álcool como subproduto, que seria um dos responsáveis pela reduzida estabilidade dimensional dos materiais. Outros autores apresentaram na literatura opiniões similares acerca da composição e mecanismo de presa desses materiais.

(Bell e Fraunhofer, 1975; Mc Cabe e Wilson, 1978; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan et al., 1986 Braden, 1992; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002).

Bell e Fraunhofer (1975) escreveram uma revisão de literatura sobre os materiais de moldagem. Para os autores, estes materiais deveriam apresentar alguns requisitos, como: não serem tóxicos, terem tempos de trabalho e presa aceitáveis, serem estáveis após a moldagem, e quando vazados produzirem cópias fiéis dos dentes e tecidos bucais. Os materiais deveriam também ter resistência em finas espessuras e suficiente recuperação elástica para serem removidos de áreas retentivas sem deformação permanente. Os autores concluíram que: 1) Para todos os materiais um acréscimo de 50% no tempo de presa recomendado pelo fabricante seria indicado. 2) Moldeiras individuais seriam preferíveis às de estoque por fornecerem espessuras mais uniformes dos materiais de moldagem. 3) Dever-se-ia esperar 30 minutos até fazer o vazamento do molde, para permitir a total recuperação elástica dos materiais. 4) Não haveria diferença entre as técnicas de dupla mistura e reembasamento, desde que alívios fossem realizados. 5) O segundo vazamento de um molde sempre geraria um modelo menos preciso independentemente da técnica utilizada. 6) A velocidade de reação seria acelerada pela contaminação por água

antes da presa do material. 7) A umidade do ambiente afetaria o material polimerizado durante o seu armazenamento. 8) O polissulfeto seria o material de escolha em casos de alta umidade. 9) Um molde em poliéter nunca deveria ser armazenado em ambiente de alta umidade. 10) Deveria ser evitado o armazenamento das siliconas em locais de extrema umidade e em locais muito secos. O armazenamento das siliconas em condições úmidas poderia prevenir a perda de voláteis e a contração de polimerização seria compensada pela absorção de água.

Anos mais tarde, em 1988, Wilson enfatizou que as seguintes propriedades deveriam estar presentes nos materiais de moldagem: facilidade de mistura, aceitação pelo paciente, consistência, tempo de trabalho e tempo de presa adequados, estabilidade dimensional, recuperação elástica e rigidez. Para o autor, as principais mudanças dimensionais que ocorreriam durante a tomada da moldagem seriam: contração devida à polimerização e contração térmica pelo decréscimo de temperatura na remoção do molde da boca até a temperatura ambiente.

Os autores citados acima destacaram que um dos requisitos essenciais dos materiais de moldagem seria a estabilidade dimensional. Essa propriedade tem sido extensivamente estudada, desde que os elastômeros foram introduzidos no mercado odontológico, nos anos cinquenta, até os dias de hoje.

Brown (1973) listou vários fatores que afetariam a estabilidade dimensional e precisão dos materiais de moldagem: 1) Efeitos térmicos: diferença entre a temperatura da cavidade oral e do ambiente. 2) Absorção de água dos tecidos durante a tomada da impressão. 3) Recuperação elástica principalmente ao moldar áreas retentivas. 4) Continuidade da polimerização após a remoção do molde da cavidade oral. 5) Perda de constituintes voláteis após a polimerização, durante o armazenamento do molde. 6) Expansão de presa do gesso. 7) Absorção de água do meio durante o armazenamento do molde. 8) Expansão da superfície do molde pela absorção de água do gesso durante a presa do mesmo. Esses fatores freqüentemente ocorreriam ao mesmo tempo, sendo difícil individualizar a contribuição de cada um para as alterações dimensionais. Foram realizadas

moldagens, e após a remoção dos moldes, os mesmos foram vazados imediatamente ou armazenados por diversos períodos, para vazamento posterior. Nos vazamentos imediatos quase todos os materiais produziram modelos menores, já os moldes armazenados por um a sete dias, apresentaram alterações dimensionais diversas, variando de acordo com o tempo e o seu meio de armazenamento. Alguns destes fatores como a continuidade da polimerização com perda de voláteis, já haviam sido abordados por Phillips (1959), que contra indicou o armazenamento de moldes feitos com siliconas de condensação.

Apesar de vários fatores estarem relacionados à estabilidade dimensional, de acordo com os estudos citados anteriormente, muitos autores atribuem a baixa estabilidade dimensional das siliconas de condensação, principalmente ao tipo de polimerização que ocorre durante a presa desses materiais; dentre eles são citados seguir os estudos de Stackhouse e de Asgar.

Stackhouse (1970) estudou a precisão de modelos de gesso obtidos de polissulfetos e siliconas de condensação, variando as técnicas de moldagem (dupla moldagem com alívio, dupla moldagem com alívio e sulcos de escape para os materiais leves e moldagem única com as duas consistências simultaneamente), e o tempo de armazenamento antes de vazar o modelo de gesso (30 minutos, 1 hora e 30 minutos e duas horas e 30 minutos após a obtenção dos moldes). Foi observada uma tendência de os modelos se tornarem cada vez menores, o que o autor atribuiu à contração de polimerização e à evaporação de constituintes voláteis. As conclusões desse estudo foram: por causa das mudanças dimensionais, os materiais deveriam ser vazados o mais rápido possível, as técnicas da moldagem única e da dupla moldagem com alívio tiveram resultados similares, e a confecção de sulcos para escoamento do material leve nesta última técnica não seria aconselhada.

Asgar (1971), ao comentar a química dos elastômeros, afirmou que as borrachas à base de polissulfetos e siliconas seriam essencialmente polímeros líquidos convertidos em borrachas sólidas em temperatura ambiente pela mistura com um produto químico freqüentemente chamado catalisador. Para o autor, estes materiais

não deveriam ser chamados catalisadores, uma vez que reagiriam com a base e algumas vezes se tornariam parte da borracha polimerizada. O termo correto seria reator, e o reator das siliconas de condensação seria o octoato de estanho ou chumbo, Combinado com silicato de etila. O reator poderia ser fornecido na forma de líquido ou pasta. Foram descritos neste artigo dois métodos de medida da contração de polimerização: o primeiro trata da contração irrestrita medida em um banho de mercúrio pelo deslocamento de uma referência observada em um microscópio. O segundo método de medida de contração baseia-se na restrição da mesma fornecida por uma moldeira, sendo similar ao que ocorre na prática clínica. De acordo com o autor, a contração medida pelo método irrestrito seria o dobro daquela medida no método restrito; a contração de presa das siliconas de condensação seria maior que a dos polissulfetos e que tal contração não terminaria no momento da remoção do molde da cavidade bucal, continuando por um longo período.

Em relação aos métodos de avaliação da precisão e estabilidade dimensional dos materiais de moldagem, Stackhouse (1975), os descreveu e agrupou em três categorias:

I - Testes lineares com medidas realizadas diretamente nos moldes

II - Testes que mediriam alterações nos modelos obtidos dos moldes confeccionados com o material que se deseja estudar.

III - Testes que avaliariam a adaptação de fundições em réplicas de gesso obtidas a partir de moldagens dos troquéis mestres.

Neste estudo três dentes humanos extraídos foram preparados com as seguintes formas: coroa venner parcial, coroa total e preparo méso-distal-oclusal com extensão vestibular e lingual (MODBL). Depois disso, os dentes foram montados em uma base de metal e o conjunto colocado em um umidificador com temperatura de 37° C e umidade relativa de 100%, por vinte minutos, quando foram então moldados com siliconas de condensação, polissulfetos, poliéteres e hidrocolóides reversíveis. Os moldes de hidrocolóide foram vazados imediatamente após a moldagem. Para os elastômeros foi aguardado o tempo de presa de 10 minutos contados do início da manipulação. Após a remoção, os modelos foram obtidos nos seguintes tempos: 30 minutos, 1 hora e 30 minutos, 2 horas e 30 minutos e 24 horas após o início da mistura. As conclusões do estudo a respeito dos elastômeros foram: os modelos obtidos no tempo de 30 minutos não tiveram diferença significativa de precisão entre

os elastômeros testados, os modelos obtidos no segundo e terceiro vazamentos tanto das siliconas quanto dos polissulfetos não foram tão precisos quanto os modelos obtidos no primeiro vazamento. Ao final de 24 horas, as siliconas mudaram mais rapidamente que os polissulfetos, e por último, os poliéteres foram os materiais mais estáveis dimensionalmente. Em relação aos hidrocolóides, os modelos obtidos imediatamente não foram diferentes daqueles obtidos com os elastômeros no tempo de trinta minutos.

McCabe e Wilson (1978), estudando as siliconas de adição em comparação com as siliconas de condensação, poliéteres e polissulfetos, chegaram às seguintes conclusões: as siliconas de adição apresentariam tempo de trabalho maior que as siliconas de condensação, estas, por sua vez teriam maior recuperação elástica que os polissulfetos, e estabilidade dimensional inferior a todos os outros elastômeros, tal propriedade poderia estar relacionada à lenta perda de álcool, que causaria contração contínua do material após a presa. A maior vantagem da silicona de adição sobre a de condensação para os autores estaria na estabilidade dimensional superior, conseguida pela não liberação de subprodutos durante a polimerização. Assim, a única alteração dimensional sofrida pelas siliconas de adição seria devida às diferenças de temperatura presentes entre a cavidade bucal e o meio de armazenamento.

De acordo com Marcinack (1980), a alteração dimensional dos materiais de moldagem seria uma variável importante na precisão das próteses dentárias. Os fatores que afetariam a quantidade de mudança dimensional, segundo o autor seriam: espessura dos materiais de moldagem, tempo em que o material é levado para tomar presa na boca, módulo de elasticidade, temperatura durante a presa, umidade durante armazenamento, o tempo gasto entre a tomada da moldagem e o vazamento. O objetivo desse estudo foi medir a quantidade de mudança dimensional linear, nos materiais elastoméricos, como função do tempo entre a moldagem e o vazamento do troquel. Os tempos analisados foram: 5 minutos, 30 minutos, 1, 2, 8 e 24 horas após a presa. Na construção do modelo mestre foram utilizados dois incisivos centrais superiores, com desgaste paralelo e uniforme nas faces proximais, montados em uma base de resina acrílica. Foram testados um hidrocolóide reversível, duas siliconas de condensação, quatro polissulfetos e um poliéter.

Excetuando-se as siliconas de condensação que foram utilizadas com moldeiras de estoque metálica, para os demais materiais foram usadas moldeiras individuais acrílicas perfuradas com adesivos fornecidos pelos fabricantes. As moldagens foram realizadas em ambiente com 100% de umidade relativa e a 37°C. Após a presa do gesso, os modelos foram removidos e medidos em microscópio comparador. A silicona de reação por condensação produziu troquéis cada vez menores, pois nesse caso a contração de polimerização teria sido em direção ao centro do molde, devido ao fato de a retenção à moldeira não ter sido suficientemente forte. Os autores encontraram aproximadamente 0,2% de contração para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus em 24 horas e aproximadamente 1,2% para a silicona Citricon, no mesmo período. Foi concluído que os materiais de moldagem elastoméricos se alteravam dimensionalmente com o tempo, e que a direção desta alteração dependia da adesão do material à moldeira.

Sandrik e Sarna (1980) estudaram a relação entre a temperatura dos materiais elastoméricos durante a sua polimerização e suas propriedades avaliando o tempo de permanência dos materiais na boca. Foram estudados dois polissulfetos, sendo um catalisado por chumbo e outro por cobre, duas siliconas de condensação, duas siliconas de adição e um poliéter. Os resultados mostraram claramente que a temperatura de um material de moldagem elastomérico seria de aproximadamente 35°C após 4,5 minutos de permanência na boca, e a temperatura de 32°C preconizada pela ADA para estudos que simulam as condições bucais seria atingida com um tempo de moldagem de apenas 1,6 minutos. Os autores concluíram que: As propriedades físicas e mecânicas da maioria dos materiais de moldagem seriam afetadas pelo grau de polimerização no momento da remoção do molde da boca do paciente. A remoção prematura resultaria em deformação permanente devido à incapacidade do material de responder elasticamente à deformação. O grau de polimerização e o desenvolvimento de propriedades ótimas seriam fenômenos dependentes do tempo e da temperatura.

Lacy et al. (1981), também avaliaram a precisão e a estabilidade dimensional de materiais de moldagem elastoméricos, utilizando medidas de modelos de gesso produzidos por vazamentos seqüenciais de moldes simulando preparos posicionados em um modelo mestre com a configuração do arco dental. Foram

avaliadas apenas siliconas de condensação quanto à possibilidade de realização de vazamentos seqüenciais e armazenamento dos moldes. As principais conclusões desse estudo foram: sucessivos vazamentos em siliconas de condensação produziram mudanças nas dimensões dos troquéis obtidos; pareceu não haver diferenças de comportamento das siliconas de condensação mediante diferentes técnicas de manipulação; para ser alcançada a máxima precisão, os sistemas de siliconas de condensação deveriam ser vazados o mais rápido possível após a tomada da moldagem; as siliconas de reação por condensação apresentaram alteração dimensional, com diferenças entre as medidas méso-distal (MD) e vestibulo-lingual (VL), indicando distorções dos materiais de moldagem, provavelmente associadas à sua assimetria de distribuição e confinamento.

Para Ciesco et al. (1981), as siliconas de adição e poliéteres exibiram mínimas mudanças dimensionais em relação aos polissulfetos e siliconas de condensação. A proposta deste estudo foi comparar a estabilidade dimensional e precisão de materiais de moldagem elastoméricos em vários intervalos de tempo. Foram estudados dois polissulfetos, uma silicona de condensação, uma silicona de adição e um poliéter, para moldar um modelo similar ao preconizado pela especificação número 19 da ADA, mantidos em temperatura de 32°C e meio úmido. Neste estudo foram utilizadas moldeiras com e sem adesivo e os tempos para obtenção dos modelos foram os seguintes: imediatamente, 1, 24, 48, 72 horas e uma semana após a remoção dos moldes. Os autores chegaram às conclusões de que os materiais vazados imediatamente e avaliados usando uma moldeira individual e adesivo demonstraram resultado superior àqueles materiais onde não foi usado adesivo. O poliéter foi o material que apresentou o melhor comportamento independentemente do tipo de moldeira, seguido pela silicona de adição, polissulfeto e silicona de condensação.

Farah, Clarck e Ainpour (1981), publicaram uma revisão sobre materiais de moldagem elastoméricos, apontando suas vantagens e desvantagens. Em relação às siliconas, os autores as descreveram como polímeros sintéticos, cuja estrutura química básica seria composta por átomos de Silício e Oxigênio, gerando os Polissiloxanos. O comprimento das cadeias determinaria o peso molecular dos polímeros, sendo que cadeias curtas caracterizariam polímeros líquidos, enquanto

cadeias longas caracterizariam polímeros de maior viscosidade. Catalisadores adequados, como o octoato de estanho, quando misturados à base, iniciariam a polimerização e a ligação cruzada entre as moléculas. Cargas inertes adicionadas à base permitiriam ajuste da consistência e melhoria das propriedades mecânicas. A reação de presa seria uma polimerização por condensação, liberando álcool etílico como subproduto, que seria perdido lentamente, gerando uma contração de longa duração, sendo recomendado então o vazamento desse material em até uma hora após a moldagem. As siliconas polimerizadas por reação de adição, não gerariam subprodutos e teriam menos alteração dimensional. A estabilidade dimensional foi considerada a principal vantagem das siliconas de reação por adição, sendo importante para situações onde o vazamento imediato do gesso sobre o molde obtido não pudesse ser realizado.

Ohsawa e Jörgensen (1983), em seu estudo sobre a contração de siliconas de adição, consideraram que os dados obtidos por vários estudos não seriam representativos da contração real dos materiais de moldagem, uma vez que seriam obtidos em testes não padronizados ou pelo método descrito pela ADA, que forneceriam resultados influenciados por vários fatores como a fricção dos materiais com as moldeiras e o tempo de leitura após as misturas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contração de presa de seis siliconas de adição através do banho de mercúrio. Este método eliminaria os erros anteriormente mencionados, uma vez que o material de moldagem flutuaria livremente no mercúrio e o deslocamento resultante seria medido microscopicamente. Após a manipulação, os materiais foram colocados em uma bandeja e presos na extremidade desta. Na extremidade livre do corpo-de-prova, foi colocada uma pequena esfera de papel alumínio para servir de referência e registro da movimentação. As contrações das siliconas de adição variaram de 0,03% em 24 horas a 0,08% em 15 minutos.

Abbade, Nakandakari e Mendes (1983), fizeram um estudo comparativo de duas técnicas de moldagem, utilizando a silicona de condensação Optosil/Xantopren® – Bayer, para verificação das alterações dimensionais nas áreas oclusais dos dentes preparados. O material foi proporcionado e manipulado de acordo com as especificações do fabricante e os corpos de prova obtidos a partir de duas diferentes técnicas de moldagem. Estes eram medidos imediatamente e após uma hora da

presa, utilizando um aparelho projetor de perfil. As mensurações tinham por objetivo obter as medidas das interfaces dos dentes preparados, para verificação das alterações dimensionais oclusais em cada uma das técnicas, em relação ao modelo mestre. Os autores verificaram que o período de tempo não influenciou os resultados, porém as técnicas se comportaram de maneira diferente sendo a técnica da dupla moldagem com alívio para o material fluido a que apresentou os melhores resultados. Os autores fizeram as medições diretamente nos moldes e obtiveram os valores de contração linear dos corpos de prova, variando de 0,10 a 4,98%.

Valderhaug e Fløystrand (1984) compararam a estabilidade dimensional de siliconas de condensação e poliéteres, variando as moldeiras (acrílicas individuais ou metálicas sem perfuração), a situação clínica (posição dos preparos) e o tempo de armazenamento (1 hora e 24 horas após a presa). As medidas foram feitas diretamente nos moldes em um projetor de perfil Nikon, a 21°C e 50% de umidade relativa. O autor justifica esta escolha de medida para evitar a inclusão de variáveis como a expansão do gesso. Os resultados demonstraram que, apesar da grande variação entre as espessuras de material de moldagem utilizadas, a estabilidade dimensional linear dos moldes obtidos em moldeira de estoque não foi inferior àquela obtida em moldeira individual. Os autores consideraram que os resultados além de terem fornecido informações acerca do comportamento dimensional dos materiais, também ofereceram informações da retenção dos adesivos às moldeiras não perfuradas.

Johnson e Craig (1985) estudaram quatro tipos de elastômeros (Exaflex<sup>®</sup>– G-C Dental, Coltex<sup>®</sup> fine/Coltoflax<sup>®</sup>-Coltène, Permlastic<sup>®</sup>-Kerr, Impregum<sup>®</sup>-ESPE), quanto à precisão e estabilidade dimensional. Tal avaliação foi realizada em sete localizações do modelo, em função do tempo de armazenamento dos moldes e de vazamentos sucessivos. As moldeiras foram individuais de acrílico para o poliéter (consistência única), polissulfeto e silicona de adição (consistências leve e pesada a técnica de passo único). Já as siliconas de condensação foram usadas em moldeiras metálicas de estoque pela técnica do reembasamento com alívio. Os modelos foram obtidos 1, 4 e 24 horas após a moldagem, e as siliconas de adição e poliéter foram os materiais menos afetados pelo atraso nos três vazamentos. A média de mudança dimensional para todos os produtos foi de -0,03 a 0,05%. A

silicona de condensação apresentou pequena alteração no diâmetro dos troquéis de gesso, provavelmente devido à técnica utilizada com moldagem preliminar com material denso que minimizaria os efeitos da contração de polimerização.

Tjan et al. (1986) avaliaram a precisão de modelos de gesso produzidos por moldes de um hidrocolóide reversível (Rubberloide<sup>®</sup>), um polissulfeto (Neo Plex<sup>®</sup>), um poliéter (permadyne<sup>®</sup>), três siliconas de adição (Reposil<sup>®</sup>, Permagum A<sup>®</sup> e Permagum B<sup>®</sup>) e uma silicona de condensação (Optosil/Xantopren<sup>®</sup>), determinando o efeito do tempo para o vazamento do gesso. Em um modelo mestre confeccionado em resina acrílica foram feitos: um preparo para coroa total, um preparo MOD e um preparo inlay oclusal. Os dentes foram montados lado a lado, simulando uma situação clínica. A precisão das réplicas em gesso era aferida em microscópio através da avaliação da adaptação de restaurações fundidas “padrão ouro” nas mesmas. Os elastômeros foram, no geral, mais precisos que os hidrocolóides. Os poliéteres e as siliconas de adição foram estáveis dimensionalmente até uma semana de armazenamento dos moldes.

Craig et al. (1990), comparando os materiais elastoméricos, concluíram em relação à estabilidade dimensional, que os polissulfetos e as siliconas de reação por condensação não foram diferentes entre si, e apresentaram maior alteração que as siliconas de adição e os poliéteres. As alterações dimensionais após sete dias foram maiores que após um dia, para todos os materiais, embora em alguns tempos as alterações fossem pequenas e sem significância estatística. Logo, um modelo obtido após uma hora da moldagem seria sempre mais preciso que um outro obtido após sete dias. Além disso, apesar de generalizações poderem ser feitas sobre as propriedades dos tipos de materiais elastoméricos de moldagem, nem todos os produtos do mesmo tipo e classe teriam as mesmas qualidades; assim, o material deveria ser selecionado com base em valores experimentais e não no tipo geral de material de moldagem.

Pierri, Libanori e Matson (1991), relataram que vários fatores poderiam atuar na estabilidade dimensional das siliconas de condensação, como: conservação antes do uso, proporcionamento correto do material, manipulação, tempo e local de armazenagem do molde. Suas conclusões foram: dentro do prazo de vinte e quatro

horas, as moldagens com alívio apresentaram menor contração; o meio de armazenagem das siliconas influenciou na quantidade de contração do molde (a contração foi menor quando o molde foi conservado em água); quanto maior a dimensão dos dentes moldados, menor seria a contração; frente à impossibilidade de vaziar o gesso logo após a moldagem o melhor procedimento seria a realização de moldagem com alívio e armazenamento dos moldes imersos em água.

De acordo com Braden (1992), as siliconas de condensação seriam menos estáveis dimensionalmente que as siliconas de adição, por causa da perda e volatilização de subproduto alcoólico formado durante a polimerização destes materiais. Entretanto, esta premissa não teria sido investigada experimentalmente. O autor moldou amostras de medidas conhecidas pela técnica da dupla moldagem. Logo após a presa, as amostras foram removidas e então colocadas em uma canaleta de Teflon, onde foram afixadas em uma das extremidades por um pino ancorado na canaleta. Um outro pino foi colocado na extremidade oposta da amostra como um marcador para mudanças dimensionais, e sua movimentação foi seguida em um microscópio comparador. Os resultados foram expressos em porcentagem de contração, sendo que no tempo de 30 minutos os materiais apresentaram contração na faixa de 0,144% a 0,334%, no tempo de duas horas na faixa de 0,166% a 0,299% e no tempo de vinte e quatro horas na faixa de 0,181 a 0,652%. Foi realizado também um teste para determinar se a perda de álcool seria a única causa da contração linear medida, para isso, amostras idênticas às obtidas para as medidas dimensionais foram preparadas e pesadas em água e ar por um período de 24 horas. O autor considerou que a perda de álcool se daria por difusão controlada e que a perda de massa em um determinado tempo,  $M_t$ , poderia ser dada por:

$$M_t / M_\infty = 2 (Dt / \pi \ell^2)^{1/2}$$

Onde:  $M_\infty$  representaria o equilíbrio de perda,  $D$  o coeficiente de difusão (considerado  $1,62 \times 10^{-5}$  um valor plausível para a difusão do etanol em um elastômero) e  $\pi \ell^2$  a metade da espessura da amostra. Foram encontradas diferenças nos coeficientes de difusão dos materiais estudados, o que apontaria para uma diferença de composição nos agentes de ligação cruzada utilizados, onde algum álcool específico diferente do etanol seria liberado. Um teste de espectroscopia de Infravermelho mostrou que o produto da Bayer (Optosil/Xantopren®) utilizaria o tetrametoxi-ortossilicato e os outros tipos utilizariam o

tetraetoxi-ortossilicato. Uma vez estabelecido que a perda de álcool estaria de fato ocorrendo, seria possível prever a contração linear esperada desta fonte, através da seguinte fórmula:  $\Delta L / L = \frac{1}{3} w \times \rho_P / \rho_E$ . Onde:  $w$  representaria a perda de massa, e  $\rho_P$  e  $\rho_E$  as densidades do polímero e do etanol, respectivamente. Em todos os materiais leves, a contração presumível foi bem próxima da contração experimental. Entretanto, nos materiais densos, esses valores foram muito menores que a contração experimental. A conclusão do estudo foi que a contração linear das siliconas de condensação seria predizível pela perda de massa de produtos voláteis, exceto para os materiais densos.

Fano, Gennari e Ortalli (1992) realizaram um estudo com o objetivo de demonstrar que, além da reação de polimerização, a estabilidade dimensional seria afetada pela evaporação de componentes voláteis, determinando um método gráfico para separar as duas contribuições (polimerização e evaporação). Vários estudos sobre a estabilidade dimensional, que utilizaram medidas de contração diretas e indiretas estão relatados na literatura, no entanto, tais estudos seriam descritivos e não forneceriam conclusões inequívocas sobre a origem da alteração dimensional. Entretanto, para os autores, as mudanças dimensionais poderiam ser influenciadas por vários fatores que se relacionariam com diferenças na composição dos materiais, como: conclusão da reação química, evaporação de constituintes, relaxação de estresses devidos a uma forma determinada ou tipo de manipulação, além da embebição por água e variações de temperatura. Neste estudo foram considerados apenas os fatores intrínsecos, conclusão da reação de polimerização e evaporação de constituintes. Para os autores, imediatamente após a tomada da moldagem a reação de polimerização não poderia ser considerada completa, conseqüentemente, o comportamento da contração devida à reação química, dependeria da cinética da reação de polimerização. Uma vez que a cinética não seria expressa por uma função linear, assim, a mudança dimensional em função do tempo não poderia ser linear. Já a contração devida à perda de voláteis seria uma função linear. Foram analisadas duas siliconas de adição e três de condensação em diferentes viscosidades. Esclareceu-se que a reação de polimerização, com sua conseqüente redução nas dimensões do material, seria independente do volume e da forma da amostra, enquanto a evaporação de componentes está diretamente relacionada com a forma e volume da mesma, sendo que materiais na forma de

filme eliminam voláteis mais rapidamente. Para as medidas, foi utilizada uma placa mestre com duas linhas paralelas, que foram moldadas. Os cálculos da porcentagem de contração foram feitos com a seguinte fórmula: % de contração =  $100 \times \frac{L1 - L2}{L2}$ . Onde L1 representaria a medida tomada no tempo zero e L2 a medida em um tempo determinado. Para as siliconas de condensação estes valores variaram de 0,08% a 0,4% nos tempos estudados. Os autores concluíram que os diagramas experimentais para estabilidade dimensional deveriam ser considerados como a soma de duas contribuições, a polimerização e a evaporação. Concluíram ainda que as contribuições da reação de polimerização residual e da evaporação dos constituintes para a estabilidade dimensional poderiam ser avaliadas separadamente, desde que a mudança dimensional em relação ao tempo seja conhecida. Apesar da maioria dos autores considerar os polímeros obtidos por reação de condensação como de maior contração por causa de liberação de subprodutos, o presente trabalho credita esta propriedade inferior a um processo de evaporação de longa duração, que afetaria a estabilidade dimensional mais significativamente que a eliminação de subprodutos.

A vantagem das siliconas de polimerização por adição sobre as siliconas de reação por condensação em relação à estabilidade dimensional, consenso entre vários autores, motivou os fabricantes a disponibilizarem no mercado as denominadas siliconas de reação por condensação de alta estabilidade dimensional. Desde então, alguns estudos foram realizados para avaliar a estabilidade dimensional desses materiais.

Segundo Craig e Sun (1994), uma maior estabilidade dimensional da silicona de condensação Rapid<sup>®</sup> - Coltène, seria obtida pela presença de apenas dois grupos alcoxi reativos como agentes de ligação cruzada, diminuindo a quantidade de álcool formado como subproduto da reação.

Alian e Powers (1998), descreveram a silicona de condensação de alta estabilidade dimensional Speedex<sup>®</sup> como um material de última geração que apresentaria uma nova fórmula com DCP (controlador de dimensão pré-condensado) garantindo uma maior flexibilidade, recuperação elástica e estabilidade dimensional por muitos dias.

Guimarães *et al.* (1998), avaliaram a alteração dimensional da Silicona de reação por condensação de alta estabilidade dimensional Speedex<sup>®</sup>, em função do tempo de armazenamento do molde, comparando-a com duas siliconas de reação por adição. Foram realizadas medidas em modelos de gesso obtidos com os materiais de moldagem estudados. Foi concluído que os moldes realizados com siliconas de reação por adição poderiam ter vazamento retardado por 7 dias e por siliconas de condensação deveriam ser vazados em no máximo 60 minutos após a moldagem.

Valle, Sousa e Eduardo (1998), avaliaram o comportamento dimensional de uma silicona de reação por condensação de alta estabilidade dimensional (Speedex<sup>®</sup>). Para tanto, foram realizadas 30 moldagens de um troquel metálico, simulando um preparo dentário de um pré-molar para coroa total. Em seguida, com o auxílio de um perfilômetro, foram realizadas mensurações para avaliação da distorção dos moldes nos tempos de 30 minutos, 1, 3 e 7 dias após a moldagem. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e teste de Tuckey, ao nível de 5% de significância. Na amostra avaliada, não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos de 30 minutos, 1, 3 e 7 dias; no entanto todos eles apresentaram dimensões significativamente menores em relação ao troquel. Conclusões: 1) Houve diferença dimensional significativa entre o troquel e as moldagens; 2) O material se manteve estável entre os tempos de 30 minutos, 1, 3 e 7 dias.

Nishioka *et al.* (2000) Compararam as alterações dimensionais ocorridas em modelos de gesso obtidos 24 horas e 7 dias após a moldagem de um modelo de resina acrílica onde foram realizados dois preparos para prótese fixa convencional. As medidas dos modelos foram realizadas em uma máquina de medir por coordenadas e em um aparelho projetor de perfil. Foi utilizada uma silicona de condensação (Optosi/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus – Heraeus-Kulzer) pela técnica da dupla moldagem sem alívio, e uma silicona de adição (Elite-Zhemarck) com a técnica da dupla espatulação. Os resultados mostraram que para as siliconas de condensação houve diferença entre os tempos de 30 minutos e 7 dias após a presa, significando que o material sofreu alteração dimensional quando armazenado. Além disso, as medidas imediatas da silicona de condensação apresentaram - se mais próximas às medidas do troquel mestre.

Giovannini *et al.* (2001), estudaram a contração de polimerização sofrida pela silicona de condensação de alta estabilidade dimensional Speedex<sup>®</sup> por medidas de alteração dimensional de moldes nos períodos de tempo de 10 minutos, 30 minutos, 12 horas, 24 horas, 5 dias e 7 dias após a moldagem de um modelo mestre com duas medidas de referência conhecidas. As medidas foram feitas em um micrômetro digital. Os autores chegaram às seguintes conclusões: Os valores de contração de polimerização apresentados pelo Speedex<sup>®</sup> (0,29% - 30 minutos, 0,47% - 24 horas, 0,49% - 7 dias), mostraram-se inferiores àqueles encontrados na literatura, pelos autores, para as siliconas de condensação convencionais. Os autores concluíram que a Silicona de condensação modificada mostrou-se mais estável nos mesmos períodos de avaliação, e outros estudos seriam necessários para avaliar o comportamento clínico desse novo material.

Almeida *et al.* (2002), estudaram a alteração dimensional das siliconas de condensação: Optosil/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus – Heraeus-Kulzer, Oranwash/Zetaplus - Zhemack, Speedex<sup>®</sup> -Coltène, Coltex<sup>®</sup> fine / Coltoflax<sup>®</sup> -Coltène, 3M<sup>®</sup>-3M; armazenando seus moldes em duas condições: imersos em água e expostos ao ambiente. As medidas foram realizadas em modelos de gesso obtidos dos moldes, em um projetor de perfil. A técnica de moldagem utilizada foi a do reembasamento, com alívio que propiciasse espaço de 2 mm para o material fluido. Os autores observaram que a contração das siliconas armazenadas em água foi menor do que quando elas eram mantidas expostas ao ambiente.

Mello *et al.* (2002), fizeram um estudo com o objetivo de desenvolver uma metodologia para diminuir a contração apresentada pelas siliconas de condensação, baseada na variação da temperatura de armazenamento dos moldes. Para isso, consideraram que a contração das siliconas de condensação se deveria à formação e liberação de álcool etílico, que a liberação desse álcool seria uma função direta da pressão parcial, e que a pressão parcial seria função direta da temperatura. Os autores concluíram que: a contração de polimerização das siliconas de condensação de alta estabilidade dimensional (Optosil<sup>®</sup>-Kulzer, Speedex<sup>®</sup>-Coltène) foi mais expressiva nas primeiras horas após a obtenção do molde, quando mantidos a temperatura ambiente, decrescendo até a ocorrência de estabilização dimensional

após o quinto dia. A manutenção do molde em mistura de água e gelo reduziu a contração de polimerização entre 72% e 100%. O vazamento do molde deveria ser realizado nos quinze minutos seguintes, tão logo fosse obtido, ou após a sua remoção da mistura água/gelo. Os autores concluíram que a volatilização de subprodutos seria devida a pressão parcial do gás, e esta seria uma função direta da temperatura. Dessa forma, ao diminuir a temperatura ambiente, haveria uma diminuição da pressão parcial e, conseqüentemente, a taxa de volatilização seria menor.

De acordo com Petrie et al. (2003), a cópia exata dos dentes ou arcadas edêntulas seria de importância crítica na fabricação de aparelhos fixos e removíveis, sendo que imprecisões nos moldes causariam efeitos adversos na adaptação da restauração final. Para estes autores, as siliconas de adição seriam materiais muito precisos com estabilidade dimensional superior, quando comparadas a outros materiais elastoméricos, principalmente porque não liberariam subprodutos durante a polimerização. Este estudo visou avaliar a reprodução de detalhes e estabilidade dimensional de siliconas de adição hidrofílicas, realizando moldagens em três condições: seca, úmida e molhada. O dispositivo utilizado foi o recomendado pela especificação número 19 da ADA, constando de três linhas horizontais e duas verticais. Os pontos de intersecção entre as duas linhas verticais e a linha horizontal do meio foram marcados com referência para as medidas de alteração dimensional. As medidas dimensionais foram realizadas 24 horas após as moldagens, por um único observador em um microscópio comparador, em triplicata. As conclusões em relação à estabilidade dimensional foram: a estabilidade dimensional das siliconas hidrofílicas não foi significativamente afetada pelas diferentes condições de moldagem estudadas; e não houve diferença estatisticamente significativa na estabilidade dimensional entre os dois materiais. As mudanças dimensionais de ambos os materiais foram menores que aquelas preconizadas pela ADA, que determina o valor máximo de contração de 0,5%.

Starling (2003), em seu estudo sobre a estabilidade dimensional de siliconas de condensação, realizou medidas de modelos de gesso obtidos em diferentes tempos de armazenamento dos moldes realizados de modelos mestres unitários e parciais. Os moldes foram armazenados em temperatura controlada de aproximadamente

22°C e umidade relativa de 50%, pelos seguintes tempos: imediatamente, 1 hora, 2 horas, 3 dias e 7 dias após a presa. A autora concluiu que as siliconas de condensação modificadas teriam estabilidade dimensional semelhante à das siliconas de adição, sendo que os moldes das siliconas Speedex® Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus e President® poderiam ser armazenados por um período de até 7 dias. Os moldes da silicona convencional Coltoflax®/ Coltex® fine deveriam ser armazenados pelo menor tempo possível, não devendo ser o modelo de trabalho obtido após duas horas de armazenagem.

Chen SY, Liang e Chen FN (2004), pesquisaram os efeitos do tipo de material de moldagem, dos diferentes tempos de armazenamento e da proporção de carga inorgânica na precisão e estabilidade dimensional dos materiais. As medidas de alteração dimensional foram realizadas usando fotografias (integração fotomicrográfica digitalizada), dos modelos de gesso obtidos 30 minutos após a moldagem para as siliconas e imediatamente após a moldagem para os alginatos. O segundo e terceiro vazamentos para todos os materiais estudados foram obtidos após 1 e 24 horas da moldagem. Para os autores, a tomada da moldagem para duplicar as condições orais e a morfologia dental seria uma parte integral da odontologia restauradora, e dentre todos os fatores que poderiam afetar a precisão, a escolha do material seria o principal. Neste estudo também foi avaliada a possibilidade de fazer vazamentos sucessivos, diante da necessidade de duplicar os modelos de trabalho em algumas situações clínicas. Os materiais utilizados foram três alginatos (Algiace Z® - Sankin Kogyo KK, Cavex® - Cavex e Jeltrate® - Dentsply), três siliconas de adição comerciais (Aquasil LV® - GC América Inc., Exaflex® regular type - GC América Inc., Express® - 3M Dental products), duas siliconas de adição experimentais e duas siliconas de condensação comerciais (Coltex® fine - Coltène e Rapid® liner - Coltène. Tanto para as siliconas, quanto para os alginatos o tempo de presa foi de cinco minutos. Mas o vazamento das siliconas foi realizado 30 minutos após a presa para aguardar a recuperação elástica dos materiais. Foram observados os seguintes resultados: os alginatos tiveram precisão próxima dos elastômeros no primeiro e segundo vazamentos, sendo que após 24 horas estes materiais foram bastante instáveis. O material Coltex® fine (silicona de condensação convencional), foi o que apresentou maior precisão, mostrando menor

discrepância entre o modelo mestre e as réplicas em gesso. A precisão dos materiais de moldagem foi relativamente estável entre os diferentes tempos de armazenamento e suas discrepâncias seriam causadas predominantemente pela reação entre seus componentes, entretanto, para os autores, a composição exata de produtos comerciais seria difícil de investigar. As duas siliconas de adição tiveram a melhor precisão e estabilidade, e os dois alginatos tiveram a pior estabilidade e a precisão decaiu muito com o tempo de armazenagem.

## **2.2 – Métodos Físico - Químicos de Análise**

### **2.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Conley (1970), em sua publicação sobre o espectro infravermelho dos polímeros e resinas, afirmou que muitas vezes, os polímeros de alto peso molecular seriam complexos e o uso de frequências calculadas de considerações teóricas seria mais difícil para moléculas maiores que para poucos átomos. Por outro lado, as correlações entre as frequências de grupos característicos e grupos funcionais como O-H, N-H, C-H, C=O, bem como outras características relacionadas às unidades de repetição dos polímeros, poderiam ser extrapoladas para os materiais poliméricos. Afirmou ainda que seria possível examinar quantitativamente certos grupos funcionais nos polímeros, e que os princípios da aplicação do método infravermelho para materiais poliméricos residiriam no fato de que na polimerização, mudanças no número ou tipo de grupos funcionais seriam usualmente detectáveis pelo exame do espectro infravermelho do polímero em sucessivos intervalos de tempo. Esse procedimento significaria um monitoramento da perda ou geração de grupos funcionais, determinando assim, a razão da reação de polimerização.

Sabe-se que os polímeros, assim como moléculas orgânicas e inorgânicas, absorvem energia eletromagnética na região do infravermelho. De acordo com Solomons (1983), essa radiação não possuiria energia suficiente para causar excitação de elétrons como na região do ultravioleta- visível, mas faria com que átomos vibrassem em torno de suas ligações. As vibrações aconteceriam na forma de estiramentos ou deformações simétricos ou assimétricos, sendo que as ligações funcionariam como molas unindo os átomos.

Marker, Greener e Moser (1983), realizaram uma caracterização da conversão de ligações cruzadas na formação das cadeias elastoméricas. Os autores utilizaram a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para determinar o grau de conversão necessário para a formação de cadeias nos materiais de moldagem. Foram realizados espectros para um poliéter, um polissulfeto, uma silicona de condensação e uma silicona de adição. Bandas de absorção características de ligações químicas envolvidas nas reações de ligações cruzadas e ligações não reativas foram identificadas no espectro infravermelho da base, catalisador e materiais polimerizados. As duas bandas de absorção foram monitoradas em função do tempo de presa dos materiais. Apenas as polivinilsiloxanas não apresentaram continuidade na formação das ligações cruzadas, além do ponto de gel. Medidas da extensão das reações seriam importantes para comparar o tempo de presa, o comportamento clínico e as propriedades físicas.

Silverstein, Bassler e Morrill (1994) definiram a radiação infravermelha como aquela correspondente à parte do espectro eletromagnético que estaria situada entre as regiões do visível e das microondas. Embora o espectro infravermelho fosse característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dariam origem a bandas que ocorreriam mais ou menos na mesma frequência independentemente da estrutura da molécula. A presença dessas bandas características dos grupos funcionais permitiria ao químico a obtenção de informações estruturais úteis, através de simples exame do espectro e da consulta de tabelas. Para os autores, mesmo moléculas simples poderiam produzir espectros extremamente complexos, isto seria uma vantagem quando se comparasse o espectro de uma amostra desconhecida com o de um composto conhecido. A correlação pico a pico constituiria boa prova de identidade, visto ser muito pouco provável que dois compostos diferentes tivessem o mesmo espectro infravermelho, à exceção de pares de enantiômeros. A utilização do espectro no infravermelho deveria ser feita em conjunto com outros dados espectrais para se determinar a estrutura das moléculas. A frequência ou comprimento de onda de uma absorção dependeria das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As intensidades das bandas seriam expressas como transmitância (T) ou absorbância

(A), sendo que a transmitância seria a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incidiria. A absorbância seria o logaritmo na base 10 do recíproco da transmitância.

Yilgor I e Yilgor E (1998), estudaram a estabilidade térmica de grupamentos terminais de oligômeros de polidimetilsiloxanos (PDMS), terminados em hidroxialquilas. Foram avaliados o  $\alpha,\omega$ - hidroxipropil,  $\alpha,\omega$ - hidroxibutil,  $\alpha,\omega$ -2-hidroxipentil e  $\alpha,\omega$ - hidroxihexil (PDMS). A degradação pelo aquecimento foi determinada pela perda de grupos funcionais terminais visualizada por espectroscopia por FTIR, e cromatografia por permeação em gel. A degradação dos oligômeros ocorreu com a formação de compostos heterocíclicos estáveis. Segundo os autores, a ligação Si-O é parcialmente iônica, sendo possível sua cisão por ácidos ou bases fortes. Os espectros FTIR dos resíduos de aquecimento a 150°C demonstraram uma banda muito forte na região de número de ondas de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos hidroxílicos, que se tornava fraca após a destilação à vácuo. Além disso, foram encontradas as seguintes bandas: estiramento de ligações C-H na região de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , deformação de ligações C-H na região de 1260  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si na região de 1100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , forte estiramento assimétrico de ligações Si-C, na região de 800  $\text{cm}^{-1}$ . Este estudo demonstrou que os oligômeros não são estáveis quando submetidos a altas temperaturas, por causa dos grupos hidroxílicos terminais que formam estruturas heterocíclicas estáveis de 5 a 6 elementos.

Raso (2002), identificou grupos funcionais relevantes de algumas marcas comerciais de polivinilsiloxanas (President® / Coltène, Elite® / Zhemarck, Addflow® / SSWhite), através da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier. Foram realizadas análises das pastas base e catalisadora antes da polimerização, do material polimerizado e dos resíduos de aquecimento. Os espectros foram analisados quanto à presença de alguns grupos funcionais de maior interesse para o estudo, como: Si-H, C=C, Si-O-Si, Si-OH.

De acordo com Kreuz e Dusembery (2002), a reflectância total atenuada horizontal (HATR) seria um método relativamente recente usado para obter espectros infravermelho em instrumentos de FTIR. Esta técnica seria extremamente útil para

análise de sólidos. Este método utilizaria um instrumento padrão do FTIR com um acessório de HATR colocado no compartimento da amostra. O acessório de HATR consistiria em um porta amostra, no meio do qual haveria um cristal denso e resiliente como o seleneto de zinco (ZnSe). A técnica seria baseada na reflexão interna da radiação pela amostra, ao invés da transmissão através da amostra, como corre nas janelas de KBr. A amostra seria pressionada de encontro a um cristal denso e a radiação da fonte penetraria uma distância muito pequena na mesma. Durante a penetração da radiação infravermelha, a energia seria absorvida pela amostra nos comprimentos de onda característicos de sua estrutura molecular antes de ser refletida do cristal ao detector. Os espectros de HATR seriam conseqüentemente similares, mas não idênticos àqueles obtidos através da transmissão, sendo que os mesmos comprimentos de onda seriam absorvidos, mas as intensidades poderiam variar. A medida dos comprimentos de onda seria feita comparando a radiação infravermelha refletida do cristal sem e com a amostra por meio das varreduras do fundo e da amostra.

Park e Bae (2002) elucidaram as estruturas de hidrogéis baseados em poli dimetilsiloxano (PDMS) e outros polímeros, utilizando a espectroscopia de Infravermelho (ATR) e Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN<sup>1</sup>H). Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a adesão plaquetária e adsorção de proteínas a esses materiais. Nos espectros de RMN, os autores atribuíram ao desloamento químico zero, os prótons metílicos do PDMS. Os espectros de infravermelho demonstraram dentre outras, bandas localizadas nas regiões de 1260 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento de ligações SiCH<sub>3</sub>, 1095 - 1023 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento de ligações SiOSi.

Barthel e Nikitina (2002), obtiveram espectros FTIR de alguns oligômeros de PDMS para estudos da interface sílica - polidimetilsiloxano. Os autores citaram algumas principais bandas de absorção encontradas nos espectros, dentre elas: 2900 a 2960 cm<sup>-1</sup> estiramento de ligações C-H, 1400 a 1420 cm<sup>-1</sup> deformação de ligações C-H, 880 a 1080 cm<sup>-1</sup> estiramentos de ligações Si-O, 800 a 840 cm<sup>-1</sup> deformação de ligações Si-C.

Liu, J. et al. (2005), em estudo sobre uma nova membrana positivamente carregada, destacaram a importância de compostos híbridos orgânicos / inorgânicos, pela sua

capacidade de combinar propriedades distintas como a flexibilidade estrutural dos compostos orgânicos, com as propriedades mecânicas dos inorgânicos. A caracterização das membranas produzidas incluiu FTIR e Análise Térmica. Os espectros de infravermelho mostraram, dentre outras, as seguintes bandas de absorção nas regiões de número de ondas:

~ 2900  $\text{cm}^{-1}$ : estiramento de ligação C-H

~ 1200  $\text{cm}^{-1}$ : estiramento de ligação Si-CH<sub>2</sub>

~ 1087  $\text{cm}^{-1}$ : deformação assimétrica de ligações Si-O-Si e estiramento Si-O-C, do silano.

### 2.2.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C

De acordo com Solomons (1983), o núcleo do Hidrogênio, ou próton, teria propriedades magnéticas, bem como átomos de Carbono 13. Os espectrômetros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) permitiriam aos químicos medir a absorção de energia pelos núcleos com propriedades magnéticas. Estes instrumentos usariam magnetos poderosos e a radiação eletromagnética atingiria a amostra em região de radiofrequência determinada.

Silverstein Bassler e Morrill (1994), definiram a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), basicamente como uma outra forma de espectrometria de absorção semelhante à espectrometria no infravermelho ou no ultravioleta. Sob condições apropriadas uma amostra poderia absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção seria função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN seria um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. Para os autores, uma evolução importante na detecção de sinais fracos foi a RMN com transformada de Fourier, (FT). Uma série de pulsos curtos de radiofrequência seria usada em vez de um sinal contínuo de modo a cobrir a cada pulso toda a região de frequência na qual o núcleo absorve energia. Nessas condições todos os núcleos capazes de absorver seriam excitados. Após a passagem do pulso de energia os núcleos retornariam ao estado

fundamental, através dos processos normais de relaxação, produzindo o sinal da transformada de Fourier.

Shih et al. (2000) utilizaram diferentes tipos de monômeros de bisfenol para sintetizar blocos de copolímeros de polidimetilsiloxano-policarbonato com terminação de grupos fenólicos. O objetivo do estudo foi reduzir a viscosidade do policarbonato quando fundido, pela incorporação de cadeias flexíveis como os siloxanos às moléculas rígidas de policarbonato. A síntese foi avaliada por RMN  $^1\text{H}$ , e indicou que os prótons metílicos do polidimetilsiloxano (PDMS) localizaram-se nos deslocamentos químico  $\delta = 0,06$  ppm a  $\delta = 0,09$  ppm. As conclusões do estudo foram: os espectros de RMN  $^1\text{H}$  indicaram a conversão de 65 a 90%, o que confirmou a viabilidade das sínteses. O aumento no conteúdo de siloxano reduziu a temperatura de transição vítrea do copolímero formado, devido à flexibilidade das cadeias siloxânicas. O siloxano apresentou bom efeito retardante de chama quando presente no polímero final.

### **2.2.3 – Cromatografia gasosa**

De acordo com Ciola (1985), a cromatografia seria um método físico - químico de separação, no qual os constituintes da amostra seriam particionados entre duas fases, uma estacionária e de grande área e a outra um fluido insolúvel que percola através da primeira. A cromatografia estaria baseada na partição da amostra entre uma fase móvel, líquida ou gasosa, e uma fase estacionária líquida ou sólida. A amostra seria introduzida no topo da coluna cromatográfica, e a fase móvel seria bombeada continuamente a uma velocidade constante. Com o passar da fase móvel, as substâncias começariam a migrar de acordo com as interações das suas propriedades físico-químicas com as da fase móvel e as da fase estacionária. As fases móveis empregadas em cromatografia seriam, por definição, fluidas. O fluido empregado poderia ser um gás ou um líquido e esta distinção a classificaria como *cromatografia em fase gasosa* e *cromatografia em fase líquida*. A separação cromatográfica ocorreria devido a uma seqüência de estágios de partição ou adsorção dos constituintes da amostra, entre duas fases imiscíveis (móvel e estacionária). Em cromatografia a gás, o Hidrogênio, Nitrogênio, Argônio, Dióxido de

Carbono e Hélio seriam os gases mais empregados como fase móvel. Alguns fatores deveriam ser considerados na escolha do gás de arraste: disponibilidade, custo, efeito na separação desejada, efeito no tempo de análise, efeito no sistema de detecção e a segurança de operação.

Hall e Patel (2006) investigaram a estabilidade térmica de uma borracha de polimetilsiloxano por microextração em fase sólida e por análise de fração extraída de tolueno. A análise de voláteis do headspace e do solvente extraído foi realizado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Nas duas análises foi possível detectar espécies cíclicas de polidimetilsiloxano. Os autores defenderam que uma importante propriedade dos polímeros de silicone seria sua estabilidade térmica superior a outros materiais poliméricos. Isso ocorreria devido à energia de dissociação das ligações Si-O ser 30% maior que a da ligação C-C. Entretanto as ligações siloxânicas apresentariam rotas de dissociação de baixa energia, na presença de impurezas contendo hidroxila. Desta forma, os polímeros poderiam formar produtos cíclicos voláteis quando submetidos a temperaturas elevadas. Estes autores mostraram que polisiloxanos terminados em hidroxila seriam menos estáveis termicamente que os polímeros terminados em grupamentos metílicos, e que a termólise do polímero livre de catalisador, seria inicialmente a condensação seguida de despolimerização iniciada nas extremidades da cadeia. Amostras de 5g de polidimetilsiloxano foram colocadas em um banho de tolueno a 70<sup>0</sup>C por 96 horas. Os espécimes foram secos até um peso constante, e a quantidade de polímero fora da rede foi calculada por perda de massa. O solvente extraído foi analisado por GC/MS. Para a microextração em fase sólida, o polímero foi colocado em um tubo selado, o qual foi aquecido a 50<sup>0</sup>C, com o objetivo de permitir a amostragem do headspace. Os resultados da extração de fase sólida demonstraram a presença de espécies cíclicas de polidimetilsiloxano e ácidos carboxílicos, (ácido 2 etil hexanóico) tanto nas amostras novas, envelhecidas termicamente quanto nas amostras envelhecidas naturalmente. Foi detectada também a presença de espécies não identificadas, provavelmente de ésteres resultantes da reação do ácidos carboxílicos com o álcool liberado como subproduto da cura de condensação. As espécies cíclicas detectadas foram: hexametilciclotrisiloxano e octametilciclotetrasiloxano.

## 2.2.4 – Análise Térmica

Mackenzie e Laye (1986) definiram a análise térmica como um grupo de técnicas, no qual as propriedades físicas de uma substância e / ou seus produtos de reação seriam medidos em função da temperatura, através de um programa de aquecimento controlado. Para os autores, cada técnica seria definida de acordo com a propriedade física avaliada: Termogravimetria (TG), para estudar as alterações de massa, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para alterações de energia, Análise Termomecânica (TMA), para alterações dimensionais. Qualquer material que tivesse sua massa alterada sob aquecimento ou resfriamento em condições de pressão e atmosfera selecionadas, pode ser estudado por TG. A DSC permitiria a investigação de sistemas onde ocorram alterações de energia durante o aquecimento ou resfriamento, como em processos de cristalização, transição vítrea, transições e reações no estado sólido. Esta técnica poderia ser aplicada a várias classes de materiais, principalmente em estudos de produtos farmacêuticos e polímeros. A TMA seria útil na determinação do coeficiente de expansão térmica dos materiais, e sua aplicação na ciência de polímeros seria bastante abrangente, sendo possível por esta técnica determinar a temperatura de transição vítrea, de fusão e cristalização. Uma Combinação das técnicas de análise térmica forneceria informações mais completas da natureza da reação ou transformação, pois seus resultados seriam diretamente comparáveis. A Combinação mais comum seria TG / DSC ou DTA, pois os eventos presentes nas curvas DTA ou DSC seriam associados com as reações de perda de massa, que também envolvem mudanças de energia.

Pamenius e Ohlson (1992) determinaram as constantes térmicas de três siliconas de adição e um poliéter durante e após a polimerização. O conhecimento das constantes de difusão térmica, condutividade térmica, calor específico, taxa de calor de polimerização e calor de polimerização total (histórico térmico do material), seria importante para o entendimento da precisão final da moldagem, pela distribuição da temperatura durante a polimerização. Esta distribuição seria memorizada resultando em deformação residual, que afetaria a precisão. O calor de polimerização foi determinado pela calorimetria exploratória diferencial (DSC). Uma reação exotérmica

dominou a maior parte da formação das ligações cruzadas até o material tornar-se estável. Seguiu-se então uma reação endotérmica.

Speyer (1994) definiu a termogravimetria como o estudo das mudanças de massa de um espécime em função da temperatura, sendo útil para transformações envolvendo a absorção ou evolução de gases de um espécime em fase condensada. A calorimetria exploratória diferencial forneceria informações sobre transformações durante o processamento térmico de uma substância, podendo-se determinar a termodinâmica e cinética de um processo, além do calor latente (calor gerado ou absorvido em uma transformação de fase).

De acordo com Kim et al. (2001), os principais requisitos para os materiais de moldagem seriam: facilidade de manipulação, precisão de cópia, estabilidade dimensional e compatibilidade com os materiais de modelo. Para os autores dentre os materiais elastoméricos existentes, as siliconas de adição seriam os materiais mais extensivamente utilizados por causa da sua excelente estabilidade dimensional. Apesar de tais materiais apresentarem química de polimerização favorável à estabilidade dimensional, a contração térmica desses materiais que ocorreria pela diferença entre a temperatura da cavidade bucal ( $37^{\circ}\text{C}$ ) e a temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C}$ ) não poderia ser evitada. Então, para o vazamento do gesso, uma diferença térmica de  $14^{\circ}\text{C}$  ocorreria e afetaria a contração dos materiais. Neste estudo, o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) e o coeficiente de expansão térmica volumétrico das siliconas de adição Contrast<sup>®</sup> – Voco, Examix<sup>®</sup> – GC, Extrude<sup>®</sup> – Kerr, Imprint II<sup>®</sup> – 3M e Perfect<sup>®</sup> – Handae Chemical, foi medido na faixa de temperatura de 23 a  $37^{\circ}\text{C}$ , através de TMA. Foram utilizadas 5,0g de carga, temperatura de equilíbrio de  $20^{\circ}\text{C}$  e temperatura final de  $40^{\circ}\text{C}$ . A razão de aquecimento foi de  $1^{\circ}\text{C}$  por minuto. Os autores concluíram que o CETL variou entre os materiais de moldagem similares estudados, e também entre os moldes simulando moldagem na área anterior e posterior. Os valores de CETL encontrados foram:  $278,3 \times 10^{-6}$  para o material Contrast<sup>®</sup>,  $265,7 \times 10^{-6}$  para o material Perfect<sup>®</sup>,  $243,6 \times 10^{-6}$  para o material Examix<sup>®</sup>,  $227,9 \times 10^{-6}$  para o material Extrude<sup>®</sup> e  $216 \times 10^{-6}$  para o material Imprint<sup>®</sup>, valores calculados por  $^{\circ}\text{C}$ .

