

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-graduação em Odontologia



Tese

Caracterização e propriedades mecânicas de uma resina microhíbrida e de uma nanoparticulada e avaliação da resistência de união em reparo por microtração

Sinval Adalberto Rodrigues Junior

Pelotas, 2008

SINVAL ADALBERTO RODRIGUES JUNIOR

**Caracterização e propriedades mecânicas de uma
resina microhíbrida e de uma nanoparticulada e avaliação da
resistência de união em reparo por microtração**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Área de Concentração em Dentística da Faculdade de Odontologia de Pelotas da UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Della Bona

Co-orientadores: Prof. Dr. Jack Liborio Ferracane

Prof. Dr. Flávio Fernando Demarco

PELOTAS

Rio Grande do Sul – Brasil

2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R696c Rodrigues Junior, Sinval Adalberto
Caracterização e propriedades mecânicas de uma resina
microhíbrida e de uma nanopartícula e avaliação de resistência de
união em reparo por microtração / por Sinval Adalberto Rodrigues
Júnior – 2008.
166p.

Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em
Odontologia. Faculdade de Odontologia. Universidade Federal de
Pelotas, 2006. “Orientação: Prof. Dr. Álvaro Della Bona, Co-
orientação Prof. Dr. Flávio Fernando Demarco, Prof. Dr. Jack
Liborio Ferracane”

1. Dentística .2. Resina Composta. 3. Reparo. 4. Resistência de
união. I .Título.

Banca examinadora

Professor Doutor Álvaro Della Bona (Orientador)

Professor Doutor Luiz Felipe Valandro

Professor Doutor Evandro Piva

Professora Doutora Adriana Fernandes da Silva Piva

Professora Doutora Márcia Bueno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

A meus pais Sinval e Marli, pelo amor e dedicação impressos na nossa educação e formação. Amo vocês!

À minha irmã Letícia, pela amizade e companheirismo sempre presentes na nossa relação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Álvaro Della Bona, pela dedicação incondicional ao projeto e pela orientação, que se estendeu a aspectos que vão além da prática científica. Teu exemplo de profissionalismo e ética é um modelo a ser seguido.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Flávio Fernando Demarco, pelo crédito dado desde a iniciação científica e por ter dado início ao processo de minha ida aos EUA.

À professora Ms. Daniela Vilas Boas, pela dedicação investida no meu preparo para a docência e pesquisa. Me ensinaste muito mais do que o inglês.

À CAPES, pela bolsa de doutorado sanduíche disponibilizada (protocolo no. 3640/05-1).

Ao meu co-orientador estrangeiro Professor Dr. Jack L. Ferracane, pela receptividade e esforço em me fazer sentir à vontade tão longe de casa e por repartir a bagagem científica que o faz tão respeitado no mundo todo.

À equipe da OHSU (Oregon Health and Science University), em especial ao **Departamento de Biomateriais**, formado pelos **Professores Dr. David Maller, Dr. Ronald Sakaguchi, Dr. John Mitchell e Thomas Hilton** que, juntamente com o **Professor Dr. Jack L. Ferracane**, não mediram esforços em tornar possível a execução do meu projeto de pesquisa.

Ao engenheiro Jerry Adey, braço direito do 'Dr. Maller', por dividir sua experiência no preparo de amostras e utilização do MEV comigo.

Aos amigos Lawrence Musanje, Takatsugo Yamamoto, Felipe Schneider, Carmem Pfeifer, Mary Waller e Harry Davis. Sinto muita falta de vocês! Torço para que estejam todos bem.

A meu primo Aldo Baccarin, pelo apoio dado, principalmente ao final de minha estadia nos EUA.

Ao coordenador do curso de Pós-Graduação Professor Dr. Evandro Piva pela atenção dada ao meu retorno.

Aos colegas da primeira turma do doutorado em Dentística da FO-UFPel (Fábio Lima, Fábio Herrmann, Antônio, Elenara e Elaine) pelo tempo de convívio e compartilhamento de experiência científica.

Aos novos colegas Giana, Rafael, Henrique, Rodrigo, Fabrício, Tiago, Thiago, Sandrina, Marcos, Márcio, Luiz Eduardo, Renata, Sônia, Glória, Sílvia, Raquel e Paula. Valeu pelo tempo de convívio e troca de experiências.

À gurizada do mal Marquito, Baia, Hique e Lund. São o orgulho do véio!!!