Para Patel et al. (2004), a relaxação do estresse influenciaria nas propriedades das borrachas espumadas de polidimetilsiloxano. Os objetivos do estudo foram: entender

as mudanças nas propriedades com o tempo e temperatura e se os mecanismos responsáveis pela relaxação do estresse seriam capazes de influenciar outras mudanças de propriedades dos materiais. A relaxação do estresse foi medida por TMA, em várias temperaturas, sendo a temperatura máxima 120°C. A termogravimetria foi usada para entender a degradação dos polímeros em temperaturas elevadas (maiores que 120°C). Os resultados das análises foram interpretados usando o princípio da superposição tempo-temperatura e o tratamento de Arrhenius, através dos quais se calcula as energias de ativação envolvidas nas reações químicas. Para temperaturas até 120°C, foi encontrada energia de ativação de  $24 \pm 4$  KJ/mol a qual seria compatível com hidrólise acelerada por ácidos, pela clivagem de ligação e recombinação da rede polimérica. O mecanismo sugerido para isso envolveria dissociação de espécies acídicas na presença de quantidades traço de água, formando íons hidrônio que poderiam atacar a ligação polar Si-O do esqueleto da cadeia, produzindo silanóis, o que liberaria o estresse e promoveria a condensação destes grupos, no estado relaxado. Estes efeitos de recombinação gerariam uma nova rede, especialmente onde as cadeias de polímeros encontrassem-se sob estresse. Para temperaturas superiores a 120°C, analisadas pelas curvas TG, notou-se que a razão de degradação aumentou, com o aumento da temperatura. O início da decomposição foi marcado pela perda de produtos não ligados à rede polimérica como plastificantes e espécimes de silicones cíclicos. A energia de ativação encontrada foi de  $75 \pm 5$  KJ/mol, valor próximo de  $65 \pm 5$  KJ/mol, energia de ativação envolvida na relaxação de estresse. Sendo assim, o mecanismo principal de perda de massa seria a despolimerização, liberando fragmentos de silicone cíclicos, como o octametiltetrasiloxano. De acordo com os autores, tanto a energia de ativação da hidrólise quanto da despolimerização, seriam mais baixas que a necessária para romper a ligação Si-O, o que seria sugestivo de que as reações de degradação não seriam diretamente iniciadas pela cisão destas ligações mas, que os mecanismos de degradação térmica dos siloxanos seriam complexos, envolvendo a formação de intermediários cíclicos que enfraqueceriam as ligações Si-O do esqueleto da cadeia polimérica, o suficiente para causar sua quebra com energias de ativação mais baixas.

### 2.2.5 –Difração de Raios X

De acordo com Skoog, Holler e Neiman (2002), da mesma forma que para outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resultaria no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorreria a interferência entre os raios espalhados, porque os centros espalhadores seriam da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. Para estudos analíticos por difração, a amostra seria moída na forma de um pó fino e homogêneo, dessa forma um número enorme de cristais estariam orientados em todas as direções possíveis; assim, quando o feixe de raios X atravessasse o material, um número significativo de partículas deveria estar orientado de forma a cumprir a condição de Bragg ( $\text{sen}\theta = n\lambda / 2d$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X,  $n$  um número inteiro e  $d$  a distância interplanar do cristal), para todos os espaçamentos interplanares possíveis. A identificação de uma espécie a partir do seu difratograma estaria baseada na posição das linhas, e suas intensidades relativas. A identificação dos compostos seria então realizada através de consulta de bancos de dados.

## 3 – Objetivos

### 3.1 – Objetivos Gerais

- Pesquisar as características físico-químicas de duas siliconas de condensação de alta estabilidade dimensional (Optosil<sup>®</sup>Comfort/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Kulzer, Speedex<sup>®</sup>-Coltène), em comparação com uma silicona de condensação convencional (Coltoflax<sup>®</sup>/Coltex<sup>®</sup> fine<sup>®</sup>-Coltène), buscando alguma explicação para produtos classificados dentro da mesma categoria química, apresentarem comportamentos tão distintos em relação à estabilidade dimensional.
- Avaliar o comportamento dimensional das siliconas, por meio de análise dimensional com medidas realizadas diretamente nos moldes, com microscópio comparador.

### 3.2 – Objetivos Específicos

- Verificar a liberação de álcool etílico durante e após a presa clínica desses materiais, pelo método da cromatografia gasosa.
- Determinar a estabilidade térmica dos materiais através da análise térmica por Termogravimetria (TG, DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Tanto para os materiais de partida quanto para os materiais polimerizados.
- Determinar o coeficiente de expansão térmica por análise termomecânica (TMA).
- Identificar os componentes da pasta base e pasta catalisadora que possam estar relacionados ao aumento da estabilidade dimensional das siliconas, através da espectroscopia de absorção na região do Infravermelho pela técnica HATR e Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono 13 (RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C).
- Comparar as análises físico-químicas às alterações dimensionais das siliconas estudadas.

## 4 – Hipóteses

### **Hipótese Nula:**

- As siliconas de condensação Optosil<sup>®</sup> Comfort/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus -Kulzer e Speedex<sup>®</sup>-Coltène, apresentam a mesma estabilidade dimensional e características físico-químicas que siliconas de condensação convencionais.

### **Hipótese Alternativa:**

- As siliconas de condensação Optosil<sup>®</sup> Comfort/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus-Kulzer e Speedex<sup>®</sup>-Coltène, apresentam menor liberação de subproduto (álcool etílico) durante e após a presa clínica, estando este fato relacionado ao aumento da estabilidade dimensional.

## 5 – Material e Métodos

### 5.1 - Seleção dos materiais de moldagem

Duas siliconas de condensação de alta estabilidade dimensional Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Kulzer, Speedex<sup>®</sup>- Coltène (Figura 1), e uma silicona convencional Coltoflax<sup>®</sup> / Coltex<sup>®</sup> fine- Coltène (Figura 2), foram escolhidas para o estudo. O material convencional apresenta baixa estabilidade dimensional e libera álcool etílico durante a polimerização. A descrição dos materiais de moldagem utilizados neste estudo encontra-se no Quadro 1.



Figura 1- Pastas Base nas consistências densa e leve e pasta catalisadora das siliconas de alta estabilidade dimensional



Figura 2- Pastas Base nas consistências densa e leve e pasta catalisadora da silicona convencional

Quadro 1 – Descrição dos materiais de moldagem estudados

<b>Marca Comercial</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Tipo de Pasta</b>	<b>Lote</b>
Optosil <sup>®</sup> Comfort	Heraeus Kulzer	Densa	R220118
Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	Heraeus Kulzer	Leve	R210530
Activador Universal <sup>®</sup>	Heraeus Kulzer	Catalisadora	R210436
Speedex <sup>®</sup> (putty)	Coltène	Densa	020/05
Speedex <sup>®</sup> (light body)	Coltène	Leve	NH84
Speedex <sup>®</sup> (universal activador)	Coltène	Catalisadora	NI561
Coltoflax <sup>®</sup>	Coltène	Densa	080/05
Coltex <sup>®</sup> fine	Coltène	Leve	NJ32
Perfil CUB <sup>®</sup>	Coltène	Catalisadora	006/05

## 5.2 - Delineamento Experimental

Foram realizados dois grupos de testes: análises físico-químicas e análise de estabilidade dimensional com medidas diretamente nos moldes. As análises físico-químicas foram feitas para os materiais de partida (pasta base e pasta catalisadora) e para os materiais polimerizados em tempos pré-determinados. No segundo grupo, as medidas foram feitas após obtidos os moldes de uma placa mestre através da técnica da dupla moldagem, também em tempos pré-determinados.

O proporcionamento das siliconas foi feito por volume, como recomendado pelos fabricantes, no caso da análise dimensional, que utiliza uma quantidade maior de

material. Nas análises físico-químicas, a quantidade de material utilizada foi bem menor quando comparada à quantidade utilizada para a análise dimensional, gerando uma dificuldade na medida do proporcionamento volumétrico. Por isso, a relação base-catalisador fornecida pelo proporcionamento volumétrico foi transformada em uma proporção de massa constante para cada material, pesada em balança analítica, conforme pode-se visualizar no quadro 2. Através de regra-de-três simples, as quantidades de catalisador para cada material foram calculadas para valores médios de massa das pastas base de aproximadamente 0,5 grama.

Quadro 2 – Proporção volumétrica transformada em proporção por massa (g)

<b>Material</b>	<b>Massa da pasta base</b>	<b>Massa de catalisador</b>	<b>Relação Base / Catalisador</b>
Optosil <sup>®</sup> Comfort	10,64377	0,38309	27,78399
Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	2,18327	0,33271	6,562081
Speedex <sup>®</sup> (putty)	12,24555	0,34164	35,84343
Speedex <sup>®</sup> (light body)	2,45717	0,4777	5,143967
Coltoflax <sup>®</sup>	13,15556	0,37452	35,12646
Coltex <sup>®</sup> fine	2,82492	0,43642	6,472939

A manipulação dos materiais também seguiu as recomendações dos fabricantes, assim, os materiais densos foram manipulados manualmente e os materiais fluidos foram misturados em uma placa de vidro com ajuda de uma espátula para elastômero n<sup>o</sup> 36. A mistura obtida para ambas as consistências apresentou

coloração uniforme, indicando uma adequada distribuição da pasta catalisadora na pasta base, de forma a assegurar uma reação de polimerização homogênea por toda a massa do material.

### 5.3 – Análises Físico-Químicas

#### 5.3.1 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Horizontal Atenuada (HATR)

A espectroscopia na região do infravermelho é um método que permite o registro de bandas de absorção características de grupos funcionais conhecidos, tais como OH, C=C, SiOSi dentre outros, o que auxilia na determinação estrutural e caracterização de substâncias. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos tanto para os materiais de partida quanto para os materiais polimerizados em um espectrômetro MATTSON Galaxy Series FTIR 3000 com transformada de Fourier (Figura 3), para registro na região de  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ .



Figura 3- Espectrômetro de Absorção de Infravermelho

A técnica HATR é baseada na reflexão da radiação infravermelha pela amostra, em vez de sua transmissão através da amostra como acontece na técnica da janela de KBr.

Para análise dos materiais de partida, as pastas base e catalisadora foram dispensadas diretamente sobre o porta amostras, (Figura 4) que contém uma placa

em cristal rígido de seleneto de zinco (ZnSe) sobre o qual eram pressionadas com o dispositivo apropriado de modo a se obter uma fina camada de cada material.

Os materiais polimerizados foram proporcionados por peso, manipulados e espalhados em uma placa de vidro, até formar uma película fina (Figura 5), que foi recortada em tamanho compatível, colocada diretamente sobre o porta amostras e pressionada. Os espectros foram registrados nos seguintes tempos:

T0 - Imediatamente após a presa

T1 - 30 minutos após a presa

T2 - 2 horas após a presa

T3 - 24 horas após a presa

T4 - 3 dias após a presa

T5 - 7 dias após a presa

Nos intervalos entre as medidas, os corpos-de-prova foram armazenados em dessecador a uma temperatura de aproximadamente 24°C.



Figura 4- Material de Partida denso espalhado no Porta Amostras para HATR

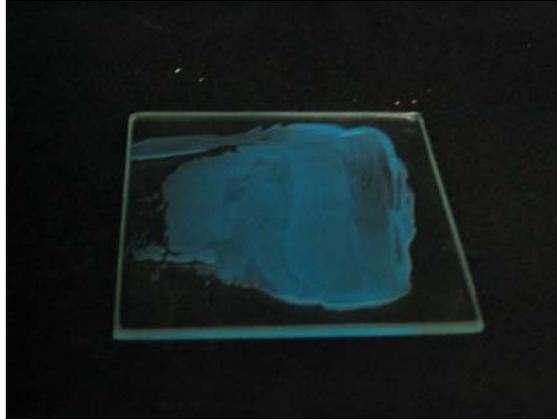


Figura 5- Material de consistência leve espalhado na placa de vidro após a manipulação

## 5.3.2 - Análise Térmica

### 5.3.2.1 - Termogravimetria - TG/DTG

A Termogravimetria é uma técnica na qual uma substância é submetida a um aquecimento programado, gerando uma curva de perda de massa por aumento de temperatura (curva TG) e sua primeira derivada (curva DTG). Essas curvas fornecem informações acerca das etapas de decomposição dos materiais estudados.

As curvas TG/DTG foram registradas em uma termobalança SHIMADZU TA – 50 (Figura 6), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50ml/min, em cadinho de alumina, razão de aquecimento 10°C/min, a uma faixa de temperatura de 27°C a 750°C, temperatura máxima de aquecimento do aparelho.

As análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, para evitar a oxidação que poderia ocorrer durante a termodecomposição dos materiais em presença de oxigênio. O nitrogênio serve ainda como gás de arraste dos voláteis produzidos durante o processo. Os cadinhos de alumina foram usados devido às suas propriedades refratárias, desejáveis para as temperaturas elevadas da termogravimetria.



Figura 6 – Termobalança fechada e aberta, com detalhe no termopar (A) e cadinho de alumina (B).

Os materiais de partida foram levados diretamente ao cadinho de alumina com o auxílio de uma espátula, em uma quantidade aproximada de 5 miligramas.

Para a análise dos materiais após a presa, os mesmos foram proporcionados, manipulados e espalhados em uma placa de vidro de modo que uma película fina fosse obtida, de modo similar ao realizado para as análises de infravermelho. Então, foi realizada amostragem por quarteamento e pequenos fragmentos de cada quadrante foram removidos com auxílio de pinça e bisturi e transferidos para o cadinho de alumina.

Foram obtidas curvas para as três siliconas nos tempos T0, T3, T4 e T5. Os tempos T1 e T2 foram excluídos por motivos técnicos, uma vez que cada análise dura um período médio de duas horas, o que seria incompatível com os tempos de trinta minutos e duas horas após a presa. Nos intervalos entre as análises, as amostras eram mantidas em dessecador, a uma temperatura de 24°C.

### 5.3.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica na qual o material é submetido a aquecimento em um programa controlado de temperatura, fornecendo uma curva de variação de temperatura por fluxo de energia da amostra (curva DSC), onde são observados eventos endotérmicos e exotérmicos associados ao aquecimento da amostra.

As curvas DSC foram obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, fluxo de 50 ml/min, em um equipamento SHIMADZU DSC – 50 (Figura7) em cadinho de alumínio, e razão de aquecimento de 10°C/min, a uma faixa de temperatura de 27°C a 450°C, temperatura máxima do aparelho. O preparo das amostras e tempos de análise foram os mesmos utilizados para a termogravimetria.

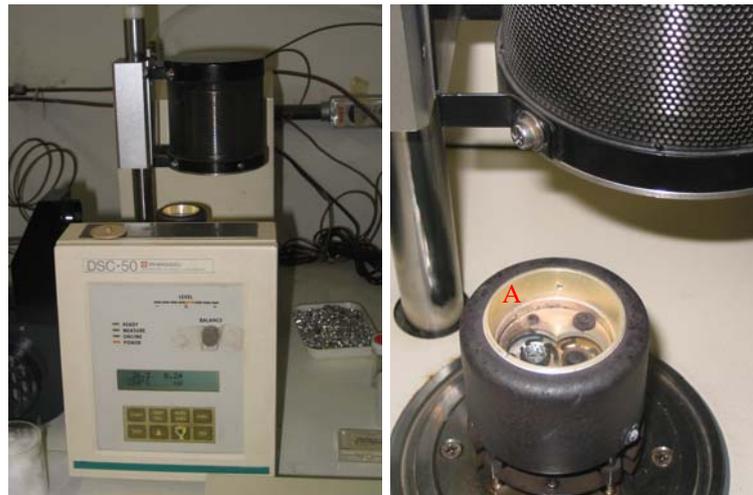


Figura 7- Equipamento SHIMADZU DSC – 50 com detalhe no compartimento onde é colocado o cadinho de alumínio ( A)

### 5.3.2.3 - Análise Termomecânica (TMA)

Por meio da análise Termomecânica pode-se medir alterações dimensionais de um material, quando submetido a um programa de aquecimento controlado. Desta forma, uma curva TMA representa a variação dimensional por aumento de temperatura, da qual pode-se extrair o Coeficiente de Expansão Térmico Linear do material.

As curvas TMA foram obtidas em um equipamento SHIMADZU TMA – 50 (figura 8), sob as seguintes condições: atmosfera dinâmica de nitrogênio, fluxo de 50 ml/min, razão de aquecimento de 10°C/min, a uma faixa de temperatura de 27°C a 100°C, faixa máxima onde não há perda significativa de constituintes do polímero.

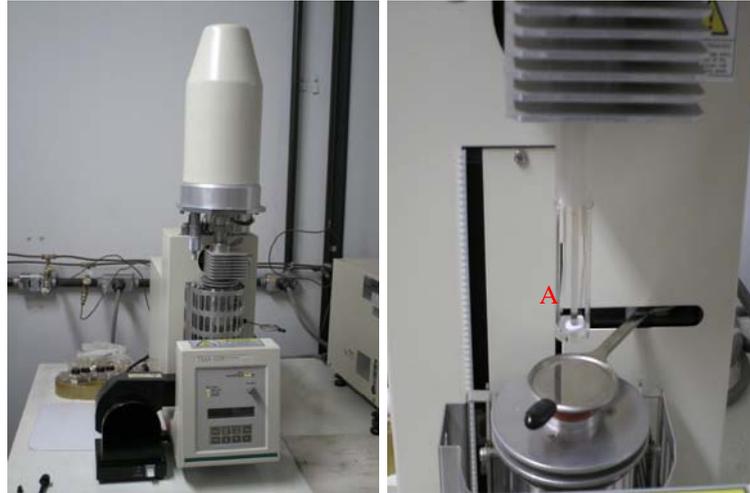


Figura 8 - Equipamento SHIMADZU TMA– 50, fechado e aberto, com detalhe na sonda de quartzo posicionada sobre a amostra (A).

Para obtenção dos corpos-de-prova foram utilizados cadinhos de alumínio similares aos de DSC, como fôrmas, uma vez que o tamanho deles é compatível com o diâmetro da ponta da sonda do aparelho. Após a manipulação, os materiais densos eram forçados manualmente para o interior dos cadinhos, e os materiais leves eram vertidos nos mesmos através de uma seringa, procurando assim a formação de poros. O tempo de presa era aguardado e as análises realizadas nos tempos: T0, T3, T4 E T5. foram escolhidos os mesmos tempos de análise TG/DTG e DSC para padronizar os experimentos de análise térmica.

### 5.3.3 – Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X fornecem informações acerca da composição da amostra estudada, pois, quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Através dos valores dos ângulos de difração dos RX encontrados em bancos de dados, determina-se a substância.

Os resíduos de aquecimento dos materiais polimerizados, após os diferentes tempos de análise, produzidos na Termogravimetria foram espalhados diretamente em uma lâmina de vidro própria para difração, com uma espátula e levados ao difratograma de raios X, sendo possível desta maneira, observar a composição das cargas dos

materiais. As análises foram feitas em um difratômetro de Raios X Rigaku modelo Geigerflex 2037, com tubo de cobre e radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051$ , em ângulos de  $2\theta$  variando de  $4$  a  $60^\circ$  e velocidade de varredura de  $4 \theta \text{ min}^{-1}$ .

#### **5.3.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$**

Neste tipo de análise ocorre a absorção ressonante de energia eletromagnética, ocasionada pela transição entre níveis de energia rotacionais dos núcleos atômicos, níveis estes desdobrados em função do campo magnético. Como o campo magnético efetivo sentido pelo núcleo é levemente afetado (perturbação essa geralmente medida em escala de partes por milhão) pelos débeis campos eletromagnéticos gerados pelos elétrons envolvidos nas ligações químicas (o chamado ambiente químico nas vizinhanças do núcleo em questão), cada núcleo responde diferentemente de acordo com sua localização no objeto em estudo, atuando assim como uma sonda sensível à estrutura onde se situa. Desta forma, esta técnica fornece informações a respeito dos tipos de prótons e carbonos presentes nas moléculas, e fornece informações estruturais em função dos deslocamentos químicos característicos de certos grupos funcionais. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX - 200 (200MHz), apenas para os materiais de partida, dos quais cerca de 2mg foram dissolvidos em clorofórmio deuterado, preparado em tubos de RMN de 8,00 polegadas de comprimento e 5 polegadas de diâmetro externo. A sonda utilizada foi Dual  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  de 5mm de detecção direta.

#### **5.3.4 – Cromatografia Gasosa**

A cromatografia gasosa foi realizada para os materiais densos e leves polimerizados com o intuito de detectar o desprendimento de etanol pelas amostras nos tempos  $T_0, T_1, T_2, T_3, T_4$  e  $T_5$ . Para isso, as siliconas foram proporcionadas por peso, manipuladas e espalhadas em lâminas de vidro de  $6 \times 1 \text{ cm}$ , que foram colocadas dentro de tubos hermeticamente selados (Vaccuet<sup>®</sup>), com local apropriado em borracha para puncionamento da agulha. Para cada material foram utilizados seis lâminas e seis tubos, sendo um para cada tempo de análise. Os tubos foram armazenados em temperatura ambiente aproximada de  $25^\circ\text{C}$ , e aquecidos a  $50^\circ\text{C}$

por cinco minutos para a extração de Head space. As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a gás VARIAN CP-3380, Coluna: SE30 30m x 0,25mm (Alltech), com as seguintes temperaturas: Coluna: 50°C, 5 min, Injetor: 100°C, split 1/100, Detector FID: 100°C, e volume de injeção de 500µl. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com fluxo de 2ml/min.

#### 5.4 – Análise Dimensional

Os corpos-de-prova foram obtidos em um dispositivo composto de uma placa mestre e oito placas moldeiras. A placa mestre (Figura 9), foi confeccionada em Aço Inox, medindo 50 x 50mm. Nesta placa foram feitas duas canaletas principais paralelas (0,05mm de profundidade, 10mm de distância entre si) e cinco canaletas também paralelas entre si, com a mesma profundidade das principais e perpendiculares a elas. Para que a moldeira ficasse estável sobre a placa mestre e também para que uma espessura uniforme de 2 mm para cada material de moldagem fosse mantida, uma moldura foi confeccionada em Aço 1020 (tratamento superficial com banho eletrolítico de estanho) foi afixada à placa mestre através de parafusos, de modo que conforme a posição da placa moldeira, o espaço fornecido fosse de 2mm para a primeira moldagem com o material denso e 4 mm para a segunda moldagem com os materiais denso e fluido.

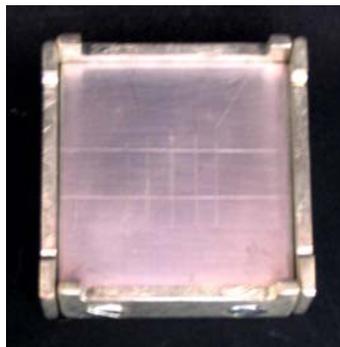


Figura 9- Placa Mestre com a moldura afixada.

As placas moldeiras foram confeccionadas em Aço 1020 (tratamento superficial: banho eletrolítico de estanho) medindo 65 x 50mm, com nove perfurações escariadas circulares para retenção dos materiais de moldagem. Através de

recortes de 6,7mm x 5,00mm nos vértices da placa, a mesma foi encaixada na placa mestre no sentido vertical fornecendo uma espessura de 2mm para a primeira moldagem com o material denso, e no sentido horizontal, fornecendo espaço de 4mm para a segunda moldagem realizada com o material denso e o material leve. Na Figura 10 pode-se observar as placas moldeiras encaixadas na placa mestre.

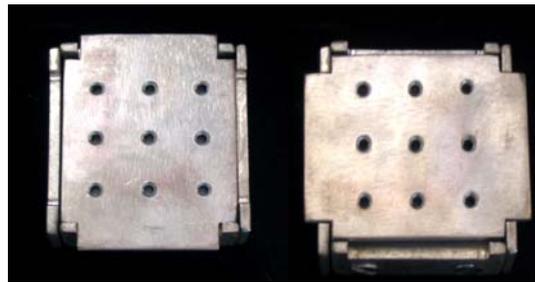


Figura 10- Placas Moldeiras encaixadas na placa Mestre fornecendo as espessuras de 2 e 4mm respectivamente.

A técnica da dupla moldagem foi utilizada para todos os materiais estudados. Antes de cada moldagem a placa mestre era limpa com Xilol, e nas placas moldeiras era passada uma camada de esmalte para unhas incolor, para melhorar a retenção do material denso às mesmas.

O tempo de presa para os materiais densos foi de 4 minutos, e para os materiais fluidos foi de 8 minutos, quando então os moldes eram removidos em um único sentido. Após a obtenção dos corpos-de-prova (Figura 11), os mesmos foram levados a um microscópio comparador MITUTOYO (Figura 12) para medir a distância entre as duas marcas de referência de cada uma das cinco linhas. As medidas foram feitas em triplicata por dois observadores calibrados, nos tempos: T0, T1, T2, T3, T4 e T5.

O armazenamento dos moldes no intervalo dos tempos foi feito na mesma sala de medidas, a uma temperatura média de 25°C.

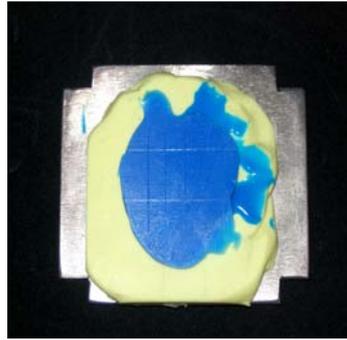


Figura 11- Corpo-de-Prova do material Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus



Figura 12- Microscópio comparador MITUTOYO

Com o intuito de determinar o número de corpos-de-prova necessários ao trabalho, foi realizado um estudo piloto com dois moldes de cada material.

Para obter o tamanho da amostra foram necessários os seguintes cálculos, de acordo com o indicado por Cohen (1988):

1)  $d$  = amplitude das médias padronizada

$$d = \frac{m_{\max} - m_{\min}}{\sigma}$$

onde  $m_{\max}$  = maior de  $k$  médias

$m_{\min}$  = menor de  $k$  médias

$\sigma$  = desvio-padrão dentro das populações

2)  $f$  = desvio-padrão para as  $k$  médias (tamanho do efeito)

$$f = d \sqrt{\frac{1}{2k}}$$

onde  $d$  é a amplitude calculada anteriormente

$k$  é o número de grupos (médias) a serem comparados

Baseado nos cálculos e nas informações seguintes:

Poder = 0,80

$\alpha = 0,05$  (nível de significância – alfa)

$u = 3$  (numero de materiais a serem comparados)

$f = 0,30$  (tamanho do efeito)

Foram obtidos 6 tamanhos de amostra, uma para cada tempo utilizado. O tamanho da amostra final foi obtido através da comparação dessas amostras a fim de garantir o poder estatístico do teste.

Obteve-se então um tamanho de amostra igual a 36 medidas para cada material.

Considerando que as medidas seriam repetidas em 5 linhas para cada material, o número de corpos-de-prova necessário foi de 8 moldes para cada um dos materiais.

Os dados utilizados para o cálculo amostral estão representados na Tabela 1.

Tabela 1- Dados utilizados no Cálculo Amostral

<b>Material</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio-padrão</b>
Speedex <sup>®</sup>	10,468	0,07542
Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	10,434	0,05808
Coltex <sup>®</sup> fine / Coltoflax <sup>®</sup>	10,415	0,05681

Os valores acima foram obtidos considerando, para o cálculo, todas as medidas registradas em diferentes momentos bem como as diferentes linhas utilizadas para realização dessas medidas. Além disso, foram considerados os dois moldes conjuntamente totalizando 60 medidas para cada material.

Como a distribuição dos dados não foi normal, o teste não-paramétrico de Kruskal Wallis (significância de 0,05) foi utilizado para a comparação entre os materiais nos diferentes tempos de análise. Para comparar os tempos estudados, para cada material, foi realizado o teste de Friedman (significância de 0,05) e para identificar os tempos que diferiram entre si, foi utilizado o teste de Wilcoxon (significância de 0,003). (Campos, 1979; Siegel e Castellan Jr, 2006).

## 6 – Resultados e Discussão

### 6.1 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Horizontal Atenuada (HATR)

Os espectros de infravermelho por HATR obtidos para os materiais de partida são apresentados nas Figuras 13 a 15. As tabelas 2 a 4 apresentam as principais bandas dos respectivos espectros IV-HATR.

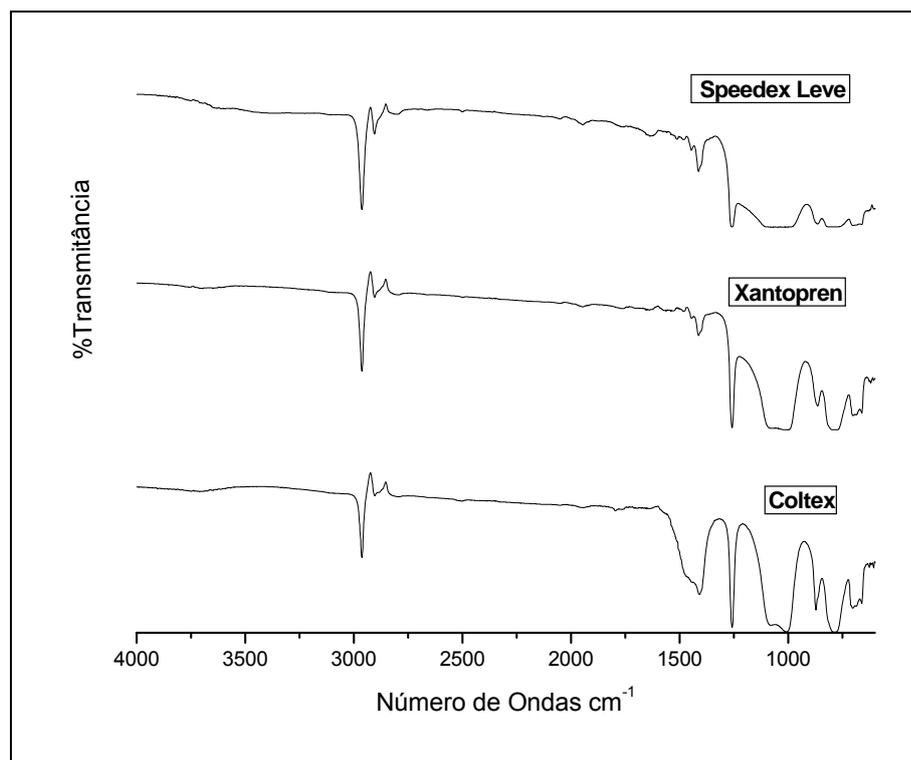


Fig 13- Espectros na Região do Infravermelho ( HATR) para as pastas base dos materiais de consistência leve.

Tabela 2- Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas base dos materiais de consistência leve

<i>Região de Bandas de Absorção número de ondas <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>Grupos Funcionais Correspondentes</i>	<i>Materiais</i>
<b>3400 – 3300</b>	<b>vs e vas - OH</b>	<b>Todos</b>
<b>2900 – 2800</b>	<b>vs e vas - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1465 – 1375</b>	<b><math>\delta_s</math> e <math>\delta_{as}</math> - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1250</b>	<b><math>\delta_s</math> e <math>\delta_{as}</math> - CSi</b>	<b>Todos</b>
<b>1100 – 1000</b>	<b><math>\delta_s</math> - Si O Si</b>	<b>Todos</b>
<b>910 – 830</b>	<b><math>\delta_s</math> - SiOH</b>	<b>Todos</b>

Analisando os espectros da Figura 13 para os materiais de consistência leve e a Tabela 1 para os mesmos materiais, pode-se observar bandas largas na região de 3450 - 3300  $\text{cm}^{-1}$  associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações oxigênio/hidrogênio. Estas bandas são pouco intensas e podem representar tanto grupamentos hidroxila presentes na composição do material, quanto a umidade do mesmo. Na região de 2900 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser observadas bandas bastante intensas, similares em todos os materiais, relacionadas a estiramento simétrico e assimétrico de ligações carbono/hidrogênio presentes nos grupos CH<sub>3</sub> e/ou CH<sub>2</sub>. Isso indica que a composição dos materiais é parecida. Na região de 1465 – 1375  $\text{cm}^{-1}$  bandas relacionadas a deformação simétrica e assimétrica de ligações carbono/ hidrogênio presentes nos grupos CH<sub>3</sub> e/ou CH<sub>2</sub> podem ser observadas em todos os materiais, sendo que os materiais Speedex<sup>®</sup> e Xantopren<sup>®</sup> VL Plus apresentaram esta banda bastante similar, enquanto o material Coltex<sup>®</sup> fine a demonstra bem mais larga e mais intensa, sugerindo diferença na composição entre os grupos de materiais. Foram observadas ainda em todos os materiais, bandas similares em forma e intensidade nas seguintes regiões: 1250  $\text{cm}^{-1}$  de deformação simétrica de ligações silício/carbono metálico, 1100 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  de deformação simétrica de ligações silício/oxigênio/silício, correspondentes ao esqueleto das cadeias polisiloxânicas. Embora a região de 910 – 830  $\text{cm}^{-1}$  tenha se apresentado pouco definida pode-se supor que esta banda seja devida a deformação simétrica de ligações silício/hidroxila. As bandas de absorção

encontradas são compatíveis com a estrutura de um hidroxipolidimetilsiloxano. Algumas destas bandas de absorção também foram encontradas por Raso (2002), em seu estudo sobre as siliconas de adição, por Liu et al. (2005), durante estudo sobre os compostos híbridos orgânicos e inorgânicos. Barthel e Nikitina (2002), estudando as interações moleculares na interface sílica - polidimetilsiloxano, encontraram espectros FTIR para o polidimetilsiloxano muito similares aos obtidos no presente trabalho para os materiais leves. Este fato nos leva a pensar que a quantidade de material pré-polimerizado adicionado às pastas base é grande, em relação à quantidade de hidroxipolidimetilsiloxano nas mesmas. Yilgor I. e Yilgor E. (1998), analisando os espectros de absorção na região do infravermelho de oligômeros de polidimetilsiloxano terminados em grupamentos hidroxialquílicos por FTIR, encontraram para o  $\alpha$ - $\omega$ - hidroxipropil (PDMS) uma banda bastante forte na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que após a destilação à vácuo do composto tornava-se fraca e larga. Esta banda estaria associada ao estiramento das ligações OH. Os autores encontraram ainda as bandas de  $1260\text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação simétrica de ligações CH, e uma banda na região de  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ , que atribuíram ao estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si.

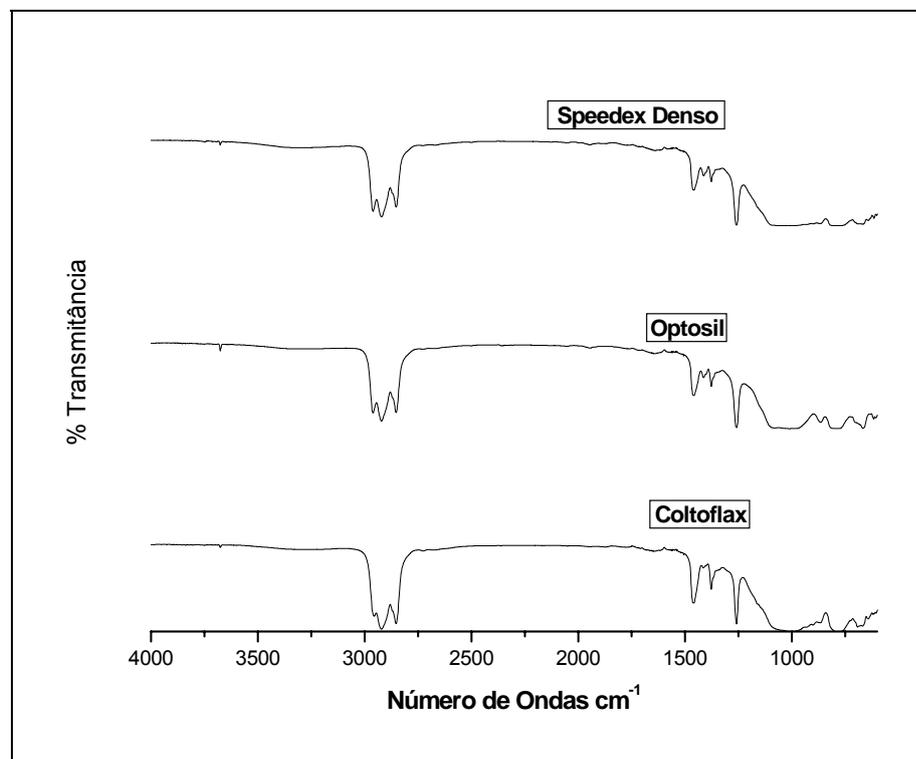


Fig 14- Espectros na Região do Infravermelho ( HATR) para as pastas base dos materiais de consistência densa.

Tabela 3- Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas base dos materiais de consistência densa.

<i>Região de Bandas de Absorção número de ondas <math>cm^{-1}</math></i>	<i>Grupos Funcionais Correspondentes</i>	<i>Materiais</i>
<b>3400 – 3300</b>	<b>vs e vas - OH</b>	<b>Todos</b>
<b>2900 – 2800</b>	<b>vs e vas - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1600 – 1550</b>	<b>δs e δas - OH</b>	<b>Todos</b>
<b>1465 – 1375</b>	<b>δs e δas - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1250</b>	<b>δs e δas - CSi</b>	<b>Todos</b>
<b>1100 – 1000</b>	<b>δs - Si O Si</b>	<b>Todos</b>

Analisando os espectros da Figura 14 para os materiais de consistência densa e a Tabela 3 para os mesmos materiais, pode-se observar que as bandas de absorção são similares nas três siliconas, e apesar de algumas bandas coincidirem com aquelas presentes nos materiais de consistência leve, a forma delas é diferente, demonstrando que a composição orgânica dos materiais densos e leves não é a mesma. Esta constatação não está de acordo com a literatura, uma vez que vários autores descrevem uma única composição à base de hidroxipolidimetilsiloxano para as pastas base independentemente da consistência do material. (Tomlin e Osborne, 1958; Bell e Fraunhofer, 1975; Mc Cabe e Wilson, 1978; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan et al., 1986 Braden, 1992; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002).

A quantidade de carga seria a diferença existente entre os materiais densos e leves. Como nos materiais leves, bandas largas na região de  $3450 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações OH também são pouco intensas e podem representar tanto grupamentos hidroxila presentes na composição do material, quanto a umidade do mesmo. Na região de  $2900 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  podem ser observadas bandas bastante intensas, de estiramento simétrico e assimétrico de ligações carbono/ hidrogênio presentes nos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A banda apresentou forma e intensidade similar entre os três materiais, mas com marcante diferença daqueles de consistência leve, uma vez que a mesma apresentou-se mais larga e

com três picos, em vez de dois. Na região de  $1465 - 1375 \text{ cm}^{-1}$  bandas relacionadas à deformação simétrica e assimétrica de ligações carbono/ hidrogênio presentes nos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  podem ser observadas com forma e intensidade similar nos materiais densos, mas diferentes daquelas bandas observadas nos materiais leves. Foram detectadas ainda em todos os materiais, bandas similares em forma e intensidade nas seguintes regiões:  $1250 \text{ cm}^{-1}$  de deformação simétrica de ligações silício/carbono metílico,  $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  de deformação simétrica de ligações silício/oxigênio/silício, correspondentes ao esqueleto das cadeias polisiloxânicas. Mas, a banda encontrada na região de  $910 - 830 \text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação simétrica de ligações silício/hidroxila, encontrada nos materiais leves, não estava presente nos densos. Algumas destas bandas de absorção também foram encontradas por Raso (2002), em seu estudo sobre as siliconas de adição e por Liu et al. (2005), durante estudo sobre os compostos híbridos orgânicos e inorgânicos.

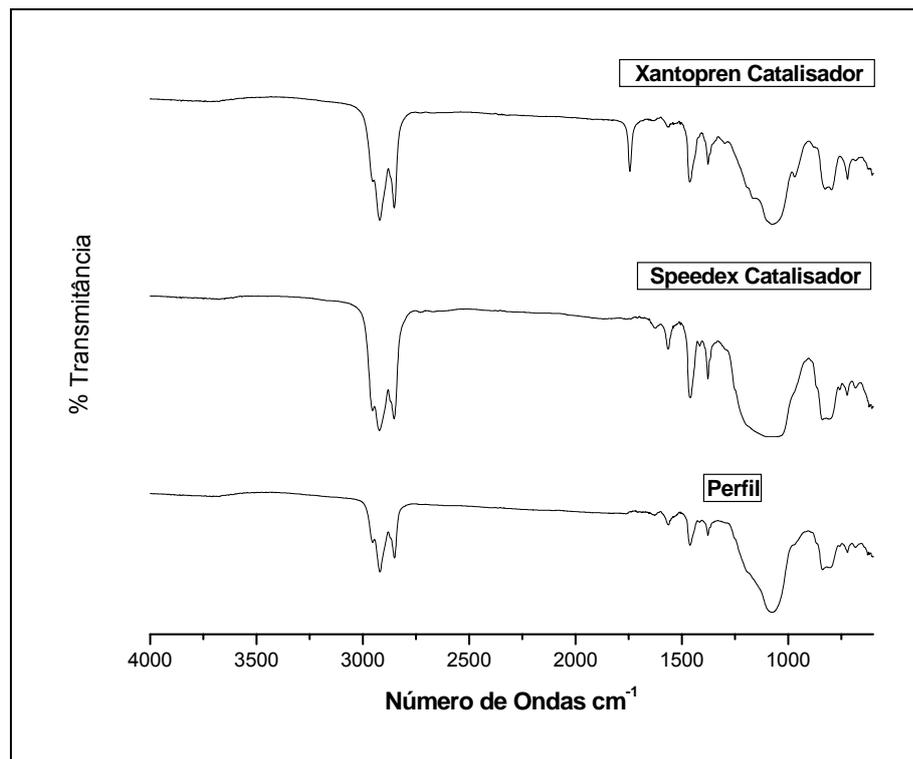


Fig 15 - Espectros na Região do Infravermelho ( HATR) para as pastas catalisadoras.

Tabela 4- Principais bandas de Absorção IV HATR para as pastas catalisadoras

<i>Região de Bandas de Absorção número de ondas <math>cm^{-1}</math></i>	<i>Grupos Funcionais Correspondentes</i>	<i>Materiais</i>
<b>2900 – 2800</b>	<b><math>\nu_s</math> e <math>\nu_{as}</math> - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1750</b>	<b><math>\nu_s</math> e <math>\nu_{as}</math> - C=O</b>	<b>Optosil/Xantopren</b>
<b>1600-1550</b>	<b><math>\delta_s</math> e <math>\delta_{as}</math> - OH</b>	<b>Todos</b>
<b>1465 – 1375</b>	<b><math>\delta_s</math> e <math>\delta_{as}</math> - CH</b>	<b>Todos</b>
<b>1100 – 1000</b>	<b><math>\delta_s</math> - Si O Si</b>	<b>Todos</b>
<b>910 – 830</b>	<b><math>\delta_s</math> - SiOH</b>	<b>Todos</b>

Analisando os espectros da Figura 15 para os materiais catalisadores e a Tabela 4 para os mesmos materiais, pode-se observar na região de 2900 – 2800  $cm^{-1}$  estiramento simétrico e assimétrico de ligações carbono/hidrogênio presentes nos grupos  $CH_3$  e  $CH_2$ . Em 1750  $cm^{-1}$  estiramento simétrico de ligação carbono/oxigênio de grupo carbonila, presente apenas para o catalisador do material Optosil® Comfort / Xantopren®VL Plus, evidenciando a diferença de composição dos materiais. Na região de 1465 – 1375  $cm^{-1}$ , deformação simétrica e assimétrica de ligações carbono/ hidrogênio presentes nos grupos  $CH_3$  e  $CH_2$ , e na região de 910 – 830  $cm^{-1}$ : deformação simétrica de ligações silício/hidroxila. Estas bandas de absorção são compatíveis com a composição relacionada na literatura por vários autores como uma combinação de um composto organometálico de estanho e um ortosilicato tetraetílico ou tetrametílico. (Tomlin e Osborne 1958, Mc Cabe e Wilson, 1978; Bell e Fraunhofer, 1975; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan et al., 1986; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002). Braden, 1992; realizou um teste de espectroscopia de Infravermelho e mostrou que o produto da Bayer ( Optosil® / Xantopren®) utilizaria o tetrametoxi-ortosilicato e os outros tipos (Verone Putty Plus® e Verone Perfecting®, Blendascon Body® e Blendascon Ultra®) utilizariam o tetraetoxi-ortosilicato.

Nas figuras 16 a 18, são observados os espectros HATR obtidos para os materiais leves polimerizados nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, e suas respectivas ampliações na região de número de ondas de 3600 a 3000  $cm^{-1}$ .

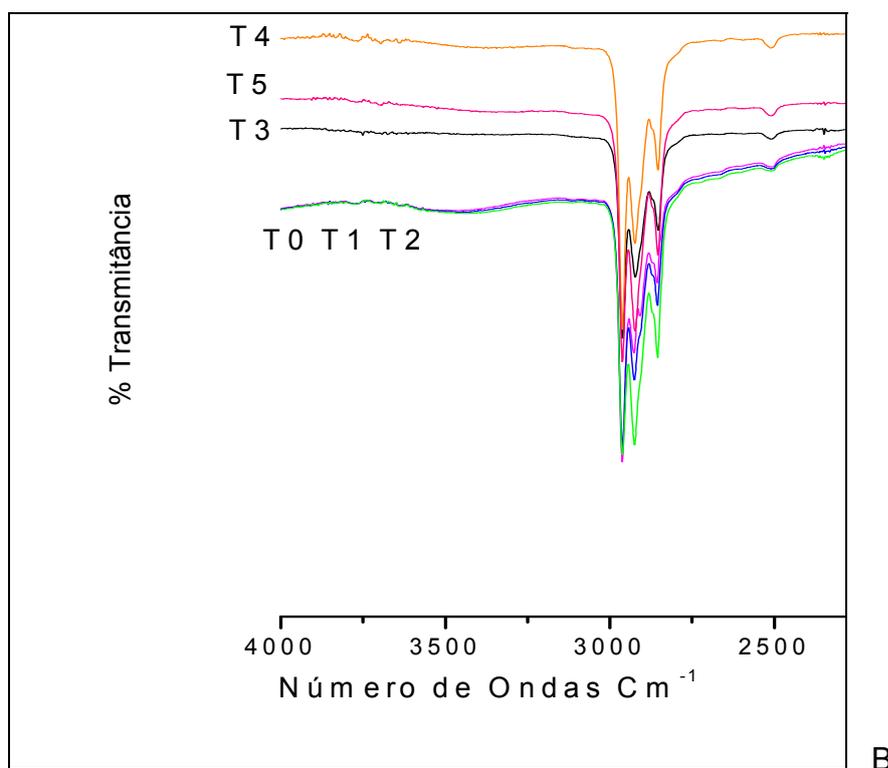
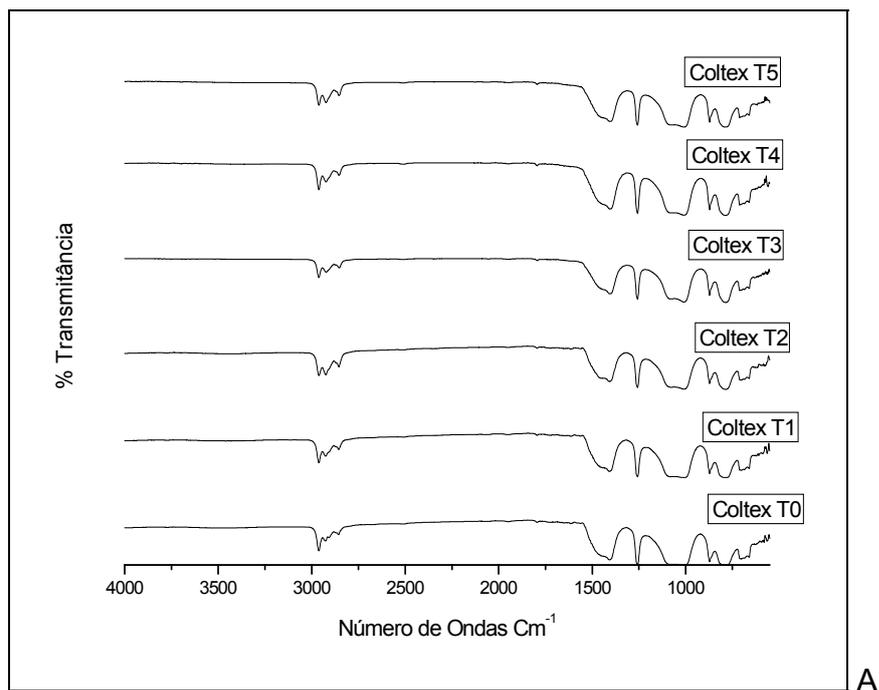


Fig 16- A -Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Coltex<sup>®</sup> fine Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5.

B - Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$

Analisando os espectros da Figura 16 A e B, para o material Coltex<sup>®</sup> fine durante o armazenamento, verifica-se que na figura ampliada houve um desaparecimento das bandas largas presentes na região de  $3400-3000\text{ cm}^{-1}$  associadas a estiramentos de ligações OH, a partir do tempo T3. Estes resultados sugerem que 2 horas após a presa, ainda existem grupamentos OH nos materiais. A referida banda, porém, não estava mais presente nos tempos de 24 horas, 72 horas e 7 dias após a presa, o que poderia significar prosseguimento na reação de polimerização do material até o tempo T2. Este mesmo evento pode ser observado nas Figuras 17 e 18 onde são representados os outros dois materiais leves estudados. Diante desses resultados, pode-se inferir que existe polimerização residual dos materiais estudados após a presa clínica, conforme é relatado por vários autores, (Mc Cabe e Wilson, 1978; Bell e Fraunhofer, 1975; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan, A. H. L., Sung e Tjan, A. H., 1984; Braden, 1992; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002), e também que a polimerização cessaria ao mesmo tempo tanto para os dois grupos de materiais.

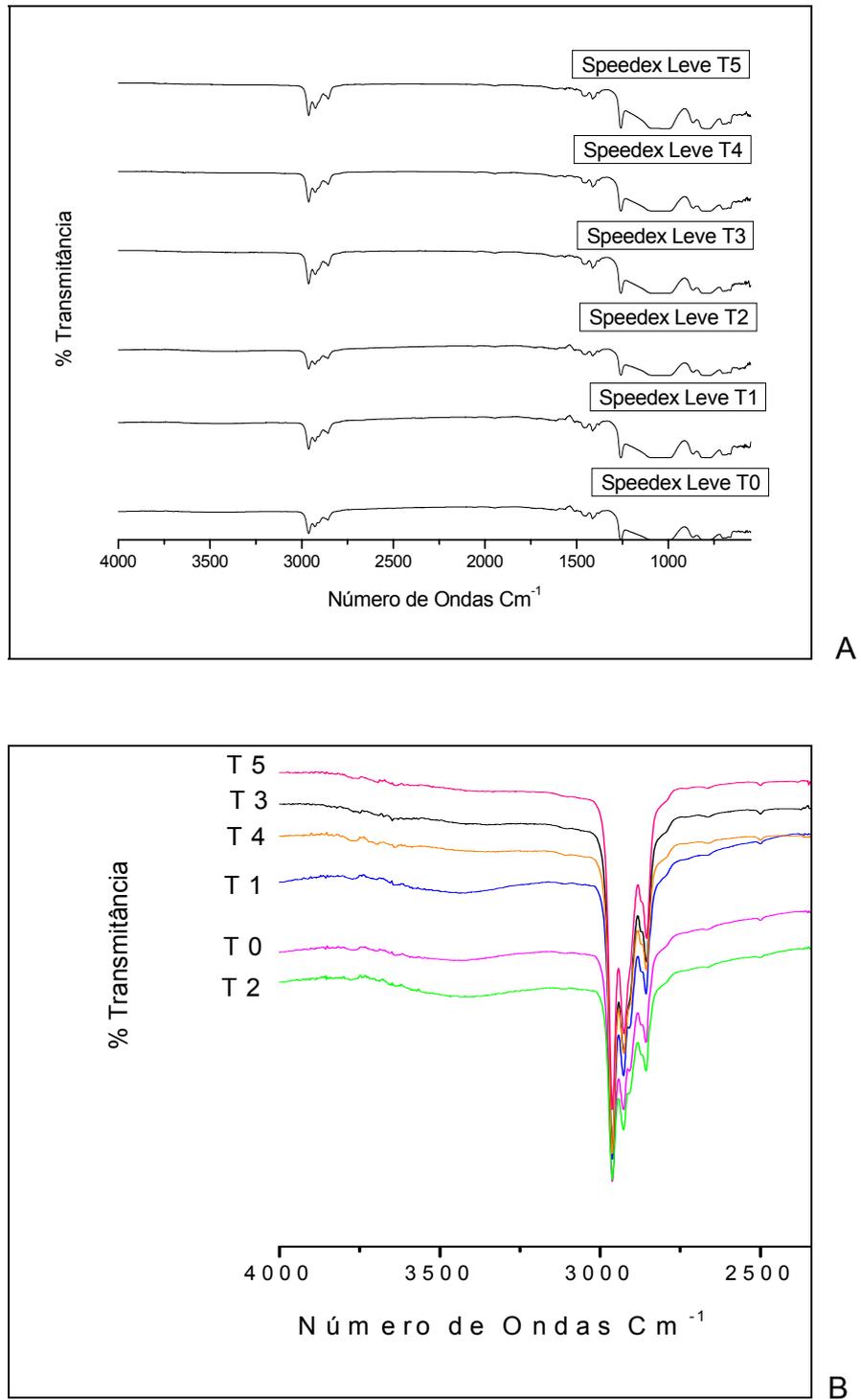


Fig 17– A - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Speedex<sup>®</sup> Leve Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5.  
B- Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm<sup>-1</sup>

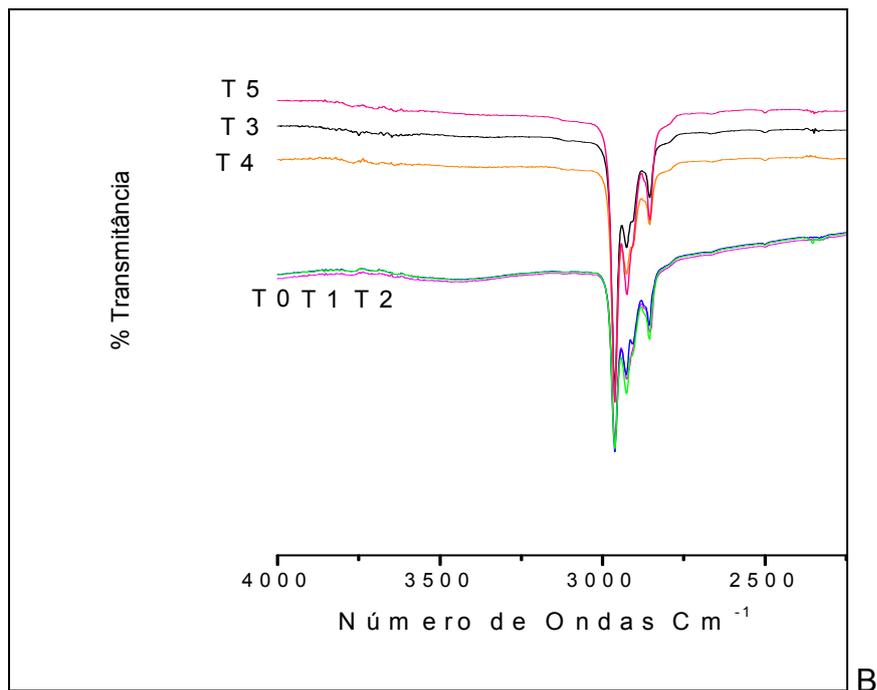
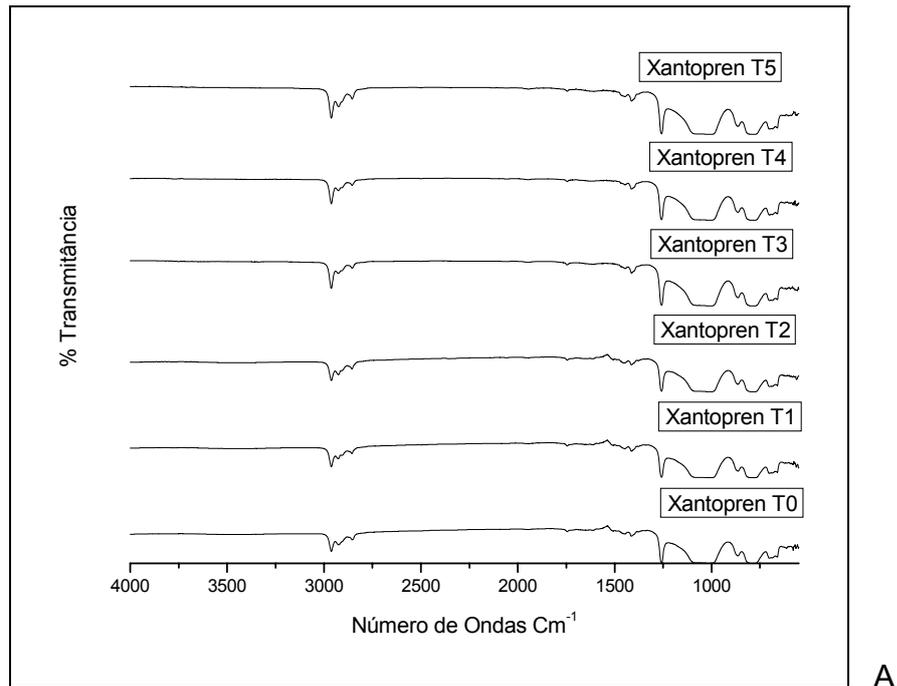


Fig 18 -A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Xantopren® VL Plus Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5  
 B- Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$

Nas figuras 19 a 21, são observados os espectros HATR para os materiais densos polimerizados nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, e suas respectivas ampliações na região de número de ondas de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

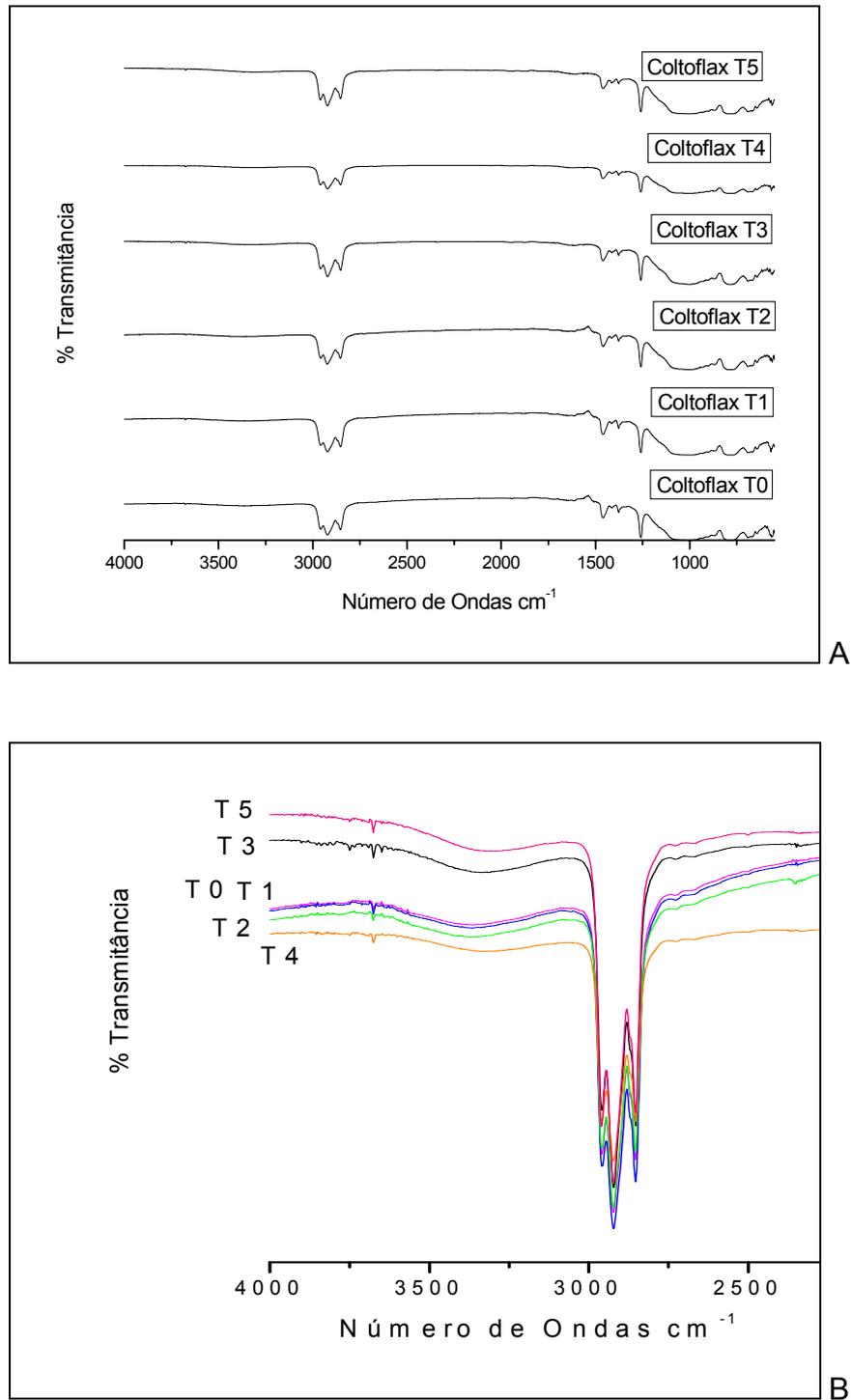


Fig 19 -A - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Coltoflax<sup>®</sup> Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5.