NOTAS PRELIMINARES

A presente Tese foi redigida segundo o Manual de Normas para Dissertações, Teses e Trabalhos Científicos da Universidade Federal de Pelotas de 2006, adotando o Nível de Descrição 4 – Estruturas em Artigos, que consta no Apêndice D do referido manual.

As tabelas e figuras apresentadas nos artigos foram posicionadas junto ao texto para facilitar a visualização.

A metodologia descrita no projeto de pesquisa foi adaptada aos protocolos definidos e empregados pelo departamento de Biomateriais da OHSU (Oregon Health and Science University), podendo, portanto, ter sido modificada nos artigos.

RESUMO

RODRIGUES JUNIOR, Sinval Adalberto. **Caracterização e propriedades mecânicas de uma resina composta microhíbrida e de uma nanoparticulada e avaliação da resistência de união em reparo por microtração**. 2008. 166f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O reparo de restaurações de resina composta como alternativa à substituição das mesmas foi possível a partir do desenvolvimento da adesão. Entretanto, um grande número de Escolas de Odontologia ainda se recusa a considerá-lo como procedimento factível, principalmente devido à escassez de evidência científica acerca do assunto. Fatores relativos às resinas compostas, como sua microestrutura e composição, são fundamentais na determinação de seu desempenho clínico, já que determinam suas propriedades físicas e mecânicas. Da mesma forma, tais fatores influenciam a qualidade do tratamento de superfície realizado em resinas compostas envelhecidas para reparo das restaurações. Assim, este estudo visou caracterizar duas resinas compostas disponíveis comercialmente, uma microhíbrida (Filtek Z250TM – 3M/ESPE – Z2) e uma nanoparticulada (Filtek SupremeTM – 3M/ESPE – SU) e testar a influência de suas características microestruturais e composicionais na resistência de união a uma resina de reparo com tratamentos de superfície diferentes. A caracterização da microestrutura e composição foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS). Várias propriedades foram determinadas: percentual de carga em massa (wt%), resistência à flexão (σ_f), módulo de Weibull (m), resistência característica (σ_0), tenacidade de fratura (K_{Ic}), dureza (H), grau de conversão (GC) e módulo de elasticidade dinâmico (E). Os defeitos críticos (c) resultantes das fraturas do teste de flexão foram identificados, caracterizados e mensurados. A resistência de união em reparo (σ) foi realizada após o envelhecimento das resinas, através do teste de microtração. As superfícies das resinas compostas envelhecidas foram condicionadas com ácido hidrofúorídrico (HA), abrasão com broca (AB), jateamento com óxido de alumínio (AO) e silicatização (*silica coating* – SC), e tratadas com silano (SI), sistema adesivo (SB) ou a associação de ambos (SI+SB). O comportamento de fratura (representado pela σ_f e pela K_{Ic}) e a

confiabilidade estrutural (representada por m e σ_0) dos materiais foi similar. A Z2 apresentou maior wt%, H e E que a SU. O GC foi similar na superfície superior dos cp, porém na inferior (a 2mm de profundidade) o GC da SU foi significativamente menor. A σ foi afetada tanto pelo tipo de resina composta quanto pelos tratamentos de superfície. A Z2 apresentou σ maior que a SU em reparo. Os tratamentos de superfície baseados no jateamento de partículas (AO e SC) produziram os maiores valores de σ , independente do *primer* utilizado. O HA produziu os menores valores de σ , devendo ser evitado em situações de reparo. O reparo de restaurações de resina composta é dependente da microestrutura e da composição da resina a ser reparada e pode ser efetuado através das técnicas envolvendo o jateamento de partículas associadas a um *primer*.

Palavras-chave: resina composta, caracterização, propriedades mecânicas, reparo, resistência de união