B - Expansão dos Espectros de Absorção na região 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$

A Figura 19-A evidencia uma redução na intensidade da banda de absorção localizada na região de 1495 a 1375  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a deformação de ligações carbono-hidrogênio. O enfraquecimento das bandas pode estar relacionado ao

prossequimento da polimerização com liberação de etanol e conseqüente diminuição das ligações carbono-hidrogênio nas moléculas de polímero, além disso, a mudança conformacional da rede polimérica levaria a uma variação no modo de vibração das ligações. Na figura 19-B pode-se notar que, ao contrário dos materiais leves, não houve supressão da banda larga de hidroxila, sugerindo que ainda existem grupamentos hidroxila na molécula até sete dias após a presa. Este fato pode estar relacionado ao aprisionamento dos álcoois dentro da molécula do polímero, que apresenta consistência bastante densa. Braden (1992) considerou que a perda de álcool se daria por difusão controlada, sendo assim, quanto mais denso o polímero, mais difícil seria a difusão.

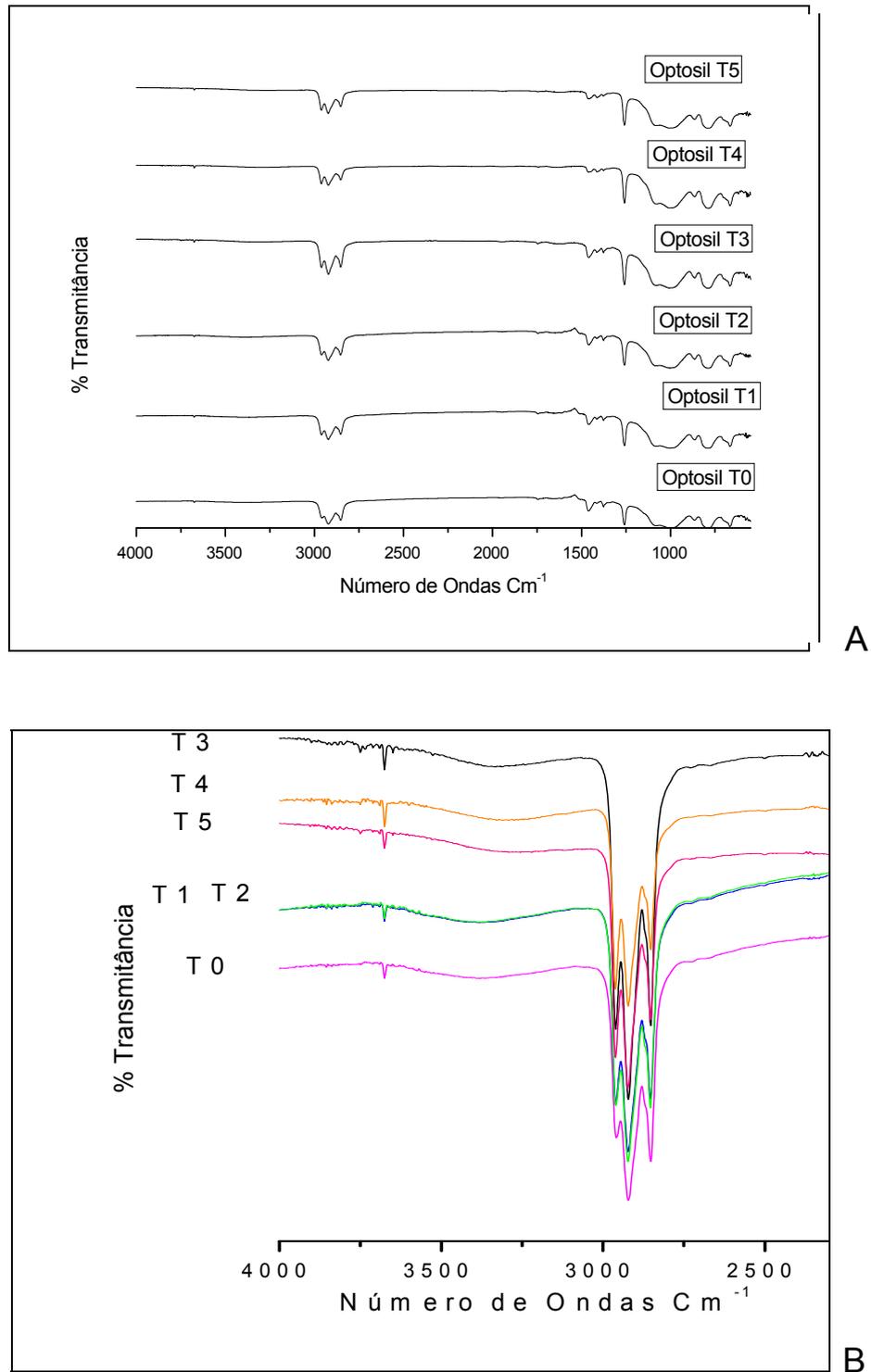


Fig 20 – A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Optosil® Comfort Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5.

B- Expansão dos Espectros HATR na região de 3600 a 3000 cm<sup>-1</sup>.

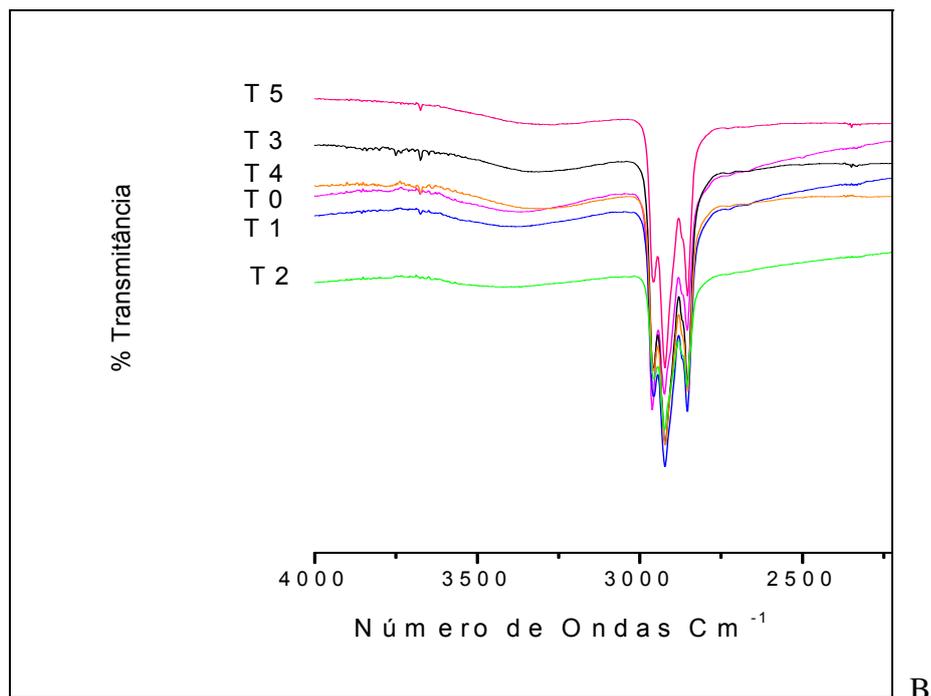
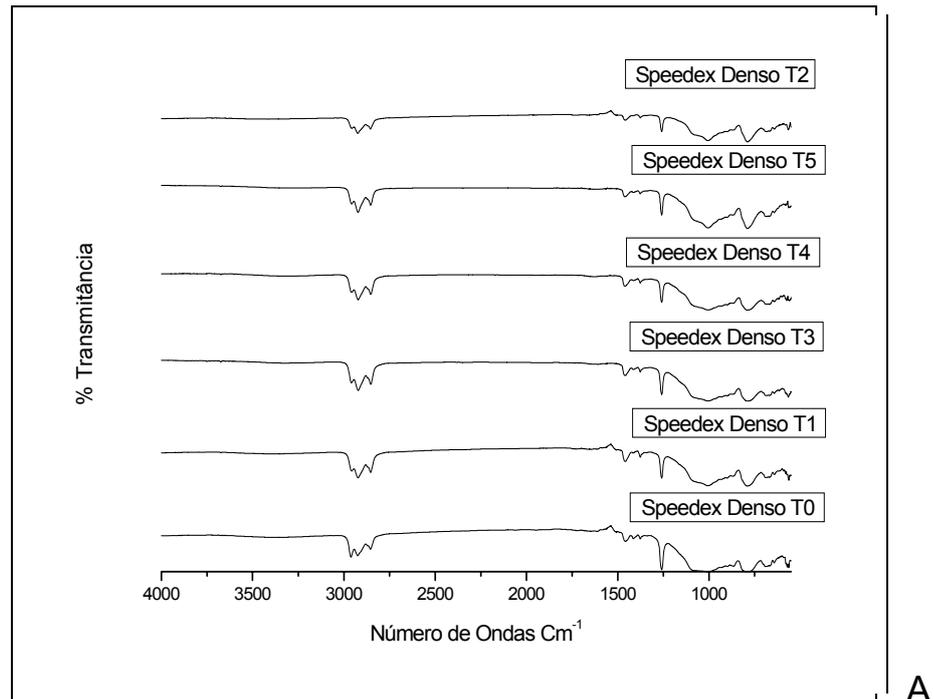


Fig 21- A- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho – HATR Speedex® Denso Polimerizado nos tempos T0, T1, T2, T3, T4, T5

B- Expansão dos Espectros HATR na região 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

As Figuras 20 A e B mostram os espectros e as expansões para o material Optosil® Comfort, onde podemos notar muita semelhança com o material Coltoflax®, inclusive sob o aspecto do enfraquecimento da banda presente na região de 1375 a

1495  $\text{cm}^{-1}$ . Já o material Speedex® Denso (Figura 21A e B) não apresentou alteração das referidas bandas, mas uma redução na intensidade da banda localizada em 1250  $\text{cm}^{-1}$ , que representa as ligações entre silício e carbono metílico. Este fato também pode estar relacionado ao adensamento da rede polimérica, que ocorre durante a polimerização dos materiais. O comportamento da banda de hidroxila foi também idêntico para os três materiais, não ocorrendo sua supressão até o tempo T5. Os resultados sugerem diferença de composição entre os materiais densos e leves. Não foram encontrados na literatura estudos de acompanhamento da polimerização de siliconas de condensação, o que torna inviável a comparação dos resultados, mas é importante ressaltar que os mesmos fornecem uma base físico-química para comprovar que a polimerização não cessa após a presa clínica dos materiais e ainda que realmente existe a liberação de OH pelas siliconas de condensação tanto convencionais quanto modificadas.

## 6.2 – Análise Térmica

### 6.2.1- TG/DTG e DSC

As Figuras 22 a 26 mostram as curvas TG/DTG para os materiais de partida de consistência leve.

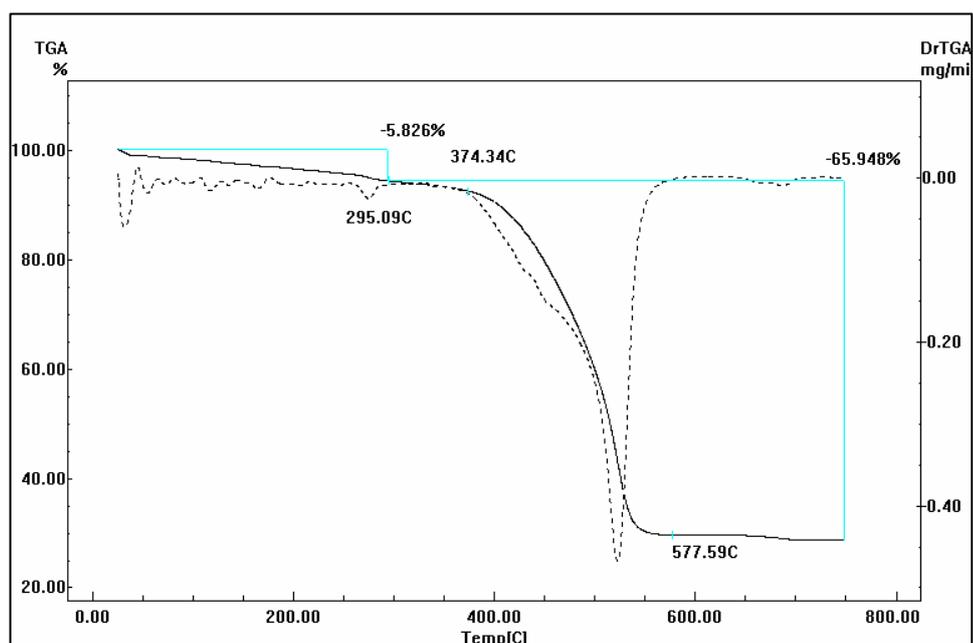


Fig 22- Curvas TG/DTG para o material Speedex® Leve

Analisando a Figura 22, das curvas TG/DTG para o material Speedex<sup>®</sup>, verifica-se uma perda constante de massa, com degradação em duas etapas, sendo a primeira etapa um decaimento de 5,8% da massa inicial da amostra, que ocorre a partir de 30°C, provavelmente devido à perda de água e plastificantes. A segunda etapa denota a decomposição do polímero, com perda de massa de 65,9% numa faixa de temperatura de 374,3°C a 577,6°C. A quantidade de resíduo foi de 28,3%, correspondente à carga presente no material.

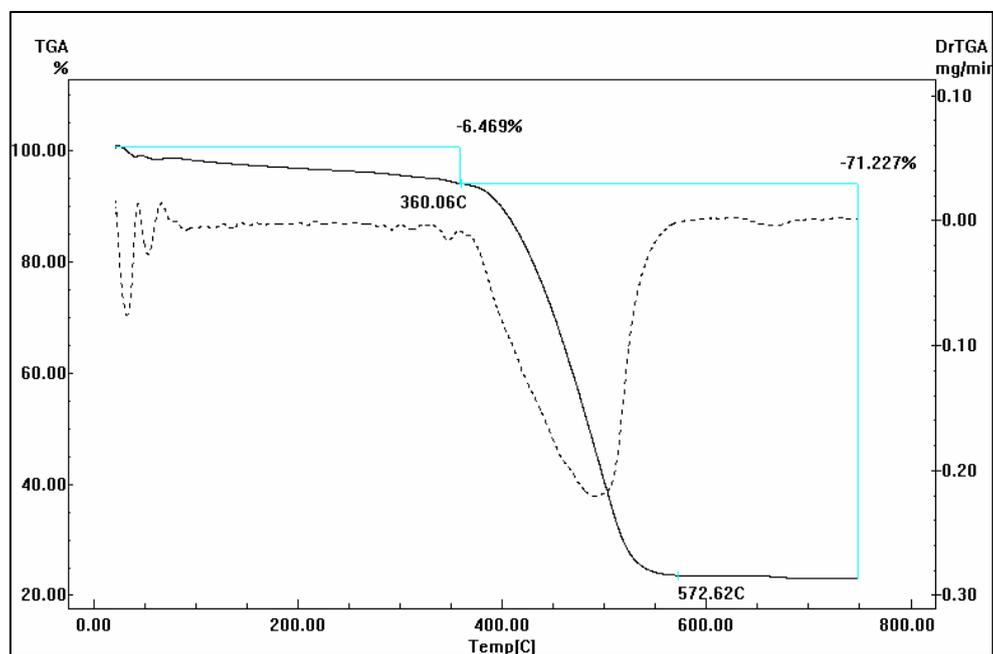


Fig 23- Curvas TG/DTG para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus

Analisando a Figura 23, que mostra as curvas TG/DTG para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, nota-se também uma perda constante de massa com duas etapas de decomposição muito semelhantes ao material Speedex<sup>®</sup>, sendo que a primeira etapa representa uma perda de 6,5% da massa inicial da amostra, e ocorre de 30°C a 360°C. A segunda etapa também correspondente à decomposição do polímero, ocorreu na faixa de 360°C a 572,6°C, perfazendo um total de 71,2% de perda de massa. A quantidade de carga presente foi de 22,3%. Nas curvas DTG pode-se notar que a decomposição do polímero do material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus foi mais lenta quando comparada ao material Speedex<sup>®</sup>.

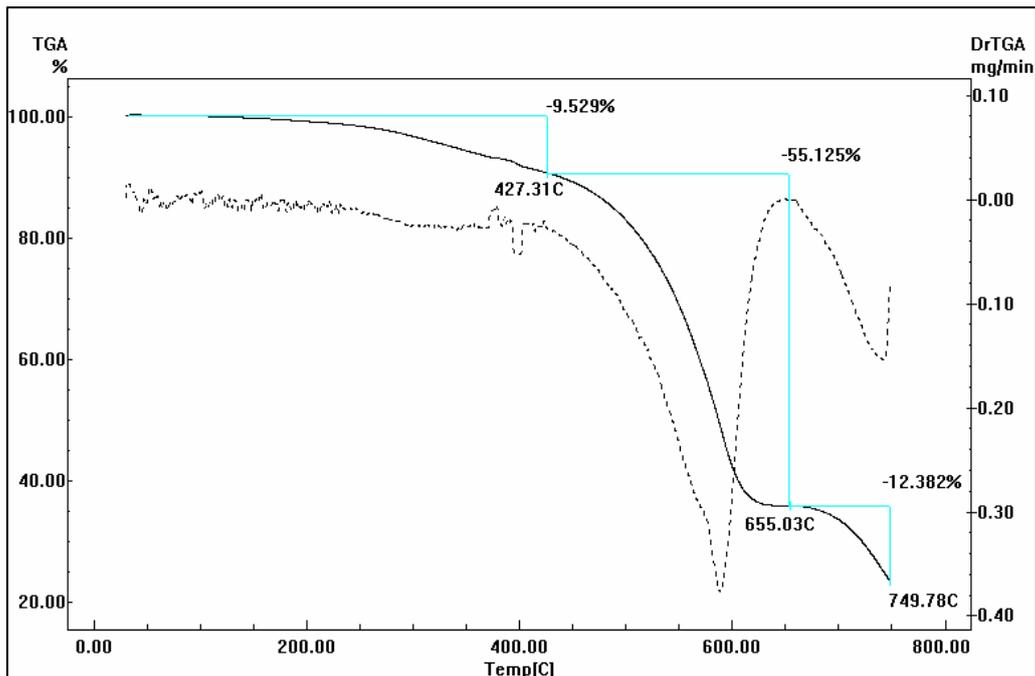


Fig 24- Curvas TG/DTG para o material Coltex<sup>®</sup> fine

A Figura 24 apresenta as curvas TG/DTG do material Coltex<sup>®</sup> fine. Ao analisá-la nota-se que diferentemente das duas siliconas de alta estabilidade dimensional, o material convencional degradou-se em três diferentes etapas, sendo que a primeira ocorreu de 30<sup>o</sup>C a 427,3<sup>o</sup>C, correspondendo à perda de água e plastificantes. O decaimento de massa resultante foi de 9,5%. A decomposição do polímero ocorreu nas duas etapas restantes. A segunda etapa, correspondente a 55,1% de perda de massa, ocorreu em uma faixa de temperatura de 427,3<sup>o</sup>C a 655<sup>o</sup>C. Na terceira etapa, houve perda de 12,4% de massa, em uma faixa de temperatura de 655<sup>o</sup>C a ±750<sup>o</sup>C. A quantidade de resíduo foi de 23%. As curvas TG/DTG indicam que os materiais de alta estabilidade dimensional são produtos similares, enquanto o material Coltex<sup>®</sup> fine apresenta-se bem diferenciado dos dois primeiros.

Os resultados encontrados estão de acordo com Patel et al. (2004), que em um estudo sobre espumas de poldimetilsiloxano explicaram que o início da decomposição dos polisiloxanos seria marcado pela perda de produtos não ligados à rede polimérica como plastificantes e espécimes de silicones cíclicos. Hall e Patel (2006), em outro estudo por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas chegaram à presença dos mesmos produtos na degradação de

polisiloxanos. Em temperaturas mais elevadas, o mecanismo principal de perda de massa seria a despolimerização, liberando fragmentos de silicone cíclicos, como o octametiltetrasiloxano.

Nas Figuras 25 e 26 foram sobrepostas as curvas TG e DTG, respectivamente, dos materiais leves, para efeito de melhor visualização das diferenças entre os mesmos.

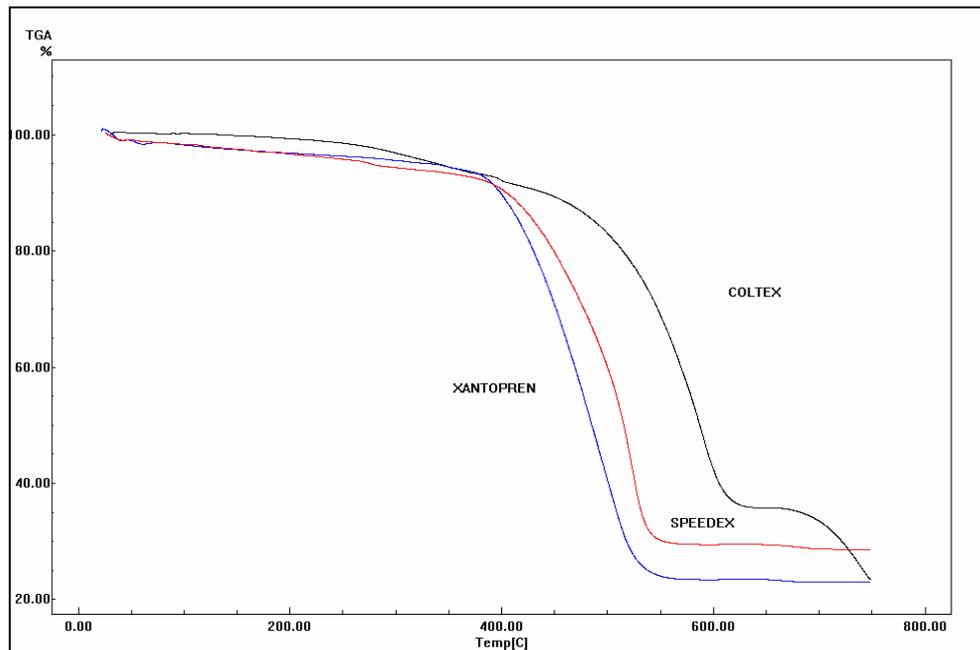


Fig 25- Curvas TG sobrepostas para os materiais leves:

Coltex® fine ■  
 Xantopren® VL Plus ■  
 Speedex® ■

Analisando-se a Figura 25, pode-se notar que os dois materiais modificados degradaram-se em apenas uma etapa e terminaram a degradação antes do material convencional, enquanto este iniciou sua decomposição junto aos demais, mas em duas etapas, sendo a última em temperatura na qual os materiais modificados encontravam-se totalmente decompostos.

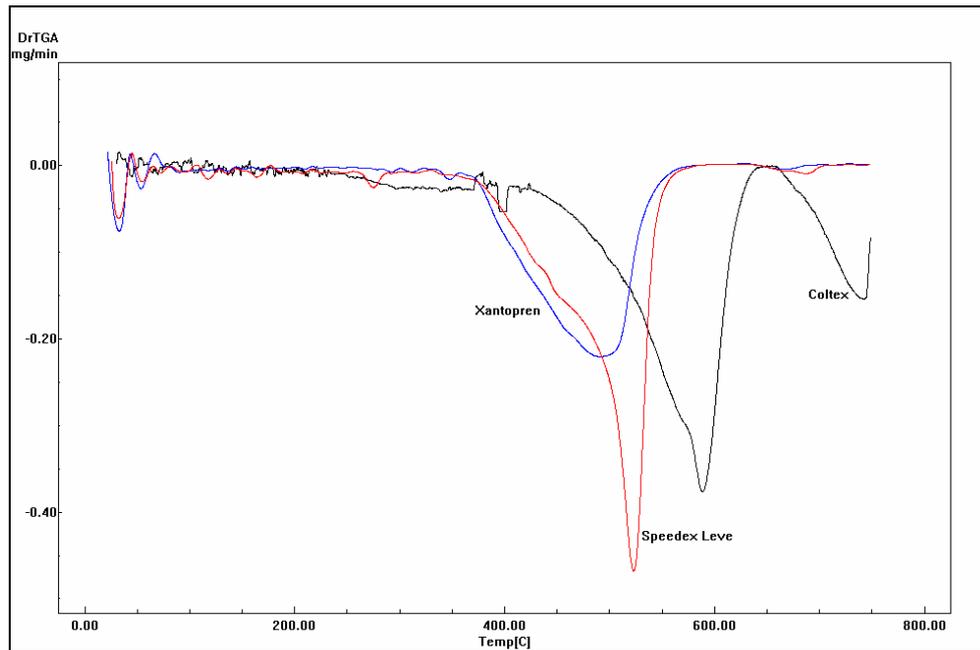


Fig 26- Curvas DTG sobrepostas para os materiais leves:  
 Coltex® fine ■  
 Xantopren® VL Plus ■  
 Speedex® ■

As curvas DTG apresentadas na Figura 26 reforçam as diferenças entre os materiais modificados e convencionais, sendo que dentre os modificados o material Xantopren® VL Plus degradou-se em temperatura pouco mais baixa e de forma mais lenta que o material Speedex®.

As Figuras 27 a 30 mostram as curvas DSC para os materiais leves.

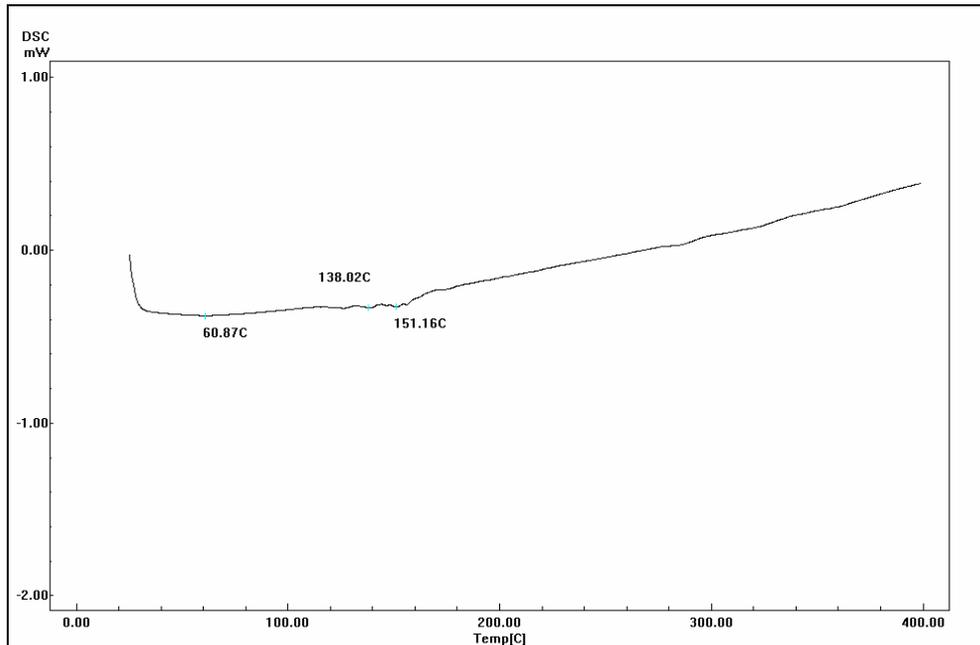


Fig 27- Curva DSC para o material Speedex® Leve

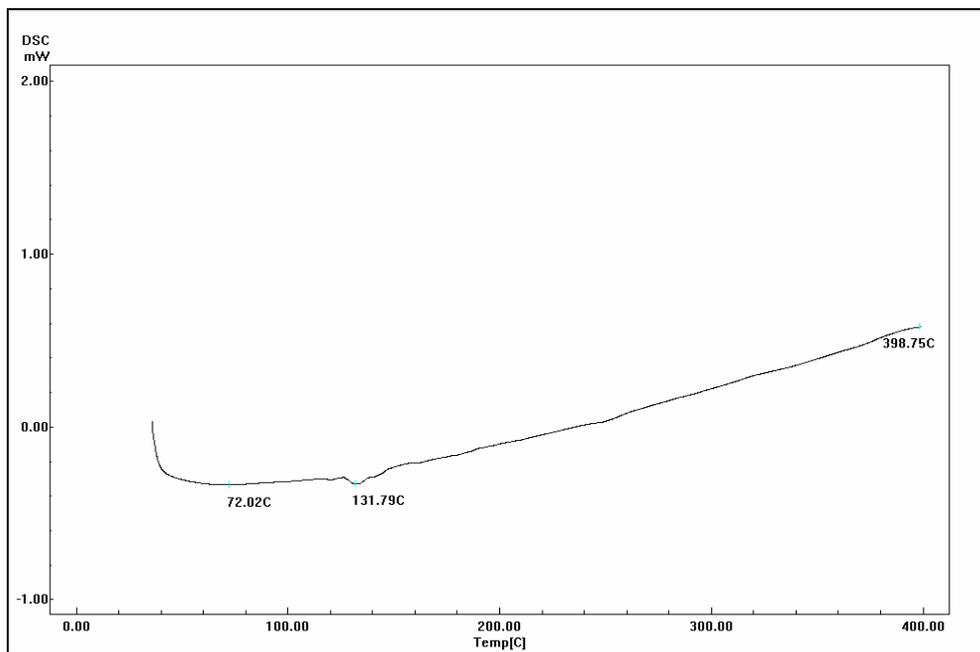


Fig 28- Curva DSC para o material Xantopren® VL Plus

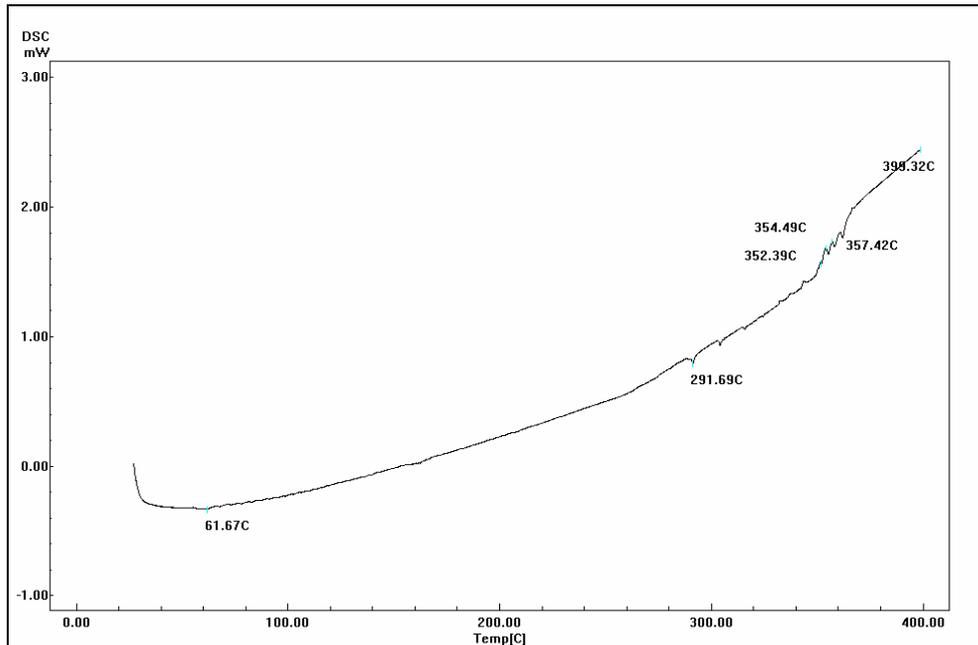


Fig 29- Curva DSC para o material Coltex® fine

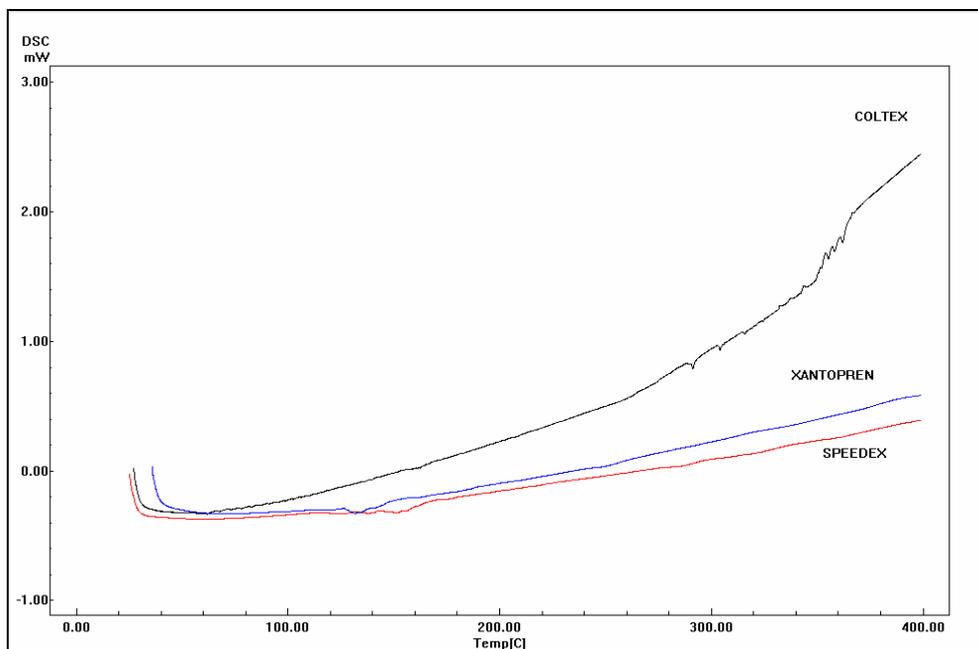


Fig 30- Curvas DSC para os materiais leves:

- Coltex® fine ■
- Xantopren® VL Plus ■
- Speedex® ■

Analisando as curvas das figuras 27, 28, 29 e 30, p $\hat{o}$ de-se perceber que os materiais Speedex $^{\text{®}}$ , Xantopren $^{\text{®}}$  VL Plus e Coltex $^{\text{®}}$  fine apresentaram eventos endot $\acute{e}$ rmicos largos nas seguintes temperaturas, respectivamente: 60,90 $^{\circ}$ C, 72,00 $^{\circ}$ C e 61,70 $^{\circ}$ C. Estes eventos correspondem  $\grave{a}$ s perdas de massa observadas nas curvas TG/DTG, nas mesmas faixas de temperatura. As curvas DSC dos materiais de alta estabilidade dimensional foram bastante similares e apresentaram mais dois eventos endot $\acute{e}$ rmicos nas faixas de 130 $^{\circ}$ C e 150 $^{\circ}$ C. J $\acute{a}$  o material Coltex $^{\text{®}}$  fine, apresentou v $\acute{a}$ rios eventos endot $\acute{e}$ rmicos pr $\acute{o}$ ximos entre si e mais agudos, na faixa de temperatura de 291,7 $^{\circ}$ C a 362,4 $^{\circ}$ C. Estas observa $\acute{o}$ es refor $\acute{c}$ am as diferen $\acute{c}$ as existentes entre os grupos de materiais

As Figuras 31 a 24 apresentam as curvas TG/DTG dos catalisadores dos materiais de partida.

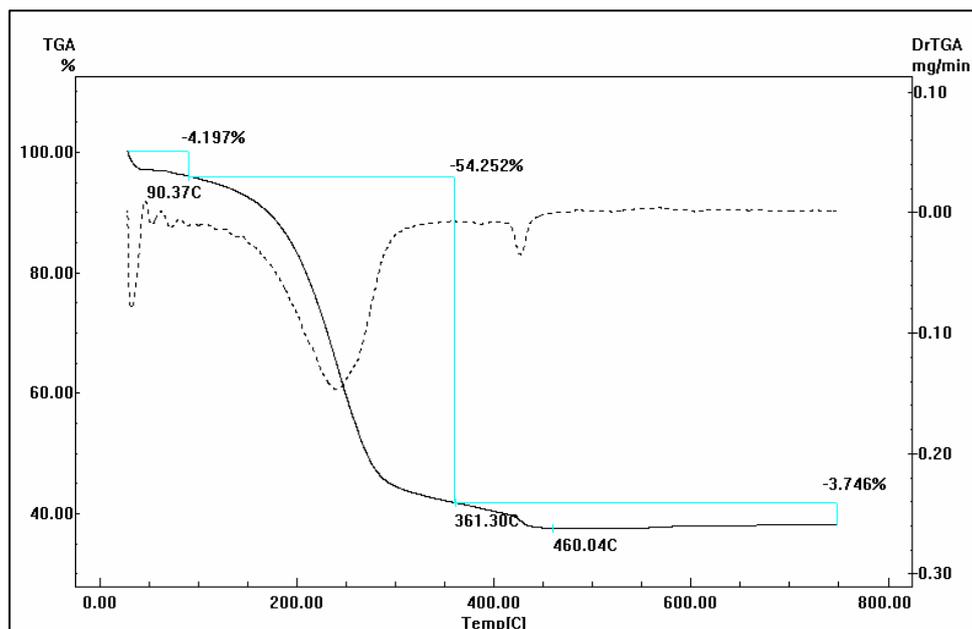


Fig 31- Curvas TG/DTG para o catalisador do material Speedex $^{\text{®}}$

Na Figura 31, pela observa $\acute{o}$  das curvas TG/DTG para o material Speedex $^{\text{®}}$  nota-se degrada $\acute{c}$ o em tr $\acute{e}$ s etapas, sendo a primeira etapa uma perda de massa de 4,2% em rela $\acute{c}$ o  $\grave{a}$  massa inicial da amostra. A segunda etapa, com perda de massa de 54,3% numa faixa de temperatura de 90,4 $^{\circ}$ C a 361,3 $^{\circ}$ C. A terceira etapa, na faixa de temperatura de 361,3 $^{\circ}$ C a 460 $^{\circ}$ C correspondente a uma perda de massa de 3,7%. A quantidade de res $\acute{d}$ uo foi de 37,9%.

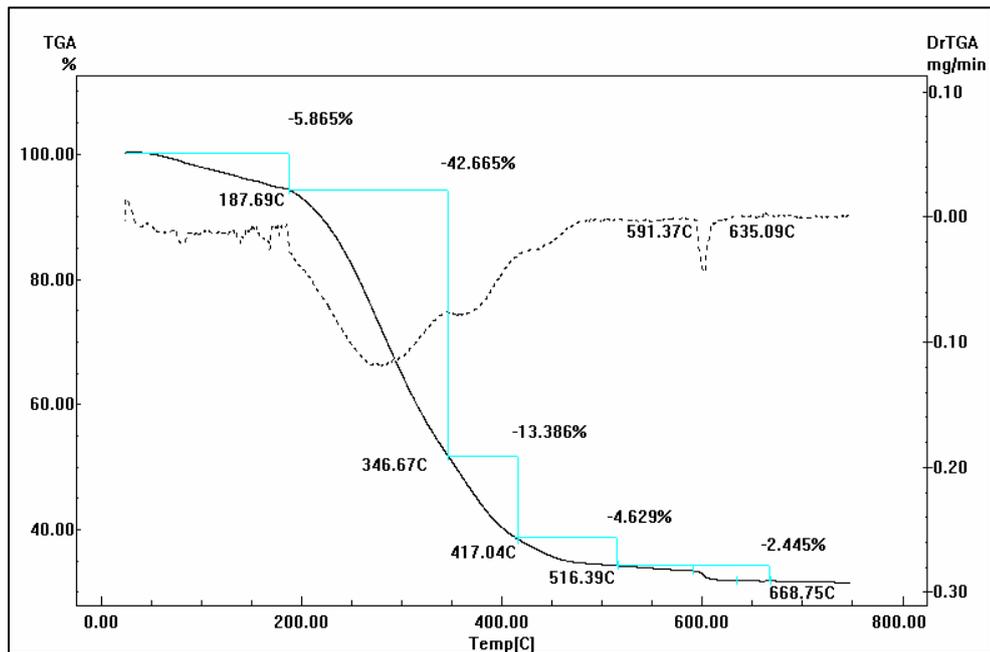


Fig 32- Curvas TG/DTG para o material Perfil CUB® – catalisador Coltex® fine/ Coltoflax®

As curvas TG/DTG da Figura 32, para o material Perfil CUB® apresentaram quatro etapas de decomposição sendo que a primeira representa uma perda de 5,9% da massa inicial da amostra, e ocorre de 30<sup>o</sup>C a 187,7<sup>o</sup>C. A segunda, a terceira e a quarta etapa estão sobrepostas. Tais etapas ocorreram nas seguintes faixas de temperatura, respectivamente: 187,7<sup>o</sup>C a 346,7<sup>o</sup>C; 346,7<sup>o</sup>C a 417<sup>o</sup>C; 417<sup>o</sup>C a 516,4<sup>o</sup>C. As perdas correspondentes às faixas de temperatura foram: 42,6%, 13,39% e 4,6%. A quinta perda ocorreu na faixa de 591,3<sup>o</sup>C a 635<sup>o</sup>C, perfazendo um total de 2,4% de perda de massa. A quantidade de carga presente foi de 31%. Na terceira etapa, houve perda de 12,4% de massa, em uma faixa de temperatura de 655<sup>o</sup>C a ±750<sup>o</sup>C. A quantidade de resíduo foi de 23%.

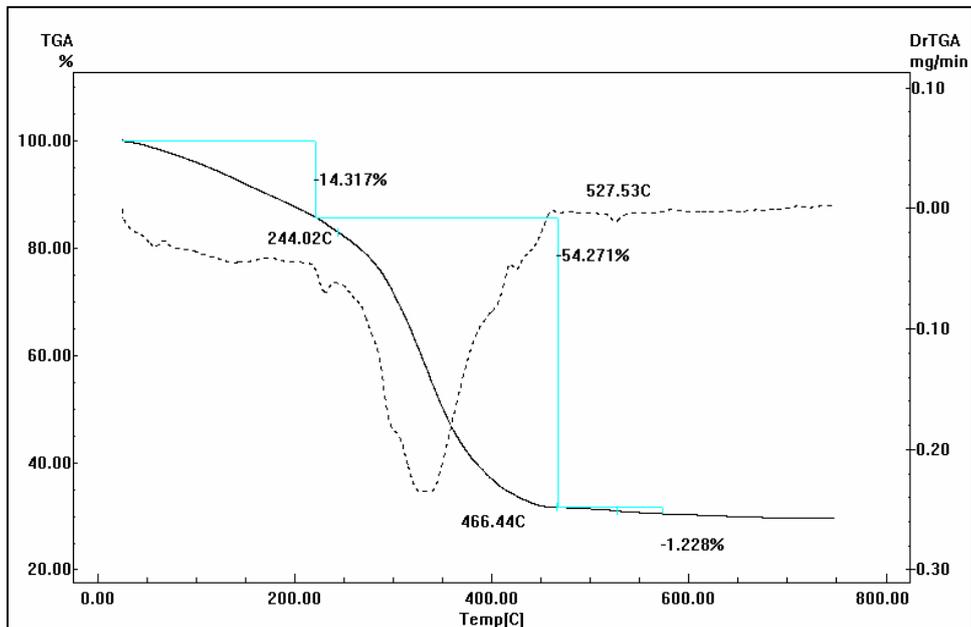


Fig 33- Curvas TG/DTG para o catalisador do material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

As curvas TG/DTG apresentadas na Figura 33, da pasta catalisadora do Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus apresentaram três etapas de decomposição. A primeira, de 30°C a 244°C, correspondendo a 14,3% de perda de massa. A segunda na faixa de temperatura de 244°C a 466,4°C, correspondendo a 54,3% de perda de massa. A terceira perda foi de 1,2%. O resíduo foi de 31,1%.

Os materiais catalisadores apresentaram perfis de decomposição térmica diferentes. As Figuras 34 e 35 apresentam, respectivamente, as curvas TG e DTG sobrepostas para os materiais catalisadores, onde pode-se comparar as etapas de decomposição dos materiais.

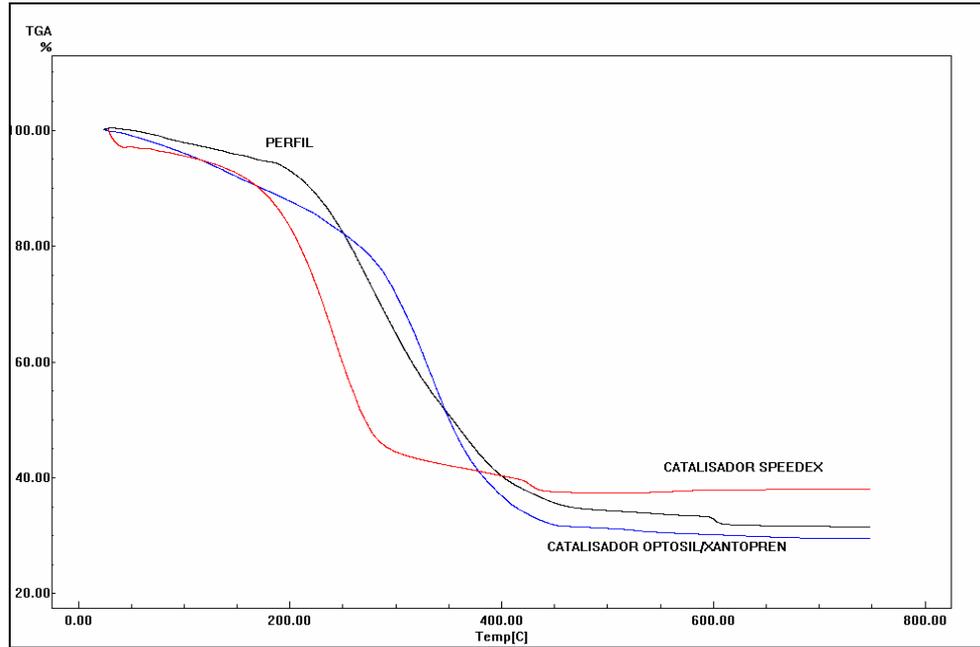


Fig 34- Curvas TG sobrepostas para os materiais catalisadores:  
 Perfil CUB® ■  
 Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus ■  
 Speedex® ■

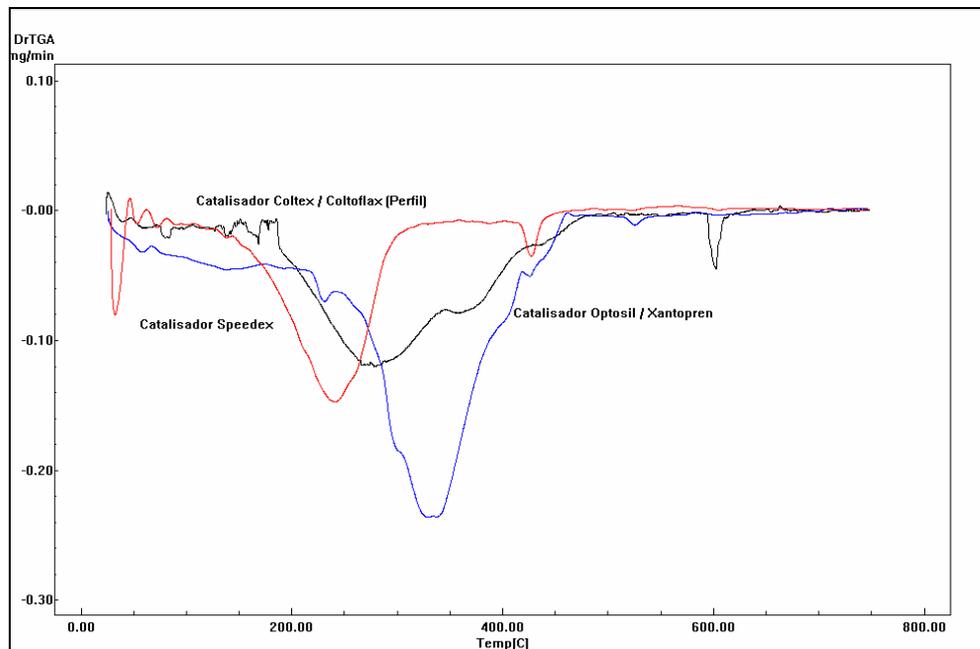


Fig 35- Curvas DTG sobrepostas para os materiais catalisadores:  
 Perfil CUB® ■  
 Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus ■  
 Speedex® ■

As Figuras 36 a 38 apresentam as curvas DSC para os materiais catalisadores e a Figura 39 as apresenta sobrepostas para efeito de comparação.