ABSTRACT

RODRIGUES JUNIOR, Sinval Adalberto. **Caracterização e propriedades mecânicas de uma resina composta microhíbrida e de uma nanoparticulada e avaliação da resistência de união em reparo por microtração.** 2008. 166f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Repairing composite restorations instead of replacing them became possible with the development of adhesion. Nevertheless, a considerable number of Schools of Dentistry still refuses to consider the repair as a feasible procedure, mainly due to the lack of scientific evidence supporting it. Factors related to the composites, such as their microstructure and composition, are determining of their clinical performance, since they determine the composite's physical and mechanical properties. Likewise, they also influence the quality of the surface treatment of the aged composites in repair situations. Thus, this study aimed to characterize two commercial composites – a microhybrid (Filtek Z250TM – 3M/ESPE – Z2) and a nanofill composite (Filtek SupremeTM – 3M/ESPE – SU) and test the influence of their microstructural and compositional characteristics on the bond strength to a repair composite with different surface treatments. The characterization of the composites microstructure and composition was performed through scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersive spectroscopy (EDS). Several properties were determined: filler weight percentage (wt%), flexural strength (σ_f), Weibull modulus (m), characteristic strength (σ_0), fracture toughness (K_{Ic}), hardness (H), degree of conversion (DC) and dynamic elastic modulus (E). The critical defects (c) resulting from the flexural strength test were identified, characterized and measured. The repair bond strength (σ) was tensile tested after the aging of the composites. The surfaces of the aged composites were conditioned with hydrofluoric acid (HA), bur abrasion (AB), sandblasting with aluminum oxide particles (AO) and silica coating (SC), and treated with silane (SI), adhesive system (SB) or the association of both (SI+SB). The fracture behavior (represented by σ_f and K_{Ic}) and the structural reliability (represented by m and σ_0) were similar for both composites. Z2 presented higher wt%, H and E than SU. The DC was similar in the top surface of the specimen. However, the DC of SU decreased at 2-mm depth. The σ was affected by

both, the type of composite and the surface treatment. Z2 presented higher repair σ than SU. The surface treatments based on the sandblasting of particles (AO and SC) produced higher σ , independent of the primer used. HA produced the lowest σ values, and should be avoided in repair situations. The repair of composite restorations is dependent upon the microstructure and the composition of the composite and might be performed sandblasting the surface either with aluminum oxide particles or silica oxide particles associated to a primer.

Keywords: composite, characterization, mechanical properties, repair, bond strength

LISTA DE FIGURAS

Artigo 1

- Figura 1.** Configurações dos testes de flexão por 3 pontos (A) e por 4 pontos (B)..... 79
- Figura 2.** Curvas da probabilidade cumulativa de falha por flexão de ambas, Filtek Supreme™ (SU) e Filtek Z-250™ (Z2) com os testes por 3 pontos (3P) e 4 pontos (4P)..... 84
- Figura 3.** Defeitos associados ao início da fratura..... 86

Artigo 2

- Figura 1.** Configuração do cp para determinação da tenacidade de fratura pelo método SENB..... 109
- Figura 2.** Fotomicrografia (MEV em modo de elétrons retro-espalhados) representativa da microestrutura da Z2 e da SU..... 111
- Figura 3.** Análise semi-quantitativa em EDS representativa da sílica presente na fase dispersa (carga) da resina composta SU..... 112
- Figura 4.** Fotomicrografias em MEV das superfícies fraturadas revelando defeitos críticos representativos..... 115

Artigo 3

- Figuras 1-4.** Fotomicrografias em MEV em SEI e BSI das superfícies das resinas compostas tratadas com ácido hidrofúorídrico (HA) e abrasão com ponta diamantada (AB)..... 140
- Figuras 5-8.** Fotomicrografias (MEV) em SEI (A) e BSI (B) das superfícies das resinas compostas jateadas com alumina (AO) e *silica coating* (SC)..... 141
- Figura 9.** Imagens de MEV em SEI de um cp da resina composta SU condicionado com AO+SI+SB..... 145

LISTA DE TABELAS

Projeto de pesquisa

Tabela 1. Composição e instruções de manipulação das resinas compostas Filtek Z250 TM e Filtek Supreme TM , de acordo com o fabricante.....	33
Tabela 2. Divisão dos grupos de acordo com o tipo de resina composta e tratamento superficial.....	55
Tabela 3. Relação dos materiais, cores, lotes e fabricantes.....	58

Artigo 1

Tabela 1. Composição e tempo de fotoativação das resinas compostas Filtek Z250 TM e Filtek Supreme TM de acordo com o fabricante.....	81
Tabela 2. Média e desvio-padrão (DP) de resistência à flexão (σ) em MPa, número de corpos-de-prova por grupo (n), resultados do teste t -Student ($\alpha=0,05$), coeficiente de variação (CV), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), intervalo de confiança de 95% para m , resistência característica (σ_0) e erro padrão, intervalo de confiança de 95% para σ_0 , coeficiente de correlação (r), probabilidade de falha para 5% da amostra ($\sigma_{0,05}$) e erro padrão.	83
Tabela 3. Análise de fratura (em número de cp (n) e respectivo percentual)..	85