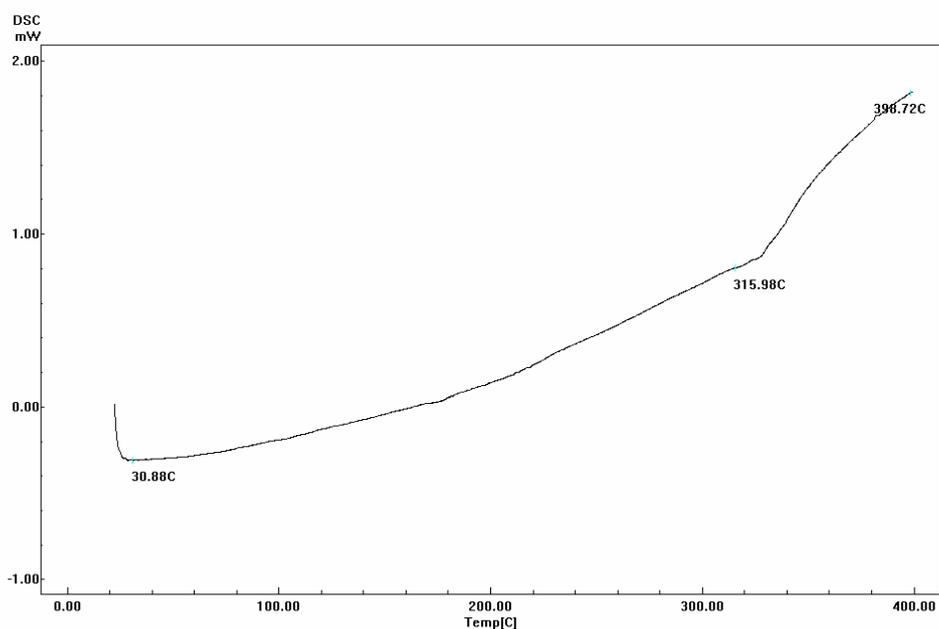


Fig 36- Curva DSC para o catalisador do material Speedex<sup>®</sup>

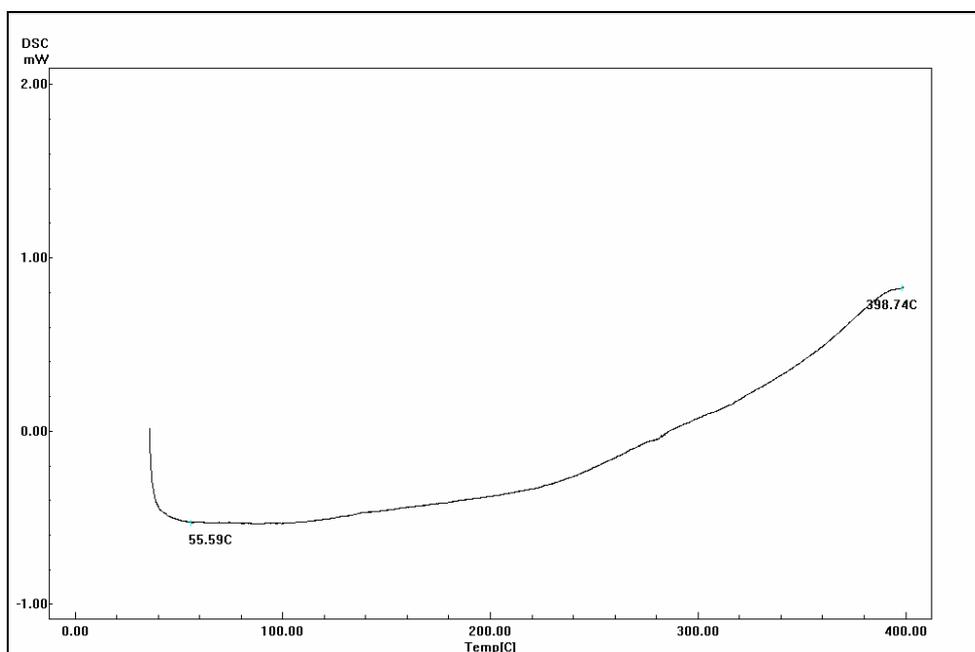


Fig 37- Curva DSC para o catalisador do material Optosil<sup>®</sup> Comfort /Xantopren<sup>®</sup> VL Plus

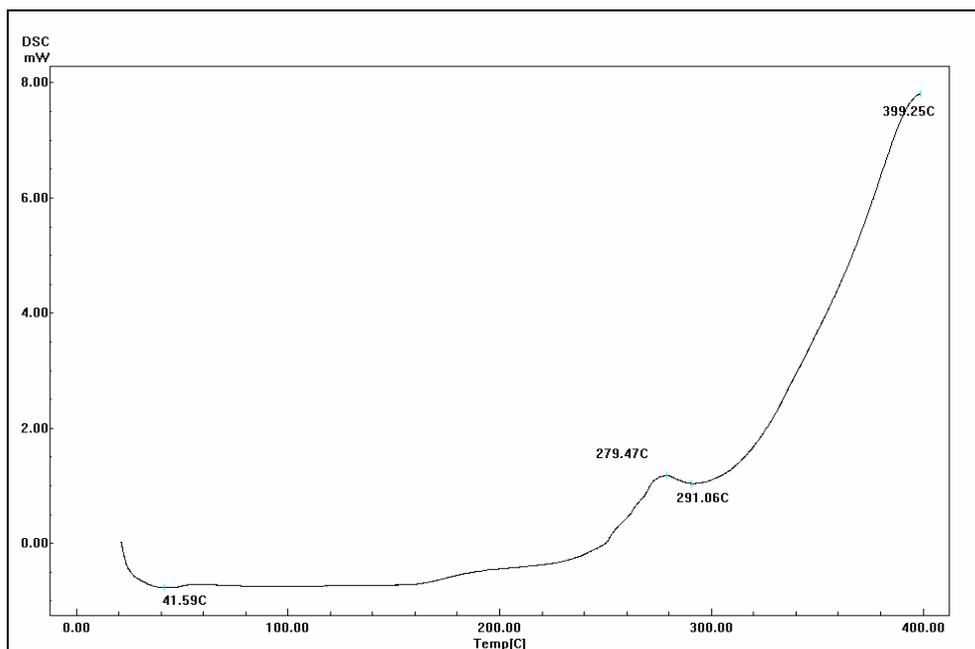


Fig 38- Curvas DSC para o catalisador do material Perfil CUB®

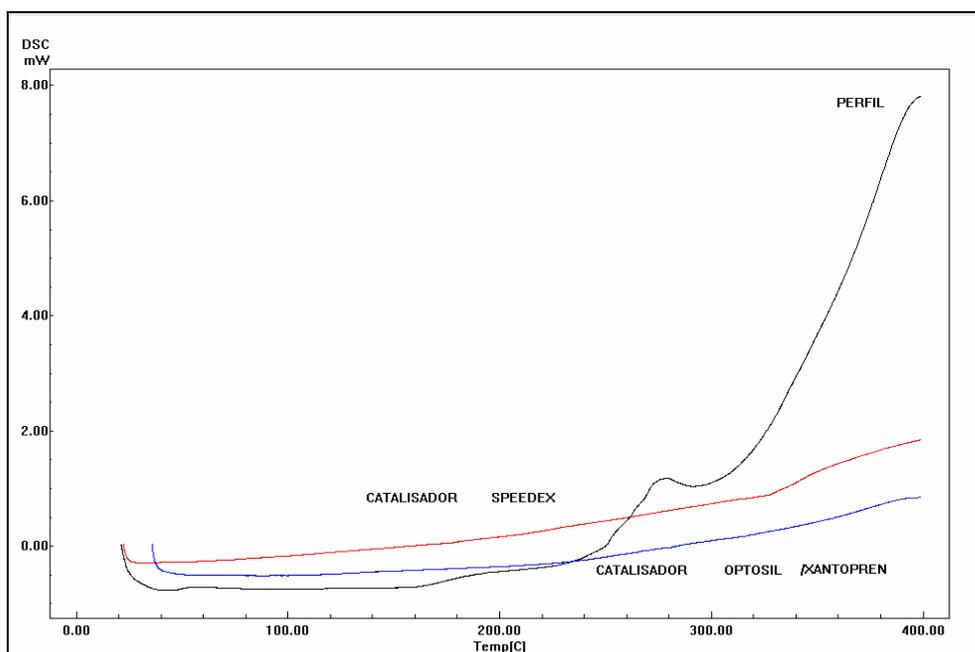


Fig 39- Curvas DSC para os materiais catalisadores:

- Perfil CUB® ■
- Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus ■
- Speedex® ■

Analisando as curvas das figuras 36, 37, 38 e 39, pôde-se perceber que os catalisadores dos materiais Speedex® e Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus apresentaram eventos endotérmicos semelhantes nas curvas DSC, sendo um evento inicial na faixa de 30 a 56°C, e outro na faixa de 290°C a 350°C. Estes eventos correspondem às perdas de massa observadas nas curvas TG/DTG, nas mesmas faixas de temperatura. Já o material Perfil CUB®, catalisador dos materiais Coltex® fine/ Coltoflax® apresentou dois eventos exotérmicos, sendo um a 279,5°C e outro mais intenso, a 398,2°C. Na região de 400°C, as três curvas mostram o início de um evento exotérmico (mais evidente no material Perfil CUB®), que poderia ser relacionado à decomposição do material.

As Figuras 40 a 42 mostram as curvas TG/DTG para os materiais de partida de consistência densa. As curvas das três siliconas foram muito similares, com quatro etapas de decomposição.

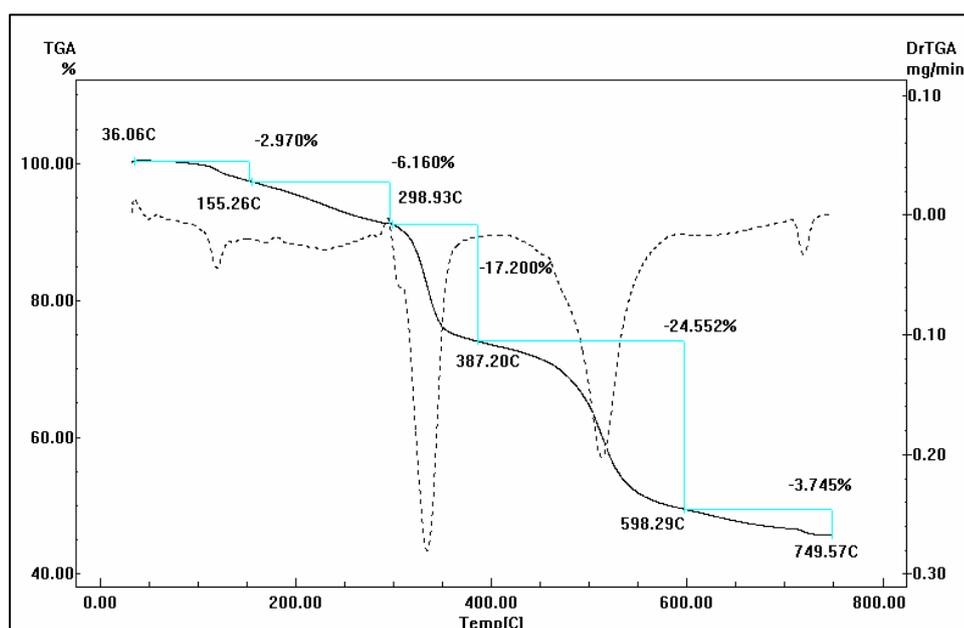


Fig 40 – Curvas TG/DTG para o material Speedex® Denso

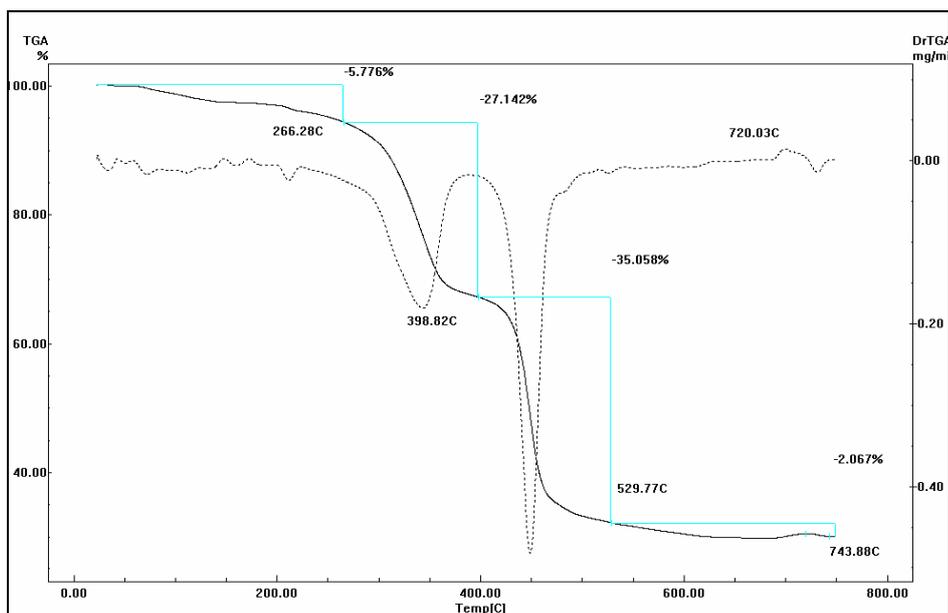


Fig 41 – Curvas TG/DTG para o material Optosil® Comfort

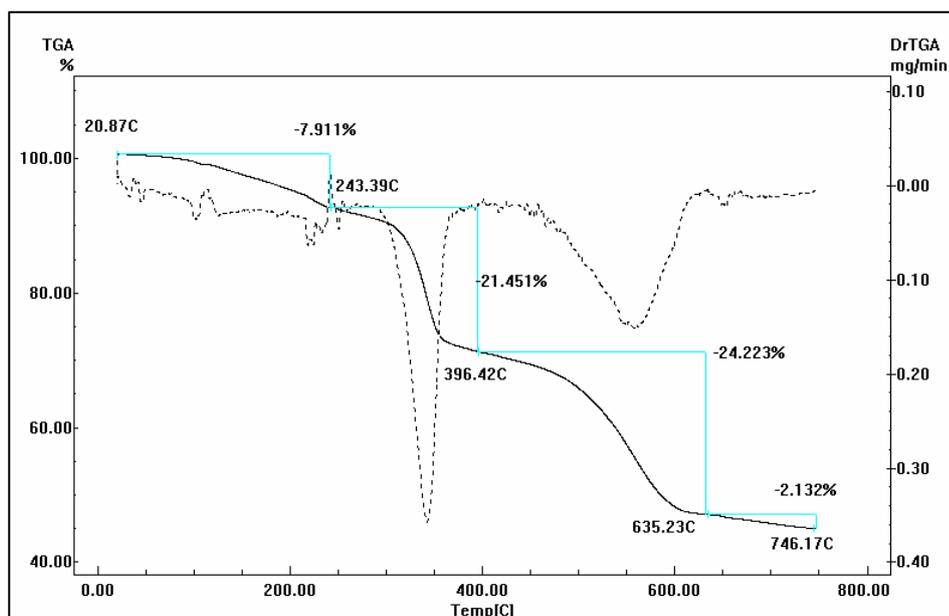


Fig 42 – Curvas TG/DTG para o material Coltoflax®

Os valores percentuais de perdas de massa para os materiais Speedex® (Figura 40) e Coltoflax® (Figura 42) foram bem próximos tanto em percentual quanto em faixa de temperatura. Para o material Speedex®, as etapas correspondem às seguintes porcentagens de perda de massa: 9%, 17,2%, 24,6%, 3,7%. Para o material Coltoflax®, foram observados os seguintes valores: 8%, 21,4%, 24,2%, 2,1%. A quantidade de resíduo para os materiais Speedex® e Coltoflax®, respectivamente, foi: 45,4% e 44,4%. O material Optosil® Comfort (Figura 41) apresentou os seguintes

percentuais de perda: 5,77%, 27,14%, 35,05%, 2,067%; resultando em 30% de resíduo. Diante destas observações, pode-se detectar que a similaridade entre os materiais densos encontrada nos espectros de HATR, foi confirmada no perfil de degradação dos mesmos, principalmente entre os materiais Coltoflax<sup>®</sup> e Speedex<sup>®</sup> denso. As curvas do material Optosil<sup>®</sup> Comfort apresentaram algumas diferenças em relação às do outros dois materiais. Analisando as curvas dos materiais densos em comparação com os leves, mais uma vez confirma-se os achados da análise de infravermelho, que demonstrou que a composição orgânica dos materiais densos e leves não é a mesma. Conforme comentado anteriormente, estes dados são conflitantes com os encontrados na literatura, que citam a quantidade de carga como a principal diferença entre os materiais densos e leves. (Tomlin e Osborne, 1958; Bell e Fraunhofer, 1975; Mc Cabe e Wilson, 1978; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan et al., 1986 Braden, 1992; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002).

Nas Figuras 43 e 44 são apresentadas, respectivamente as curvas TG e DTG dos materiais densos.

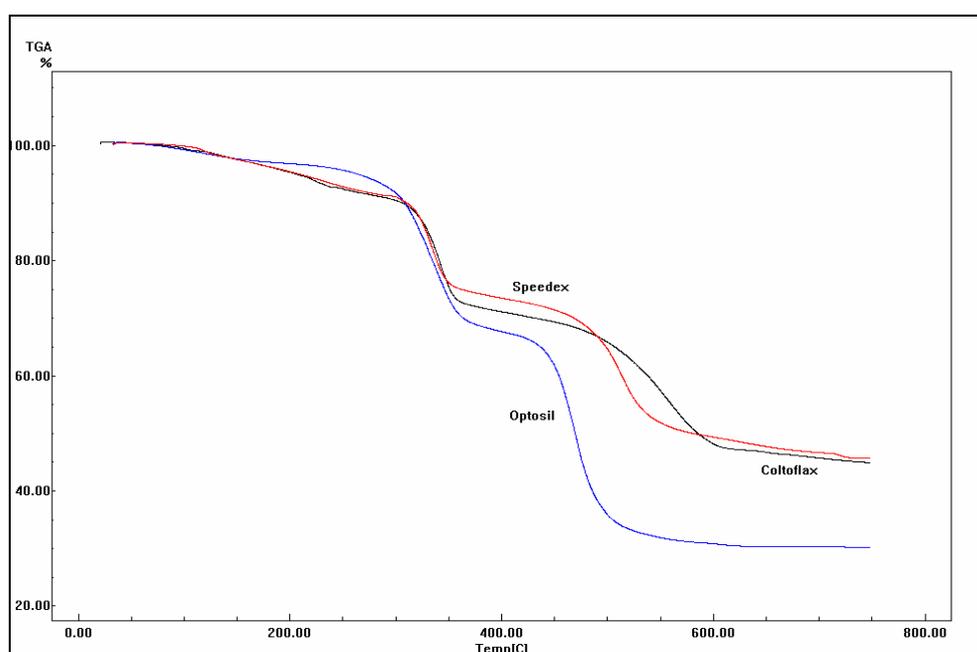


Fig 43 - Curvas TG sobrepostas para os materiais densos:

Coltoflax<sup>®</sup> ■  
Optosil<sup>®</sup> Comfort ■  
Speedex<sup>®</sup> ■

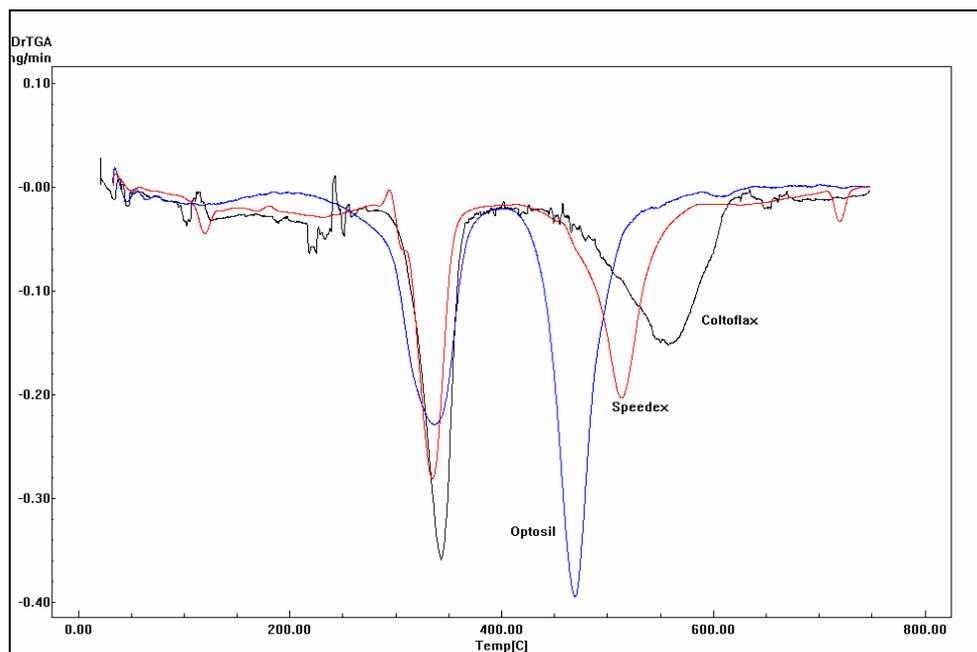


Fig 44 - Curvas DTG sobrepostas para os materiais densos:

Coltoflax® ■  
Optosil® Comfort ■  
Speedex® ■

Ao analisar as curvas TG/ DTG sobrepostas nas figuras 43 e 44, pode-se visualizar que os materiais tiveram um padrão contínuo de degradação, sendo a similaridade entre as curvas dos materiais Coltoflax® e Speedex® maior que entre o material Optosil® Comfort e os demais. Este último apresentou degradação em temperaturas mais baixas.

As Figuras 45 a 47 apresentam as curvas DSC dos materiais densos e a Figura 48 as apresenta sobrepostas para efeito de comparação.

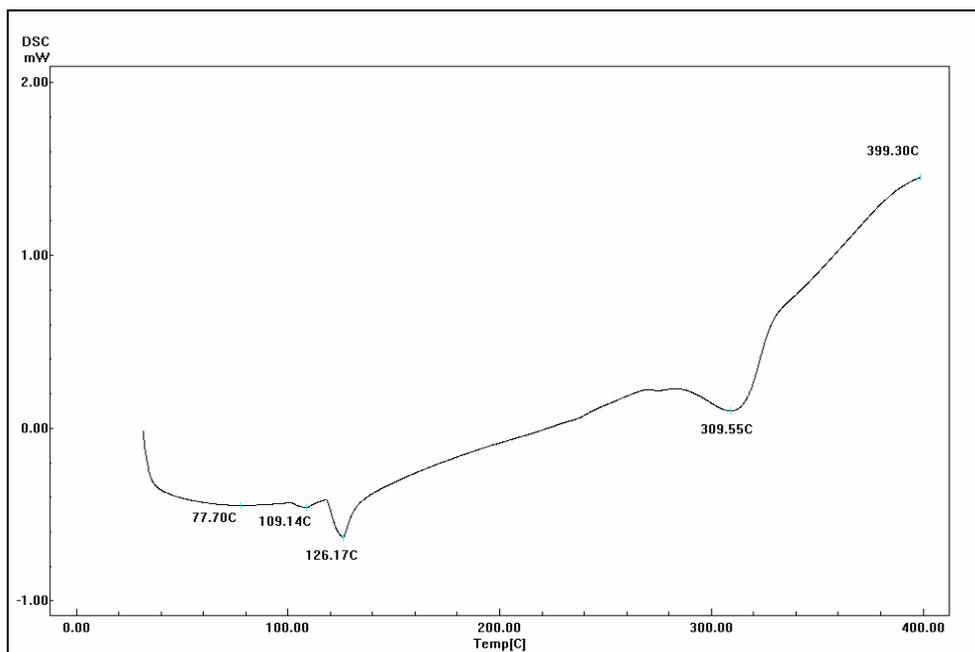


Fig. 45- Curva DSC para o material Speedex® denso

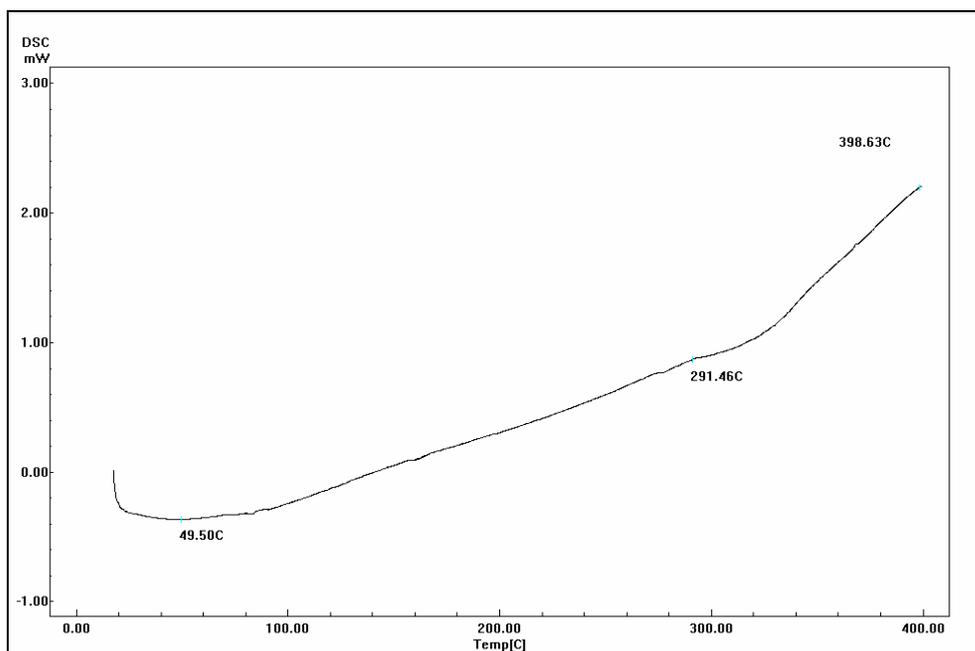


Fig. 46- Curva DSC para o material Optosil® Comfort

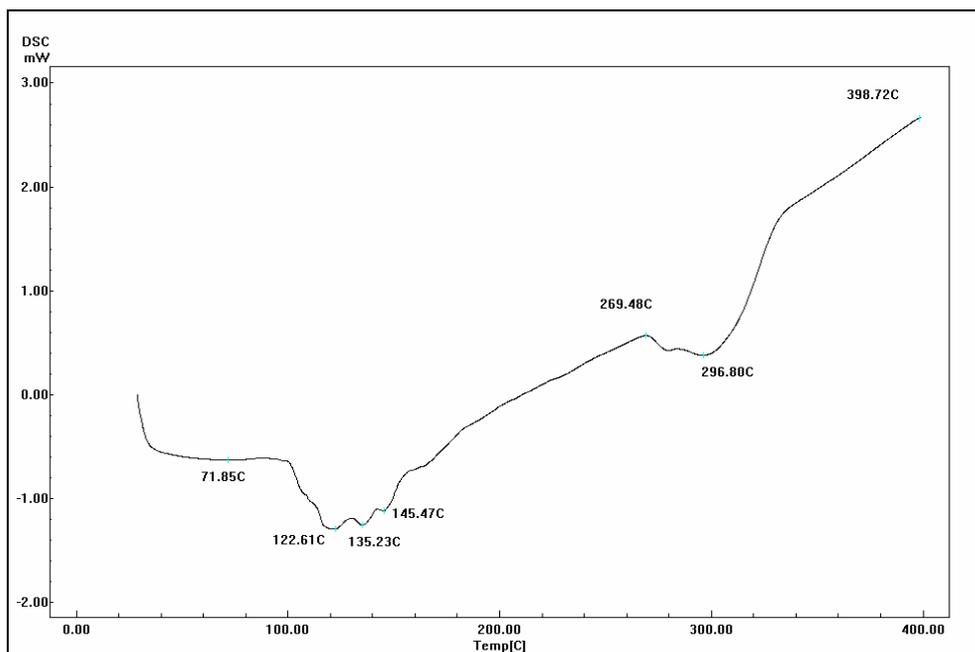


Fig. 47- Curva DSC para o material Coltoflax®

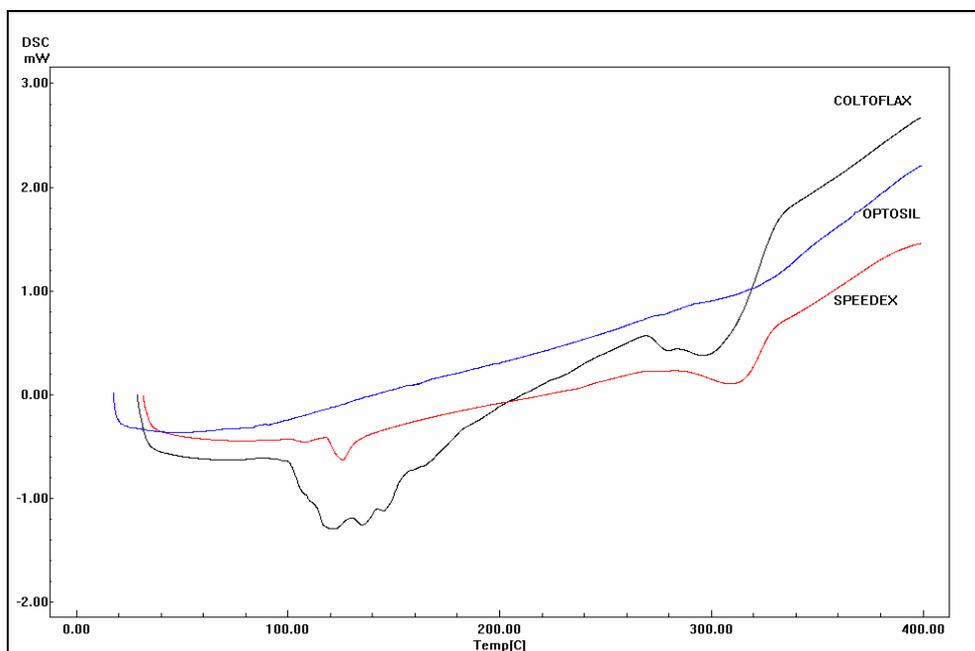


Fig 48- Curvas DSC para os materiais densos:

Coltoflax® ■  
 Optosil® Comfort ■  
 Speedex® ■

Ao analisar as curvas DSC dos materiais Speedex<sup>®</sup> denso, Optosil<sup>®</sup> Comfort e Coltoflax<sup>®</sup>, nota-se que os mesmos apresentaram eventos endotérmicos largos nas seguintes temperaturas, respectivamente: 77,70<sup>o</sup>C, 49,50<sup>o</sup>C e 71,85<sup>o</sup>C. Estes eventos correspondem às perdas de massa observadas nas curvas TG/DTG, nas mesmas faixas de temperatura. A curva DSC do material Optosil<sup>®</sup> Comfort foi bastante diferente das curvas dos materiais Speedex<sup>®</sup> e Coltoflax<sup>®</sup>, que além do primeiro evento mencionado acima, apresentaram eventos endotérmicos nas regiões de 100<sup>o</sup>C e 300<sup>o</sup>C. Na região de 400<sup>o</sup>C, as três curvas mostram o início de um evento exotérmico, que poderia ser relacionado à polimerização ou decomposição do material. As curvas DSC confirmam a maior similaridade existente entre os materiais Speedex<sup>®</sup> denso e Coltoflax<sup>®</sup>. Ao comparar as curvas DSC dos materiais densos com os leves, (Fig. 18) nota-se que os mesmos diferem entre si.

A seguir são apresentadas as curvas TG, DTG e DSC sobrepostas para os materiais polymerizados nos diferentes tempos de análise e tabelas com as etapas de decomposição dos materiais e suas respectivas faixas de temperatura.

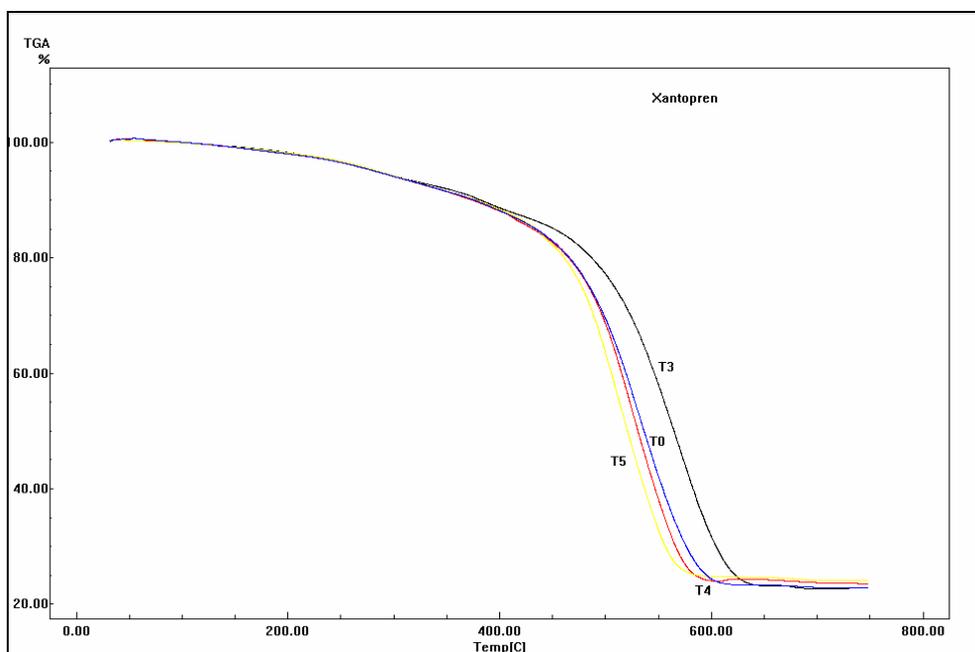


Fig 49 - Curvas TG para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

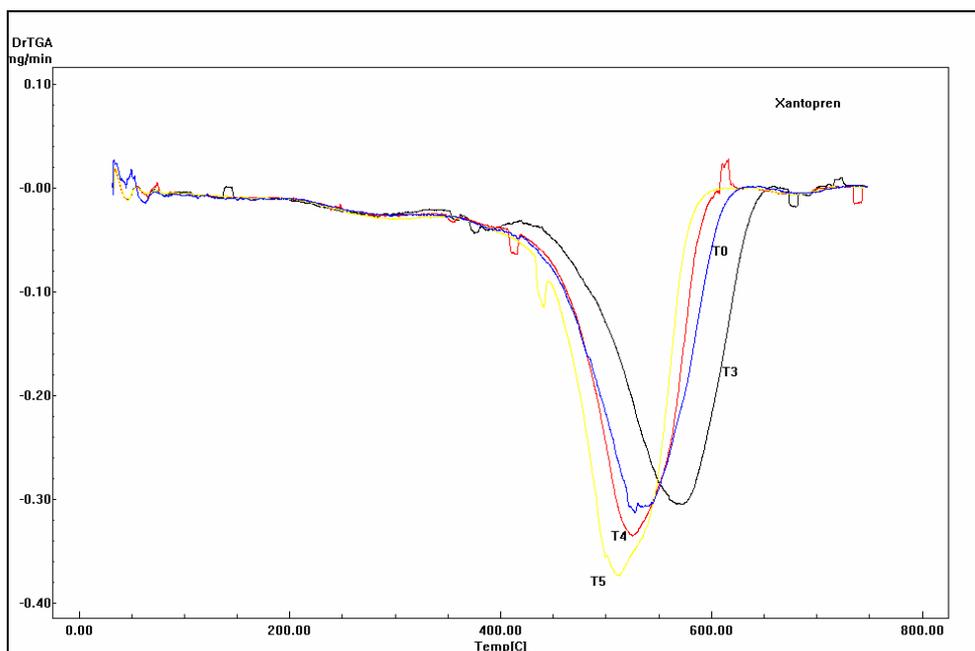


Fig 50 - Curvas DTG para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

O perfil das curvas entre os tempos estudados foi diferente para o material Xantopren, sendo que a principal diferença foi encontrada entre os tempos T0 e T3. Isto sugere que os materiais sofrem alterações de composição durante o período de armazenamento.

Como pode ser visto na Tabela 5, apresentada a seguir, a quantidade de resíduo variou pouco entre os tempos de análise, sendo que o valor médio foi de 22,9%.

Tabela 5- Degradação Térmica do material Xantopren® VL Plus

<b>Xantopren® VL Plus T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,4%	32,7 <sup>0</sup> C a 344,5 <sup>0</sup> C
Segunda	68,6%	344,5 <sup>0</sup> C a 641,7 <sup>0</sup> C
Terceira	0,5%	641,7 <sup>0</sup> C a 746,3 <sup>0</sup> C
Resíduo	22,5%	746,3 <sup>0</sup> C
<b>Xantopren® VL Plus T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	7,9%	33,4 <sup>0</sup> C a 338,1 <sup>0</sup> C
Segunda	5,2%	338,1 <sup>0</sup> C a 422,5 <sup>0</sup> C
Terceira	64,2%	422,5 <sup>0</sup> C a 655,1 <sup>0</sup> C
Quarta	0,35%	655,1 <sup>0</sup> C a 749,4 <sup>0</sup> C
Resíduo	22,35%	749,4 <sup>0</sup> C
<b>Xantopren® VL Plus T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,2%	33,3 <sup>0</sup> C a 334 <sup>0</sup> C
Segunda	7,4%	334 <sup>0</sup> C a 433,3 <sup>0</sup> C
Terceira	60,6%	433,3 <sup>0</sup> C a 630 <sup>0</sup> C
Quarta	0,88%	630 <sup>0</sup> C a 749,9 <sup>0</sup> C
Resíduo	22,9%	749,9 <sup>0</sup> C
<b>Xantopren® VL Plus T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	9,2%	36 <sup>0</sup> C a 357,6 <sup>0</sup> C
Segunda	8,4%	357,6 <sup>0</sup> C a 447,6 <sup>0</sup> C
Terceira	57,8%	447,6 <sup>0</sup> C a 605,2 <sup>0</sup> C
Quarta	0,7%	605,2 <sup>0</sup> C a 749,4 <sup>0</sup> C
Resíduo	23,9%	749,4 <sup>0</sup> C

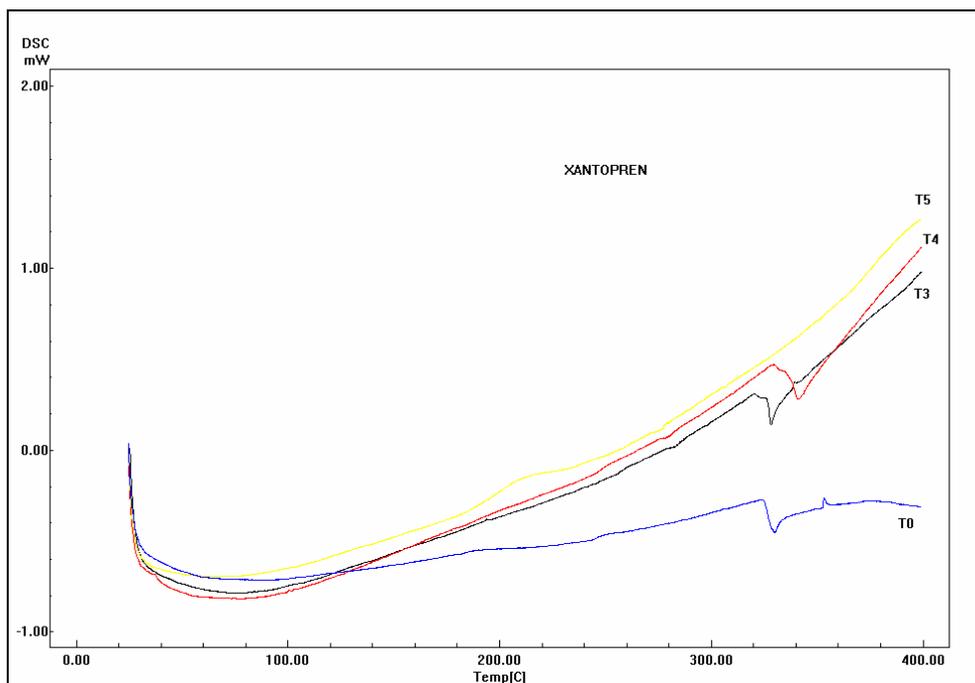


Fig 51 - Curvas DSC para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

A Figura 51 mostra as curvas DSC para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus. Nos tempos T0, T3, T4 e T5, há eventos endotérmicos associados às perdas de massa, e apenas no tempo T0 ocorre evento exotérmico em temperaturas entre 300<sup>o</sup>C e 400<sup>o</sup>C, que poderiam estar relacionados à polimerização residual da silicona. Estes achados estão de acordo com os dados obtidos na análise de infravermelho, Uma vez que os espectros HATR demonstraram a presença de bandas de OH no tempo T0, mas não a partir do tempo T3.

As Figuras 52 e 53 mostram, respectivamente, as curvas TG e DTG para Speedex<sup>®</sup> leve, e a Tabela 6 suas etapas de decomposição.

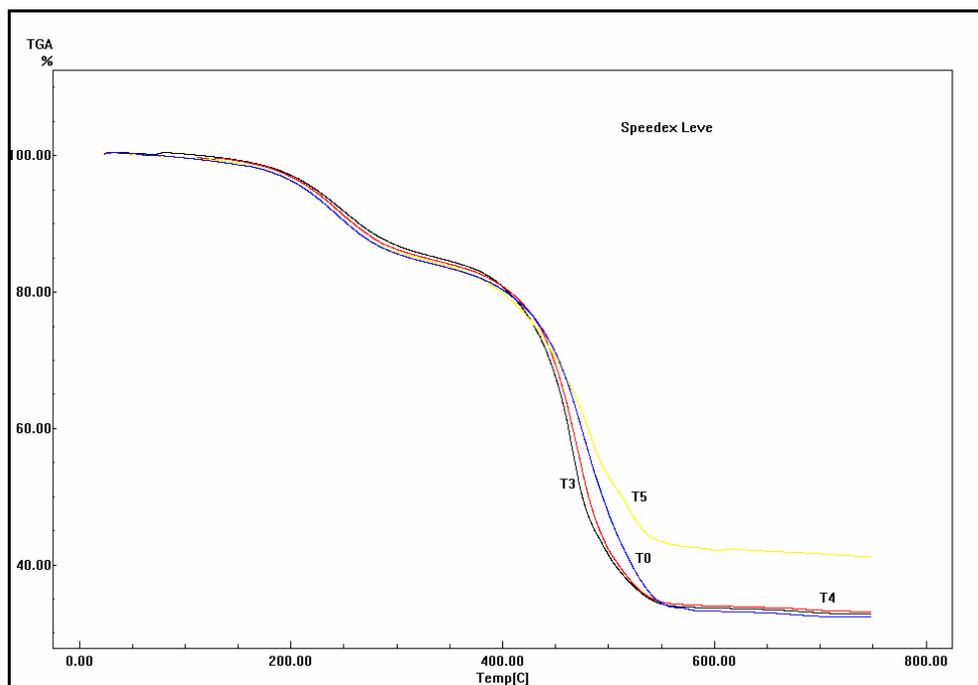


Fig 52- Curvas TG para o material Speedex<sup>®</sup> na consistência leve:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

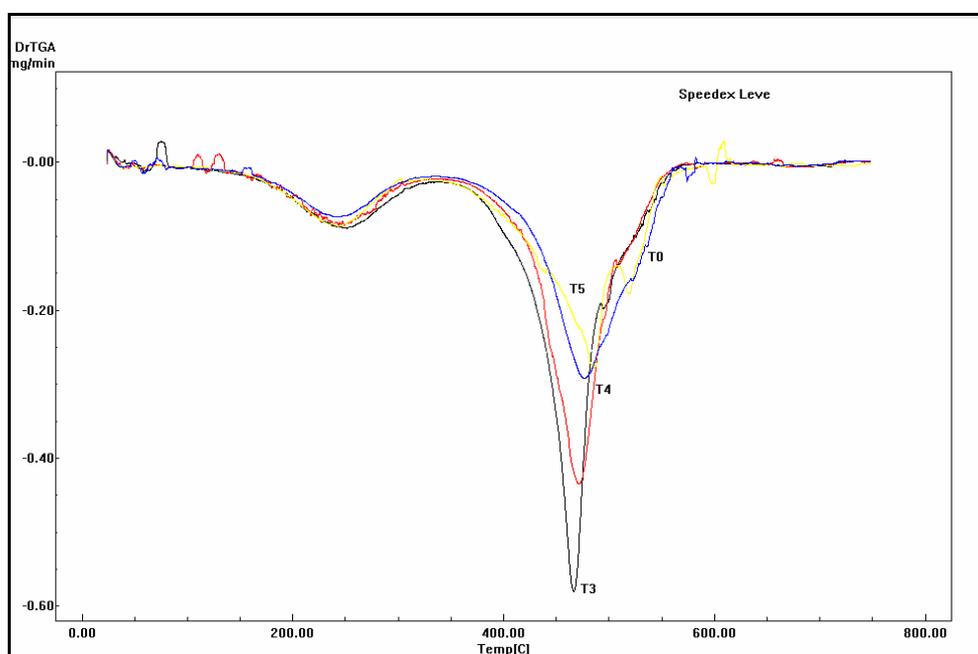


Fig 53- Curvas TG para o material Speedex<sup>®</sup> na consistência leve:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

Tabela 6- Degradação Térmica do material Speedex<sup>®</sup> leve

<b>Speedex<sup>®</sup> Leve T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	16,4%	23,78°C a 334,9°C
Segunda	51,9%	334,9°C a 567,6°C
Resíduo	31,7%	567,6°C
<b>Speedex<sup>®</sup> Leve T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	15,5%	29,5°C a 340,8°C
Segunda	52,2%	340,8°C a 566,4°C
Resíduo	32,3%	566,4°C
<b>Speedex<sup>®</sup> Leve T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	15,4%	26,20°C a 329,2°C
Segunda	51,8%	329,2°C a 582,6°C
Resíduo	32,8%	582,6°C
<b>Speedex<sup>®</sup> Leve T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	15,6%	26,3°C a 323,2°C
Segunda	33,8%	323,2°C a 508,3°C
Terceira	9,9%	508,3°C a 585,1°C
Resíduo	40,7%	585,1°C

Pode-se observar no material Speedex<sup>®</sup> que os percentuais de perda, bem como as faixas de temperatura em que as mesmas ocorreram variaram pouco até o tempo de 72 horas; padrão que não se manteve para o tempo de 7 dias após a presa. Isto sugere uma estabilidade de composição até 72 horas após a presa.

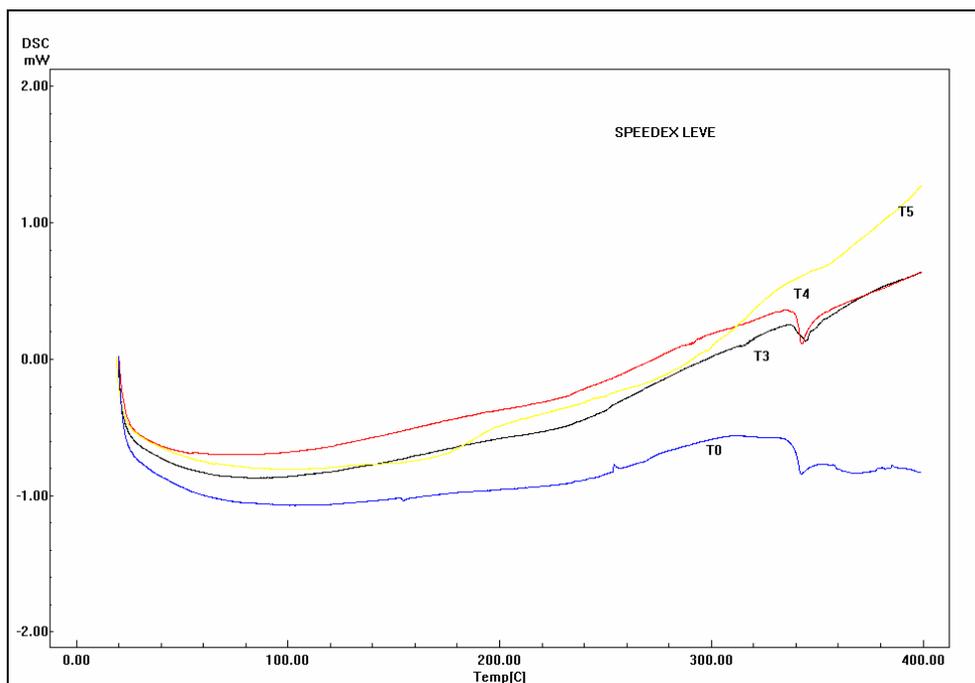


Fig 54- Curvas DSC para o material Speedex® na consistência leve:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

A figura 54 mostra as curvas DSC para o material Speedex®, sendo evidenciado evento exotérmico apenas no tempo T0. As demais curvas apresentam apenas os eventos endotérmicos associados às perdas de massa. Estes achados estão de acordo com os dados obtidos na análise de infravermelho, uma vez que o evento exotérmico pode representar a polimerização residual. Os espectros HATR demonstraram a presença de bandas de OH no tempo T0, mas não no tempo T3.

As Figuras 55 e 56 mostram, respectivamente, as curvas TG e DTG para Coltex® fine.

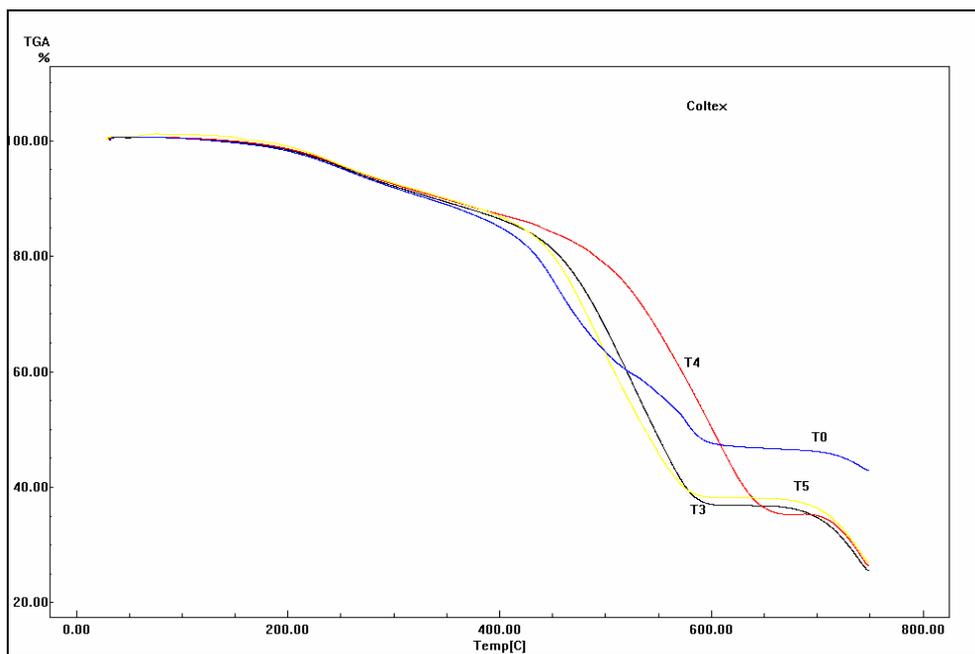


Fig 55 - Curvas TG para o material Coltex® fine:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

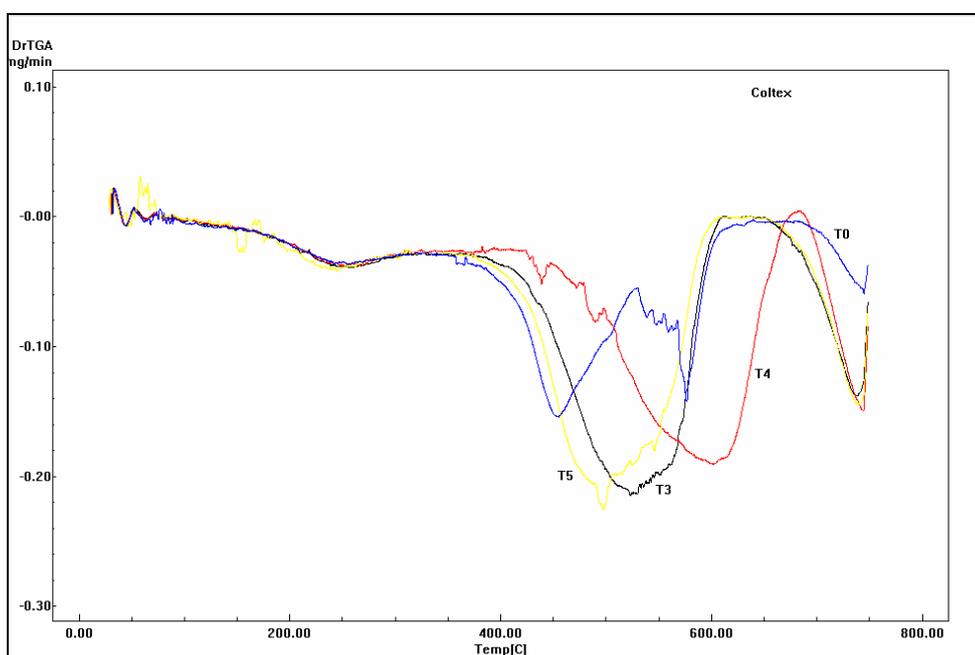


Fig 56 - Curvas DTG para o material Coltex® fine:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

Analisando as curvas do material Coltex<sup>®</sup> fine, pode-se notar que a decomposição do material foi bem diferenciada entre os tempos estudados, não tendo sido encontrado um padrão característico de perdas.

Tabela 7- Degradação Térmica do material Coltex<sup>®</sup> fine

<b>Coltex<sup>®</sup> fine T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	10,6%	32,4 <sup>0</sup> C a 334,8 <sup>0</sup> C
Segunda	30,8%	334,8 <sup>0</sup> C a 530,9 <sup>0</sup> C
Terceira	12,1%	530,9 <sup>0</sup> C a 631,1 <sup>0</sup> C
Quarta	4,1%	631,1 <sup>0</sup> C a 749,4 <sup>0</sup> C
Resíduo	42,4%	749,4 <sup>0</sup> C
<b>Coltex<sup>®</sup> fine T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	11,8%	31,6 <sup>0</sup> C a 360,7 <sup>0</sup> C
Segunda	52%	360,7 <sup>0</sup> C a 617,5 <sup>0</sup> C
Terceira	11,17%	617,5 <sup>0</sup> C a 748 <sup>0</sup> C
Resíduo	25%	748 <sup>0</sup> C
<b>Coltex<sup>®</sup> fine T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	10,5%	32,5 <sup>0</sup> C a 334,8 <sup>0</sup> C
Segunda	30,8%	334,7 <sup>0</sup> C a 531 <sup>0</sup> C
Terceira	12,1%	531 <sup>0</sup> C a 631,1 <sup>0</sup> C
Quarta	4,1%	631,1 <sup>0</sup> C a 749,4 <sup>0</sup> C
Resíduo	32,5%	749,4 <sup>0</sup> C
<b>Coltex<sup>®</sup> fine T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	10,8%	29,2 <sup>0</sup> C a 354,3 <sup>0</sup> C
Segunda	51,7%	354,3 <sup>0</sup> C a 317,3 <sup>0</sup> C
Terceira	10,6%	317,3 <sup>0</sup> C a 746,4 <sup>0</sup> C
Resíduo	37,5%	746,4 <sup>0</sup> C

Como pode ser observado na Tabela 7, que apresentou as etapas de decomposição do material Coltex<sup>®</sup> fine, a quantidade de resíduo variou bastante no T0, em relação aos outros tempos de análise. Este material não apresentou estabilidade de composição durante seu armazenamento, como foi detectado nos materiais modificados. Estes resultados sugerem que além de existirem diferenças de composição entre os dois grupos de materiais, os materiais modificados, Speedex<sup>®</sup> leve e Xantopren<sup>®</sup> VL Plus apresentam maior estabilidade de composição durante o armazenamento. A estabilidade de composição pode influenciar a estabilidade dimensional, mas este achado não deve ser considerado isoladamente para este tipo de inferência.

A Figura 57 mostra as curvas DSC para o material Coltex<sup>®</sup> fine.

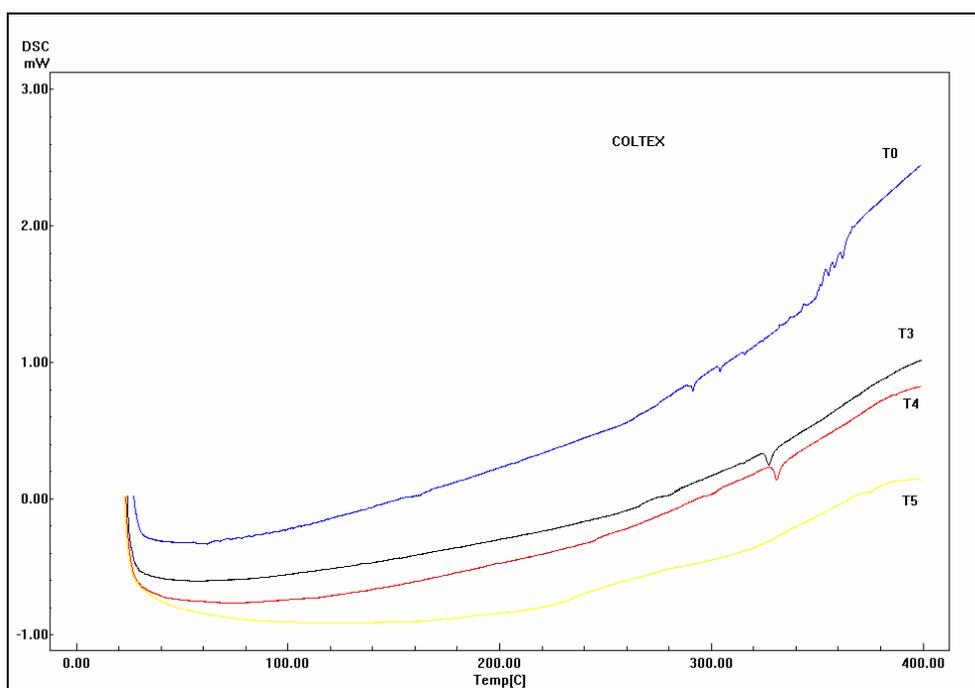


Fig 57- Curvas DSC para o material Coltex<sup>®</sup> fine:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

Observando as curvas DSC para o material Coltex<sup>®</sup> fine, pode-se notar que no tempo T0, além dos eventos endotérmicos associados à perda de massa presentes

nos outros tempos de análise, ocorrem eventos exotérmicos em temperaturas entre 300<sup>o</sup>C e 400<sup>o</sup>C, que podem estar relacionados à polimerização residual da silicona. Estes achados estão de acordo com os dados obtidos na análise de infravermelho, que demonstrou a presença de bandas de OH no tempo T0, mas não no tempo T3, considerando que a presença de OH significa potencial polimerização residual. Dentre os materiais leves, o Speedex<sup>®</sup> sofreu menos alterações durante o tempo de armazenamento.