Artigo 2

Tabela 1. Média e (DP) do percentual de carga em massa (wt%), agrupamentos estatísticos e composição da Filtek Z250 TM e Filtek Supreme TM	110
Tabela 2. Valores médios e (DP) de dureza (H) e grau de conversão (GC) das superfícies superior e inferior das resinas e grupamentos estatísticos.....	113
Tabela 3. Valores médios e (DP) da resistência à flexão por 4 pontos (σ_f), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), resistência característica (σ_0) e (EP), tenacidade de fratura (K_{Ic}) mensurada por AF e por SENB, tamanho do defeito crítico (c) e origem das fraturas das resinas compostas testadas...	114

Artigo 3

Tabela 1. Grupos de acordo com o tipo de resina composta e tratamento de superfície.....	135
Tabela 2. Valores médios de resistência de união por microtração (σ) e desvio-padrão (DP), número de cp por grupo (n), rugosidade média (Ra) e DP, coeficiente de variação (CV), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), intervalo de confiança (IC) de 95% do m , resistência característica (σ_0) e EP, IC de 95% da σ_0 , coeficiente de correlação (r), probabilidade de falha de 5% dos cp ($\sigma_{0,05}$) e EP.....	143
Tabela 3. Modo de falha dos espécimes testados em microtração.....	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>et al.</i>	e outros
H	Dureza
σ	Resistência
K_{Ic}	tenacidade de fratura
E	módulo de elasticidade
ρ	Densidade
ν	coeficiente de poisson
m	módulo de weibull
σ_0	resistência característica
mm	milímetro
X	Veze
™	símbolo indicativo de marca registrada
MEV	microscopia eletrônica de varredura
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i> – espectroscopia dispersiva de energia
μm	micrometro
Å	angstrom
CA	Califórnia
EUA	Estados Unidos da América
BSI	<i>back scatter image</i> – imagem em elétron retroespalhado
SEI	<i>secondary electron image</i> – imagem em elétron secundário
kV	quilo volt
nA	nano amper
%	por cento
V_v	fração de volume cristalina
ASTM	<i>Association for Standard and Testing of Materials</i>
P_α	número de pontos da grade sobre os cristais
P_T	número total de pontos
P_P	fração de pontos

A_A	fração de área
\bar{A}	área média
N_A	número dentro de uma área de medida
FTIR	<i>fourier transformed infrared spectroscopy</i> – espectroscopia infravermelha na transformada de fourier
h	hora
°C	graus celsius
s	segundo
cp	corpo-de-prova
KBr	brometo de potássio
C=C	ligação dupla de carbono
cm ⁻¹	centímetro na menos um
Bis-GMA	bisfenol-a-glicidil metacrilato
Bis-EMA	bisfenol-a-glicidil metacrilato etoxilado
TEGDMA	trietileno glicil dimetracrilato
UDMA	uretano dimetacrilato
UK	<i>United Kingdom</i>
ml/min	mililitro por minuto
UV	ultravioleta
nm	nanômetro
ml	microlitro
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> – cromatografia líquida de alta performance
min	minuto
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> – ressonância magnética nuclear
C ¹³	carbono 13
MHz	megahertz
kHz	quilohertz
ppm	parte por milhão
NY	Nova York
N	Newton

ISO	<i>International Standard Organization</i>
MO	microscopia óptica
Z2	Filtek z250
SU	Filtek supreme
<i>n</i>	número
HA	ácido hidrófluorídrico
AB	abrasão
AO	óxido de alumínio
SC	<i>silica coating</i> – cobertura com sílica
SB	Adper Single Bond Plus
SI	silano
CT	controle
α	probabilidade
c	defeito crítico
$\sigma_{0,05}$	probabilidade de falha de 5% da amostra
mW/cm ²	miliwatt por centímetro quadrado
mTorr	militorr
p	probabilidade
DP	desvio padrão
CV	coeficiente de variação
EP	erro padrão
3P	flexão por 3 pontos
4P	flexão por 4 pontos
A ₃	área efetiva no teste de flexão por 3 pontos
A ₄	área efetiva no teste de flexão por 4 pontos
S	superfície total entre os cilindros de suporte
σ_f	resistência à flexão
SENB	<i>single edge notch beam</i>
wt%	percentual de carga em massa
GC	grau de conversão
AF	abordagem (análise) fractográfica

SEM	<i>scanning electron microscopy</i>
FA	<i>fractographic analysis</i>
no.	número
W_0	peso inicial da resina
W_1	peso final da resina (pós queima)
mm^3	milímetro cúbico
NJ	Nova Jersey
KCl	cloreto de potássio
t	espessura
w	largura
V	volume
P	carga
L	comprimento
b	altura
Y	fator geométrico
π	pi
$\sqrt{\quad}$	raíz quadrada
a	eixo menor do defeito crítico (profundidade)
b	eixo maior do defeito crítico (largura)
MPa	megapascal
g/cm^3	grama por centímetro cúbico
GPa	gigapascal
DS	defeito de superfície
DI	defeito interno
ANOVA	análise de variância
RC	resina composta
RCE	resina composta envelhecida
mm^2	milímetro quadrado
Mt	massa de água absorvida no tempo t
M α	massa de água absorvida no tempo α
D	coeficiente de difusão

Bar	unidade de pressão
Ra	rugosidade média

SUMÁRIO

Resumo.....	8
Abstact.....	10
Lista de figuras.....	12
Lista de tabelas.....	13
Lista de abreviaturas e siglas.....	15
1. Projeto de pesquisa.....	23
1.1. Caracterização e propriedades mecânicas de uma resina microhíbrida e de uma nanoparticulada e avaliação da resistência de união por microtração	23
Introdução.....	23
1.2. Caracterização da microestrutura e composição das resinas compostas.	27
Introdução.....	27
Objetivos.....	32
Material e Método.....	32
1.3. Resistência à flexão e análise de Weibull das resinas compostas.....	40
Introdução.....	40
Objetivos.....	43
Material e Método.....	44
1.4. Avaliação da resistência de união das resinas compostas simulando reparo com diferentes tratamentos superficiais.....	47
Introdução.....	47
Objetivos.....	54

Material e Método.....	54
Cronograma.....	64
Orçamento.....	65
Referências.....	66
Artigo 1.....	73
Resumo.....	74
Abstract.....	76
Introdução.....	77
Material e Método.....	81
Resultados.....	83
Discussão.....	86
Conclusão.....	91
Referências.....	93
Artigo 2.....	96
Resumo.....	97
Abstract.....	99
Introdução.....	101
Material e Método.....	104
Resultados.....	110
Discussão.....	115
Conclusão.....	120
Referências.....	122
Artigo 3.....	127
Resumo.....	128
Abstract.....	130

Introdução.....	131
Material e Método.....	133
Resultados.....	139
Discussão.....	146
Conclusão.....	151
Referências.....	152
Conclusões.....	156
Referências.....	157

1. PROJETO DE PESQUISA

1.1. CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA RESINA MICROHÍBRIDA E DE UMA NANOPARTICULADA E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE UNIÃO POR MICROTRAÇÃO

INTRODUÇÃO

A história dos materiais à base de polímeros resinosos se confunde com a história recente da Odontologia. Há mais de 50 anos sendo empregados, são sem sombra de dúvida, os materiais mais versáteis da profissão e, portanto, uma realidade já bem estabelecida.

Os materiais poliméricos com finalidades restauradoras tiveram seu início com a resina acrílica, na década de 30. Estas, por sua vez, apresentavam propriedades altamente deficientes, como a grande contração de polimerização, o manchamento e o grande coeficiente de expansão térmica, que acabavam por causar grandes fendas na interface dente/restauração (Busato *et al.*, 1997). Algumas dessas propriedades obtiveram sensível melhora com o acréscimo de um bisfenol, radical acrílico com boa estabilidade dimensional, à matriz orgânica formada, basicamente, por metil metacrilato de glicidila (GMA). Por fim, estudos do final da década de 50 culminaram com a patente da fórmula desenvolvida por Bowen, em 1962, que passou a ser conhecida como a tríade de Bowen e que é empregada até hoje nos compósitos resinosos.

Compósitos podem ser definidos como uma combinação tridimensional de, pelo menos, dois materiais quimicamente diferentes com uma interface distinta. Assim, a

constituição da resina composta baseia-se em uma matriz orgânica (que na década de 60 era essencialmente o Bis-GMA), com partículas inorgânicas incorporadas, onde predominava o quartzo. Para que essas partículas não agissem como corpos estranhos, elas foram idealizadas para que se aderissem à matriz, formando um corpo único. O elemento de ligação empregado foi o silano, uma molécula caracterizada pela bipolaridade, impregnada na superfície das partículas de carga. Dessa forma, a resina composta passa a apresentar propriedades físicas e mecânicas, consideravelmente, melhores que sua antecessora.