As Figuras 58 e 59 mostram, respectivamente, as curvas TG e DTG para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort. A Tabela 8 mostra a degradação do mesmo.

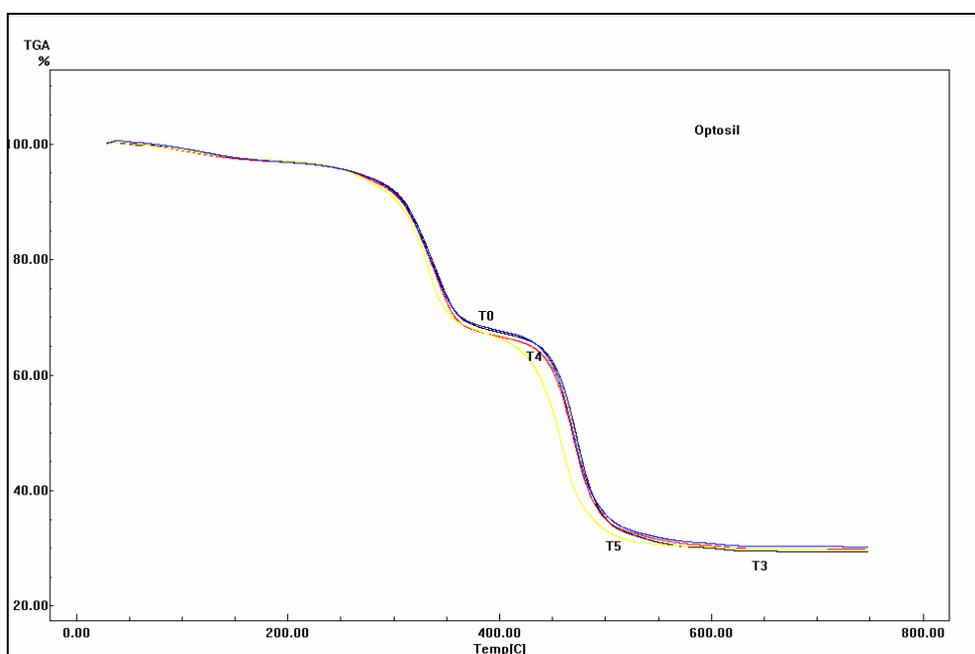


Fig 58- Curvas TG para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

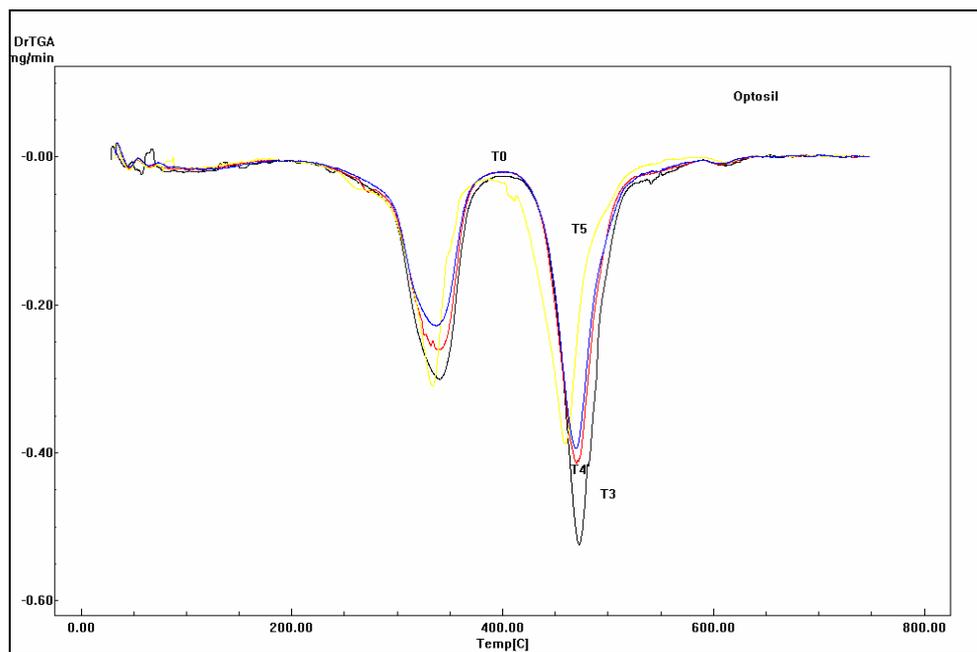


Fig 59- Curvas DTG para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

Tabela 8- Degradação Térmica do material Optosil® Comfort

<b>Optosil® Comfort T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	4,6%	32 <sup>0</sup> C a 254 <sup>0</sup> C
Segunda	28%	254 <sup>0</sup> C a 403 <sup>0</sup> C
Terceira	37,4%	403 <sup>0</sup> C a 470 <sup>0</sup> C
Resíduo	30%	470 <sup>0</sup> C
<b>Optosil® Comfort T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	4,7%	32 <sup>0</sup> C a 255 <sup>0</sup> C
Segunda	28,3%	255 <sup>0</sup> C a 406 <sup>0</sup> C
Terceira	37,8%	406 <sup>0</sup> C a 475 <sup>0</sup> C
Resíduo	33,9%	475 <sup>0</sup> C
<b>Optosil® Comfort T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	6,7%	34 <sup>0</sup> C a 281 <sup>0</sup> C
Terceira	27%	281 <sup>0</sup> C a 404 <sup>0</sup> C
Quarta	36,8%	404 <sup>0</sup> C a 500 <sup>0</sup> C
Resíduo	29,5%	500 <sup>0</sup> C
<b>Optosil® Comfort T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	6,3%	36 <sup>0</sup> C a 357,6 <sup>0</sup> C
Segunda	27%	357,6 <sup>0</sup> C a 447,6 <sup>0</sup> C
Terceira	37,2%	447,6 <sup>0</sup> C a 605,2 <sup>0</sup> C
Resíduo	29,5%	605,2 <sup>0</sup> C

Dados os resultados observados, pode-se notar que não houve diferenças significativas entre os tempos de análise para o material denso Optosil® Comfort, uma vez que o mesmo apresentou para todos os tempos, três etapas de decomposição, com porcentagens de perda bem próximas. A quantidade de resíduo teve pequena variação durante as análises.

Na Figura 60, são apresentadas as curvas DSC para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

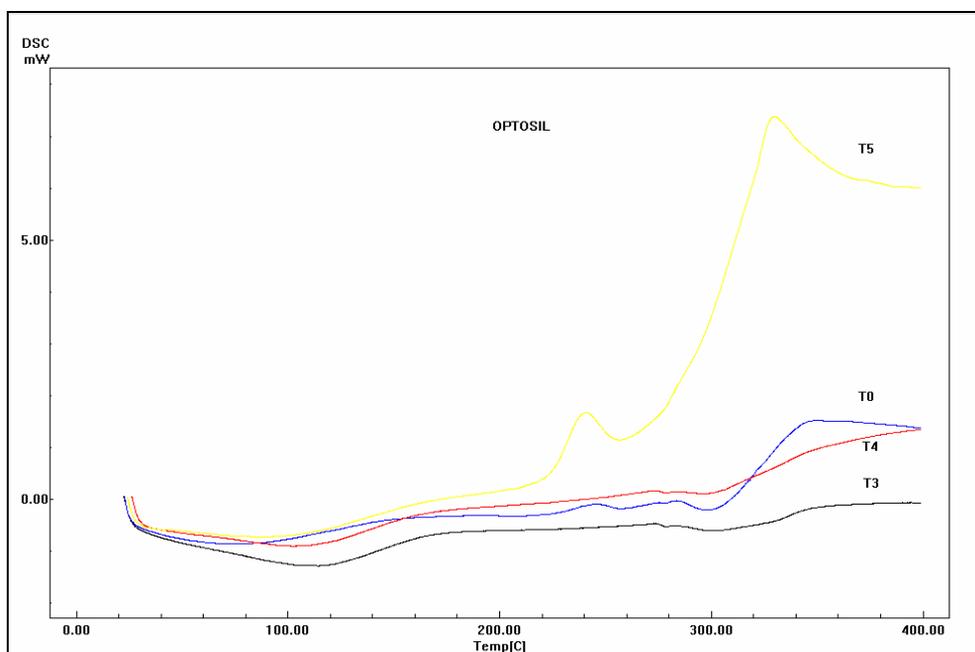


Fig 60- Curvas DSC para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort:

T0 ■

T3 ■

T4 ■

T5 ■

Pela análise das curvas DSC, podem ser observados eventos endotérmicos compatíveis com as perdas de massa pela decomposição do material, e eventos exotérmicos em todos os tempos de análise, que se tornam mais intensos no tempo T5. Estes dados estão coerentes com as análises de infravermelho que demonstraram para os materiais densos a presença de bandas de OH até o tempo T5, significando a continuidade da polimerização até este tempo.

As Figuras 61, 62 e 63 apresentam respectivamente as curvas TG, DTG e DSC para o material Coltoflax<sup>®</sup>, e a Tabela 9 suas etapas de decomposição.

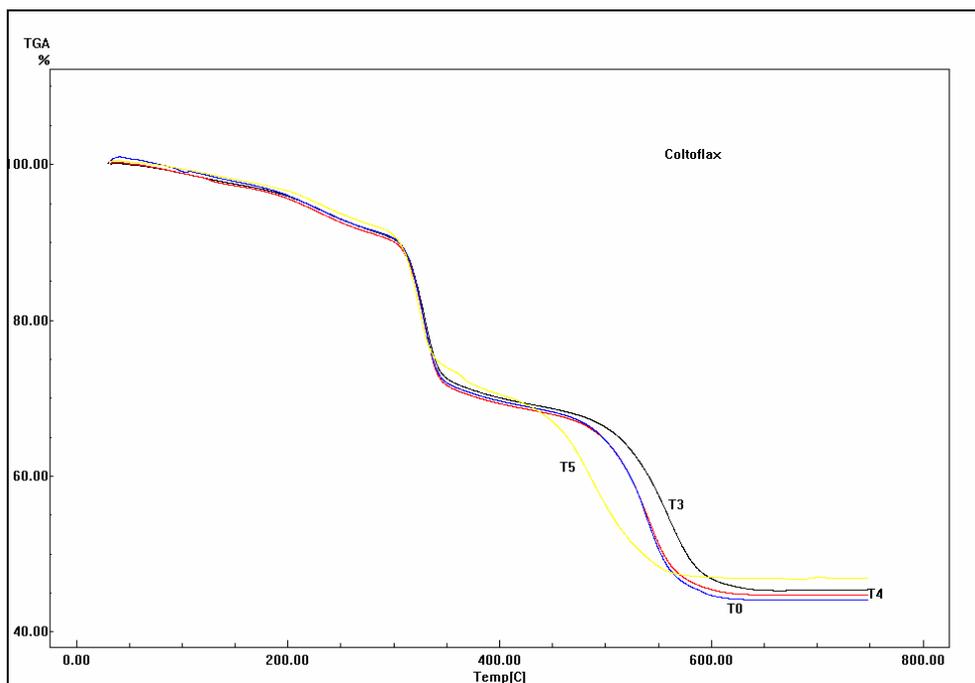


Fig 61- Curvas TG para o material Coltoflax<sup>®</sup> :

T0 ■  
 T3 ■  
 T4 ■  
 T5 ■

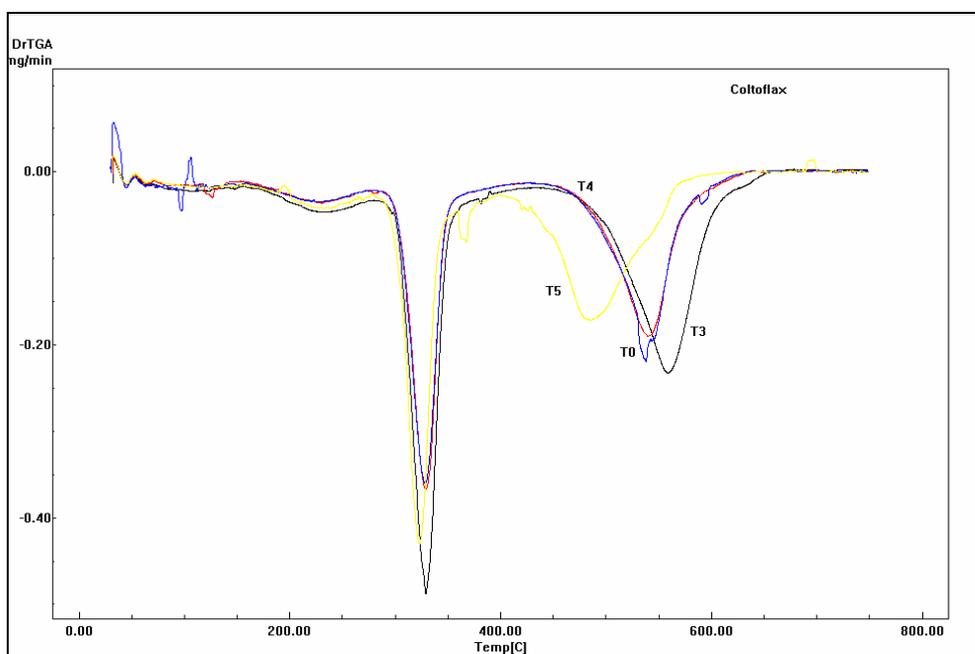


Fig 62- Curvas DTG para o material Coltoflax<sup>®</sup> :

T0 ■  
 T3 ■  
 T4 ■  
 T5 ■

Tabela 9- Degradação Térmica do material Coltoflax®

<b>Coltoflax® T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	9,6%	32 <sup>0</sup> C a 292 <sup>0</sup> C
Segunda	22,2%	292 <sup>0</sup> C a 430 <sup>0</sup> C
Terceira	24,8%	430 <sup>0</sup> C a 570 <sup>0</sup> C
Resíduo	43,4%	570 <sup>0</sup> C
<b>Coltoflax® T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	9,4%	32 <sup>0</sup> C a 305 <sup>0</sup> C
Segunda	21,9%	305 <sup>0</sup> C a 470 <sup>0</sup> C
Terceira	24,1%	470 <sup>0</sup> C a 600 <sup>0</sup> C
Resíduo	44,6%	600 <sup>0</sup> C
<b>Coltoflax® T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	9,4%	32 <sup>0</sup> C a 290 <sup>0</sup> C
Terceira	21,9%	290 <sup>0</sup> C a 420 <sup>0</sup> C
Quarta	24,1%	420 <sup>0</sup> C a 550 <sup>0</sup> C
Resíduo	44,6%	550 <sup>0</sup> C
<b>Coltoflax® T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,3%	32 <sup>0</sup> C a 290 <sup>0</sup> C
Segunda	21,8%	290 <sup>0</sup> C a 420 <sup>0</sup> C
Terceira	23,4%	420 <sup>0</sup> C a 550 <sup>0</sup> C
Resíduo	46,5%	550 <sup>0</sup> C

Dados os resultados observados, pode-se notar que não houve diferenças significativas entre os tempos de análise para o material denso Coltoflax®, uma vez que o mesmo apresentou para todos os tempos, três etapas de decomposição, com porcentagens de perda bem próximas. A quantidade de resíduo teve pequena variação durante as análises.

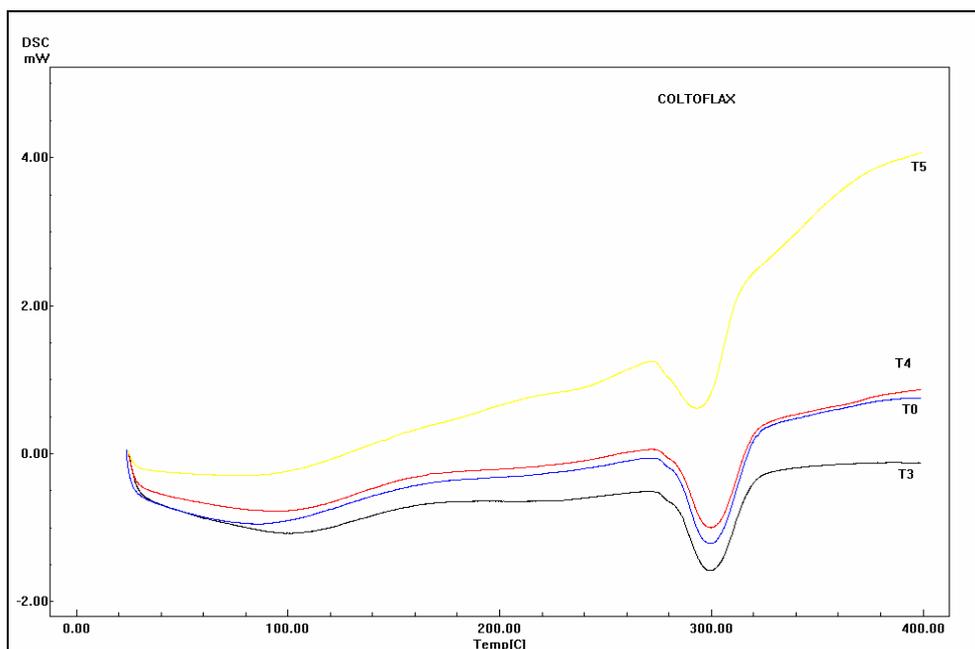


Fig 63- Curvas DSC para o material Coltoflax<sup>®</sup> :

T0 ■

T3 ■

T4 ■

T5 ■

Na Figura 63 pode-se observar que as curvas DSC nos tempos de análise para o material Coltoflax<sup>®</sup> não apresentaram eventos exotérmicos, mas apenas eventos endotérmicos compatíveis com as perdas de massa pela decomposição do material.

As Figuras 64, 65 e 66 apresentam respectivamente as curvas TG, DTG e DSC para o material Speedex<sup>®</sup> denso, e a Tabela 10 suas etapas de decomposição.

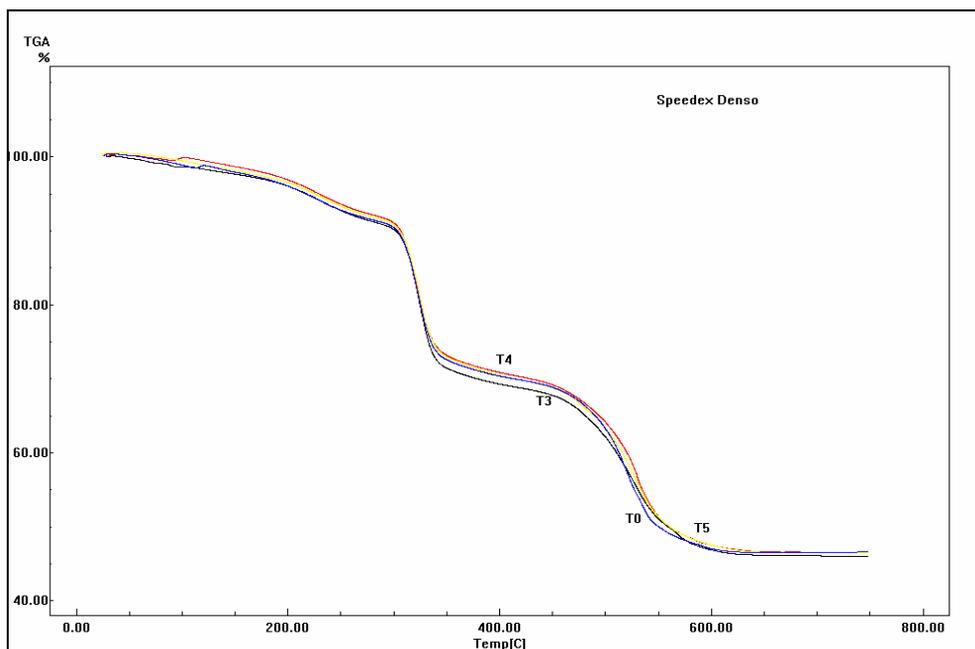


Fig 64- Curvas TG/DTG para o material Speedex<sup>®</sup> denso:

T0 ■  
 T3 ■  
 T4 ■  
 T5 ■

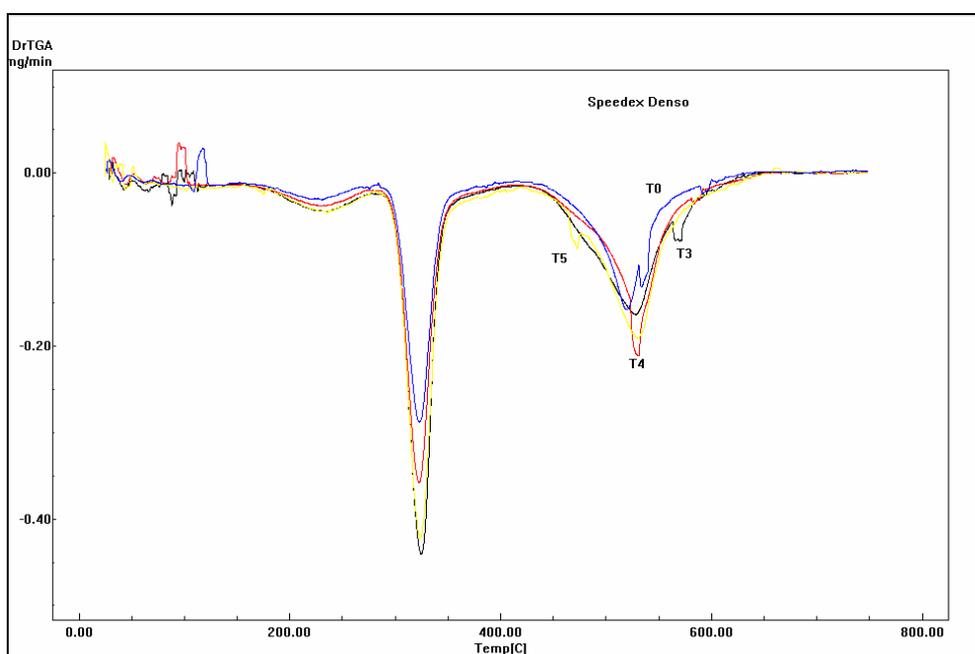


Fig 65- Curvas TG/DTG para o material Speedex<sup>®</sup> denso:

T0 ■  
 T3 ■  
 T4 ■  
 T5 ■

Tabela 10- Degradação Térmica do material Speedex® denso

<b>Speedex® Denso T0</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	9,3%	26 <sup>0</sup> C a 286 <sup>0</sup> C
Segunda	21,2%	286 <sup>0</sup> C a 411 <sup>0</sup> C
Terceira	24,1%	411 <sup>0</sup> C a 600 <sup>0</sup> C
Resíduo	45,4%	600 <sup>0</sup> C
<b>Speedex® Denso T3</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,9%	29 <sup>0</sup> C a 282 <sup>0</sup> C
Segunda	22,2%	282 <sup>0</sup> C a 411 <sup>0</sup> C
Terceira	22,9%	411 <sup>0</sup> C a 600 <sup>0</sup> C
Resíduo	45,9%	600 <sup>0</sup> C
<b>Speedex® Denso T4</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,5%	31 <sup>0</sup> C a 290 <sup>0</sup> C
Terceira	21,5%	290 <sup>0</sup> C a 422 <sup>0</sup> C
Quarta	23,8%	420 <sup>0</sup> C a 600 <sup>0</sup> C
Resíduo	46,2%	600 <sup>0</sup> C
<b>Speedex® Denso T5</b>		
<b>Etapa</b>	<b>Percentual de perda</b>	<b>Faixa de Temperatura</b>
Primeira	8,4%	29 <sup>0</sup> C a 282 <sup>0</sup> C
Segunda	22%	282 <sup>0</sup> C a 423 <sup>0</sup> C
Terceira	23,3%	423 <sup>0</sup> C a 600 <sup>0</sup> C
Resíduo	46,3%	600 <sup>0</sup> C

Dados os resultados observados, pode-se notar que não houve diferenças significativas entre os tempos de análise para o material denso Speedex, além disso, a semelhança entre as etapas de decomposição e quantidade de resíduo dos materiais Speedex® e Coltoflax® é muito grande, levando à inferência de que os dois materiais apresentam a mesma composição. Esta suposição é reforçada pelos

resultados da análise de infravermelho, na qual os materiais apresentaram espectros similares.

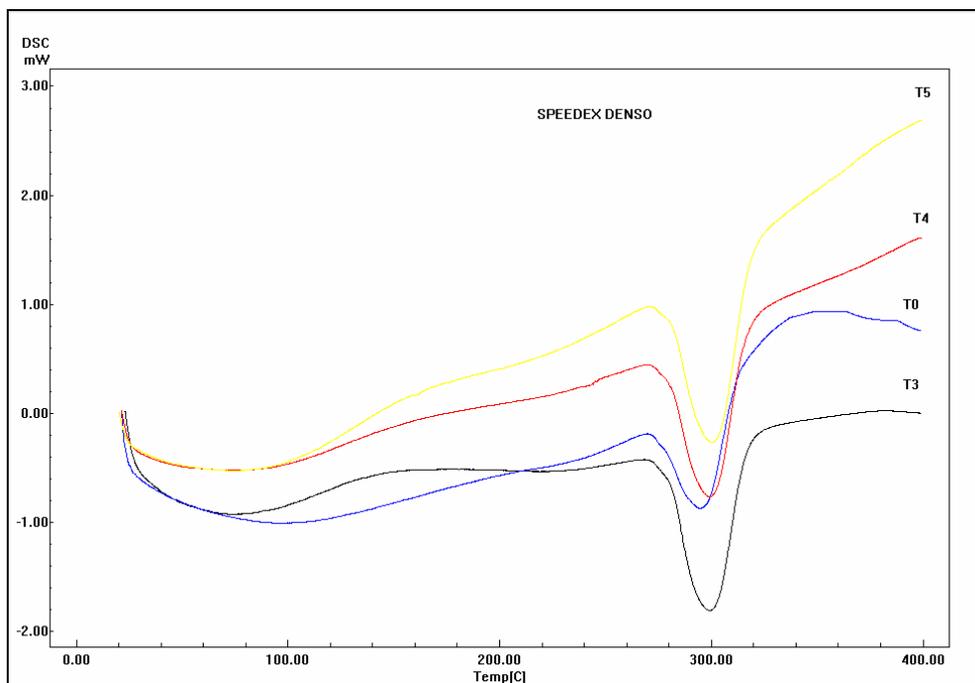


Fig 66- Curvas DSC para o material Speedex® denso:

- T0 ■
- T3 ■
- T4 ■
- T5 ■

Na Figura 66 são observadas as curvas DSC para o material denso Speedex®, onde pode-se notar a presença de eventos endotérmicos compatíveis com as perdas de massa por decomposição do mesmo. Como no material Coltoflax®, também não há eventos exotérmicos em nenhum dos tempos analisados; e mais uma vez nota-se a semelhança entre os dois materiais. Comparando-se os materiais leves e densos, os últimos tiveram menor alteração com o armazenamento, o que seria esperado, uma vez que os mesmos apresentam mais carga, o que pode influenciar na estabilidade de composição do material.

Diante dos dados obtidos tanto na análise por infravermelho quanto na análise térmica, pode-se inferir que a composição dos materiais leves e densos não é a mesma, que os materiais leves dos dois grupos apresentam composições diferentes, embora os materiais Speedex® leve e Xantopren® VL Plus pareçam ser similares. Então, realmente houve uma modificação na composição dos materiais, mas outros

testes seriam necessários para afirmar que tais modificações levariam a um aumento na estabilidade dimensional dos mesmos.

## 6.2.2- TMA

As Figuras 67 a 70 apresentam as curvas TMA para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus nos diferentes tempos de análise, com o CETL (Coeficiente de Expansão Térmica Linear) calculado nas faixas de temperatura indicadas.

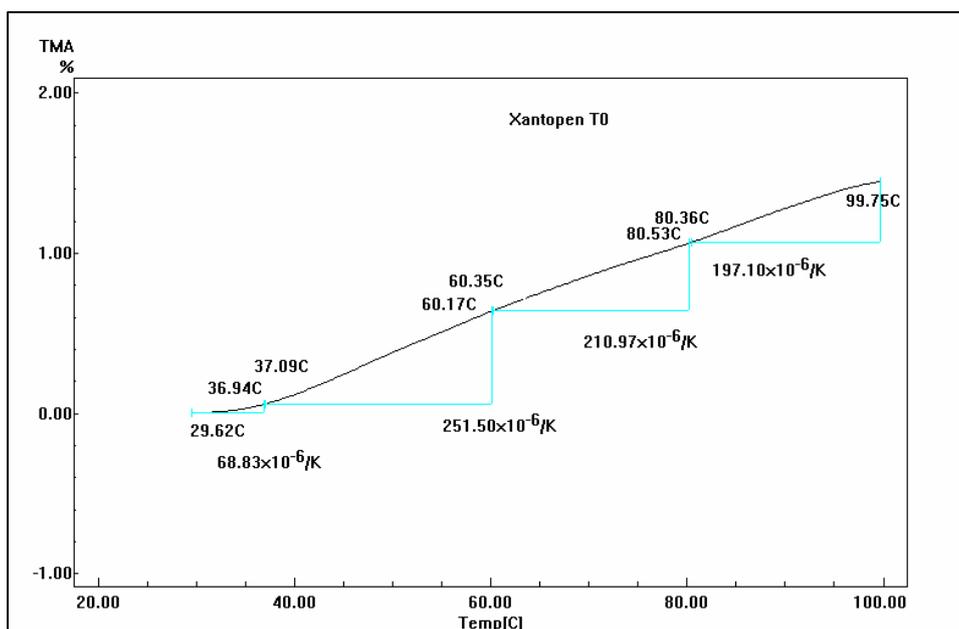


Fig 67- Curva TMA para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus no tempo T0

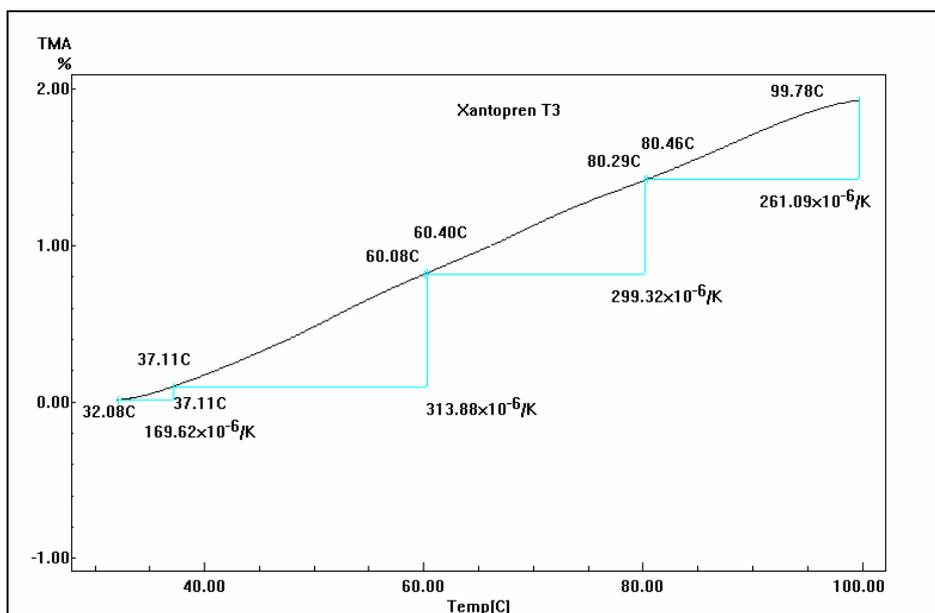


Fig 68- Curva TMA para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus no tempo T3

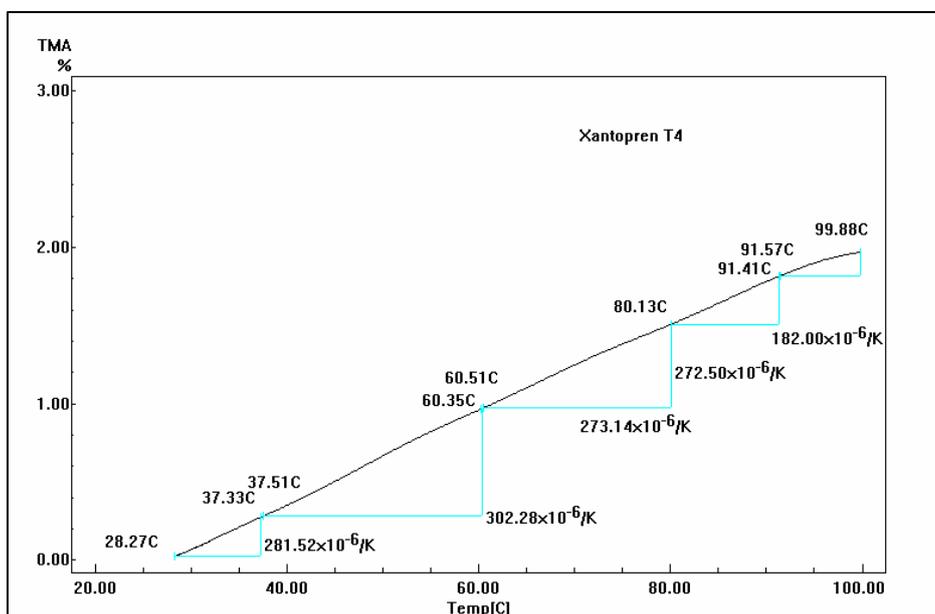


Fig 69- Curva TMA para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus no tempo T4

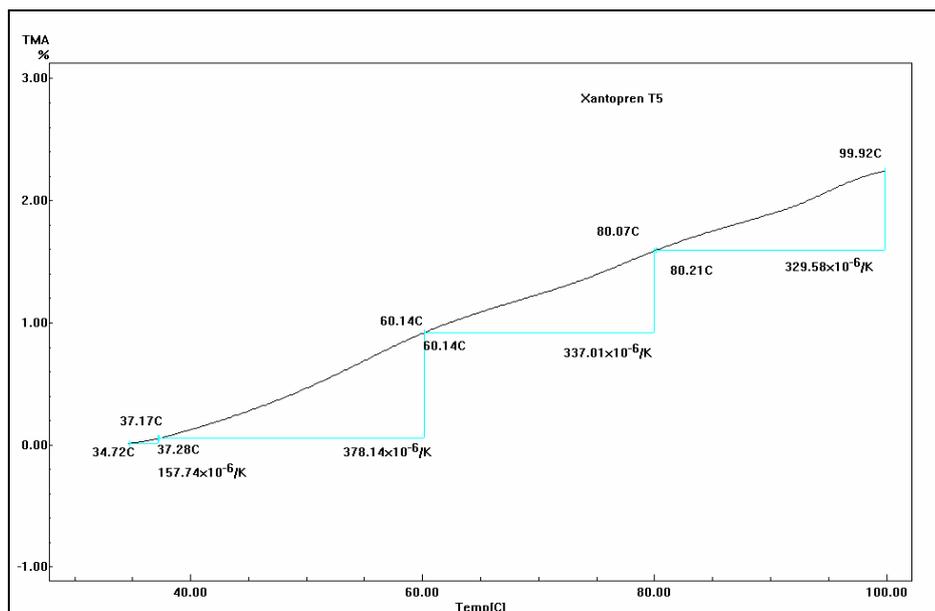


Fig 70 - Curva TMA para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus no tempo T5

Pela análise das Figuras 67 a 70 podemos observar que o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus apresentou diferença de CETL (Coeficiente de Expansão Térmica Linear) entre os tempos estudados, sendo que o mesmo aumentou com o passar do tempo. A faixa de temperatura de trabalho dos materiais é de aproximadamente 25°C da temperatura ambiente a  $\pm 37^\circ\text{C}$  da temperatura intrabucal. No estudo em questão a temperatura inicial do aparelho foi mais elevada que a temperatura ambiente, variando de 29 a 35°C. O CETL apresentou os seguintes valores: T0 =  $68,83 \times 10^{-6} / K$ , T3 =  $169,62 \times 10^{-6} / K$ , T4 =  $281,52 \times 10^{-6} / K$  e T5 =  $157,74 \times 10^{-6} / K$ . Esses valores reforçam que os moldes quando armazenados não devem ser submetidos a variações de temperatura e mostram CETL bem menores que os valores obtidos por Kim et al. (2001), para siliconas de adição, que variaram de 216 a  $278,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ . Estes autores acreditam que o CETL é uma importante variável quando se pensa na estabilidade dimensional dos materiais. Com isso, pode-se pensar que a influência das mudanças de temperatura nas siliconas de condensação estudadas é menor que nas siliconas de adição do estudo citado, sendo que o principal fator determinante da alteração dimensional das siliconas de condensação seria o tipo de polimerização.

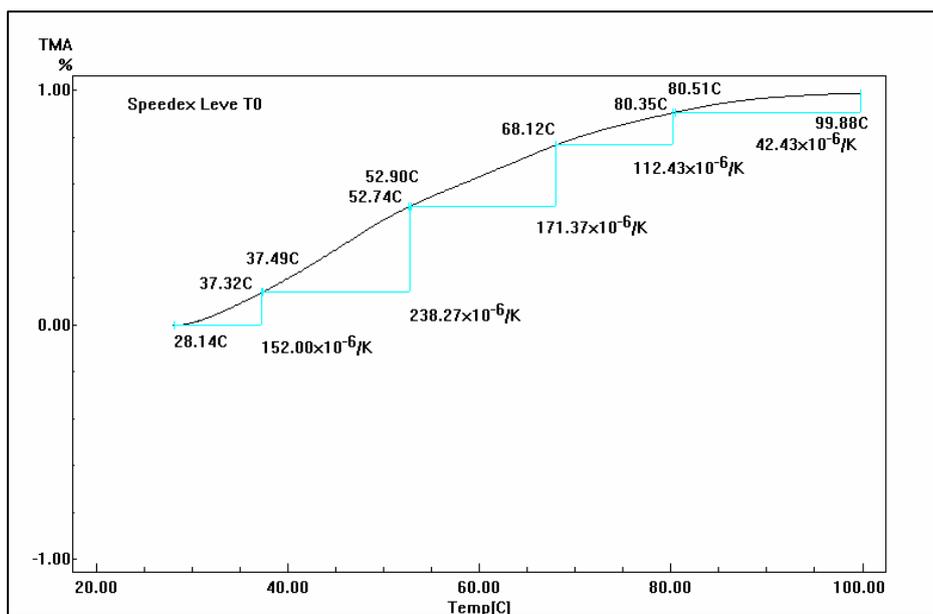


Fig 71- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> Leve no tempo T0

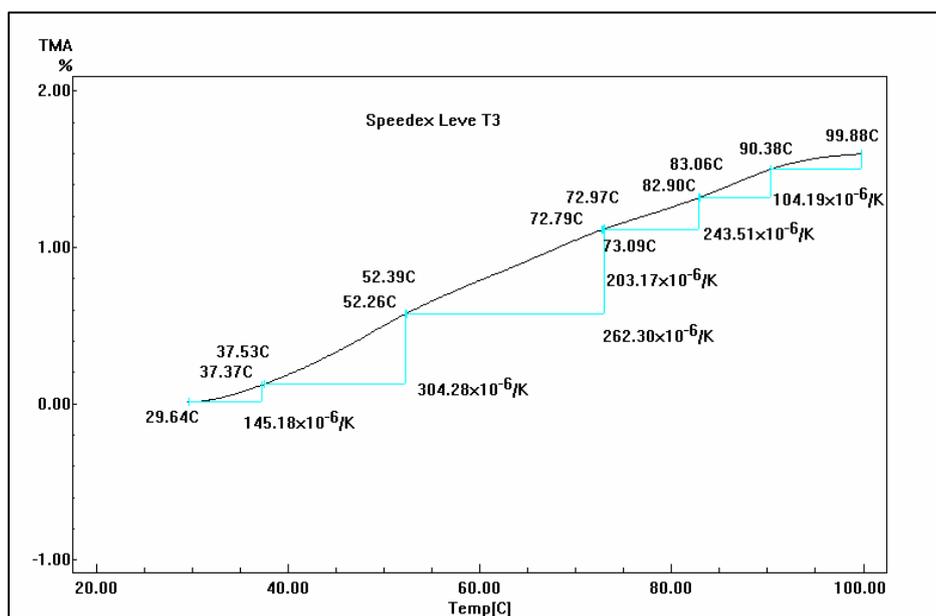


Fig 72- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> Leve no tempo T3

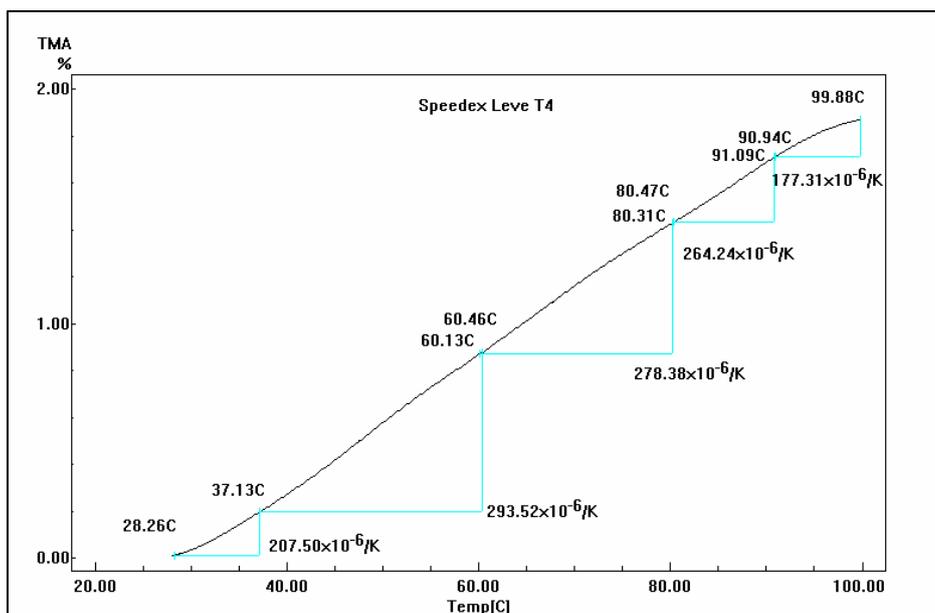


Fig 73- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> Leve no tempo T4

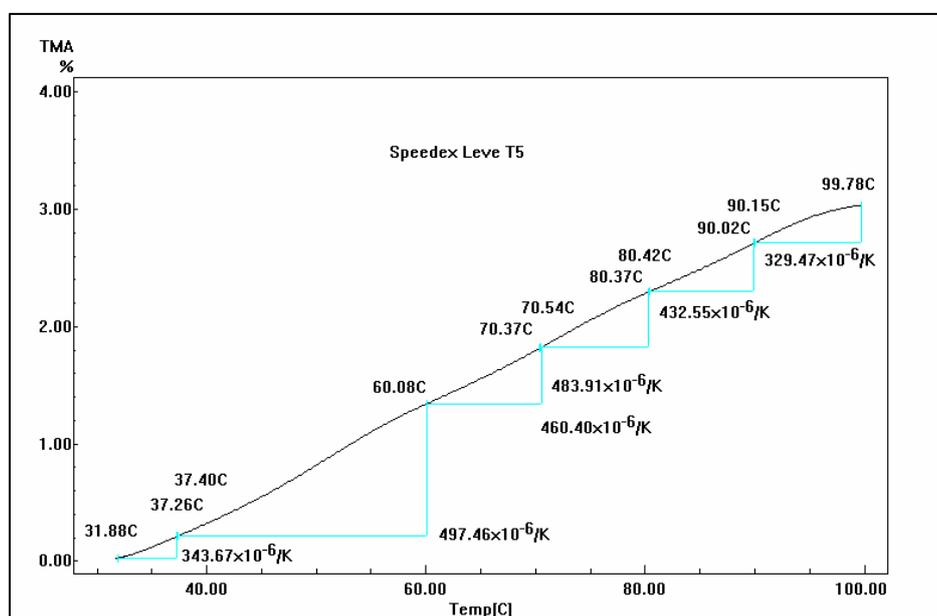


Fig 74- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> Leve no tempo T5

Nas Figuras 71 a 74 podemos observar que o material Speedex<sup>®</sup> leve apresentou diferença de CETL entre os tempos estudados, sendo que a variação no mesmo foi menor entre os tempos T0 e T3. Na faixa de temperatura de  $\pm 28^{\circ}\text{C}$  a  $32^{\circ}\text{C}$  a  $\pm 37^{\circ}\text{C}$ , o CETL apresentou os seguintes valores: T0 =  $152,00 \times 10^{-6} / \text{K}$ , T3 =  $145,18 \times 10^{-6} / \text{K}$ , T4 =  $207,5 \times 10^{-6} / \text{K}$  e T5 =  $343,67 \times 10^{-6} / \text{K}$ . Esses valores sugerem que o material também não deve ser submetido a variações de temperatura quando armazenado, e ainda que pode sofrer maior contração devida à variação da temperatura bucal para a ambiente após o ato da moldagem, quando comparado ao material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus no tempo T0.

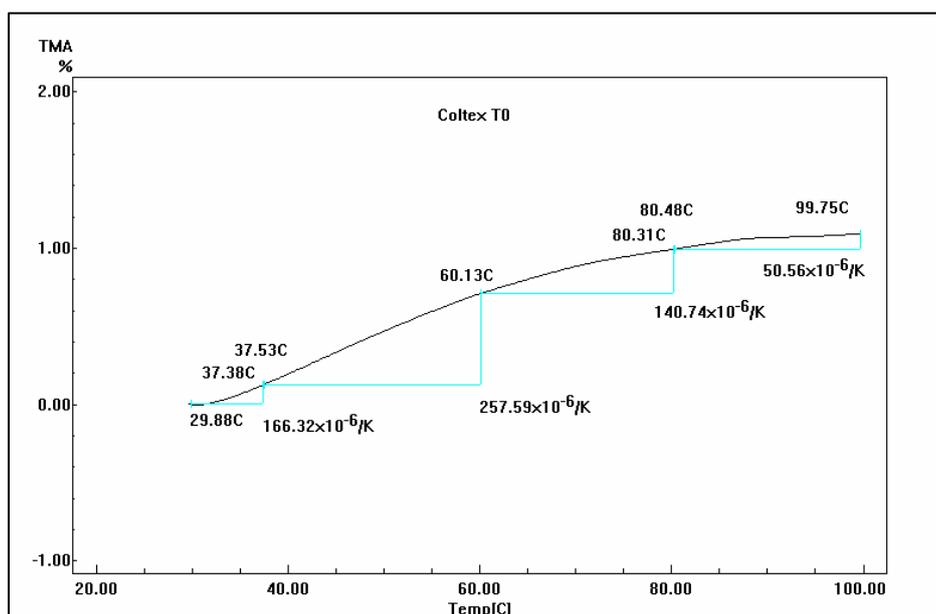


Fig 75- Curva TMA para o material Coltex<sup>®</sup> fine no tempo T0

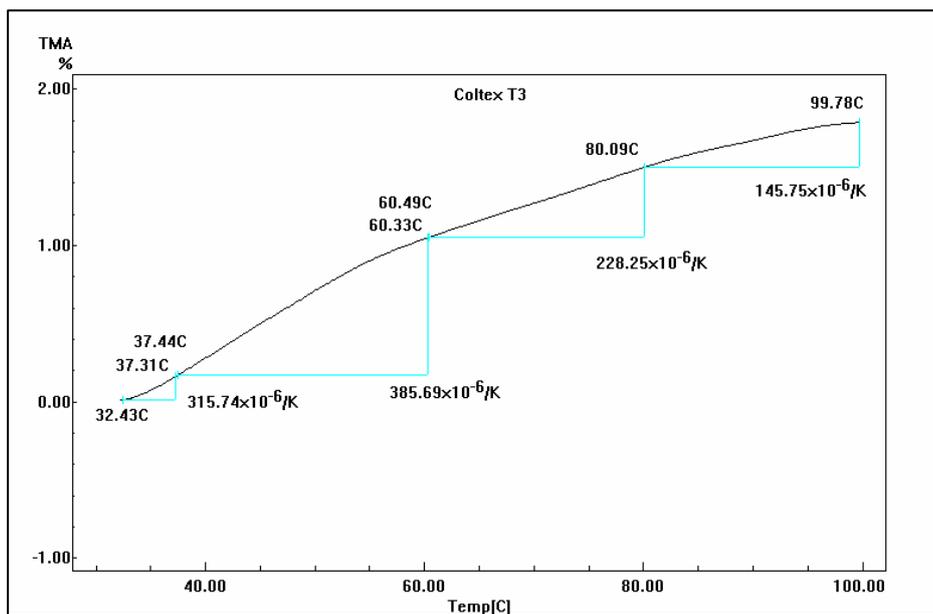


Fig 76 - Curva TMA para o material Coltex<sup>®</sup> fine no tempo T3

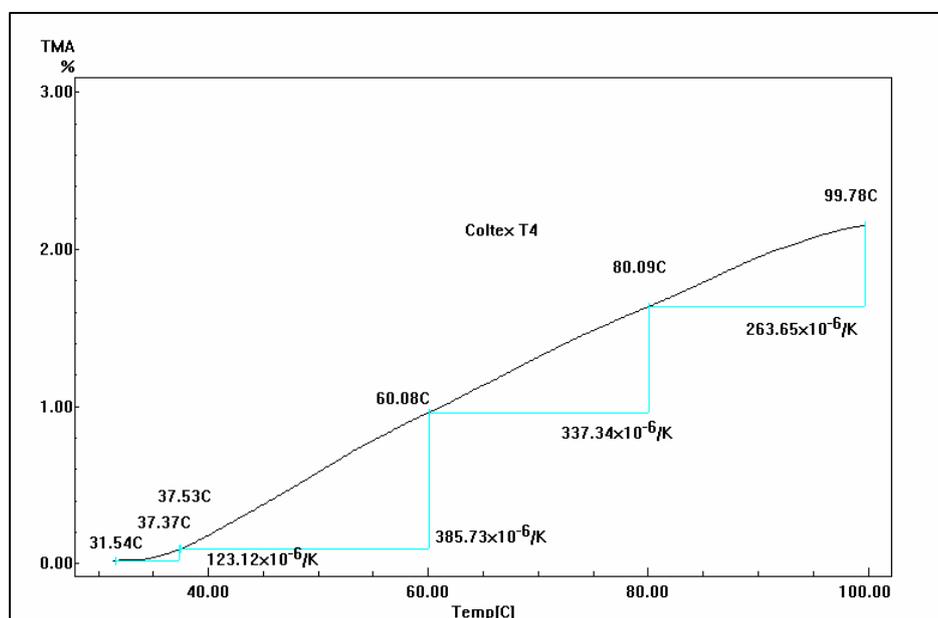


Fig 77- Curva TMA para o material Coltex<sup>®</sup> fine no tempo T4

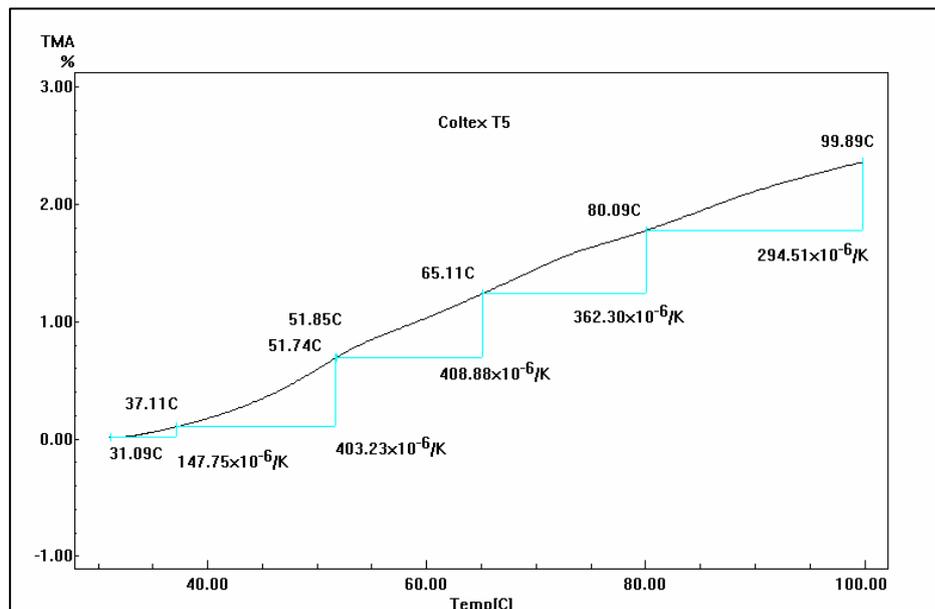


Fig 78- Curva TMA para o material Coltex® fine no tempo T5

Nas Figuras 75 a 78 podemos observar que o material Coltex® fine apresentou diferença de CETL entre os tempos estudados, sendo que a variação no mesmo não seguiu um padrão definido, sofrendo aumento ou redução dos valores. A maior variação ocorreu entre os tempos T0 e T3. Na faixa de temperatura de 30 a 32°C a 37°C, o CETL apresentou os seguintes valores: T0 =  $166,32 \times 10^{-6} / K$ , T3 =  $315,74 \times 10^{-6} / K$ , T4 =  $123,12 \times 10^{-6} / K$  e T5 =  $147,5 \times 10^{-6} / K$ . Esses valores sugerem que o material também não deve ser submetido a variações de temperatura quando armazenado, e ainda que pode sofrer maior contração devida à variação da temperatura bucal para a ambiente após o ato da moldagem, quando comparado aos materiais Xantopren® VL Plus e Speedex® Leve. Estes resultados sugerem que o material convencional apresentaria menor estabilidade dimensional que os modificados, devido à diferença de temperatura a que são submetidos durante seu uso.

As Figuras 79 a 82 apresentam as curvas TMA para os materiais de consistência densa nos diferentes tempos de análise.

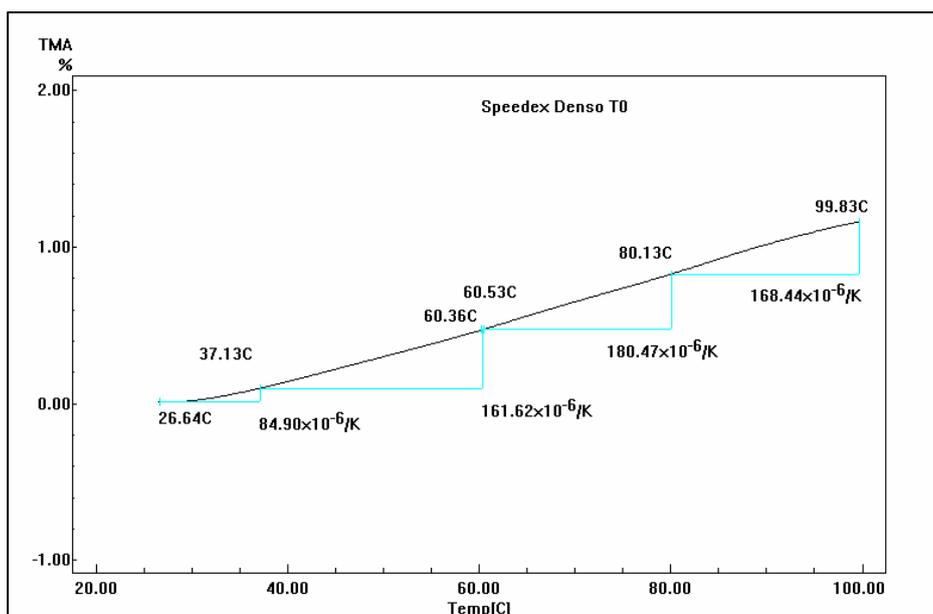


Fig 79- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> denso no tempo T0

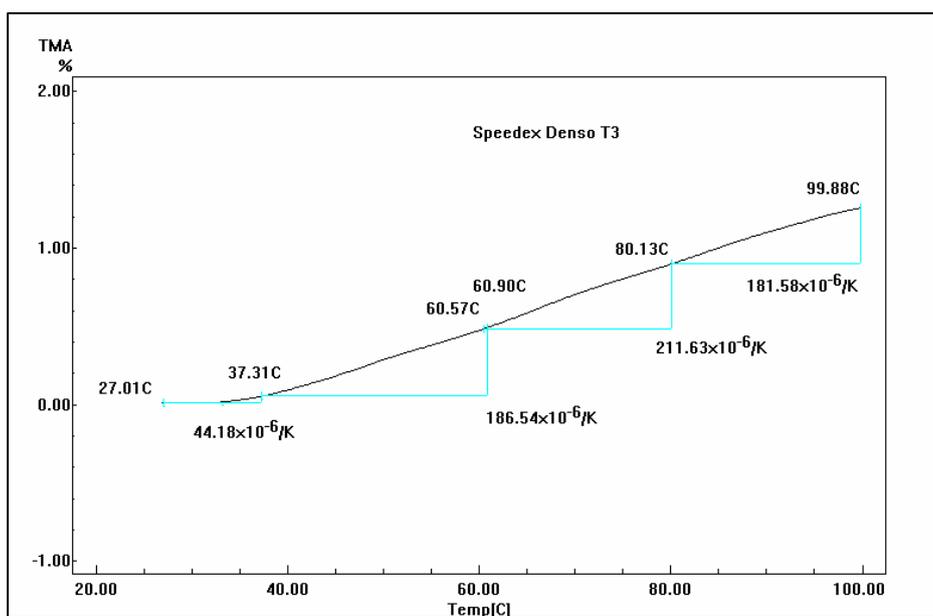


Fig 80- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> denso no tempo T3

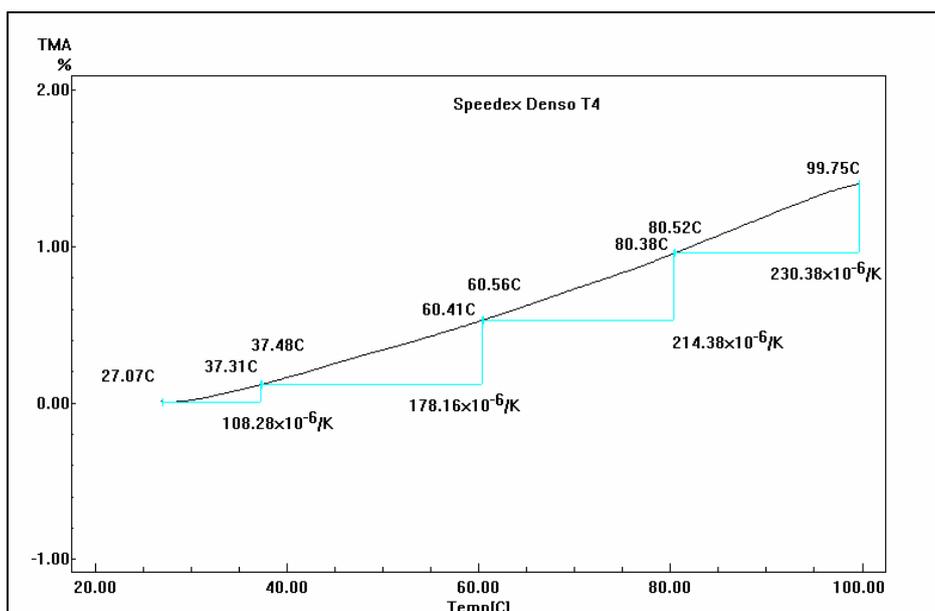


Fig 81- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> denso no tempo T4

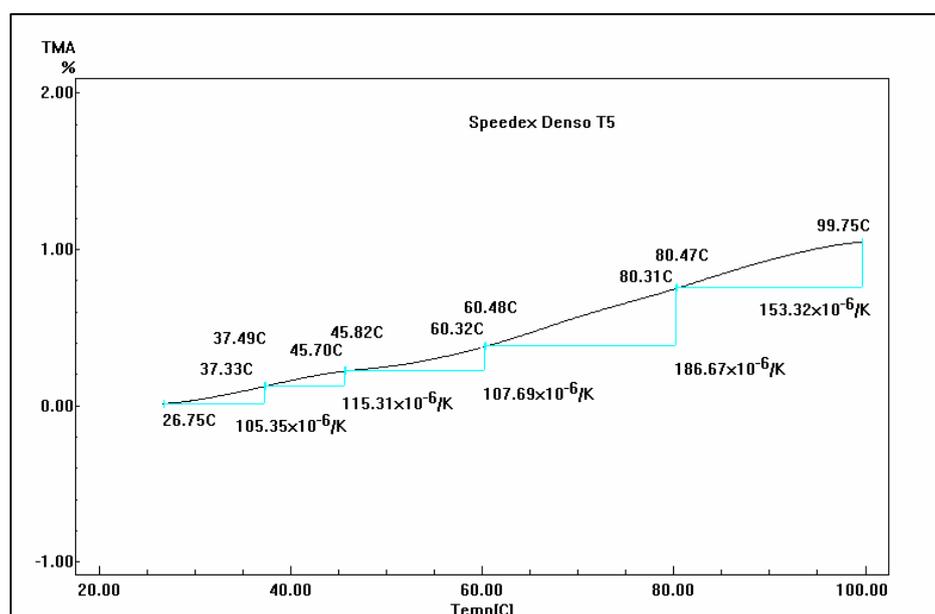


Fig 82- Curva TMA para o material Speedex<sup>®</sup> denso no tempo T5

Pode-se observar nas Figuras 79 a 82 que os valores de CETL do material Speedex<sup>®</sup> Denso variaram tanto para valores menores quanto para valores maiores, sendo que de modo geral houve um aumento no CETL com o passar do tempo. Na

faixa de temperatura estudada 26 a 27°C a 37°C, o CETL apresentou os seguintes valores:  $T_0 = 84,9 \times 10^{-6} / K$ ,  $T_3 = 41,18 \times 10^{-6} / K$ ,  $T_4 = 108,28 \times 10^{-6} / K$  e  $T_5 = 105,35 \times 10^{-6} / K$ .

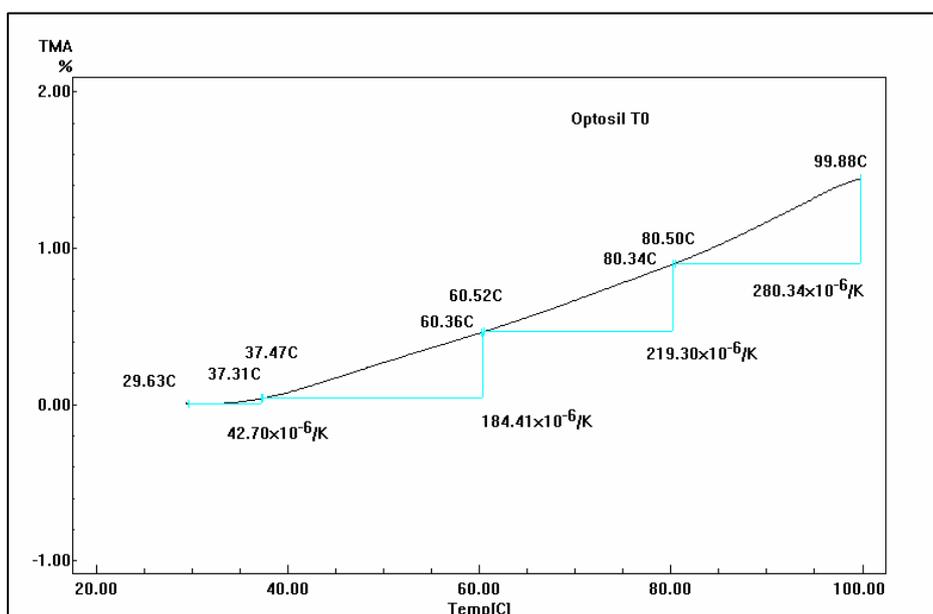


Fig 83- Curva TMA para o material Optosil® Comfort no tempo T0

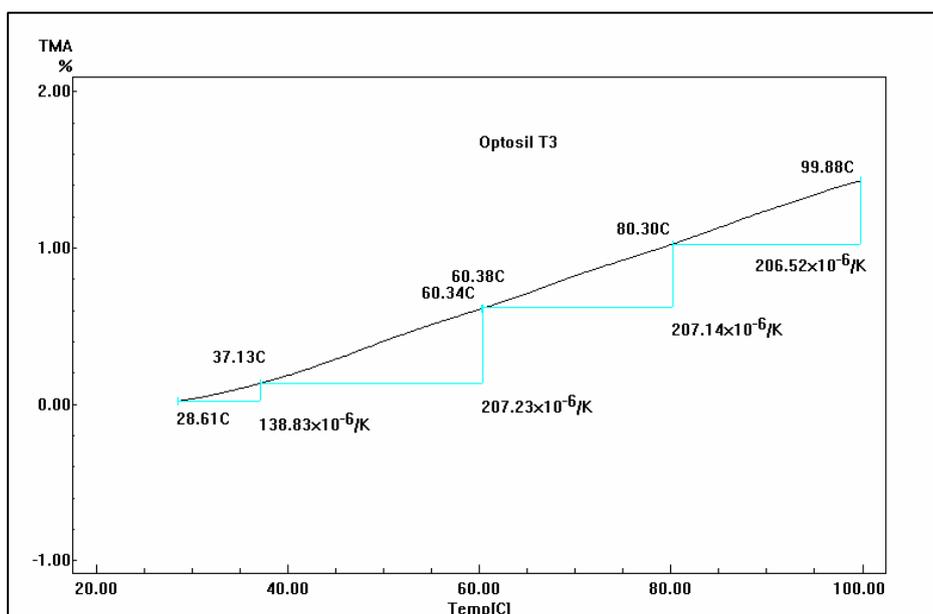


Fig 84- Curva TMA para o material Optosil® Comfort no tempo T3

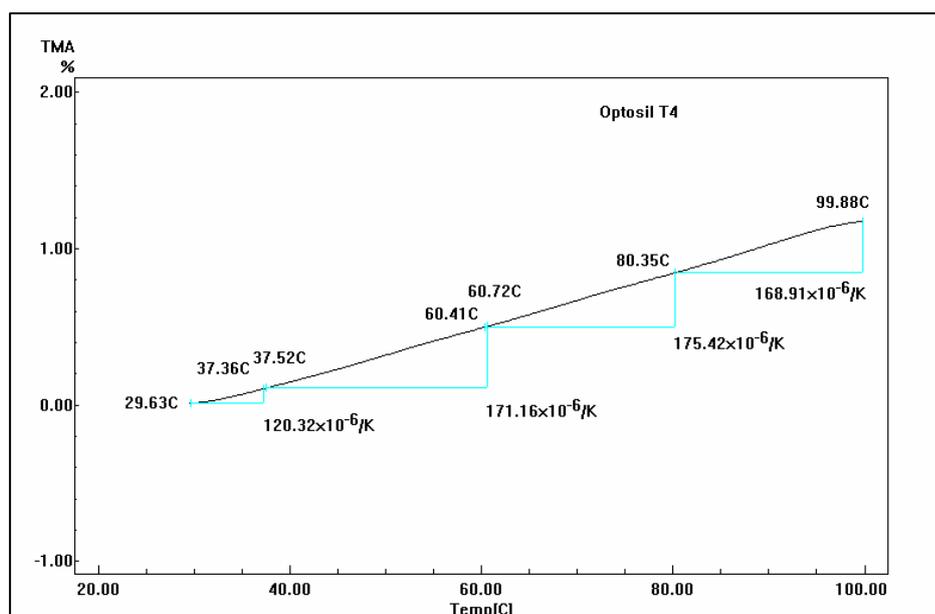


Fig 85- Curva TMA para o material Optosil® Comfort no tempo T4

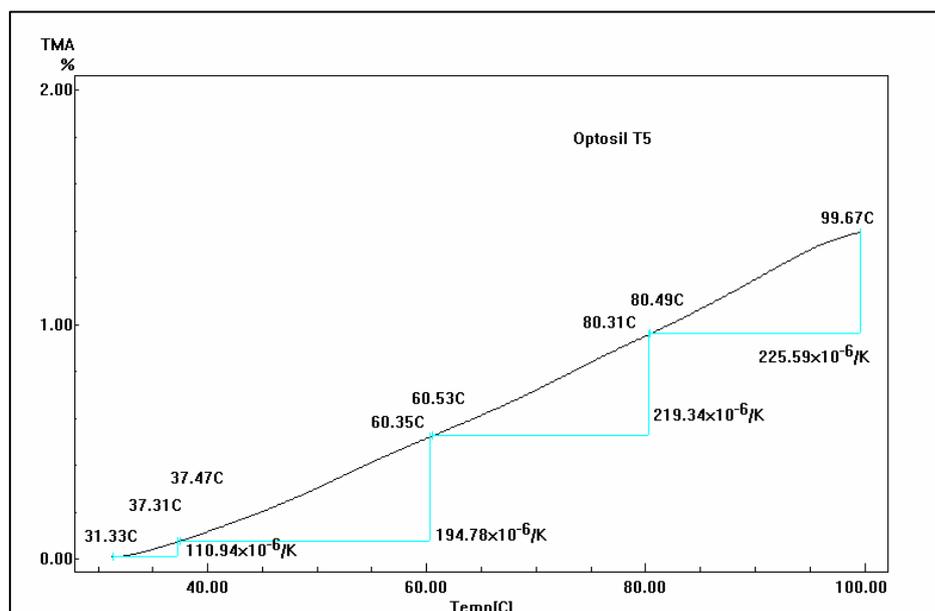


Fig 86- Curva TMA para o material Optosil® Comfort no tempo T5

Pode-se observar nas Figuras 83 a 86 que os valores de CETL do material Optosil® Comfort variaram tanto para valores menores quanto para valores maiores, sendo que de modo geral houve um aumento no CETL com o passar do tempo. Na faixa de temperatura de 28 a 31 °C a 37°C, o CETL apresentou os seguintes valores: T0 =  $42,7 \times 10^{-6} / K$ , T3 =  $138,83 \times 10^{-6} / K$ , T4 =  $120,32 \times 10^{-6} / K$  e T5 =  $110,94 \times 10^{-6} / K$ .

O CETL do tempo T0 foi o menor de todos os materiais estudados, mas no tempo T3 o valor aumentou bastante.

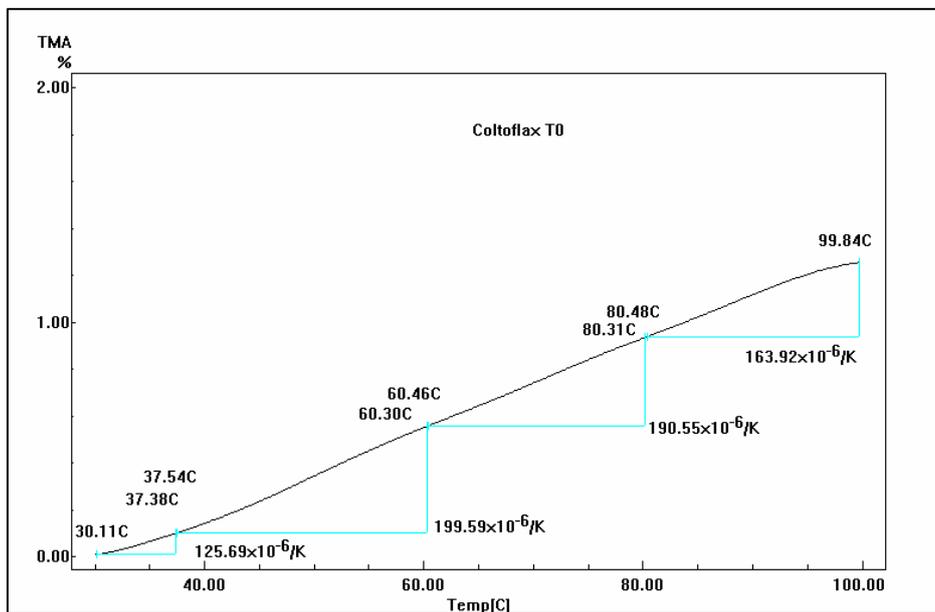


Fig 87- Curva TMA para o material Coltoflax<sup>®</sup> no tempo T0

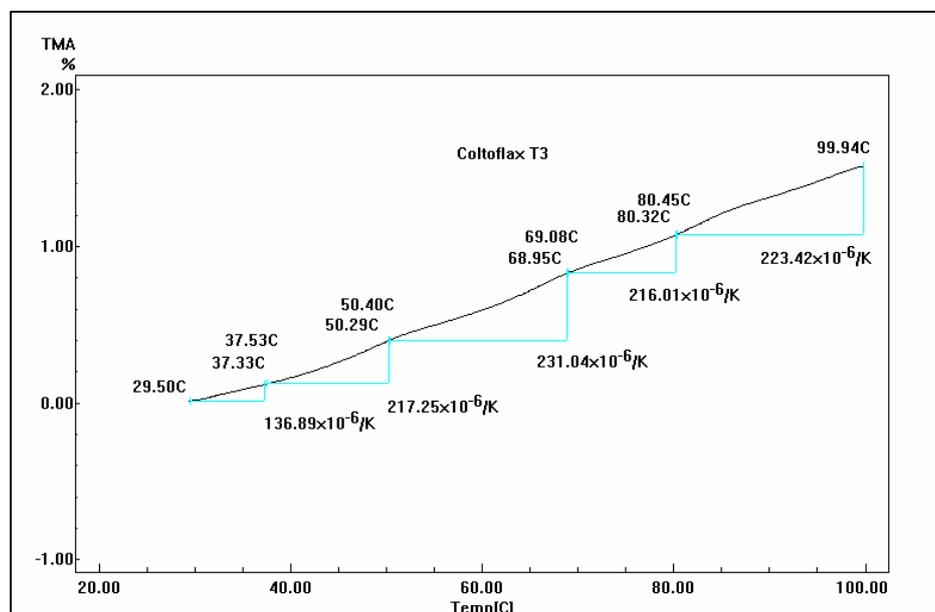


Fig 88- Curva TMA para o material Coltoflax<sup>®</sup> no tempo T3

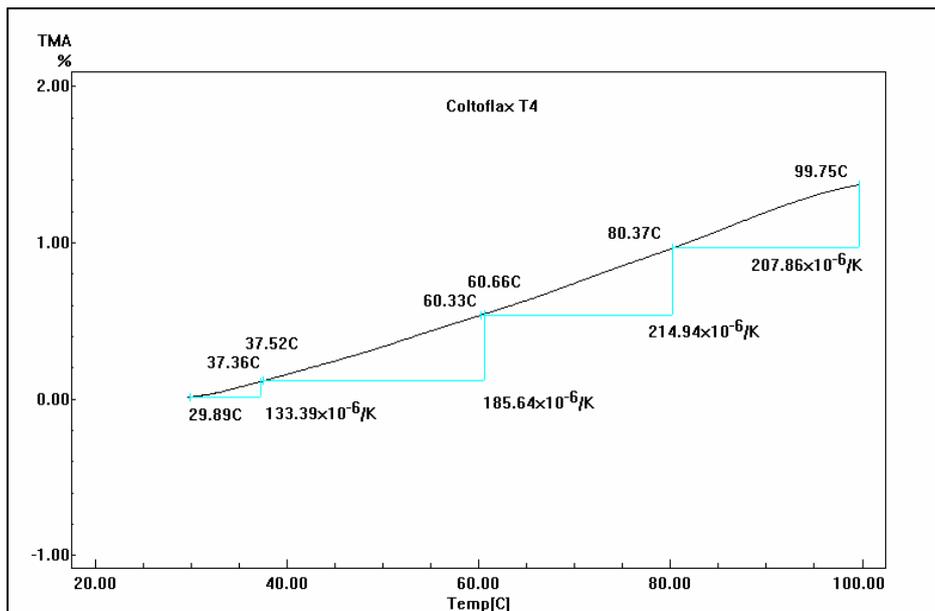


Fig 89- Curva TMA para o material Coltoflax<sup>®</sup> no tempo T4

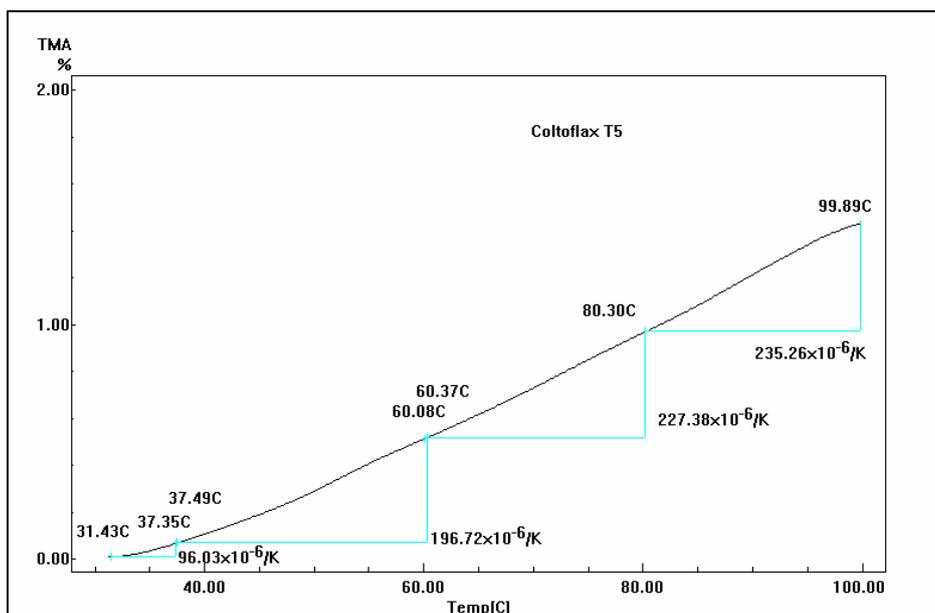


Fig 90 - Curva TMA para o material Coltoflax<sup>®</sup> no tempo T5

Nas Figuras 87 a 90, observa-se que os valores de CETL do material Coltoflax<sup>®</sup> também variaram tanto para valores menores quanto para valores maiores, sendo que de modo geral houve um aumento no CETL com o passar do tempo. Na faixa de temperatura de 29 a 31°C da temperatura ambiente a 37°C, o CETL apresentou os seguintes valores: T0 = 125,69 x 10<sup>-6</sup> / K, T3 = 136,89 x 10<sup>-6</sup>/ K, T4 = 133,39 x 10<sup>-6</sup>/ K e T5 = 96,03 x 10<sup>-6</sup>/ K. O CETL do tempo T0 foi o mais elevado dentre os materiais densos.

De acordo com os resultados, os materiais densos possuem valores de CETL mais baixos que os materiais de consistência leve, exceto no caso do material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, que apresentou no tempo T0, o menor valor de CETL na faixa de temperatura avaliada. Este resultado era esperado uma vez que a quantidade de carga dos materiais densos é maior e o CETL é inversamente proporcional à quantidade de carga adicionada aos polímeros. Estes resultados estão de acordo com Anusavice (1998), que explica que devido à alta concentração de carga, as propriedades dos materiais de moldagem seriam influenciadas pelas propriedades dos materiais de carga, em um fenômeno conhecido como a lei da mistura. Portanto, a expansão térmica total é menor que a dos polímeros, uma vez que as partículas de carga apresentam menor coeficiente de expansão térmica.

#### **6.4 – Difração de Raios X**

Nas Figuras 91 a 113 são apresentados os difratogramas de Raios X dos resíduos de aquecimento dos materiais obtidos após a termogravimetria, nos tempos T0, T3, T4 e T5 (imediatamente, 24 horas, 72 horas e sete dias após a presa).

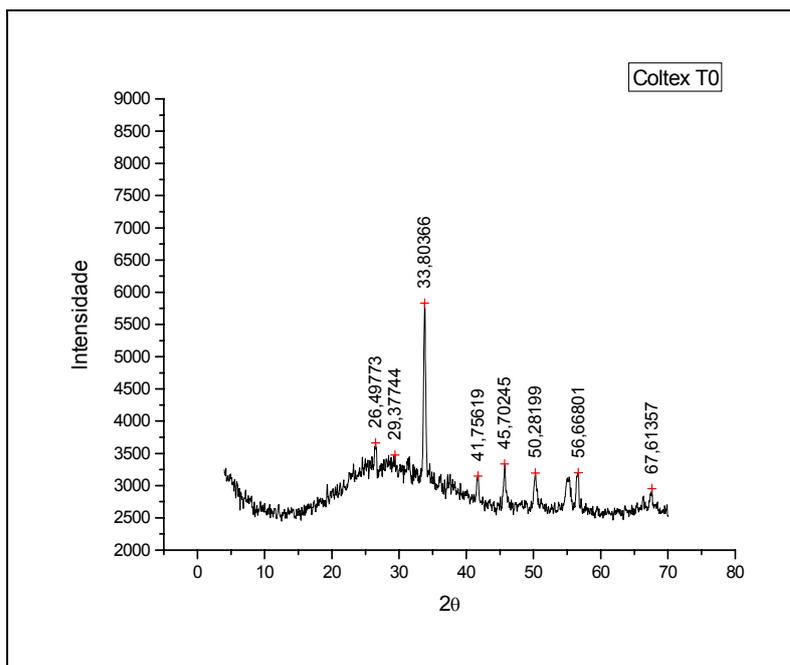


Fig 91 – Difratoograma de RX para o material Coltex<sup>®</sup> fine, no tempo T0.

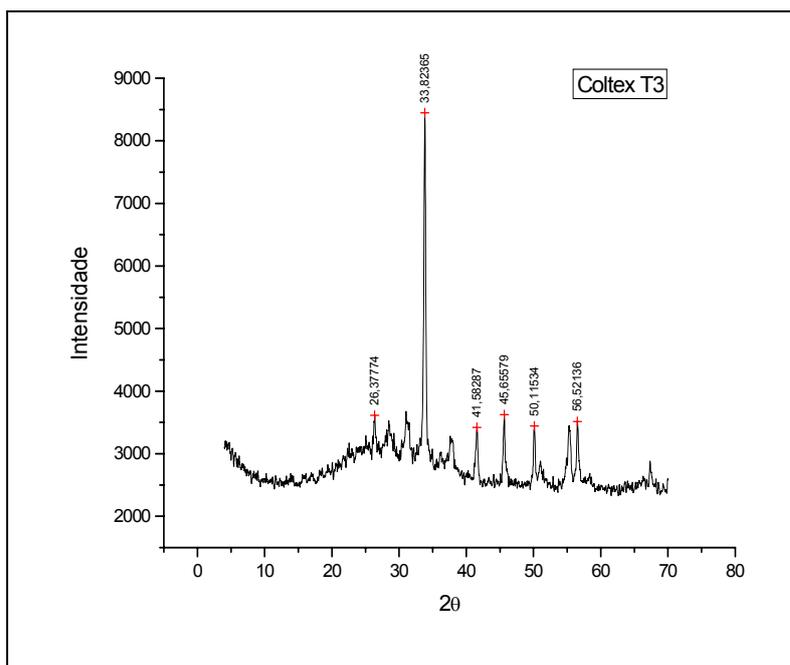


Fig 92 – Difratoograma de RX para o material Coltex<sup>®</sup> fine, no tempo T3.

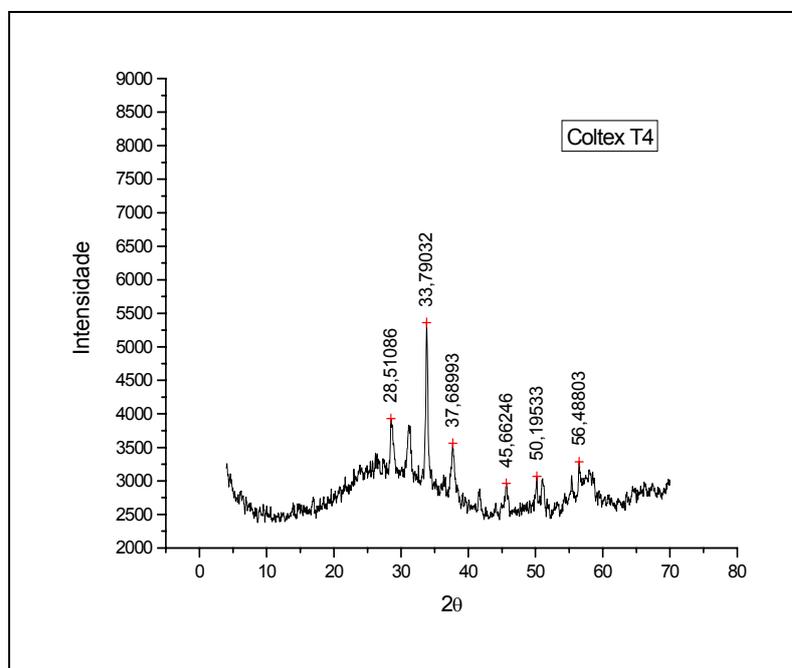


Fig 93 – Difratoograma de RX para o material Coltex<sup>®</sup> fine, no tempo T4.

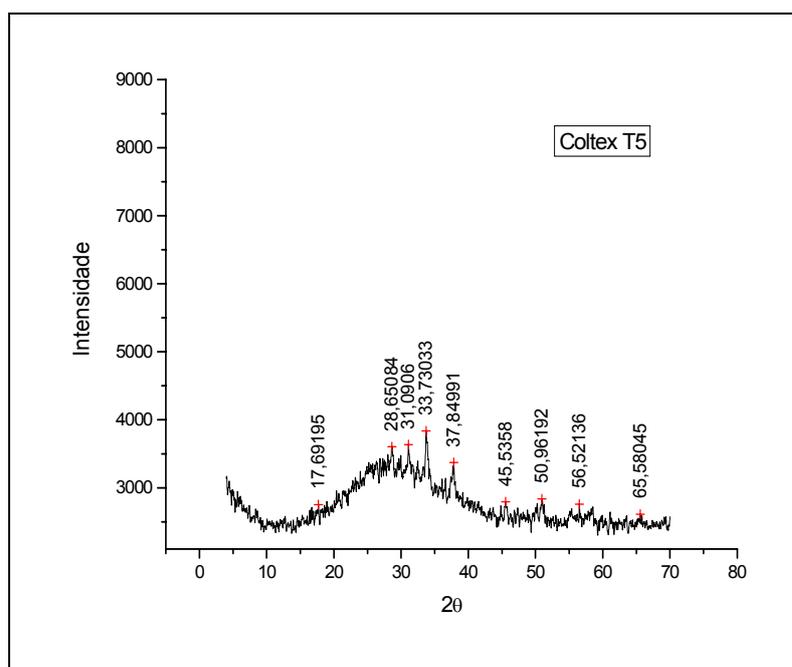


Fig 94 – Difratoograma de RX para o material Coltex<sup>®</sup> fine, no tempo T5.

Os difratogramas do material Coltex® fine, (Figuras 91 a 94) foram semelhantes, mas no tempo T5, houve aumento no halo de amorficidade do material. Como os materiais foram aquecidos até 750°C em atmosfera de nitrogênio e as curvas TG/DTG mostraram que o material não estava totalmente decomposto nessa temperatura, podemos afirmar que o resíduo é composto por uma mistura de carga e polímero carbonizado. Uma vez que o polímero carbonizado é uma substância amorfa, os dados encontrados sugerem a presença de  $\text{CaCO}_3$  ( $2\theta \cong 26,49; 33,80; 41,75; 50,28; 56,67; 67,61$ ) como carga do material.

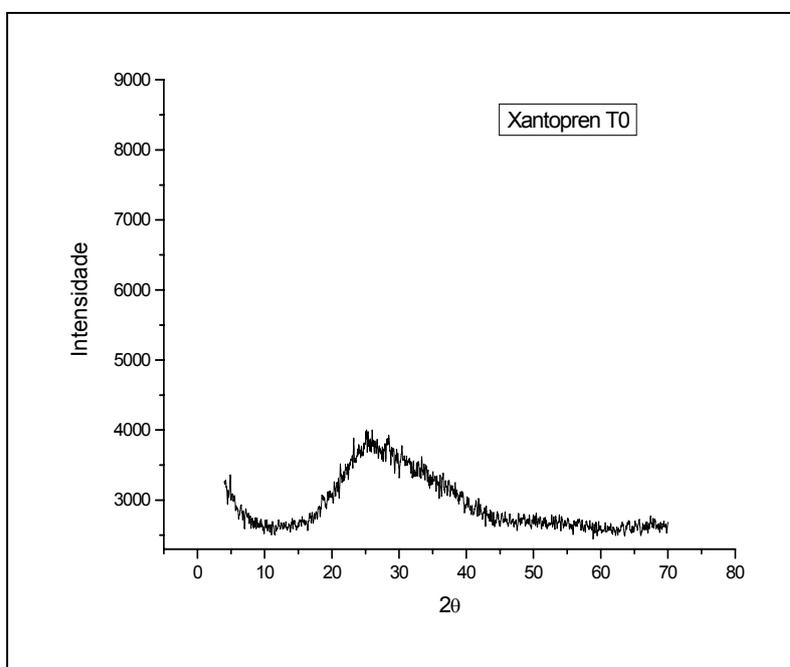


Fig 95 – Difratograma de RX para o material Xantopren® VL Plus, no tempo T0.

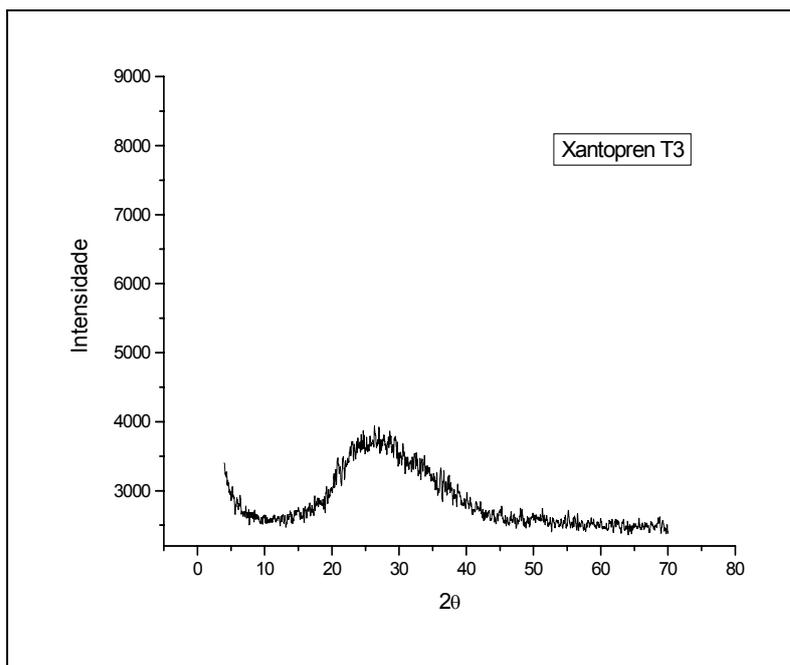


Fig 96 – Difratoograma de RX para o material Xantopren® VL Plus, no tempo T3.

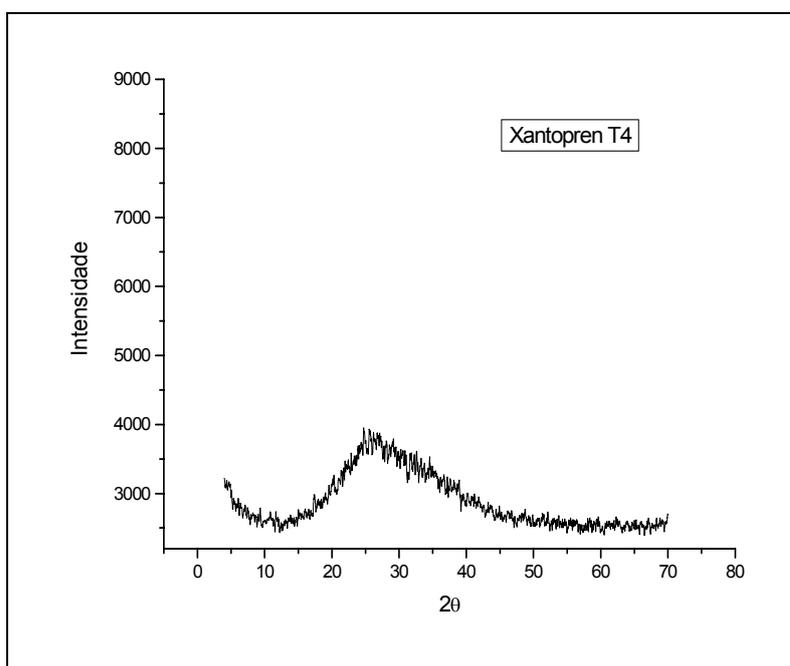


Fig 97 – Difratoograma de RX para o material Xantopren® VL Plus, no tempo T4.

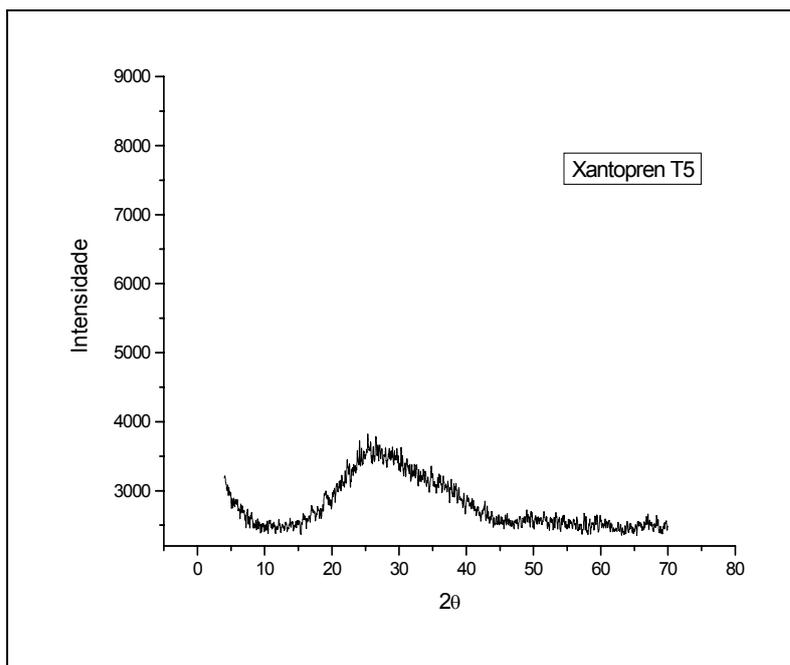


Fig 98 – Difratoograma de RX para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, no tempo T5.

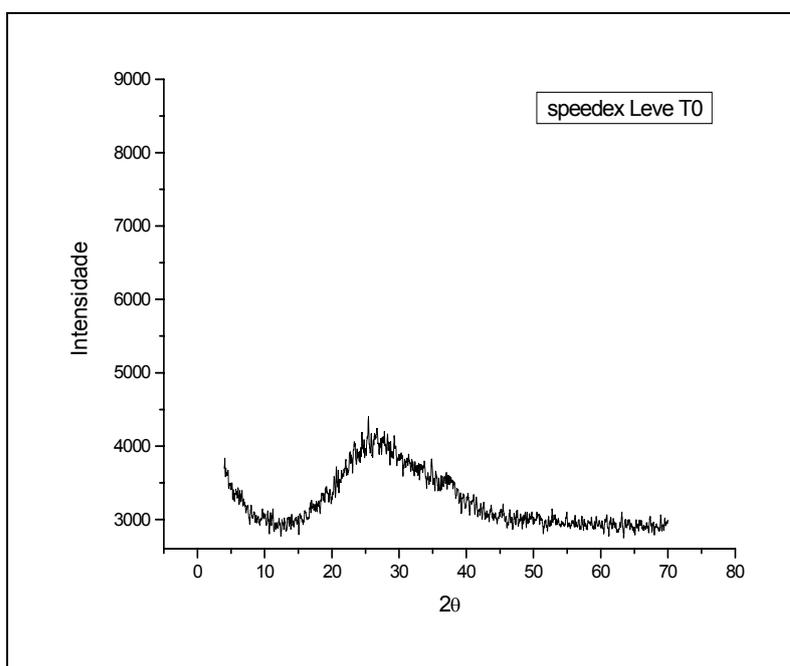


Fig 99 – Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> leve, no tempo T0.

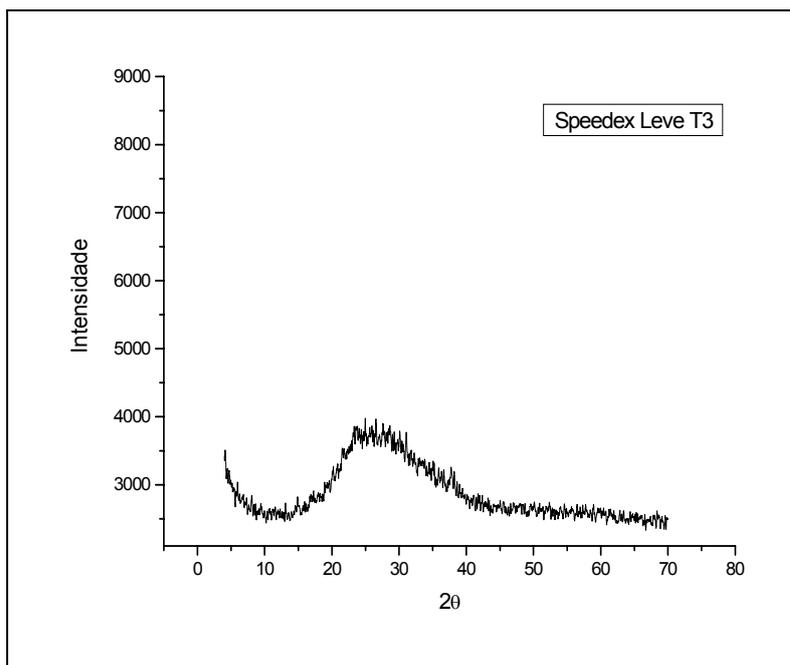


Fig 100 – Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> Leve, no tempo T3.

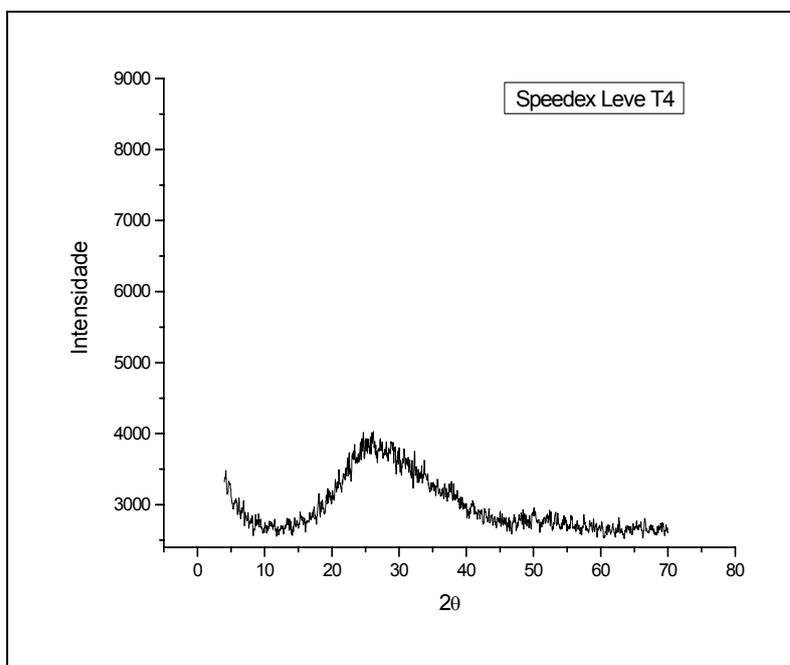


Fig 101 – Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> leve, no tempo T4.

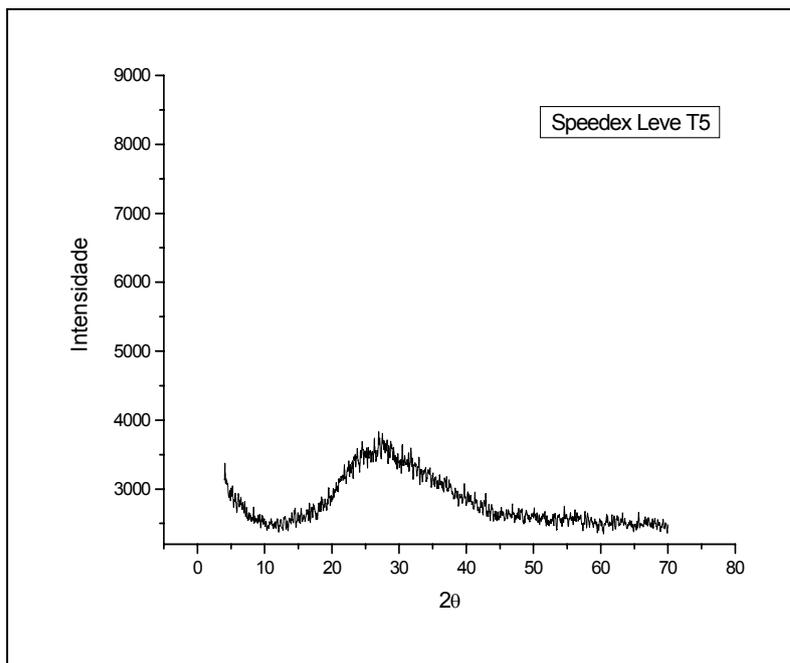


Fig 102– Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> leve, no tempo T5.

As Figuras 95 a 102 mostram os difratogramas de Raios X dos resíduos de aquecimento dos materiais Xantopren<sup>®</sup> VL Plus e Speedex<sup>®</sup> (Leve), obtidos após a termogravimetria, nos tempos T0, T3, T4 e T5 (imediatamente, 24 horas, 72 horas e sete dias após a presa). Todos os difratogramas, em todos os tempos estudados foram semelhantes e característicos de alguma substância amorfa. Não se pode determinar qual seria a carga desses materiais modificados, mas certamente a mudança na composição passa pela retirada da carga à base de CaCO<sub>3</sub>, e acréscimo de carga à base de material amorfo, como a sílica coloidal.

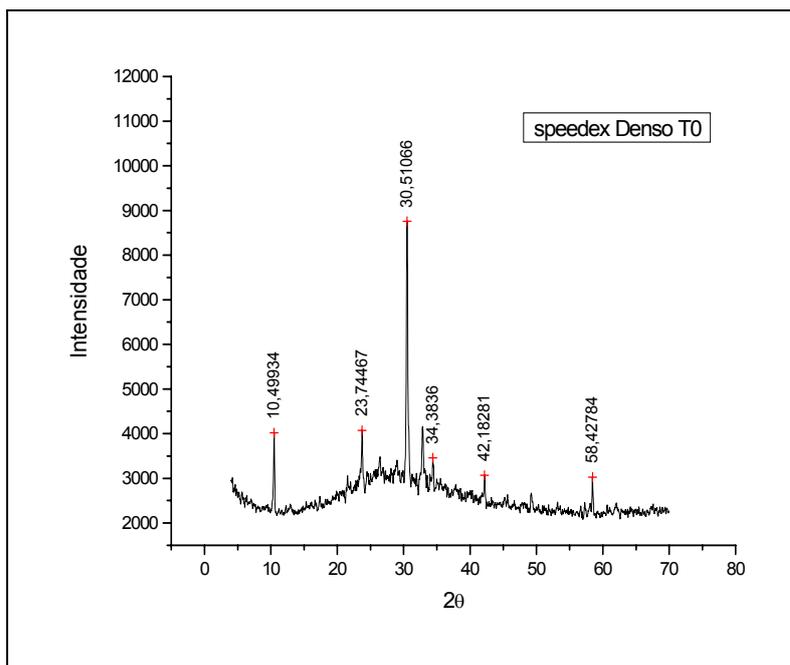


Fig 103– Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> denso, no tempo T0.

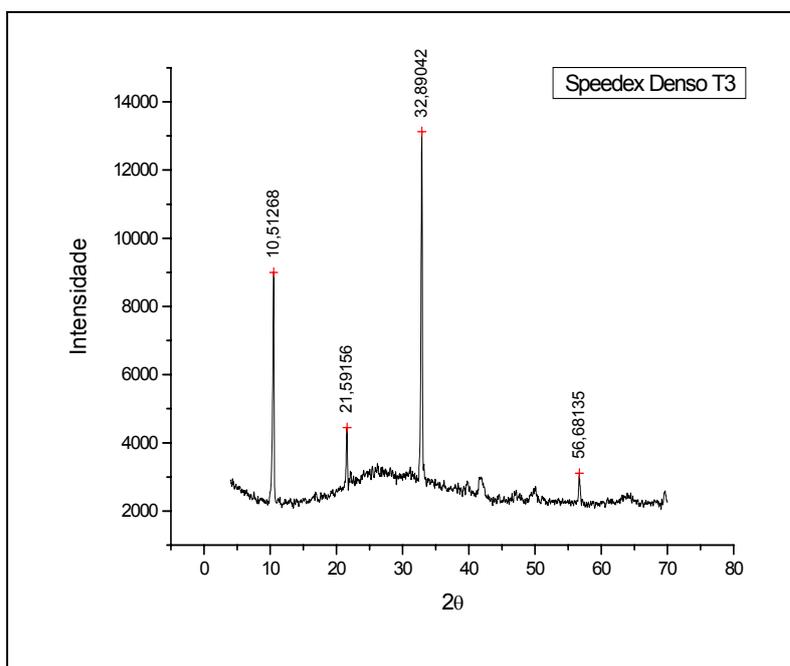


Fig 104 – Difratoograma de RX para o material Speedex<sup>®</sup> denso, no tempo T3.

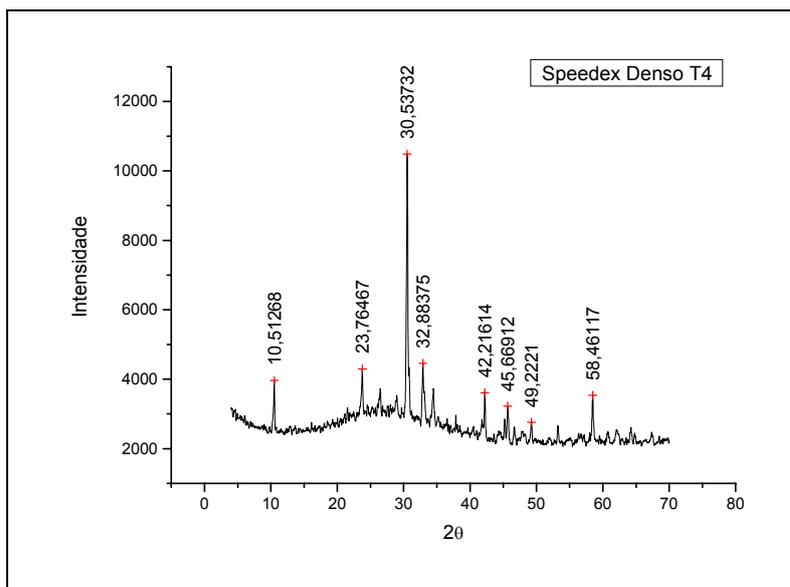


Fig 105 – Difratoograma de RX para o material Speedex® denso, no tempo T4.

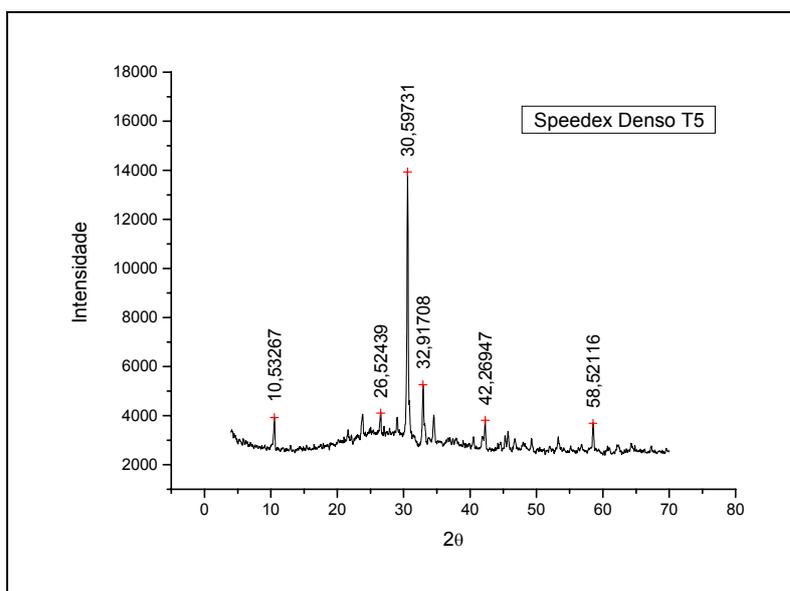


Fig 106– Difratoograma de RX para o material Speedex® denso, no tempo T5.

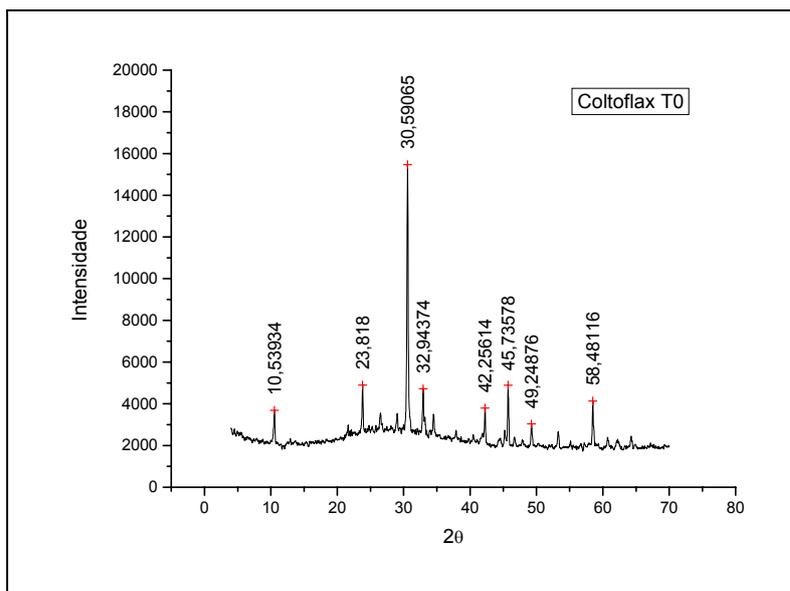


Fig 107– Difratoograma de RX para o material Coltoflax<sup>®</sup>, no tempo T0.

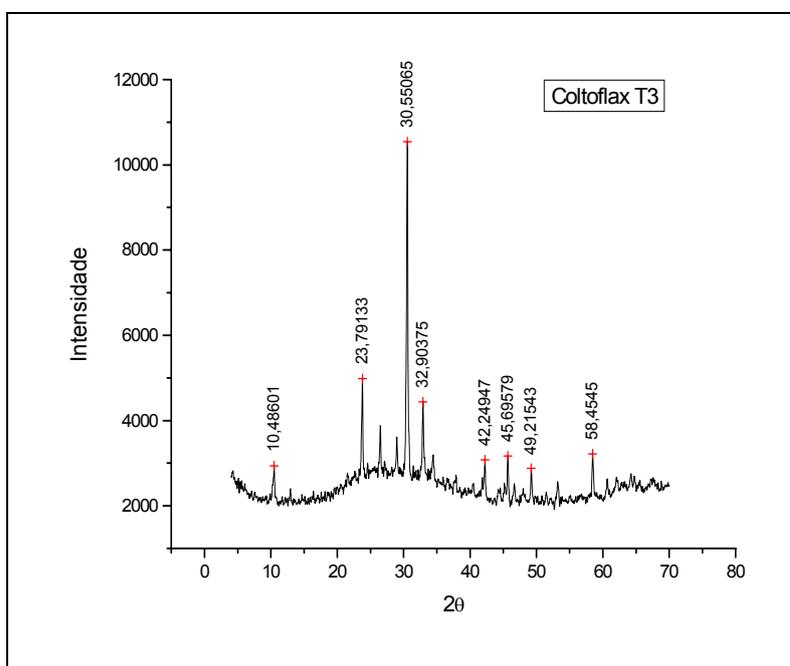


Fig 108– Difratoograma de RX para o material Coltoflax<sup>®</sup>, no tempo T3.

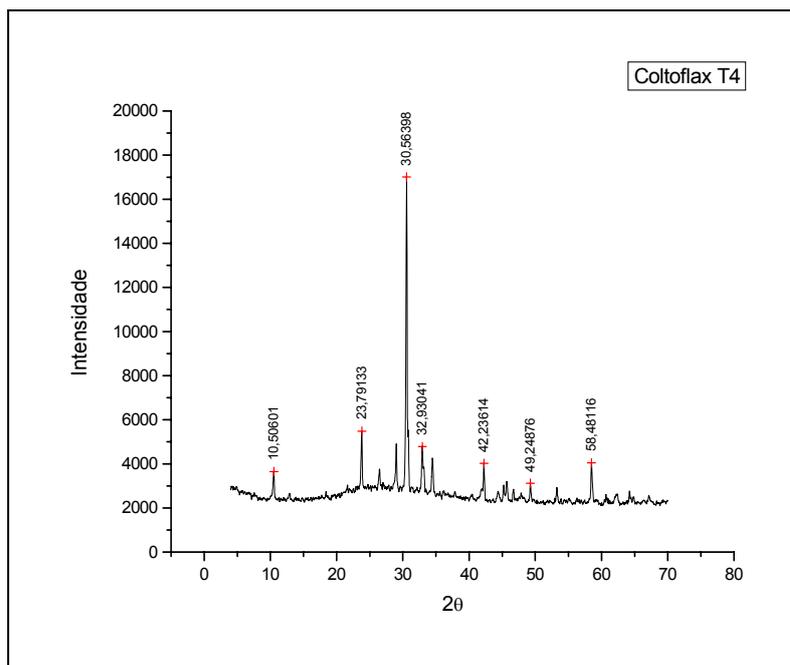


Fig 109– Difratoograma de RX para o material Coltoflax<sup>®</sup>, no tempo T4.