A variedade de resinas compostas existentes, atualmente, no mercado e os desenvolvimentos necessários para se chegar a elas, fizeram com que esses materiais apresentassem o maior número de possibilidades de uso dentre os materiais dentários. Assim, elas podem ser empregadas para restaurações diretas em dentes anteriores e posteriores, restaurações indiretas (incrustações), facetas estéticas, esplintagens periodontais, modificações de forma, colagens de fragmento, núcleos de preenchimento, entre outras situações (Busato *et al.*, 1997).

Devido a necessidades específicas que não podem ser supridas por um único tipo de compósito, diferentes tipos e formulações de resinas compostas passaram a ser desenvolvidas. Assim, resinas nano e microparticuladas, macro e microhíbridas, de baixa viscosidade, condensáveis ou compactáveis e mesmo indiretas podem ser encontradas com variada aplicabilidade (Bayne *et al.*, 1994; Christensen, 1999; Wakefield & Kofford, 2001).

Basicamente, o que determina a aplicação de uma determinada resina é a sua composição e as suas conseqüentes propriedades físicas e mecânicas. Assim, uma

resina microparticulada, caracterizada por possuir baixas propriedades mecânicas, mas, por outro lado, alto grau de polimento e melhores características estéticas, é melhor indicada para restaurações em dentes anteriores (Bayne *et al.*, 1994). Já uma resina microhíbrida que, por sua vez, possui propriedades mecânicas superiores, porém, um polimento superficial mais pobre, estaria melhor indicada para restaurações em dentes posteriores, onde a carga oclusal é mais elevada. Resinas de baixa viscosidade, por seu baixo módulo de elasticidade (E), podem ser empregadas em restaurações cervicais de classe V, onde tensões causadas pela flexão do dente necessitam ser absorvidas (Bayne *et al.*, 1998).

A quantidade e qualidade da carga inorgânica presente nos compósitos resinosos influencia as propriedades mecânicas como as resistências à tração, à compressão e à abrasão, dependendo fundamentalmente da quantidade, do tamanho e do formato das partículas de carga (Adabo *et al.*, 2003). Segundo Braem *et al.* (1986), para um compósito apresentar um módulo de elasticidade superior ao da dentina, o que é recomendado para que ela seja empregada em dentes posteriores, é necessário que ela contenha 60% de carga inorgânica em volume. Outras atribuições das partículas de carga são as reduções da contração de polimerização, da sorção de água e do coeficiente de expansão térmica do compósito, pela simples redução da quantidade de matriz resinosa no material (Chain & Baratieri, 1998).

Algumas resinas apresentam quantidades de carga bem inferiores à recomendação (em torno de 40%) e, portanto, não são empregadas nessas situações. É o caso das microparticuladas que possuem partículas de carga com tamanho médio

de 0,01-0,09 μ m, dificultando a inclusão destas em uma percentagem/volume adequada.

Modificações na porção orgânica desses materiais também foram necessárias, uma vez que o Bis-GMA produzia um grau de viscosidade incompatível com o acréscimo de carga inorgânica. Dessa forma, monômeros diluentes foram acrescentados à matriz, como o TEGDMA e o UEDMA. Esses monômeros, de peso molecular menor que o do Bis-GMA, são também responsáveis por boa parte da contração de polimerização da resina (Sideridou *et al.*, 2002), e influenciam sensivelmente as propriedades mecânicas do material (Asmussen & Peutzfeldt, 1998; Musanje & Ferracane, 2004).

No entanto, os avanços mais recentes na composição das resinas compostas dizem respeito à incorporação de partículas de sílica de tamanho nanométrico. A nanotecnologia é uma realidade presente e consolidada em vários ramos da engenharia e trata da produção de materiais e estruturas funcionais dentro do intervalo de 0,1 a 100 nanômetros, através de métodos físicos e químicos (Mitra *et al.*, 2003). Conforme a situação clínica, diferentes propriedades dos compósitos restauradores são exigidas, a finalidade desse empreendimento seria a de criar um compósito universal, aliando a capacidade de polimento, necessária a restaurações mais estéticas na região anterior, com as propriedades mecânicas exigidas pela dinâmica funcional da região posterior.