As Figuras 103 a 109 mostram os difratogramas de Raios X dos resíduos de aquecimento dos materiais Coltoflax<sup>®</sup> e Speedex<sup>®</sup> denso, obtidos após a termogravimetria, nos tempos T0, T3, T4 e T5 para o material Speedex<sup>®</sup> denso, e nos tempos T0, T3 e T4 para o material Coltoflax<sup>®</sup>. Os difratogramas dos dois materiais foram semelhantes em todos os tempos estudados e sugerem a presença de SiO<sub>2</sub> ( $2\theta \cong 23,74; 30,51; 42,18$  e  $58,43$ ), e também de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.x H<sub>2</sub>O, ( $2\theta \cong 10,51; 21,59; 32,89; 56,68$ ) em menor quantidade. Nem todos os picos correspondentes a estes compostos foram detectados em todos os difratogramas, mindicando uma distribuição pouco homogênea das cargas.

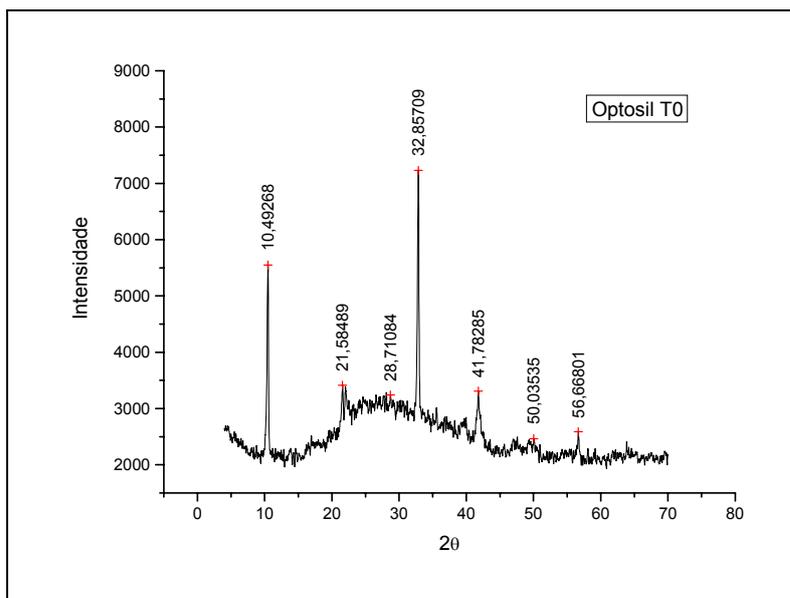


Fig 110– Difratoograma de RX para o material Optosil® Comfort, no tempo T0.

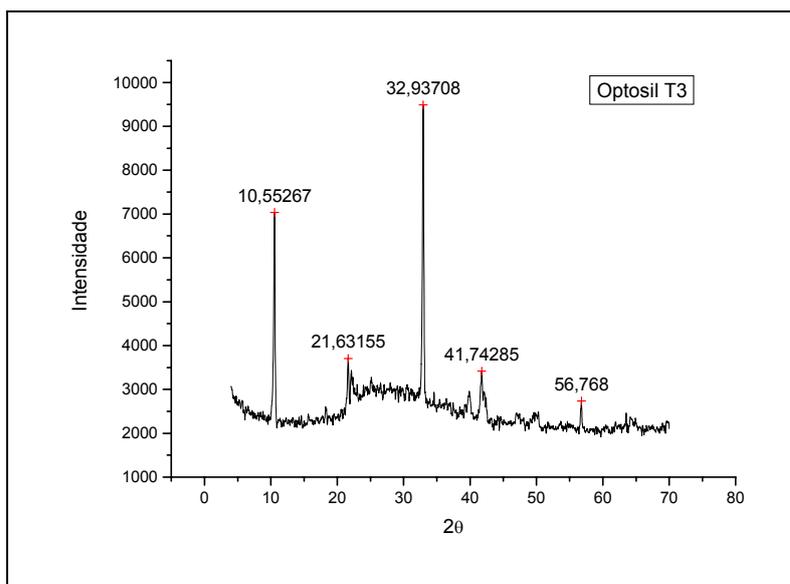


Fig 111– Difratoograma de RX para o material Optosil® Comfort, no tempo T3.

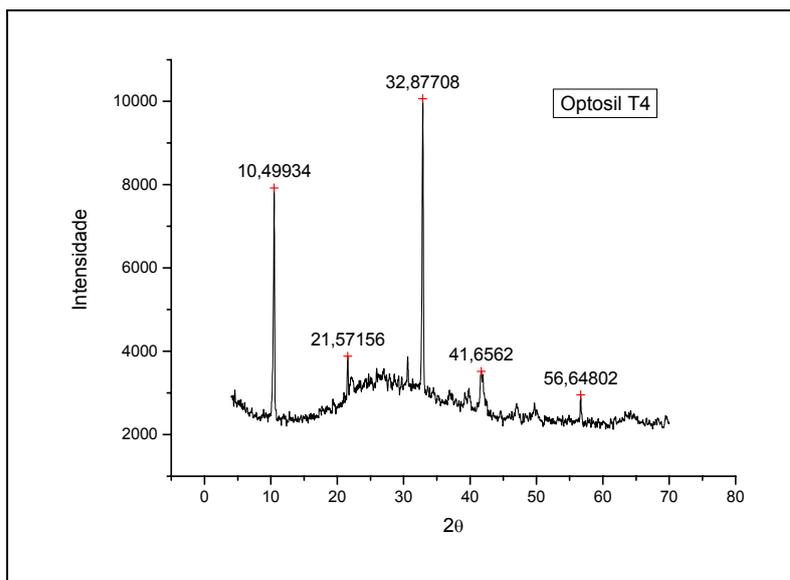


Fig 112– Difratograma de RX para o material Optosil® Comfort, no tempo T4.

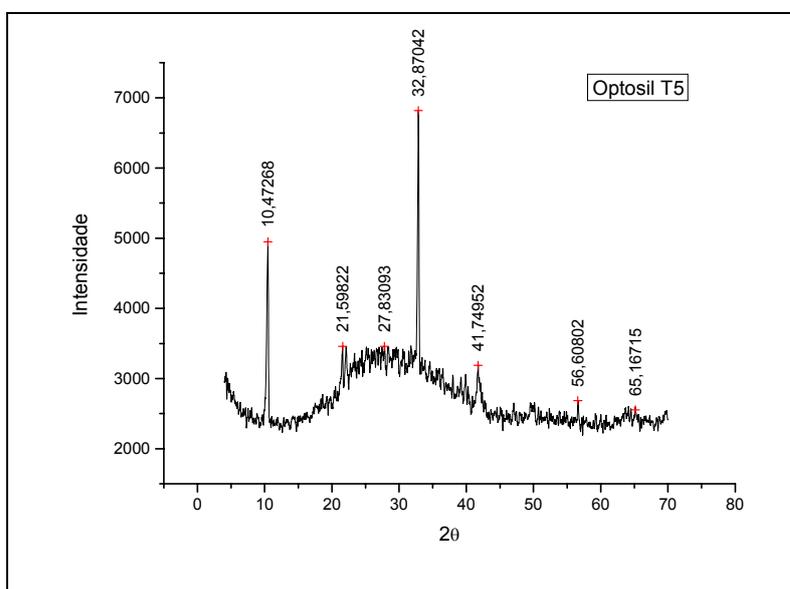


Fig 113– Difratograma de RX para o material Optosil, no tempo T5.

As Figuras 110 a 113 mostram os difratogramas de Raios X dos resíduos de aquecimento do material Optosil, obtidos após a termogravimetria, nos tempos T0, T3, T4 e T5 (imediatamente, 24 horas, 72 horas e sete dias após a presa). Neste material, não há presença de sílica, mas, apenas do composto  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Além

disso, pode-se notar que a distribuição das cargas foi mais homogênea que nos outros dois materiais densos.

Os agentes de carga descritos na literatura para os materiais de moldagem seriam de acordo com Tomlin e Osborne (1958) óxido de zinco, giz, celulose, dextrina ou amido. Anusavice (1998), relata a presença de sílica coloidal, ou micropartículas de óxidos metálicos. Craig e Powers (2000), destacam a presença de sílica como carga, o que está de acordo com a composição relatada pelos fabricantes.

## 6.5 – Cromatografia Gasosa

A Tabela 11 e os Gráficos 1 e 2 apresentam os valores encontrados na CG para a liberação de etanol pelos materiais densos e leves, nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.

Tabela 11- Liberação de etanol (ppm) dos materiais estudados

Material	Etanol (ppm)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	5,55688	4,08929	4,36015	3,15421	3,25541	2,99389
Speedex <sup>®</sup> leve	2,97906	4,63875	2,98890	2,63993	1,89192	1,93102
Coltex <sup>®</sup> fine	3,14290	2,92190	3,97234	2,94909	0,32976	1,58918
Coltoflax <sup>®</sup>	0,51933	0,24749	0,49463	0,17870	0,20982	0,19657
Speedex <sup>®</sup> denso	0,74708	0,13301	0,15882	0,46355	0,07262	0,08990
Optosil <sup>®</sup> Comfort	0,41461	0,17902	0,35463	0,31948	0,33323	0,54573

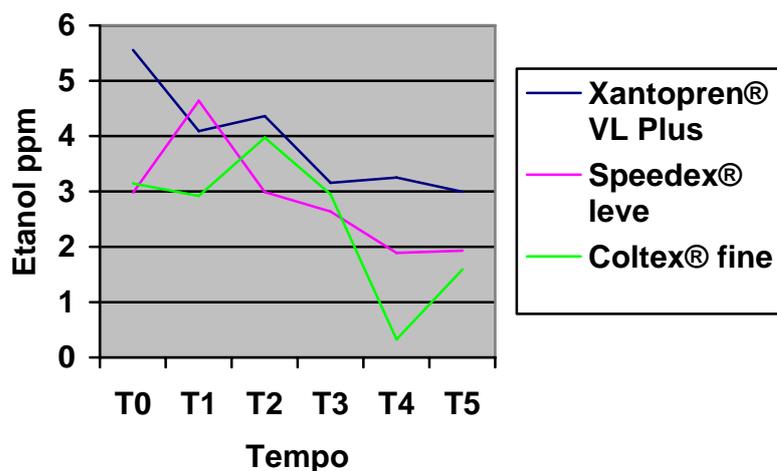


Gráfico 1- Liberação de etanol em ppm pelos materiais de consistência leve nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.

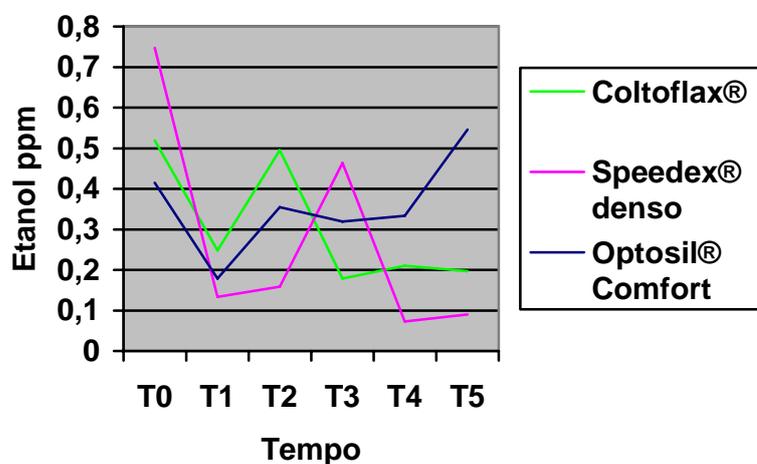


Gráfico 2- Liberação de etanol em ppm pelos materiais de consistência densa nos tempos T0, T1, T2, T3, T4 e T5.

Os resultados demonstram que os materiais densos apresentaram menor liberação de álcool etílico que os materiais leves, o que seria esperado, uma vez que nestes materiais a quantidade de matriz polimérica é proporcionalmente menor devido à

quantidade de carga incorporada aos mesmos para fornecer consistência adequada de trabalho. Anusavice (1998), Craig e Powers (2000), enfatizam que os materiais densos apresentariam menor contração de polimerização que os leves, pela quantidade de carga incorporada aos mesmos. Os valores obtidos com a técnica de Cromatografia não foram uniformes, pois, uma vez que os tubos estavam hermeticamente selados, seria esperado que a quantidade de etanol liberado fosse cumulativa e aumentasse na medida em que se prosseguisse no tempo. Uma possível explicação para este fato, seria a absorção do etanol pelo polímero, ou mesmo seu aprisionamento na massa polimérica, impedindo sua liberação dentro dos tubos. Apesar dos valores numéricos não serem conclusivos, pode-se afirmar com certeza que realmente houve liberação de etanol por todos os materiais em todos os tempos avaliados. Foi observado que os materiais Speedex<sup>®</sup> leve e denso e Coltex<sup>®</sup> fine/ Coltoflax<sup>®</sup> apresentaram uma tendência de redução da liberação de etanol detectada a partir do tempo T3. Enquanto para os materiais Optosil/ Xantopren<sup>®</sup> VL Plus houve queda no tempo T3 e novo aumento de liberação no tempo T4. Vários autores dentre os quais, Asgar (1971), Farah *et al.* (1981), Wilson (1988) e Mello *et al.* (2002), atribuem a baixa estabilidade dimensional das siliconas de condensação à liberação de etanol durante longos períodos após a remoção dos moldes da boca. Este fato foi confirmado no presente estudo. Mello *et al.* (2002) ainda concluíram que a contração de polimerização das siliconas de condensação de alta estabilidade dimensional (Optosil<sup>®</sup>/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus - Kulzer, Speedex<sup>®</sup>-Coltène) foi mais expressiva nas primeiras horas após a obtenção do molde, quando mantidos a temperatura ambiente, decrescendo até a ocorrência de estabilização dimensional após o quinto dia, resultados que coincidem com as tendências observadas nos resultados da Cromatografia Gasosa.

## 6.5 – Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Na Figura 114 estão representadas as prováveis fórmulas estruturais dos materiais estudados e do composto referência usado para a análise, TMS. Para facilitar a interpretação dos resultados da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), os prótons equivalentes de cada molécula foram destacados em cores iguais.

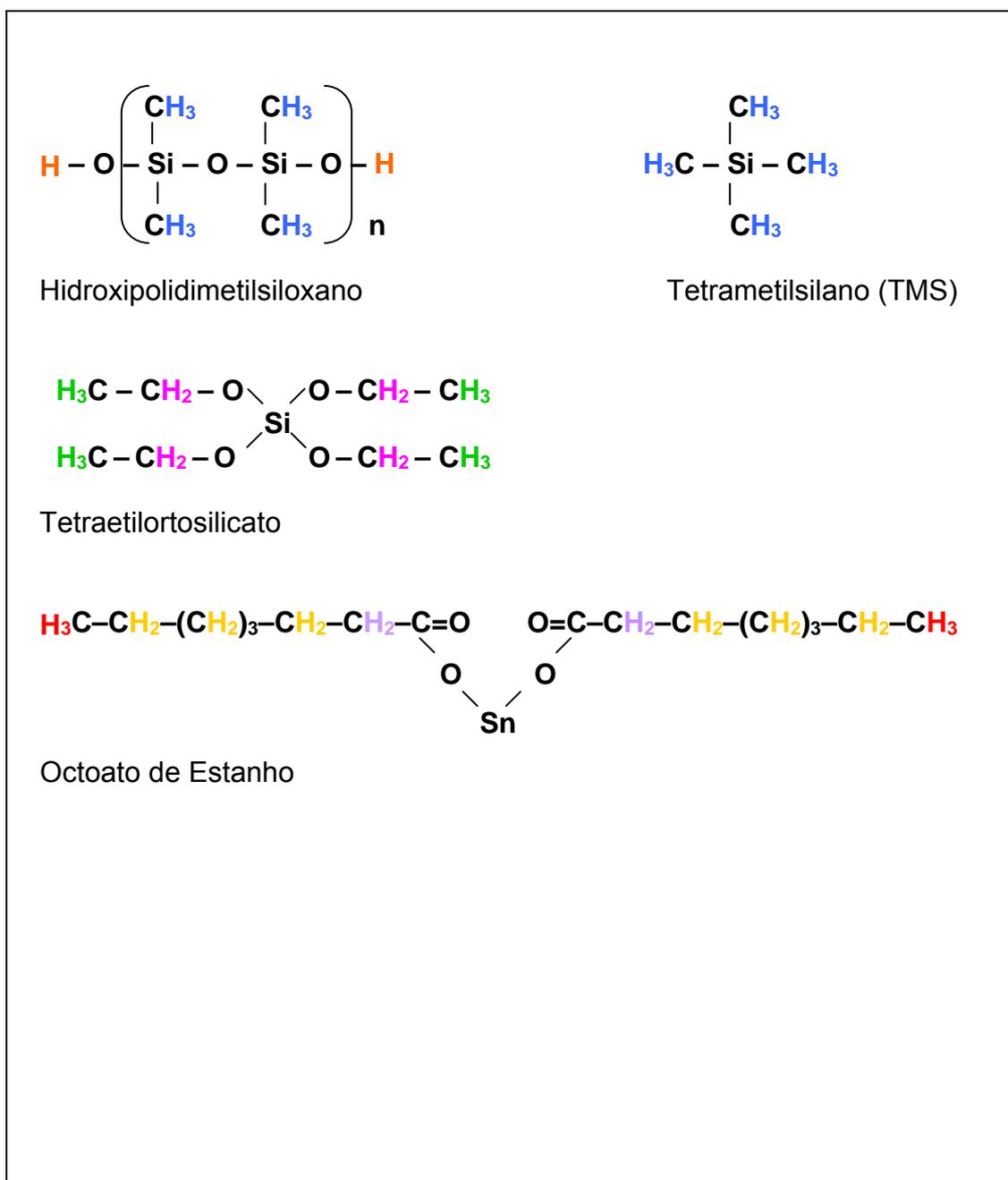


Fig.114- Estruturas dos componentes dos materiais e TMS

As Figuras 115 e 116 mostram os espectros de  $^1\text{H}$  para os materiais Coltoflax<sup>®</sup> e Speedex<sup>®</sup> denso.

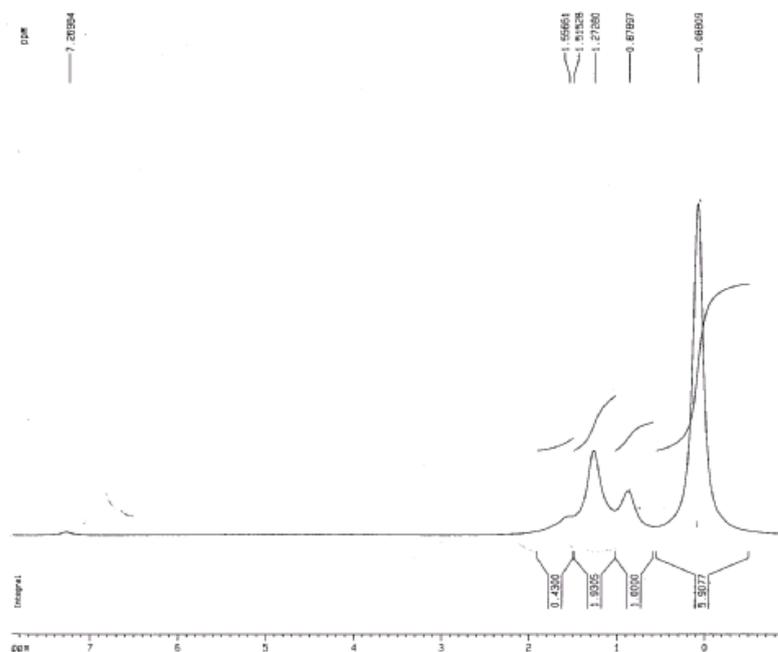


Fig. 115 Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Coltoflax<sup>®</sup>

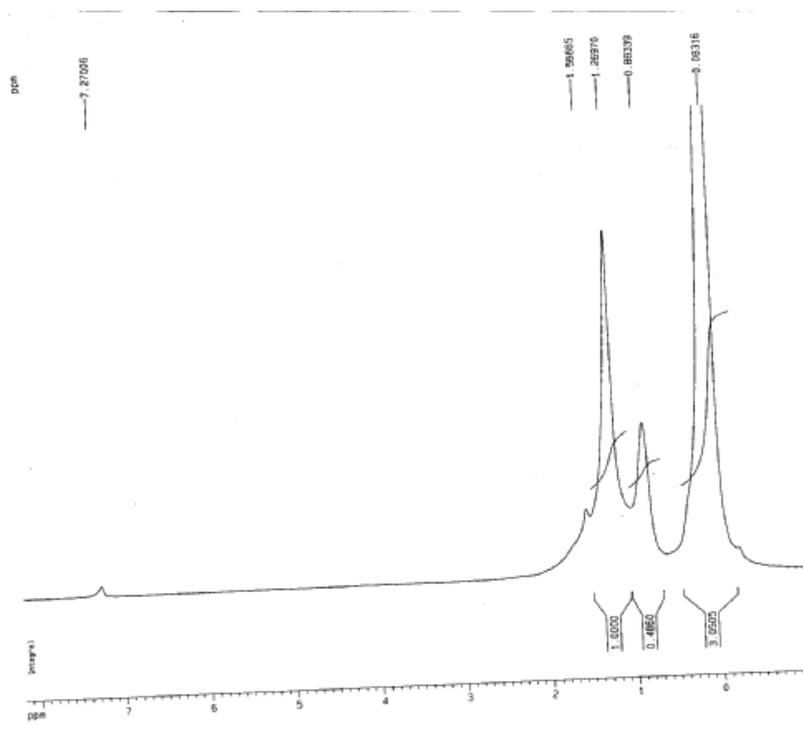


Fig. 116 Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Speedex<sup>®</sup> Denso

Estes materiais, por serem pastas base, de acordo com vários autores como Tomlin e Osborne (1958), Combe e Grant (1973), Mc Cabe e Wilson, (1978); Braden, (1992); Craig e Sun, (1994); Anusavice, (1998) e Mello et al., (2002), seriam compostos pelo polímero Hidroxipolidimetilsiloxano e agentes de carga inorgânicos. Os espectros de próton dos dois materiais foram muito similares, e analisando conjuntamente os dados das análises de infravermelho, análise térmica e difração de raios X, pode-se detectar a mesma composição química para ambos. Nesses espectros pode ser observado um singlete atípico e bem intenso no deslocamento químico ( $\delta$ ) zero, local onde seria detectado o sinal do material referência (TMS), e que normalmente aparece com pouca intensidade. Este fato ocorreu provavelmente devido a uma sobreposição de sinais dos prótons metílicos do TMS com os prótons metílicos do polímero (ambos destacados em azul), que conforme mostra a Figura 115, apresentam vizinhanças bastante semelhantes, o que os torna equivalentes em deslocamento químico. Resultados similares foram encontrados por Shih et al. (2000), durante a síntese de blocos de copolímeros de polidimetilsiloxano-policarbonato com terminação de grupos fenólicos. Estes autores atribuíram os prótons metílicos do polidimetilsiloxano (PDMS) aos deslocamentos químicos  $\delta = 0,06, 0,07$  e  $0,09$  ppm para os oligômeros sintetizados. Além disso, há na região de  $\delta=0,89$  ppm a  $\delta=1,56$  ppm, três singletos sobrepostos, que podem ser atribuídos a aditivos do polímero, como corantes e plastificantes. Na região de  $\delta=7,27$  ppm há um sinal mais largo, que pode ser atribuído tanto a prótons de grupos hidroxila, quanto de grupos aromáticos, que apresentam deslocamento químico nesta região. O alargamento do sinal deve-se à formação de ligações de Hidrogênio, o que nos leva a pensar na presença de grupamentos hidroxílicos; sugerindo, então a presença dos prótons desses grupos do polímero Hidroxipolidimetilsiloxano (destacados em alaranjado).

As Figuras 117 e 118 mostram os espectros de  $^{13}\text{C}$  desacoplados para os materiais Coltoflax<sup>®</sup> e Speedex<sup>®</sup> Denso.

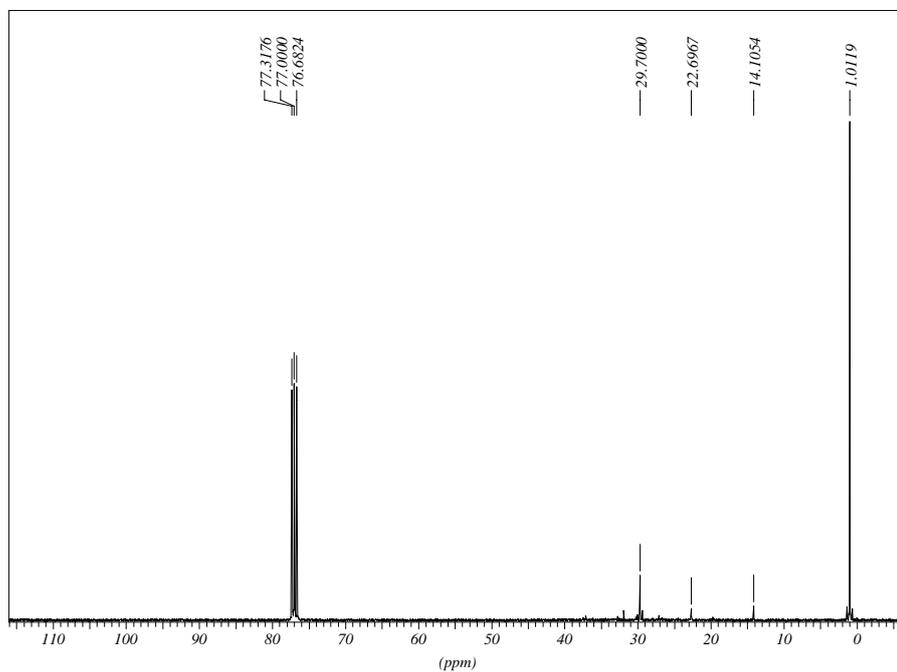


Fig. 117 Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o material Coltoflax<sup>®</sup>

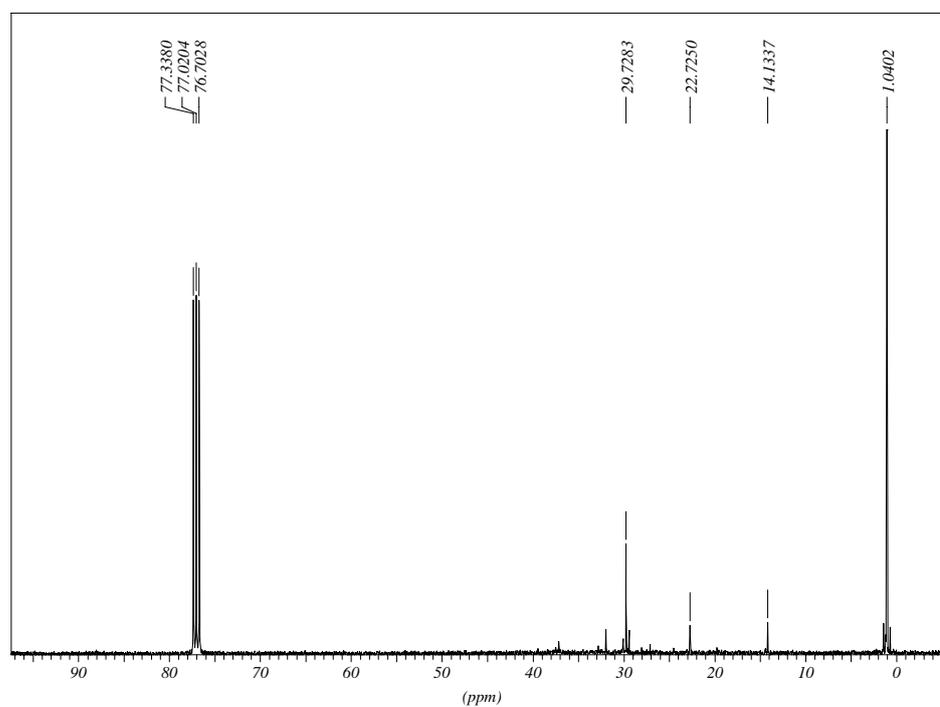


Fig. 118- Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o material Speedex<sup>®</sup> Denso

Analisando estas figuras pode-se notar que os espectros apresentaram sinais idênticos, reforçando assim, a hipótese de que os dois materiais apresentam a mesma composição química. Pode-se notar nos espectros de  $^{13}\text{C}$  em  $\delta=1,0119$  e  $1,0402$  ppm um sinal mais intenso, que pode corresponder aos carbonos dos grupos metílicos do polímero, que representam um só tipo de carbono. Os sinais presentes na região de  $\delta=77$  ppm, correspondem ao sinal do solvente utilizado (Clorofórmio Deuterado). Os demais sinais ( $\delta=14,1$ ;  $\delta=22,7$  e  $\delta=29,7$  ppm) podem ser de aditivos como plastificantes ou corantes ou mesmo do plímero, e não são passíveis de determinação, devido à grande diversidade de produtos que podem ser adicionados aos polímeros e à falta de informação nas bulas acerca da composição dos mesmos.

As Figuras 119 e 120 mostram os espectros de  $^1\text{H}$  para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

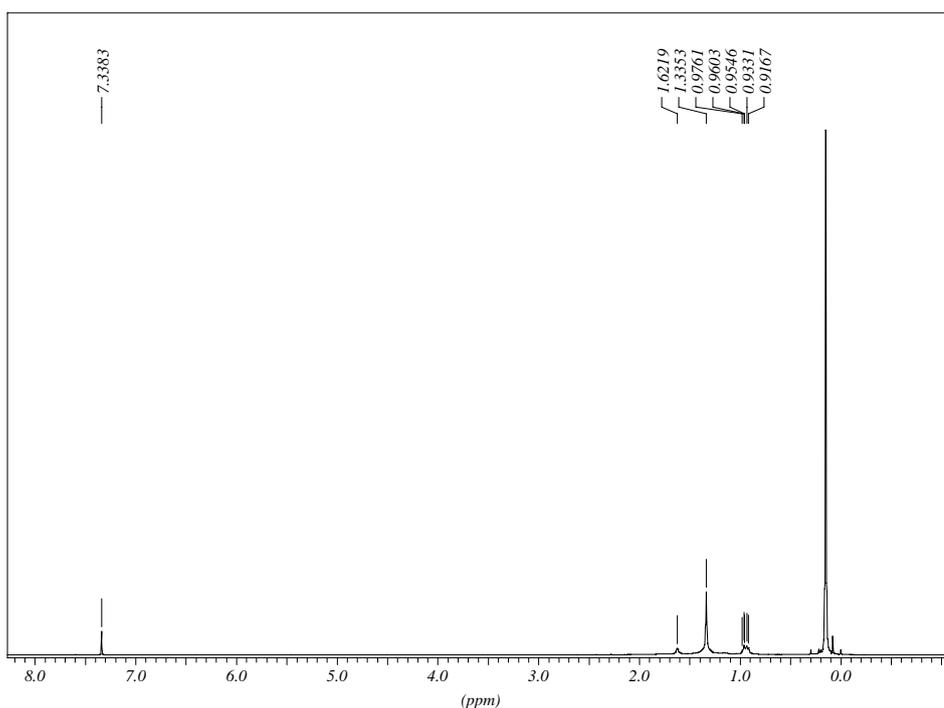


Fig. 119 Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

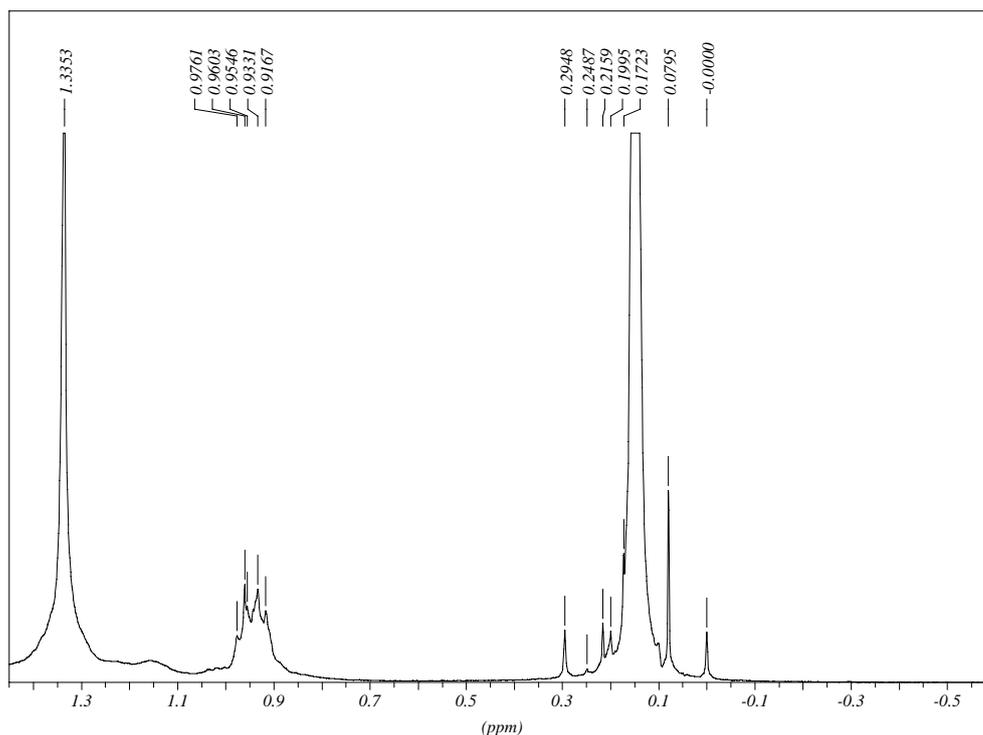


Fig. 120- Espectro RMN  $^1\text{H}$  ampliado para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

Este material também é uma pasta base e sua composição teoricamente seria o polímero Hidroxipolidimetilsiloxano. Porém os espectros foram diferentes dos obtidos para os outros dois materiais densos, não havendo sobreposição de sinais em  $\delta = 0$ , sendo que o sinal do TMS aparece sozinho, bem definido e na intensidade normal. O sinal que pode ser atribuído aos prótons do polímero localiza – se na região de  $\delta = 0,079$  ppm a  $\delta = 0,1723$  Isso sugere que o polímero presente no material Optosil<sup>®</sup> Comfort não é exatamente o Hidroxipolidimetilsiloxano. Foram detectados também pequenos sinais (triplete) próximos ao deslocamento do TMS, que podem ser atribuídos a aditivos ou ainda à presença de tetraetilortosilicato, que provavelmente daria um sinal triplete devido aos prótons metílicos equivalentes, destacados em verde na Figura 114. O sinal quarteto presente em  $\delta = 0,9$  ppm, reforça a presença do Tetraetilortosilicato, uma vez que os prótons etílicos deste composto, destacados em cor-de-rosa, dariam um sinal quarteto. Em  $\delta = 1,3$  ppm e  $\delta = 1,6$  ppm, aparecem dois singletos, que podem estar relacionados aos prótons do polímero, ou aditivos. Na região de  $\delta = 7,3$  ppm há também um sinal, que pode ser atribuído tanto a prótons de grupos hidroxila, quanto de grupos aromáticos, que apresentam deslocamento químico nesta região. Porém, ao contrário dos outros materiais densos, apresenta-

se agudo, o que sugere a presença de anel aromático no polímero ou nos aditivos, mas não descarta a possibilidade de ser um sinal de próton hidroxílico com menos ligações de Hidrogênio. A presença de ligações de Hidrogênio é diretamente relacionada à presença de umidade, então o material Optosil<sup>®</sup> Comfort pode apresentar grupos hidroxílicos, e conter menor umidade que os outros materiais.

A Figura 121 mostra os espectros de <sup>13</sup>C desacoplados para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

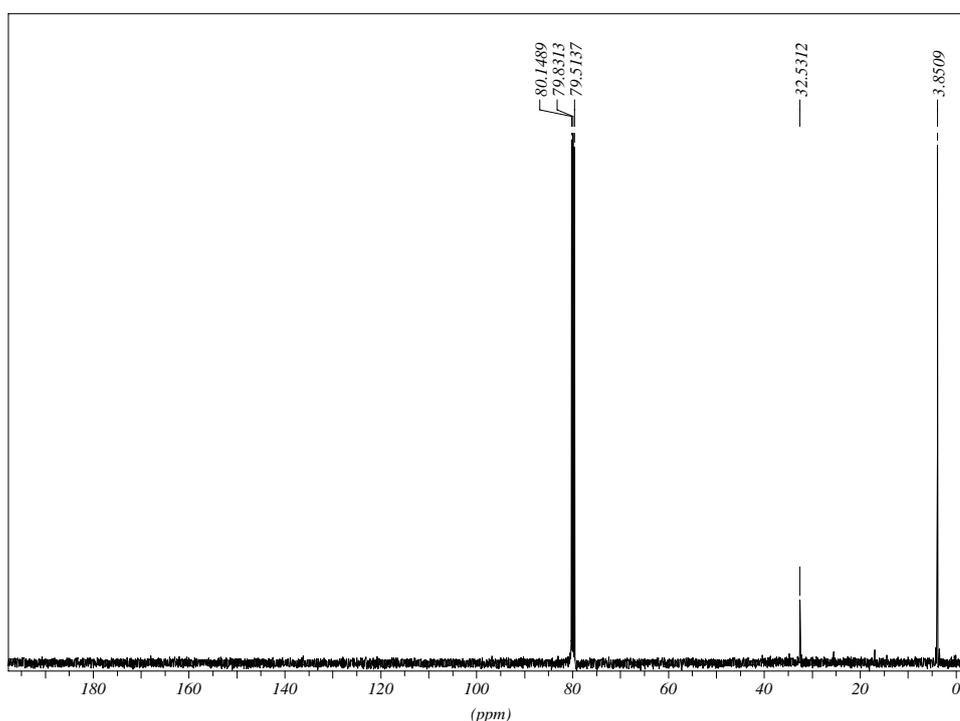


Fig .121- Espectro RMN <sup>13</sup>C para o material Optosil<sup>®</sup> Comfort

Pode-se observar sinais em  $\delta=3,85$  ppm e  $\delta=32,53$  ppm. Esses sinais indicam a presença de dois tipos de carbono diferentes, que podem ser provenientes tanto do polímero quanto de aditivos. Mas, apesar de os carbonos poderem ser de aditivos, os resultados sugerem que o polímero não é o hidroxipolidimetilsiloxano. Os sinais que aparecem de  $\delta=79$  a  $80$  ppm correspondem aos sinais do solvente (clorofórmio deuterado) utilizado nas análises.

Nas Figuras 122 e 123 estão apresentados os espectros de  $^1\text{H}$  para os materiais Coltex<sup>®</sup> fine e Speedex<sup>®</sup> leve.

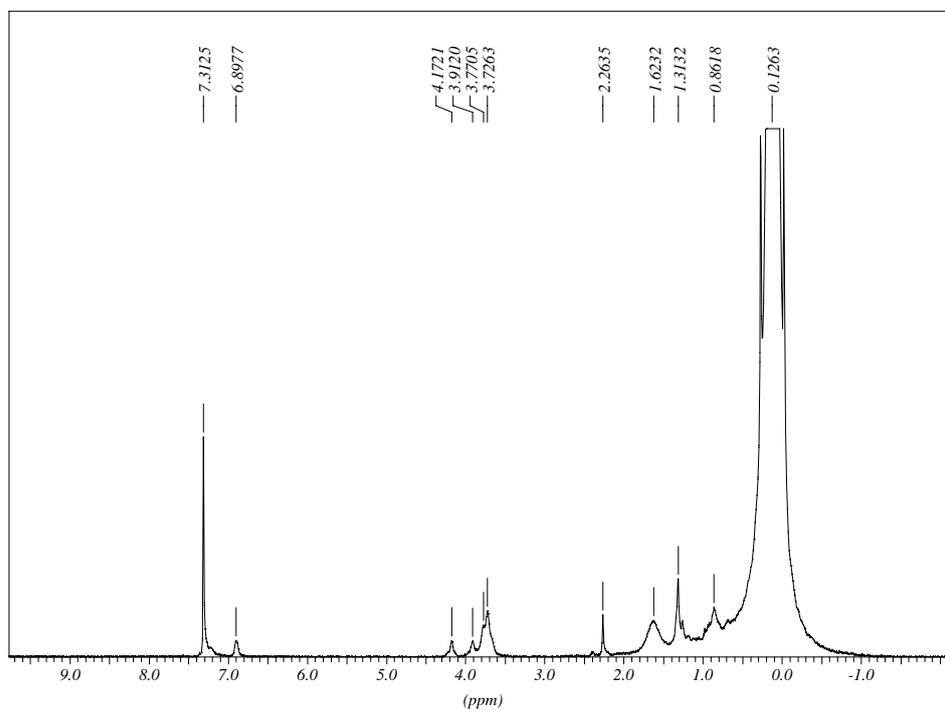


Fig. 122- Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Coltex<sup>®</sup> fine

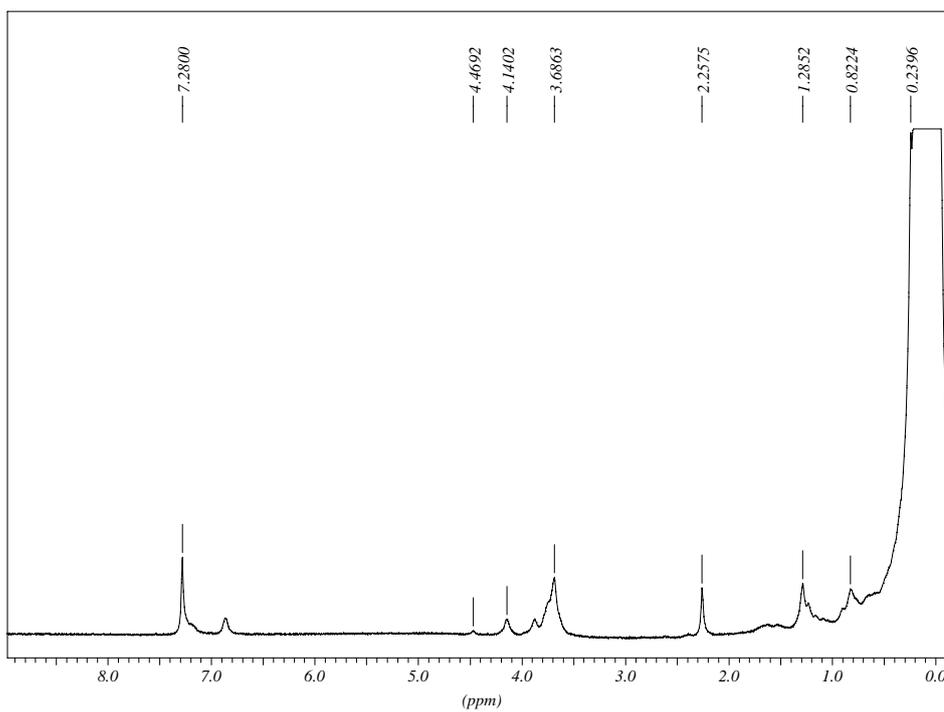


Fig. 123- Espectro RMN <sup>1</sup>H para o material Speedex<sup>®</sup> Leve

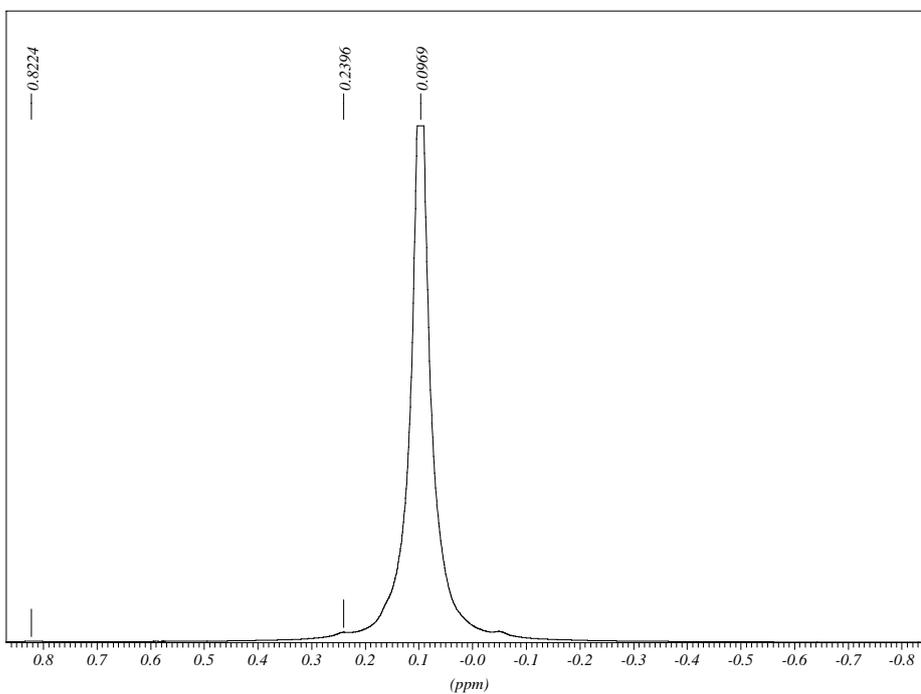


Fig. 124- Espectro RMN <sup>1</sup>H expandido para o material Speedex<sup>®</sup> Leve

Estes materiais também são pastas base, de consistência leve, então seria esperado em sua composição o polímero hidroxipolidimetilsiloxano. Como pode ser observado, os espectros são idênticos, ambos apresentando um sinal bastante intenso em  $\delta=0,27$  ppm que representaria os prótons equivalentes do polímero. Este sinal encontra-se próximo, mas não sobreposto ao sinal do TMS  $\delta=0$  ppm, sugerindo que as composições das pastas base dos materiais leves e densos são diferentes. Este fato não é descrito pelos fabricantes, e de acordo com a literatura, o que deveria variar entre esses materiais seria a quantidade de carga e os corantes. (Tomlin e Osborne, 1958; Bell e Fraunhofer, 1975; Mc Cabe e Wilson, 1978; Farah, Clarck e Ainpour, 1981; Tjan et al., 1986 Braden, 1992; Craig e Sun, 1994; Anusavice, 1998; Mello et al., 2002). Na região de  $\delta=7,3$  ppm pode ser visto um sinal, mais largo, que pode ser atribuído tanto a prótons de grupos hidroxila, quanto de grupos aromáticos, que apresentam deslocamento químico nesta região. O alargamento do sinal pode ser devido à formação de ligações de Hidrogênio, o que seria associado a grupamentos hidroxílicos; sugerindo, então a presença dos prótons desses grupos no polímero. Nos espectros ampliados podem ser vistos vários sinais pouco abundantes entre os deslocamentos químicos dos dois sinais anteriores, que podem representar prótons de aditivos, que também são idênticos nos dois materiais estudados.

Nas Figuras 125 e 126 estão apresentados os espectros de  $^{13}\text{C}$  para os materiais Coltex<sup>®</sup> fine e Speedex<sup>®</sup> leve.

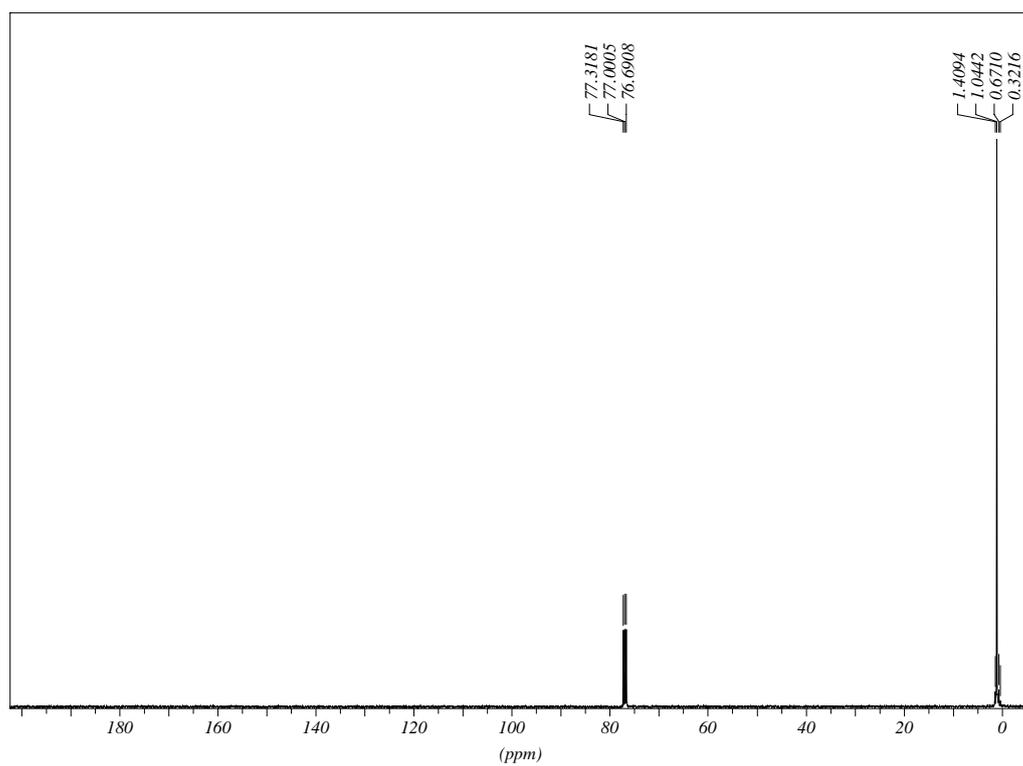


Fig. 125- Espectro RMN <sup>13</sup>C para o material Coltex® fine

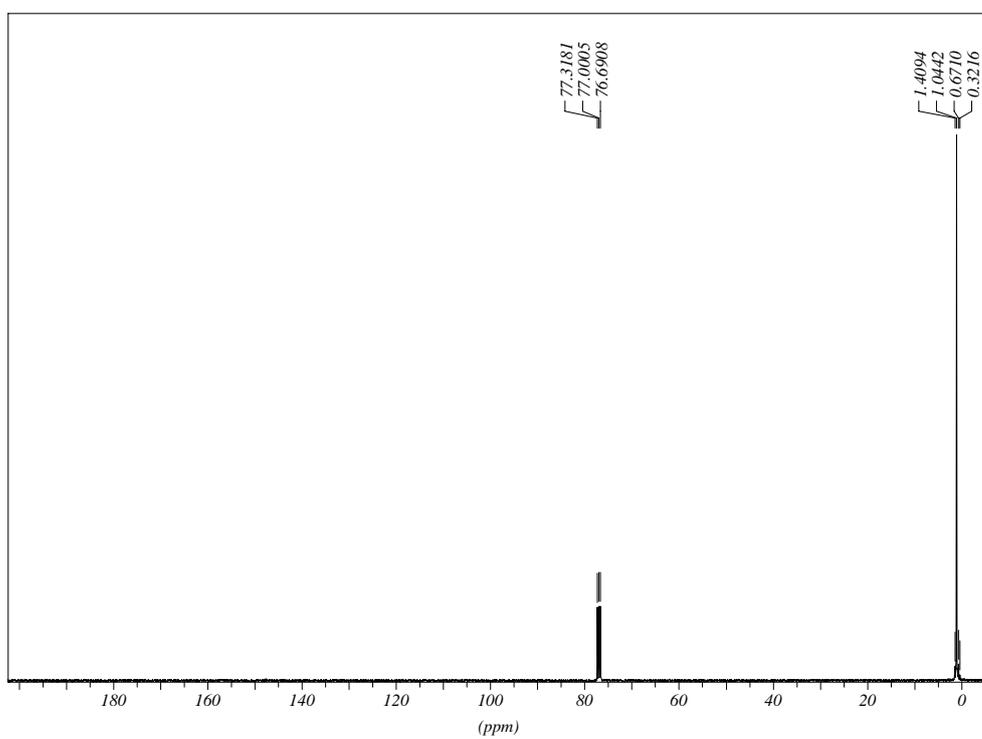


Fig. 126- Espectro RMN <sup>13</sup>C para o material Speedex® leve

Pode-se observar que os espectros de  $^{13}\text{C}$  dos materiais Speedex<sup>®</sup> e Coltex<sup>®</sup> fine foram também idênticos. Nesses espectros podem ser visualizados na região de  $\delta=0,3$  ppm a  $\delta= 1,409$  ppm quatro sinais, que representam tipos de carbonos diferentes nas moléculas. O sinal mais abundante ( $\delta=1,0$  ppm) em ambos os espectros, provavelmente deve-se ao tipo de carbono presente no polímero. Os outros sinais menos abundantes podem ser provenientes de aditivos. Os sinais de  $\delta=76,7$  ppm a  $\delta= 77,3$  ppm, referem-se aos carbonos do solvente (clorofórmio deuterado).

Na Figura 127 está apresentado o espectro de  $^1\text{H}$  para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus.

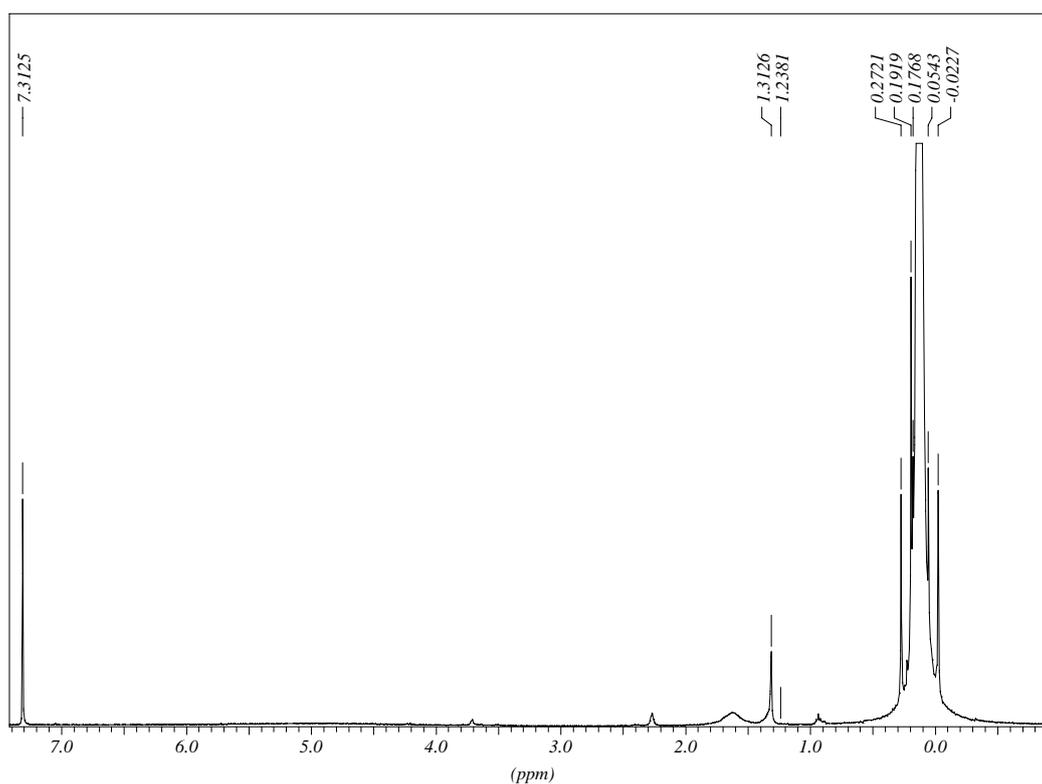


Fig. 127- Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus.

Este material também é pasta base, de consistência leve, então seria esperado em sua composição o polímero hidroxipolidimetilsiloxano. Os espectros de próton apresentam um sinal distinto para o TMS em  $\delta=0$  ppm, e vários sinais sobrepostos na região de  $\delta=0,17$  ppm a  $\delta= 0,27$  ppm, que representariam os prótons equivalentes do polímero, que pode ser o mesmo contido no material Optosil<sup>®</sup> Comfort, cujo espectro evidencia em  $\delta=0,14$  ppm seu tipo de próton. Os outros sinais menos abundantes seriam advindos dos aditivos. Na região de  $\delta= 7,3$  ppm há também um sinal, que pode ser atribuído tanto a prótons de grupos hidroxila, quanto de grupos aromáticos, que apresentam deslocamento químico nesta região. O sinal apresenta-se agudo, o que sugere a presença de anel aromático no polímero ou nos aditivos, mas não descarta a possibilidade de ser um sinal de próton hidroxílico com menos ligações de Hidrogênio, como no material Optosil<sup>®</sup> Comfort.

Na Figura 128 está apresentado o espectro de <sup>13</sup>C para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus.

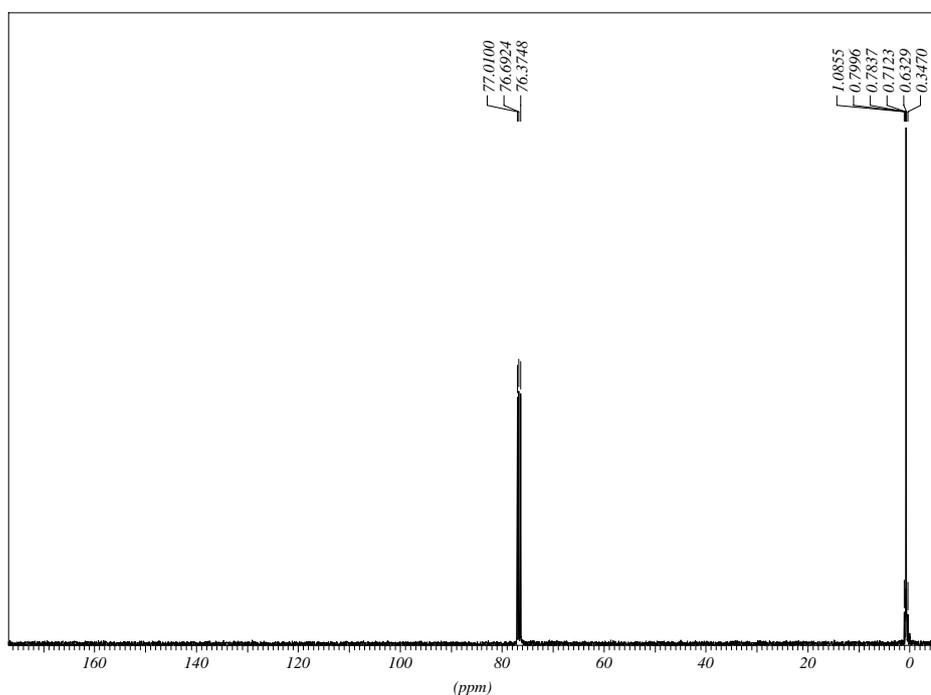


Fig. 128- Espectro RMN <sup>13</sup>C para o material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus

No espectro de carbono material Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, podem ser visualizados cinco sinais na região de  $\delta=0$  ppm a  $\delta= 1,08$  ppm, sendo que o mais abundante deles  $\delta=0,8$  ppm representaria o tipo de carbono presente no polímero. Este deslocamento químico é menor que aquele presente no material Optosil<sup>®</sup> Comfort, o que fornece a impressão de que apesar dos dois materiais apresentarem prótons com valores de  $\delta$  próximos, não são compostos pelo mesmo polímero. Os sinais de  $\delta=79,5$  ppm a  $\delta= 80,2$  ppm, referem-se aos carbonos do solvente (clorofórmio deuterado). Os demais sinais foram atribuídos aos aditivos do material.

Nas Figuras 129 a 136 estão apresentados os espectros de <sup>1</sup>H para as pastas catalisadoras dos materiais Coltex<sup>®</sup> fine / Coltoflax<sup>®</sup> (Perfil CUB<sup>®</sup> ), Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus e Speedex<sup>®</sup> (ativador universal). Na composição esperada da pasta catalisadora, estaria presente o Octoato de Estanho e o tetraetilortosilicato, representados na Figura 114.

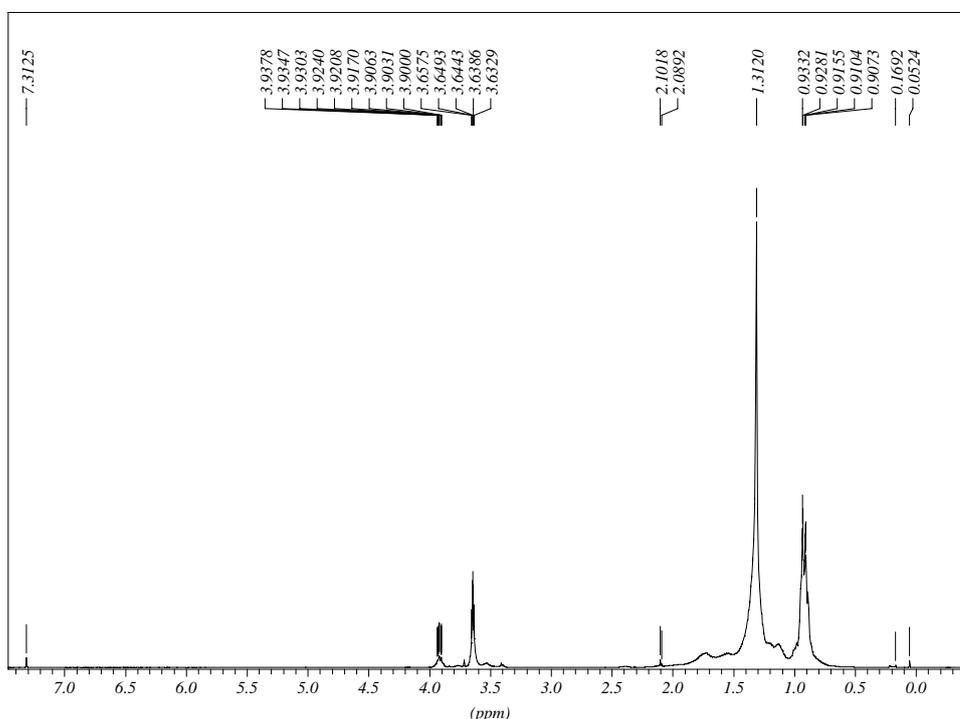


Fig. 129- Espectro RMN <sup>1</sup>H para o material Catalisador Speedex<sup>®</sup>

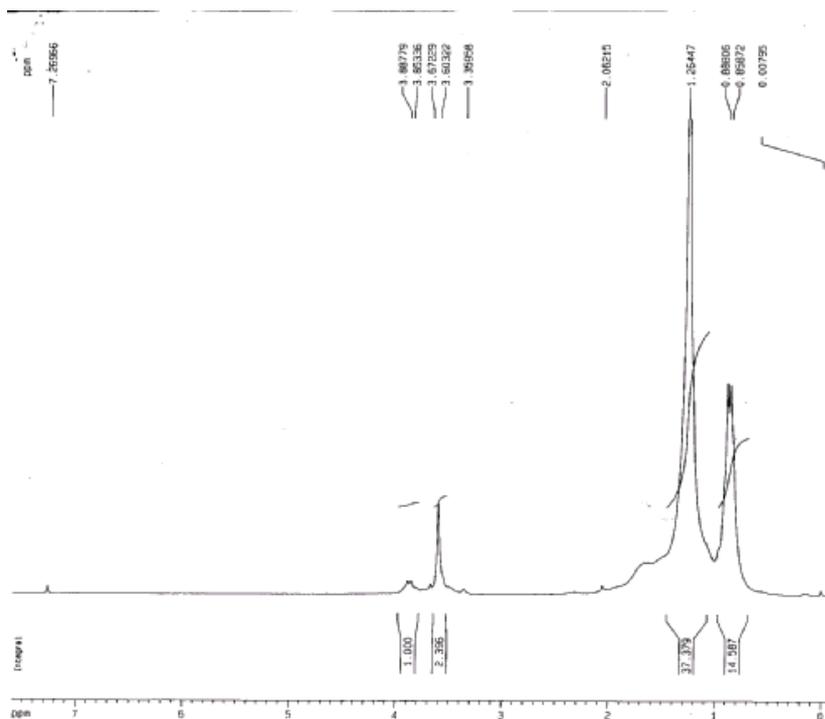


Fig. 130- Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Catalisador Perfil CUB®

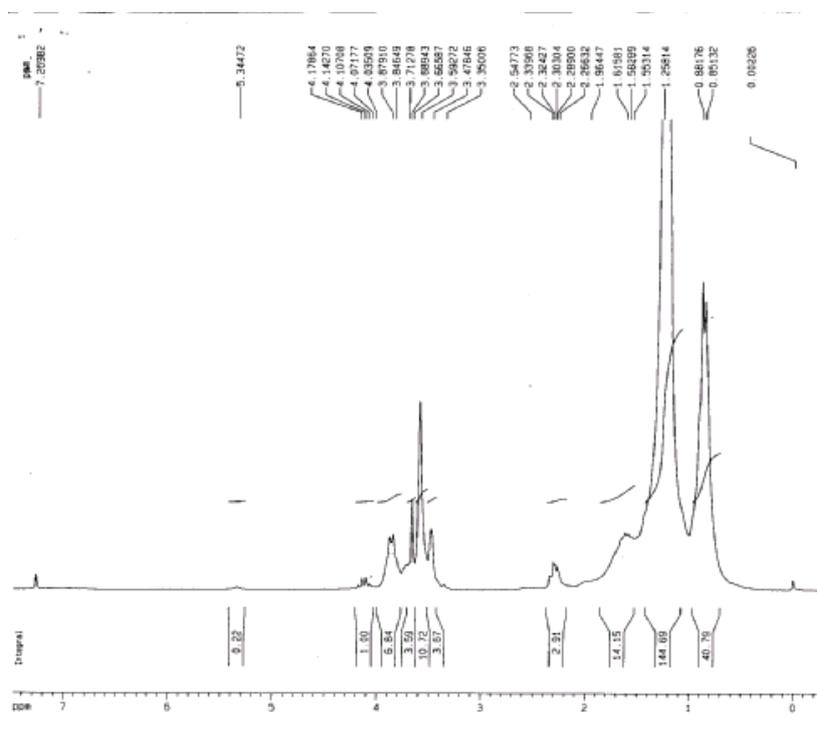


Fig. 131- Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o material Catalisador Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus

Os espectros de  $^1\text{H}$  dos três materiais foram similares, sugerindo diferença pequena na composição dos materiais. Em  $\delta=0$  ppm, observa-se o sinal dos prótons metílicos do TMS, sem sobreposições. Em seguida, exceto no material catalisador do Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, aparece em  $\delta=0,22$  ppm um sinal tripleto que poderia corresponder aos prótons equivalentes dos grupos  $\text{CH}_3$  do Octoato de Estanho, representados em vermelho na Figura 114. Na região de  $\delta=3,6$  ppm a  $\delta=3,7$  ppm, houve um sinal tripleto para os catalisadores dos materiais Speedex<sup>®</sup> e Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus e um sinal singlete para o material Perfil CUB<sup>®</sup> catalisador. O sinal tripleto corresponderia aos prótons equivalentes dos grupos  $\text{CH}_2$  do Octoato de Estanho, destacados em roxo na Figura 114, que dariam um sinal distante ao do TMS, devido ao efeito de desproteção dos átomos mais eletronegativos de Oxigênio. Apesar da presença dos sinais descritos, não é possível afirmar que o catalisador seja o Octoato de Estanho, pois os espectros não exibiram todos os sinais possíveis para tal molécula, e além disso, ainda houve sinais de dupletos em  $\delta=0,85$  ppm a  $\delta=0,88$  ppm para o material Perfil CUB<sup>®</sup> e catalisador Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus, e  $\delta=0,88$  ppm a  $\delta=0,93$  ppm para o material Speedex<sup>®</sup>. Estes sinais são incompatíveis com a estrutura da molécula. Na região de  $\delta=3,8$  ppm a  $\delta=3,9$  ppm em todos os materiais estavam presentes sinais multipletos, que podem corresponder aos aditivos das pastas catalisadoras ou à presença de tetraetilortossilicato.

Nas Figuras 132 a 134 estão apresentados os espectros de  $^{13}\text{C}$  para as pastas catalisadoras dos materiais Coltex<sup>®</sup> fine / Coltoflax<sup>®</sup> (Perfil CUB<sup>®</sup>), Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus e Speedex<sup>®</sup> (ativador universal).

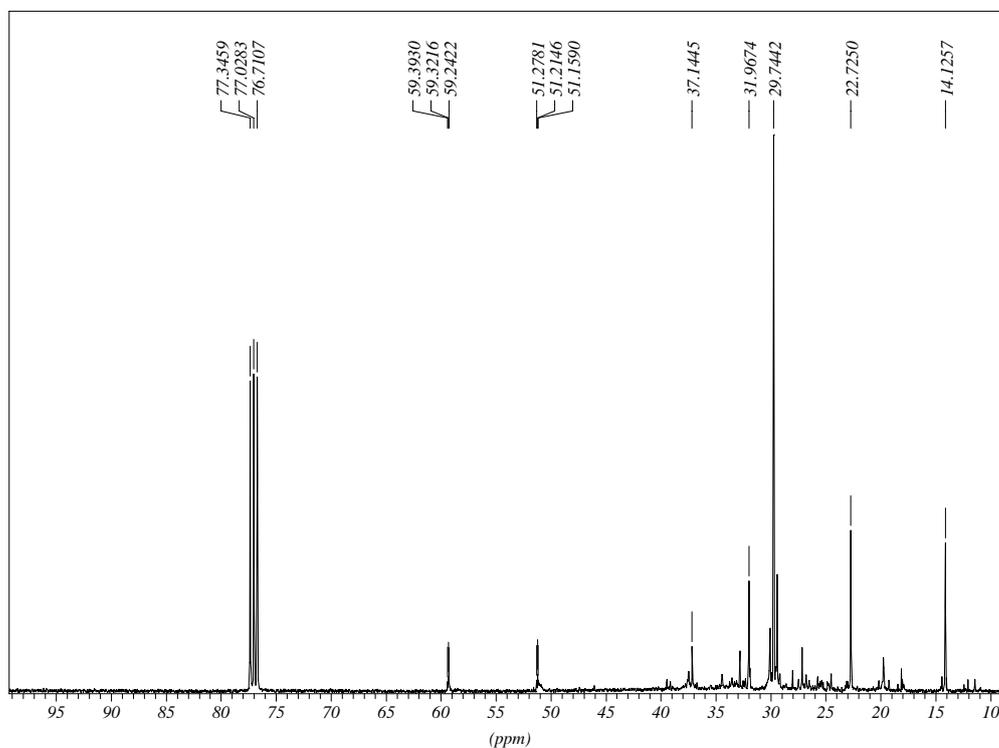


Fig. 132- Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o material Catalisador Perfil CUB<sup>®</sup>

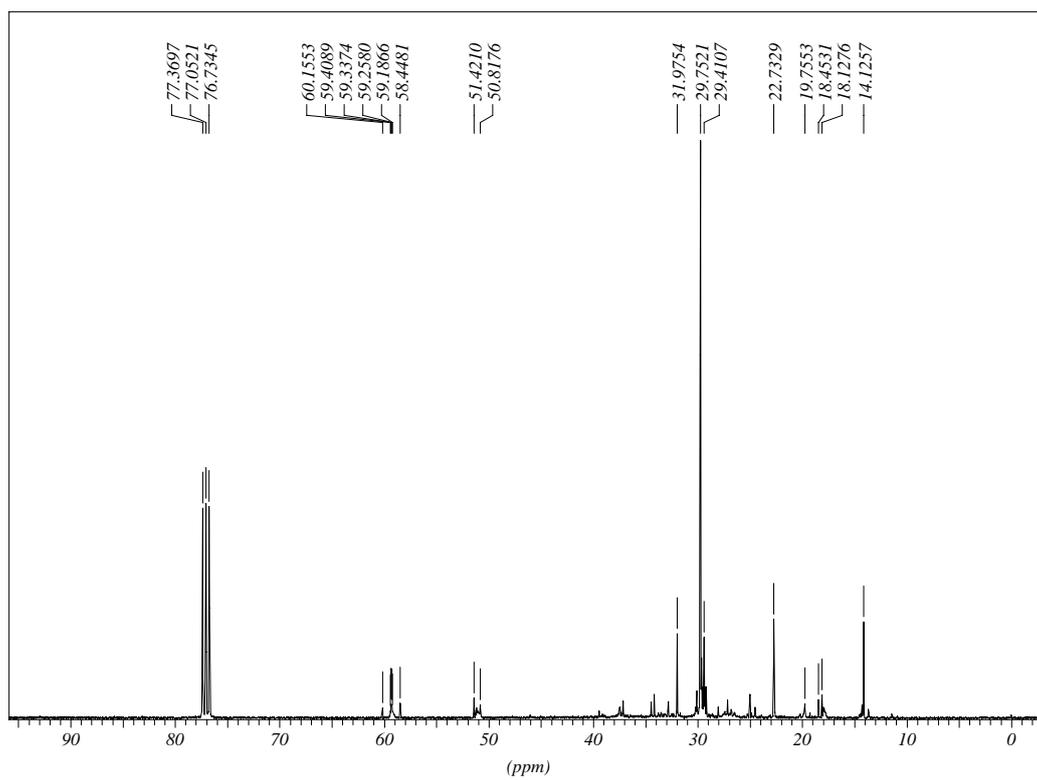


Fig. 133- Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o material Catalisador Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus

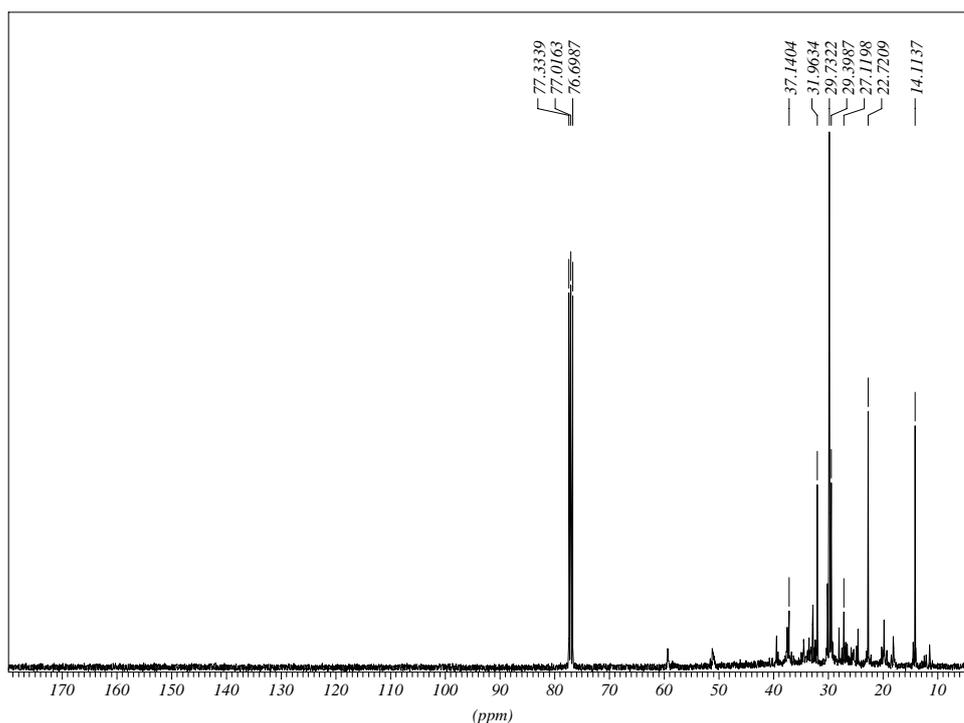


Fig. 134- Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o material Catalisador Speedex<sup>®</sup>

Pode-se observar que os espectros são muito parecidos, indicando a presença dos mesmos tipos de carbono nos três materiais. A maioria dos sinais encontra-se na região de  $\delta=14$  ppm a  $\delta=37$  ppm que correspondem a carbonos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  ligados a grupos alquílicos. Os sinais presentes na região de  $\delta=76,7$  ppm a  $\delta=77,3$  ppm correspondem ao solvente utilizado. Os resultados das análises sugerem que as pastas catalisadoras dos materiais apresentam composição bastante similar.

## 6.6 – Análise Dimensional

### 6.6.1 – Medidas de Alteração Dimensional

As médias das medidas de cada uma das cinco linhas dos vinte e quatro moldes dos três grupos de materiais, bem como o percentual de alteração dimensional são apresentados nas Tabelas 12 a 17. O percentual de alteração dimensional foi calculado através da seguinte fórmula:

$$\% = 100 \times \frac{L1 - L2}{L2}$$

Onde L1 representa a medida no tempo T0 e L2 representa a medida no tempo a ser comparado ( T1, T2, T3, T4 OU T5), semelhante ao cálculo de contração feito por Fano, Gennari e Ortalli (1992).

Tabela 12- Médias das medidas dos oito moldes do material Speedex<sup>®</sup> para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados. ( $\mu\text{m}$ )

	LINHA 1	LINHA 2	LINHA 3	LINHA 4	LINHA 5
T0	10,36029	10,40898	10,47412	10,5041	10,4954
T1	10,3517	10,398	10,48131	10,51411	10,49633
T2	10,3543	10,39981	10,47773	10,49463	10,49349
T3	10,3382	10,38548	10,44853	10,47289	10,47522
T4	10,33328	10,38174	10,46118	10,47964	10,4783
T5	10,33988	10,39017	10,4652	10,46911	10,47156

Tabela 13- Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Speedex<sup>®</sup>.

	Variação % Linha 1	Variação % Linha 2	Variação % Linha 3	Variação % Linha 4	Variação % Linha 5	Variação % Média
T1	0,083%	0,105%	-0,069%	-0,095%	-0,009%	0,00313%
T2	0,058%	0,088%	-0,034%	0,090%	0,018%	0,04394%
T3	0,213%	0,226%	0,244%	0,297%	0,192%	0,23454%
T4	0,261%	0,262%	0,124%	0,233%	0,163%	0,20837%
T5	0,197%	0,181%	0,085%	0,333%	0,227%	0,20464%

Tabela 14- Médias das medidas dos oito moldes do material Optosil® Comfort/ Xantopren® VL Plus para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados. ( $\mu\text{m}$ )

	LINHA 1	LINHA 2	LINHA 3	LINHA 4	LINHA 5
T0	10,36654	10,40596	10,47993	10,48376	10,50288
T1	10,35761	10,39969	10,48274	10,48985	10,48881
T2	10,34958	10,39109	10,47614	10,4814	10,48033
T3	10,33782	10,38493	10,47086	10,47019	10,49551
T4	10,34032	10,39000	10,46758	10,47428	10,49214
T5	10,34843	10,39116	10,47413	10,46382	10,49023

Tabela 15- Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Optosil® Comfort / Xantopren® VL Plus.

	Variação % Linha 1	Variação % Linha 2	Variação % Linha 3	Variação % Linha 4	Variação % Linha 5	Variação % Média
T1	0,026%	0,089%	-0,082%	0,136%	0,063%	0,04625%
T2	0,103%	0,172%	-0,019%	0,216%	0,144%	0,12314%
T3	0,217%	0,231%	0,031%	0,323%	-0,001%	0,16016%
T4	0,193%	0,182%	0,063%	0,284%	0,031%	0,15052%
T5	0,114%	0,171%	0,000%	0,383%	0,049%	0,14367%

Tabela 16- Médias das medidas dos oito moldes do material Coltex® fine/Coltoflax® para cada uma das cinco linhas nos tempos estudados.

	LINHA 1	LINHA 2	LINHA 3	LINHA 4	LINHA 5
T0	10,37716	10,42717	10,50072	10,51943	10,51689
T1	10,37559	10,41568	10,49237	10,51795	10,5148
T2	10,36279	10,41089	10,47092	10,50622	10,51628
T3	10,34545	10,38667	10,46899	10,48417	10,49433
T4	10,3337	10,38819	10,45767	10,47324	10,48854
T5	10,34677	10,40253	10,46488	10,48132	10,49164

Tabela 17- Percentuais de variação dimensional dos moldes medidos em T1, T2, T3, T4 e T5 em relação ao tempo zero para o material Coltex® fine/Coltoflax® .

	Variação % Linha 1	Variação % Linha 2	Variação % Linha 3	Variação % Linha 4	Variação % Linha 5	Variação % Média
T1	-0,148%	-0,064%	-0,174%	-0,132%	-0,185%	-0,14059%
T2	-0,024%	-0,018%	0,031%	-0,020%	-0,199%	-0,04621%
T3	0,143%	0,214%	0,049%	0,190%	0,010%	0,12127%
T4	0,257%	0,200%	0,157%	0,294%	0,065%	0,19451%
T5	0,131%	0,062%	0,088%	0,217%	0,036%	0,10668%

Os valores negativos das Tabelas apresentadas representam as expansões sofridas pelos materiais. Pode-se notar que a maior parte desses valores encontra-se nas tabelas do material Coltex<sup>®</sup> fine/Coltoflax<sup>®</sup>, que apresentou os valores de alteração do tempo T0 para o tempo T1:

-0,140% e -0,046%. Evidentemente o comportamento esperado seria uma contração, e a expansão pode significar que houve algum tipo de distorção dos moldes ou falhas de medida, uma vez que a coloração do material Coltex<sup>®</sup> fine tornava mais difícil a visualização dos pontos de referência. A menor variação encontrada foi de 0,003% para o material Speedex<sup>®</sup> do tempo T0 para o tempo T1. O material Optosil<sup>®</sup> Comfort / Xantopren<sup>®</sup> VL Plus apresentou 0,046% de contração neste mesmo tempo, valor similar ao apresentado pelo material Speedex<sup>®</sup> entre os tempos T0 e T2, novamente sendo a menor alteração dimensional encontrada. Nos demais tempos as variações foram de 0,1 a 0,2%, sendo que o material Speedex<sup>®</sup> apresentou somente o último valor, demonstrando menor contração inicial e maior contração nos tempos finais de análise em relação aos outros materiais. Marcinack (1980) encontrou aproximadamente 0,2% de contração para o material Optosil<sup>®</sup> /Xantopren<sup>®</sup> em 24 horas e no presente trabalho pode-se notar que mesmo os materiais modificados ainda apresentam contração similar após 24 horas de armazenamento (0,12%, 0,16% e 0,2%). Os resultados do presente estudo também foram similares aos resultados de Braden (1992), que encontraram para três siliconas de condensação, incluindo Optosil<sup>®</sup>/Xantopren<sup>®</sup>, no tempo de 30 minutos contração na faixa de 0,144% a 0,334%, no tempo de duas horas na faixa de 0,166% a 0,299% e no tempo de vinte e quatro horas na faixa de 0,181 a 0,652%. É importante salientar que os valores de contração encontrados para todos os materiais foram bem menores que aquelas preconizadas pela ADA, que determina o valor máximo de contração de 0,5% para as siliconas de condensação. A seguir é realizada uma comparação estatística entre os materiais para averiguar quais dessas diferenças foram estatisticamente significantes.

Brown (1973) listou vários fatores que afetariam a estabilidade dimensional e precisão dos materiais de moldagem, dentre eles os efeitos térmicos provenientes da diferença entre a temperatura da cavidade oral e do ambiente, a absorção de água dos tecidos durante a tomada da impressão e a recuperação elástica principalmente ao moldar áreas retentivas. Estes fatores não influenciaram os resultados do presente trabalho, pois estas variáveis não foram incluídas na

moldagem e armazenamento dos moldes. Para o autor, esses fatores freqüentemente ocorreriam ao mesmo tempo, sendo difícil individualizar a contribuição de cada um para as alterações dimensionais. No caso do presente trabalho, pode-se dizer que as alterações dimensionais foram devidas a apenas dois dos fatores citados por Brown: continuidade da polimerização e perda de constituintes voláteis após a polimerização, durante o armazenamento dos moldes, semelhante ao que foi realizado por Fano, Gennari e Ortalli (1992).

### 6.6.2 - Comparação dos Materiais

Para verificar se houve diferença entre os materiais para cada um dos seis tempos avaliados foi realizado o teste de Kruskal-Wallis, para valor p menor ou igual a 0,05. A estatística não-paramétrica nos permite estruturar certos testes que, trabalhando com as ordens (ranks) das observações, constituem os diretos competidores das análises de variância no campo paramétrico.

Não muito raro, devido às exigências do modelo estatístico paramétrico (normalidade dos dados, homogeneidade das variâncias de tratamentos), os modelos não-paramétricos apresentam maior poder, permitindo, nestes casos, a obtenção de conclusões mais acuradas.

O teste de Kruskal-Wallis foi introduzido em 1952, como um competidor ou um substituto do teste F do campo paramétrico. Sua finalidade é averiguar se k amostras independentes (k grupos, por exemplo) seriam provenientes de uma mesma população ou de populações idênticas, ou de populações distintas.

Admitindo k tratamentos, o teste nos permite averiguar se há diferença entre pelo menos dois deles. As hipóteses aqui avaliadas são idênticas às apresentadas no modelo de análise de variância, sendo assim concluído pela não existência de diferença entre os grupos quando é obtido um valor p grande, geralmente superior à 0,05. (Campos, 1979; Siegel e Castellan, 2006).

A estatística de teste é dada pela equação abaixo:

$$KW = \left[ \frac{12}{n(n+1)} \sum_{j=1}^k n_j \bar{R}_j^2 \right] - 3(n+1)$$

onde  $k$  = número de grupos

$n_j$  = número de casos na  $j$ -ésima amostra

$n$  = número de casos na amostra Combinada ( a soma dos  $n_j$  's)

$\bar{R}_{j2}$  = média dos postos no  $j$ -ésimo grupo

Tabela 18 – Teste de Kruskal-Wallis.

<b>Tempo</b>	<b>Material</b>	<b>N</b>	<b>Posto médio</b>	<b>Valor-p</b>
T0	Coltex <sup>®</sup> fine / Coltoflax <sup>®</sup>	40	66,60	0,377
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	58,73	
	Speedex <sup>®</sup>	40	56,18	
	Total	12		
		0		
T1	Coltex <sup>®</sup> fine/ Coltoflax <sup>®</sup>	40	66,83	0,369
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	56,98	
	Speedex <sup>®</sup>	40	57,70	
	Total	12		
		0		
T2	Coltex <sup>®</sup> fine/ Coltoflax <sup>®</sup>	40	65,58	0,504
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	56,78	
	Speedex <sup>®</sup>	40	59,15	
	Total	12		
		0		
T3	Coltex <sup>®</sup> fine/ Coltoflax <sup>®</sup>	40	64,35	0,599
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	60,68	
	Speedex	40	56,48	
	Total	12		
		0		
T4	Coltex <sup>®</sup> fine/ Coltoflax <sup>®</sup>	40	62,30	0,911
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	60,23	
	Speedex <sup>®</sup>	40	58,98	
	Total	12		
		0		
T5	Coltex <sup>®</sup> fine/ Coltoflax <sup>®</sup>	40	64,45	0,653
	Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	40	59,63	
	Speedex <sup>®</sup>	40	57,43	
	Total	12		
		0		

Pela Tabela 18 observa-se que para cada um dos tempos separadamente não existe diferença estatisticamente significativa entre os materiais. Sendo assim, os dois grupos de materiais apresentaram o mesmo comportamento em todos os tempos estudados.

Com o intuito de verificar se houve diferença estatisticamente significativa entre os tempos estudados, para cada material, foi realizado o teste de Friedman. O teste de Friedman foi introduzido em 1937. Seu principal objetivo é comparar a distribuição de duas ou mais variáveis, ou seja, se  $K$  amostras dependentes ( $K$  grupos) são provenientes de uma mesma população. Em outras palavras, testa-se a hipótese nula de que  $K$  variáveis dependentes vêm de uma mesma população. Para cada amostra, as  $K$  variáveis são ordenadas de 1 a  $K$ . O teste estatístico é baseado nestes postos. O teste de Friedman é uma extensão do teste de Wilcoxon de Postos Sinalizados.

O teste de Friedman determina se os totais dos postos (indicados por  $R_j$ ) para cada variável diferem significativamente dos valores que seriam esperados devido ao acaso. (Campos, 1979; Siegel, e Castellan Jr., 2006). Para fazer este teste, o valor da estatística, ( $F_r$ ) foi calculado por:

$$F_r = \left[ \frac{12}{nk(k+1)} \sum_{j=1}^k R_j^2 \right] - 3n(k-1)$$

onde  $n$  = número de linhas (observações)

$k$  = número de colunas (variáveis)

$R_j$  = soma dos postos para a  $j$ -ésima variável.

Uma vez detectada a existência de diferença entre os seis tempos de interesse torna-se necessário identificar os tempos que diferem entre si. Para isso foi utilizado o teste de Wilcoxon, que é indicado para comparar dois tratamentos quando os dados são obtidos através do esquema de pareamento. Os seguintes passos devem ser seguidos na sua construção:

1. Calcular a diferença entre as observações para cada par.
2. Ignorar os sinais das diferenças e atribuir postos a elas.
3. Calcular a soma dos postos ( $S$ ) de todas as diferenças negativas (ou

positivas). (Campos, 1979; Siegel e Castellan, 2006).

A estatística de teste é dada pela equação abaixo:

$$Z = \frac{S - \frac{n(n+1)}{4}}{\sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{24}}}$$

onde S = soma dos postos de todas as diferenças negativas ou positivas

n = número de linhas (observações)

Porém, como existem 15 comparações possíveis, para que se tenha um nível de significância global de 5%, o nível de significância de 0,05 deve ser dividido por 15. Dessa forma o nível de significância a ser utilizado, para as comparações de dois tempos, é igual a 0,003.

Tabela 19 – Teste de Friedman

<b>Material</b>	<b>Tempo</b>	<b>Posto médio</b>	<b>Valor-p</b>
Coltex <sup>®</sup> fine / Coltoflax <sup>®</sup>	T0	5,25	0,000
	T1	4,85	
	T2	3,88	
	T3	2,40	
	T4	2,08	
	T5	2,55	
Optosil <sup>®</sup> Comfort / Xantopren <sup>®</sup> VL Plus	T0	4,80	0,000
	T1	4,70	
	T2	3,55	
	T3	2,73	
	T4	2,48	
	T5	2,75	
Speedex <sup>®</sup>	T0	5,03	0,000
	T1	4,65	
	T2	4,40	
	T3	2,30	
	T4	2,30	
	T5	2,33	

A Tabela 19 mostra que existe diferença estatisticamente significativa entre os tempos para os três materiais estudados (valor-p = 0,000).

Observando as Tabelas 20 a 24 identificamos para cada material diferenças estatisticamente significativas (valor-p <0,003) entre os vários tempos.

Tabela 20: Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T0 X T1	Postos negativos	26	20,12	523,00	0,129
	Postos positivos	14	21,21	297,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T2	Postos negativos	31	21,71	673,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	9	16,33	147,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T3	Postos negativos	38	20,76	789,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	2	15,50	31,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T4	Postos negativos	38	21,32	810,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	2	5,00	10,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T5	Postos negativos	37	21,30	788,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	3	10,67	32,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 21: Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T1 X T2	Postos negativos	31	21,61	670,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	9	16,67	150,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T3	Postos negativos	36	22,11	796,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	4	6,00	24,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T4	Postos negativos	38	21,42	814,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	2	3,00	6,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T5	Postos negativos	35	21,40	749,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	5	14,20	71,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 22: Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
<b>T2 X T3</b>	Postos negativos	33	21,21	700,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	7	17,14	120,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T2 X T4</b>	Postos negativos	34	22,85	777,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	6	7,17	43,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T2 X T5</b>	Postos negativos	30	21,63	649,00	<b>0,001</b>
	Postos positivos	10	17,10	171,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 23: Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Coltex® fine/Coltoflax®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
<b>T3 X T4</b>	Postos negativos	24	23,63	567,00	0,035
	Postos positivos	16	15,81	253,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T3 X T5</b>	Postos negativos	19	20,89	397,00	0,861
	Postos positivos	21	20,14	423,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 24: Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Coltex® fine/Coltoflax®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
<b>T4 X T5</b>	Postos negativos	17	15,71	267,00	0,055
	Postos positivos	23	24,04	553,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Na tabela 20 podemos observar os valores p para o material Coltex® fine / Coltoflax®, onde pode-se notar que entre os tempos T0 (imediatamente após a presa) e T1 (30 minutos após a presa), não houve diferença estatisticamente significativa. Porém, a partir do tempo T2 (duas horas após a presa) até o tempo T5 (sete dias após a presa), houve diferença estatisticamente significativa entre T0 e os demais. Diante desse fato, pode-se inferir que o material deve ser modelado em até trinta minutos após a presa. Nas Tabelas 21 e 22 pode-se notar que entre os tempos T1 e T2 e todos os demais, houve diferença estatisticamente significativa, mostrando que o material continua a se alterar nesses tempos. Nas Tabelas 23 e 24, observa-se que entre o tempo T3 (24 horas após a presa) e T4 (72 horas após a presa) e seus sucessores, a diferença não foi estatisticamente significativa, indicando decréscimo na alteração dimensional a partir de 24 horas após a presa.

Nas Tabelas 25 a 29 observa-se a comparação entre os tempos para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus, onde nota-se que o comportamento deste material foi similar ao Coltex® fine / Coltoflax®.

Tabela 25: Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
<b>T0 X T1</b>	Postos negativos	21	24,62	517,00	0,150
	Postos positivos	19	15,95	303,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T0 X T2</b>	Postos negativos	30	22,57	677,00	0,000
	Postos positivos	10	14,30	143,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T0 X T3</b>	Postos negativos	35	20,17	706,00	0,000
	Postos positivos	5	22,80	114,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T0 X T4</b>	Postos negativos	33	22,24	734,00	0,000
	Postos positivos	7	12,29	86,00	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T0 X T5</b>	Postos negativos	33	21,85	721,00	0,000
	Postos positivos	7	14,14	99,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 26: Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T1 X T2	Postos negativos	29	21,41	621,00	0,005
	Postos positivos	11	18,09	199,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T3	Postos negativos	32	21,56	690,00	0,000
	Postos positivos	8	16,25	130,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T4	Postos negativos	35	21,00	735,00	0,000
	Postos positivos	5	17,00	85,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T5	Postos negativos	33	21,33	704,00	0,000
	Postos positivos	7	16,57	116,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 27: Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T2 X T3	Postos negativos	26	22,58	587,00	0,017
	Postos positivos	14	16,64	233,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T2 X T4	Postos negativos	29	20,79	603,00	0,009
	Postos positivos	11	19,73	217,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T2 X T5	Postos negativos	26	21,38	556,00	0,050
	Postos positivos	14	18,86	264,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 28: Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p $p < 0,003$
<b>T3 X T4</b>	Postos negativos	22	21,89	481,50	0,337
	Postos positivos	18	18,81	338,50	
	Empates	0			
	Total	40			
<b>T3 X T5</b>	Postos negativos	20	22,60	452,00	0,572
	Postos positivos	20	18,40	368,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 29: Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p $p < 0,003$
<b>T4 X T5</b>	Postos negativos	18	22,00	396,00	0,851
	Postos positivos	22	19,27	424,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Ao observar a Tabela 25, nota-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre os tempos T0 (imediatamente após a presa) e T1 (30 minutos após a presa) o que não ocorreu entre o tempo T0 e os demais. Então, o material também deveria ser modelado em até trinta minutos após a presa. Na Tabela 26, pode-se perceber que só não houve diferença estatisticamente significativa entre o tempo T1 e T2, indicando que o material continuou a alterar-se nos demais tempos. Já nas Tabelas 27, 28 e 29, observa-se que entre os tempos T2 e T3 e os demais sucessores e entre os tempos T4 e T5, a diferença não foi estatisticamente significativa, indicando decréscimo na alteração dimensional a partir de 2 horas após a presa.

Nas Tabelas 30 a 34 observa-se a comparação entre os tempos para o material Speedex®, onde nota-se que o comportamento deste material foi diferenciado em relação aos materiais Coltex® fine/Coltoflax® e Optosil® Comfort/Xantopren® VL

Plus.

Tabela 30: Comparação entre o tempo T0 e seus sucessores para o material Speedex®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T0 X T1	Postos negativos	21	21,71	456,00	0,536
	Postos positivos	19	19,16	364,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T2	Postos negativos	29	19,31	560,00	0,044
	Postos positivos	11	23,64	260,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T3	Postos negativos	36	21,50	774,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	4	11,50	46,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T4	Postos negativos	38	20,05	762,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	2	29,00	58,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T0 X T5	Postos negativos	37	20,68	765,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	3	18,33	55,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 31: Comparação entre o tempo T1 e seus sucessores para o material Speedex®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T1 X T2	Postos negativos	19	24,84	472,00	0,405
	Postos positivos	21	16,57	348,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T3	Postos negativos	37	21,46	794,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	3	8,67	26,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T4	Postos negativos	37	21,41	792,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	3	9,33	28,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T1 X T5	Postos negativos	34	21,91	745,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	6	12,50	75,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 32: Comparação entre o tempo T2 e seus sucessores para o material Speedex®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T2 X T3	Postos negativos	35	22,40	784,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	5	7,20	36,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T2 X T4	Postos negativos	35	22,89	801,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	5	3,80	19,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T2 X T5	Postos negativos	34	22,15	753,00	<b>0,000</b>
	Postos positivos	6	11,17	67,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 33: Comparação entre o tempo T3 e seus sucessores para o material Speedex®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T3 X T4	Postos negativos	18	18,33	330,00	0,2892
	Postos positivos	22	22,27	490,00	
	Empates	0			
	Total	40			
T3 X T5	Postos negativos	22	17,73	390,00	0,788
	Postos positivos	18	23,89	430,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Tabela 34: Comparação entre o tempo T4 e seu sucessor para o material Speedex®

Comparação		N	Posto médio	Soma dos postos	Valor-p p < 0,003
T4 X T5	Postos negativos	20	21,70	434,00	0,747
	Postos positivos	20	19,30	386,00	
	Empates	0			
	Total	40			

Pela análise da Tabela 30, nota-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre os tempos T0 (imediatamente após a presa) e T1 (30 minutos após a presa) e ainda entre T0 e T2 (duas horas após a presa). A partir de 24 horas após

a presa, a diferença entre T0 e os demais tempos sucessivos passa a ser estatisticamente significativa, sugerindo que o material pode ser modelado em até duas horas após a presa, sem sofrer alterações dimensionais. Na comparação entre T1 e os demais tempos sucessivos, na Tabela 31, nota-se que só não há significância estatística na diferença entre T1 e T2, indicando que o material continuou a alteração nos demais tempos, o que foi encontrado também para o material Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus. As Tabelas 32, 33 e 34 evidenciam que as diferenças entre T3 e T4, T3 e T5 e T4 e T5 não foram estatisticamente significativas, sugerindo que a maior alteração dimensional ocorre até o tempo de 24 horas após a presa, o que foi observado também para o material Colt看® fine/Coltoflax®.

Diante destes resultados pode-se notar que apesar de realmente existirem mudanças na composição das novas siliconas de condensação, demonstradas na caracterização físico-química, estas não foram suficientes para tornar a estabilidade dimensional destes materiais similar à estabilidade dimensional das siliconas de adição. Além disso, os dois materiais modificados tiveram características tanto físico-químicas quanto de comportamento dimensional diferentes, o que vem a reforçar a afirmação feita por Craig et al. (1990), de que apesar de generalizações poderem ser feitas sobre as propriedades dos tipos de materiais elastoméricos de moldagem, nem todos os produtos do mesmo tipo e classe teriam as mesmas qualidades; assim, o material deveria ser selecionado com base em valores experimentais e não no tipo geral de material de moldagem. O tempo seguro para obtenção de modelos para os materiais Colt看® fine/Coltoflax® e Optosil® Comfort/Xantopren® VL Plus continua sendo de no máximo trinta minutos, como preconizado na literatura pela maioria dos autores, para as siliconas de condensação. (Stackhouse, 1970; Lacy et al.,1981; Ciesco et al.,1981; Tjan et al.,1986; Craig e Sun,1994; e Anusavice, 1998). Já o material Speedex® pode ter seus moldes armazenados por até duas horas após a moldagem, sem perda de precisão. Estes resultados foram contrastantes com aqueles encontrados por Valle, Sousa e Eduardo (1998) e Starling (2003), nos quais o material Speedex® permaneceu estável até o tempo de 7 dias após o armazenamento. Mas estão de acordo com os resultados encontrados por Guimarães *et al.* (1998), Nishioka et al. (2000). De maneira geral, os resultados da análise dimensional foram concordantes com os resultados obtidos na termogravimetria dos materiais leves polimerizados

que apontaram para uma melhor estabilidade de composição durante o armazenamento do material Speedex<sup>®</sup>, em relação aos outros materiais de consistência leve estudados, indicando que as mudanças na composição durante o armazenamento dos materiais está relacionada à estabilidade dimensional dos mesmos.

## 7 – Conclusões

Diante dos resultados obtidos neste estudo, parece lícito concluir que:

- Houve diferença na composição das Siliconas de Condensação modificadas em relação à convencional apenas nas pastas base de consistência leve, tanto na fração polimérica quanto na carga. As pastas base de consistência densa são similares nos três materiais estudados, e a pasta densa do material Speedex e do material Coltoflax parecem apresentar a mesma composição química.
- As siliconas de condensação liberam etanol após a presa clínica, durante todo o período estudado, indicando que a polimerização continua após a remoção do molde da cavidade bucal e durante o armazenamento do mesmo.
- As mudanças de composição dos materiais modificados não foram suficientes para torná-los similares às siliconas de adição no que diz respeito à estabilidade dimensional.
- Os materiais Coltex<sup>®</sup> fine/Coltoflax<sup>®</sup> e Optosil<sup>®</sup> Comfort/Xantopren<sup>®</sup> VL Plus devem ser modelados em no máximo trinta minutos após a obtenção do molde e o material Speedex<sup>®</sup> pode ter sua modelagem atrasada por até duas horas após a moldagem.
- Todos os materiais estudados não apresentaram estabilidade térmica durante aquecimento.
- O CETL na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 37°C foi mais elevado nos materiais leves que nos materiais densos e no material convencional que nos materiais modificados.
- Os testes de IV HATR e RMN <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C não foram suficientes para a identificação precisa dos componentes específicos de cada material, que pudessem estar relacionados ao aumento da estabilidade dimensional dos materiais.
- O material Speedex<sup>®</sup> apresentou melhor comportamento identificado na termogravimetria quando armazenado, e também menor alteração dimensional que os demais materiais.

## 8 - Referências

1. Abbade DA, Nakandakari S, Mendes AJ. Moldes em Prótese fixa. Revista Gaúcha de Odontologia. 1983; 31 (1):11-14.
2. Alian GA, Powers JM. Properties of DCP condensation silicone impression material. J. Dent. Res. 1998, 77: 764 [Resumo IADR n. 1061].
3. Almeida EES, Kimpara ET, Nishioka RS, Bottino MA, Neisser MP. Estudo da alteração dimensional em silicones para moldagem polimerizados por reação de condensação. Revista da Faculdade de Odontologia de Bauru. 2000; 10 (4): 275-81.
4. Anusavice KJ. Materiais de moldagem elastoméricos não - aquosos. In: Phillips Materiais Dentários. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan; 1998. p. 83-106.
5. Asgar K. Elastic Impression Materials. Dent Clin North Am. 1971; 15(1): 81-87.
6. Barthel H, Nikitina E. INS and IR study of intermolecular interactions at fumed silica-polydimethylsiloxane interphase. Part 1. Polydimethylsiloxane models. Silicon Chemistry. 2002; 1: 239-247.
7. Bell JW, Fraunhofer JA. The handling of elastomeric impression materials: a review. J Dent. 1975; 3(5): 229-35.
8. Borrelly DF. Estudo comparativo da degradação de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. [dissertação de mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica, Engenharia Química. Universidade de São Paulo, 2002.

9. Braden M. Dimensional stability of condensation silicone rubbers. *Biomaterials*. 1992; 13(5): 333-36.
10. Brown D. Factors affecting the dimensional stability of elastic impression materials. *J Dent*. 1973;1 (6): 265-74, Aug.
11. Campos H. *Estatística Experimental Não-Paramétrica*. Piracicaba: Departamento de Estatística e Matemática – ESALQ/USP. 1979
12. Ciesco NJ, Malone WFP, Sandrik JL, Mazur B. Comparison of elastomeric impression materials used in fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent*. 1981; 45(1): 89-94.
13. Ciolla R. *Fundamentos da cromatografia à gás*. São Paulo, Editora Edgard Blucher; 1985.
14. Chen SY, Liang WM, Chen FN. Factors affecting the accuracy of elastomeric impression materials. *J Dent*. 2004; 32: 603-9.
15. Cohen J. *Statistical Power Analysis for behavioral Sciences*. Hillsdale, Editora Lawrence Erlbaum associates. 1988.
16. Combe EC, Grant AA. The selection and properties of materials for dental practice. *Brit. Dent. J.*, 1973; 134(6): 197-200.
17. Conley RT. Infrared spectra of polymers and resins. In: *Infrared spectroscopy*. Boston: Editora ALIN and BACON ;1970. p. 240-56.
18. Craig R G, Powers, J. Impression materials. In: *Dental Materials*. Editora Mostby; 2000. p.138- 78.
19. Craig RG, Sun Z. Trends in elastomeric impression materials. *Oper Dent*. 1994; 19(4): 138-45.

20. Craig RG, Urquiola NJ, Liu CC. Comparison of commercial elastomeric impression materials. *Oper Dent.* 1990; 15(3):94-104.
21. Fano V, Gennari PU, Ortalli I. Dimensional stability of silicone-based impression materials. *Dent Mater.* 1992; 8(2):105-9.
22. Farah JW, Clarck AE, Ainpour PR. Elastomeric Impression Materials. *Oper Dent.* 1981; 6(1):15-19.
23. Guimarães JGA, Neto PC, Corrêa I, Muench A, Grande R. Avaliação da estabilidade dimensional de um novo elastômero para moldagem. In: 15<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica, 1998: 102. Águas de São Pedro; São Paulo; Brasil.
24. Giovannini JFBG, Poletto LTA, Lanza MD, Souza EL. Avaliação da contração de polimerização de uma silicona de reação por condensação. *PCL.* 2001; 3(14): 284-9.
25. Hall AD, Patel M. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: Headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS. *Polymer degradation and stability.* 2006; 91: 2532-9.
26. Kim KM, Lee JS, Kim KN, Shin SW. Dimensional changes of dental impression materials by thermal changes. *Journal of Biomedical Materials Research.* 2001; 58(3): 217-20.
27. Kreuz B, Dusembery R. University of Michigan- Dear born. Using the Horizontal Attenuated Total Reflectance (HATR) attachment for the FTIR to measure the spectrum of solid materials. 2002. <http://www.umd.umich.edu/casl/natsci/slc/slconline/HATR>

28. Johnson GH, Craig RG. Accuracy of four types of rubber impression materials compared with time of pour and a repeat pour of models. *J Prosthet Dent.* 1985; 53(4): 377- 85.
29. Lacy AM, Bellman T, Fukui H, Jendresen MD. Time-dependent accuracy of elastomers impression materials. Part I: Condensation silicones. *J Prosthet Dent.* 1981; 45(2): 209-15.
30. Liu J, Xu T, Gong M, Fu Y. Fundamental studies of a new hybrid (inorganic-organic) positively charged membrane. II. Membrane preparation via alcoholysis reaction and amination process of silicone and titanate coupling agents. *Journal of Membrane Science.* 2005; 264: 87-96.
31. Marcinak CF, Young FA, Draughn RA, Flemming WR. Linear Dimensional changes in elastic impression materials. *J Dent Res.* 1980; 59(7): 1152-55.
32. Marcker VA, Greener EH, Moser JB. Characterization of Crosslink Conversions in network formation of elastomers. *J Dent Res.* 1983; 62(3): 299.
33. McCabe JF, Wilson HJ. Addition cure silicone rubber impression materials. *Br Dent J.* 1978; 145(4): 17-20.
34. Mackenzie RC, Laye PG. Thermal Analysis. *Chem. Brit.* 1986; 22(11), 1005-9.
35. Mello EB, Silva EF, Siqueira APB, Souza DM, Reif GA, Carneiro IL et al. Estabilidade dimensional das siliconas de condensação. *Rev CROMG.* 2002; 8(1): 20-24.

36. Nishioka RS, Almeida EES, Andreatta Filho OD, Balducci I. Avaliação entre um silicone de polimerização por adição e outro por condensação. Rev Odontol. UNESP. 2000; 29(1/2): 93-104.
37. Ohsawa M, Jörgensen KD. Curing contraction of addition-type silicone impression materials. Scand J Dent Res. 1983; 91(1): 51-54.
38. Pamenius M, Ohlson NG. Determination of thermal properties of impression materials. Dent Mater. 1992; 8(2): 140-4.
39. Patel M, Soames M, Skinner AR, Stephens TS. Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanised polysiloxane rubbers. Polymer Degradation and Stability. 2004; 83: 111-16.
40. Park JH, Bae YH, Hidrogels based on poly (ethylene oxide) and poly (tetramethylene oxide) or poly (dimethylsiloxane): syntheses, characterization, in vitro protein adsorption and platelet adhesion. Biomaterials. 2002; 23: 1797 - 808.
41. Petrie CS, Walker MP, O'Mahony AM, Spencer P. Dimensional accuracy and surface detail reproduction of two hydrophilic vinyl polysiloxane impression materials tested under dry, moist, and wet conditions. J Prosthet Dent. 2003; 90: 365-72.
42. Pierri G, Libanori CMB, Matson E. Estudo da estabilidade dimensional de moldagem com siliconas em função de estocagem, tempo de armazenamento, e alívio nas siliconas de condensação. Rev Paul Odont, 1991; 13(4): 8-16.
43. Phillips RW. Physical properties and manipulation of rubber impression materials. JADA. 1959; 59: 454-7.
44. Raso EMG. Estudo comparativo de algumas siliconas de reação por adição através de uma caracterização físico-química e sua possível correlação com a

- evolução de hidrogênio desses materiais [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.
45. Sandrik JL, Sarna T. Temperature of Elastomeric Impression Materials While setting in The Mouth. *J Dent Res.* 1980; 59(11): 1985-6.
46. Shih WC, Ma CCM, Yang JC, Gu JT, Tsai LD. Synthesis and characterization of polycarbonate/polydimethylsiloxane multiblock copolymer prepared from dimethylsiloxane and various aromatic dihydroxyl monomers. *J Applied Polymer Science.* 2000; 75: 545-52.
47. Siegel S, Castellan Jr NJ. Estatística não-paramétrica para ciências do comportamento. Porto Alegre: Editora Artmed; 2006.
48. Silverstein RM, Bassler GC, Morrill, TC. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois; 1994.
49. Solomons TWG, Química Orgânica. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos; 1983; 1.
50. Skoog DA, Holler FJ, Neiman TA. Princípios de Análise Instrumental. Porto Alegre: editora Bookman. 2002.
51. Speyer R F. Thermal Analysis of Materials. New York: Editora Marcel Dekker, Inc. 1994.
52. Stackhouse JA. The accuracy of stone dies made from rubber impression materials. *J Prosthet Dent.* 1970; 24(4): 377- 85.
53. Stackhouse JA. A comparison of elastic impression materials. *J Prosthet Dent.* 1975; 34(3): 305- 13.

54. Starling J. Avaliação da alteração dimensional de siliconas de reação por condensação e adição, em função dos modelos de gesso obtidos em diferentes tempos de armazenamento dos seus moldes. [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
55. Tjan AHL, Whang SB, Tjan AH, Sarkissian R. Clinically oriented evaluation of the accuracy of commonly used impression materials. *J Prosthet Dent.* 1986; 56(1): 4- 8.
56. Tomlin HR, Osborne J. Some Observations on Silicone Impression Materials. *Br Dent J.* 1958; 2: 407-12.
57. Valderhaug J, Fløystrand F. Dimensional stability of elastomeric impression materials in custom-made and stock trays. *J. Pros. Dent.* 1984; 52(4): 514- 17.
58. Valle TE, Sousa MA, Eduardo CP. Avaliação da estabilidade dimensional de uma silicona de condensação. In: 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica, 1998: 102. Águas de São Pedro; São Paulo; Brasil.
59. Wilson HJ. Impression Materials. *Br Dent J.* 1988; 164(9): 221-25.
60. Yilgor I, Ylgor E. Thermal stabilities of end groups in hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane oligomers. *Polymer Bulletin.* 1998; 40: 525-532.