Recentemente foi introduzida no mercado a primeira resina composta com partículas de carga exclusivamente nanométricas. Essas partículas são distribuídas na massa do material de forma dispersa (75nm), ou em aglomerados de 0,6 a 1,4 μ m,

igualmente compostos por partículas de 75nm (Supreme™ – 3M/ESPE). Entretanto, são poucos os estudos avaliando essa nova categoria de material. Musanje & Ferracane (2004) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos experimentais com e sem nanopartículas agregadas e observaram aumentos da resistência à flexão, da dureza de superfície (H) e da tenacidade de fratura (K_C) dos materiais que as continham. No entanto, maiores informações ainda são necessárias para a constatação da eficácia desses novos materiais.

1.2. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DAS RESINAS COMPOSTAS

INTRODUÇÃO

A incorporação da nanotecnologia na elaboração de materiais odontológicos trouxe consigo novos paradigmas que determinam, mais do que nunca, a necessidade de se conhecer essa nova categoria de material.

A resina composta Filtek Supreme™ (3M-ESPE) apresenta partículas de carga de tamanho nanométrico (75nm), distribuídas em forma de conglomerados e ocupando os espaços intersticiais entre esses conglomerados, formando, portanto, uma massa altamente compacta. Como resultado, propriedades mecânicas desejáveis em materiais restauradores universais como as resistências à tração diametral, à compressão e à flexão seriam alcançadas de forma similar às resinas microhíbridas, atuais compósitos universais. Além disso, estariam aliadas a uma alta capacidade de polimento, devido a sua característica microestrutural compacta (Mitra *et al.*, 2003).

A determinação das características composicionais e microestruturais do material pode explicar seu comportamento, assim como justificar suas indicações, já que estabelece uma relação com suas principais propriedades (Della Bona & Anusavice, 2002; Kim *et al.*, 2002). Essa determinação, por sua vez, demanda o emprego de instrumentos conhecidos como analíticos. Dentro dessa categoria encontram-se ferramentas e técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), a espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS – *electron dispersive spectroscopy*), a cromatografia líquida de alta performance (HPLC – *high performance liquid chromatography*), a espectroscopia infravermelha (IR – *infrared spectroscopy*), entre outros, que tornaram-se fundamentais no reconhecimento da composição e da microestrutura dos materiais. Assim, o paralelo com propriedades como o módulo de elasticidade e a microdureza, dentre outras propriedades a serem abordadas, pode ser observado.

A dureza (H) é definida como a resistência que os materiais apresentam à deformação plástica. A mensuração dessa propriedade em Odontologia é mais comumente realizada através de testes de endentação, em que um penetrador em forma de pirâmide ou esfera penetra na superfície do material a ser testado. Dessa forma, tanto maior será a dureza do material quanto menor for o tamanho da marca deixada pelo penetrador (Estrela, 2001). O teste de microdureza em resinas compostas também se faz útil como um método de avaliação indireta do grau de polimerização do material (Rueggeberg & Craig, 1988), já que essa característica mantém relação direta com a qualidade das propriedades mecânicas das resinas.

Por sua vez, a avaliação do grau de conversão de uma resina composta pode ser realizada através da visualização do percentual de ligações duplas de carbono (C=C) presentes no material, antes e após sua polimerização. Essa avaliação é feita através de espectroscopia no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR – *Fourier transformed infrared spectroscopy*), que lê o comprimento de onda dessas ligações (em infravermelho) e determina quantitativamente o remanescente de C=C não convertidos após a polimerização. Contudo, esse grau de conversão não pode ser confundido com o grau de polimerização, resultado não só do grau de conversão, mas também do tipo de cadeia polimérica a ser formado no processo de conversão monômero/polímero.

Em recente estudo, Palin *et al.* (2003) avaliaram o grau de conversão de duas resinas comerciais (Filtek Z100TM e Filtek Z250TM) comparando-as com uma resina experimental contendo o monômero Bis-EMA, presente também na resina Filtek SupremeTM (Tabela 1), e característico por sua capacidade de reduzir o estresse de contração pela redução da velocidade de polimerização efetiva. Os autores observaram que, após uma hora, o material experimental apresentava um grau de conversão significativamente menor que ambas as resinas comerciais. Comparando os achados da FTIR com a resistência à flexão dos materiais, os autores concluíram que, dentro da primeira hora, esse material não teria condições de ser empregado em locais com alto estresse.

A associação de vários métodos analíticos também tem sido largamente reportada na literatura como forma de se estabelecer a composição de materiais de naturezas variadas. Assim, a associação da ressonância magnética nuclear (NMR)

com a espectroscopia infravermelha possibilitou a identificação da estrutura química dos monômeros presentes em materiais poliméricos (Vankerckhoven *et al.*, 1981; Dybowski *et al.*, 2004), assim como o grau de conversão de resinas compostas experimentais (Morgan *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2002).

Quando uma carga de tração é aplicada sobre um corpo-de-prova, este pode sofrer algum tipo de alongamento na direção da força aplicada. Como resultado desse alongamento, que pode variar com o tipo de material, ocorrerão constrições nas direções laterais, perpendicularmente à carga aplicada. Assim, a relação ou coeficiente de Poisson (ν) é o valor absoluto da razão entre a deformação lateral e a longitudinal ou axial de um determinado material. Esse valor varia, geralmente, entre 0,25 e 0,50 (Hummel, 1998; Callister Jr., 2000). Teoricamente, a relação de Poisson para materiais isotrópicos deve ser de 0,25. Além disso, o valor máximo de “ ν ”, ou seja, para aqueles materiais que não sofrem nenhuma alteração líquida no seu volume, é de 0,50 (Callister Jr., 2000).

Já a densidade (ρ), é definida pela massa atômica de determinado material, ou seja, irá depender do número de átomos por centímetro cúbico e do seu peso atômico. Dessa forma, a densidade é obtida por meio de uma relação da massa pelo volume (Estrela, 2001).

O módulo de elasticidade (E) descreve a relativa rigidez de um material. Essa rigidez é expressa pela resistência do material de sofrer deformações elásticas (Hummel, 1998; Anusavice *et al.*, 1998). Assim, quanto maior for o módulo de elasticidade, menor sua deformação elástica e maior sua rigidez.

Em resinas compostas o módulo de elasticidade será uma das propriedades determinantes de suas indicações. Resinas com baixo módulo de elasticidade podem ser empregadas em condições que exigem um material que acompanhe a deformação do dente em função, como nas restaurações classe V. Para essa finalidade, resinas *flow* têm sido largamente indicadas (Bayne *et al.*, 1998). Já resinas com um alto módulo de elasticidade são melhor indicadas em situações que exigem do material alta rigidez como em oclusal de dentes posteriores para suportar as forças mastigatórias sem desgastar. Nesses casos, resinas híbridas, microhíbridas e as ditas “condensáveis” têm sido indicadas.

O módulo de elasticidade pode ser avaliado por meio de testes mecânicos, como tração, compressão, etc., conhecido como módulo estático, ou através de ondas ultrasônicas, chamado então de módulo dinâmico. Este método utiliza transmissores de ondas ultra-sônicas longitudinais e transversas para aferir a velocidade com que a onda sonora atravessa um sólido. Essa medida, associada a densidade do material, pode ser utilizada para calcular tanto o módulo de elasticidade quanto a relação de Poisson (Anusavice *et al.*, 1998). O módulo dinâmico parece ser o teste de escolha para aferir o E, no entanto, tende a expressar valores maiores que o módulo estático (Sabbagh *et al.*, 2002).

Por fim, a tenacidade de fratura (K_{IC}) de um material representa a habilidade desse material em absorver energia até a sua fratura. Ela também é um indicativo da resistência à fratura do material quando o mesmo apresenta uma trinca, ou seja, a resistência de um material em resistir a propagação da fratura (Callister Jr., 2000; Della Bona, 2005). Essa propriedade pode, em uma situação estática (com pequena taxa de

deformação), ser determinada através de um ensaio estresse-deformação (σ/ϵ) em tração, sendo caracterizada como a área sob a curva σ/ϵ até o ponto de fratura (Anusavice *et al.*, 1998; Callister Jr., 2000).

OBJETIVOS

O objetivo do presente capítulo será caracterizar a microestrutura, composição e algumas propriedades físicas e mecânicas de uma resina composta microhíbrida e de uma resina de nanopartículas.

MATERIAL E MÉTODO

Confecção dos corpos-de-prova

Oito discos de 8mm de diâmetro X 2mm de espessura da resina composta microhíbrida Filtek Z250TM (3M/ESPE) e da resina nanoparticulada SupremeTM (3M/ESPE) serão confeccionados. Ambos os materiais serão inseridos em um molde metálico em incremento único e fotopolimerizados de acordo com as especificações do fabricante (Tabela 1).

Para a fotopolimerização dos corpos de prova (cp), uma unidade fotoativadora Ultralux (Dabi Atlante) com intensidade luminosa $\geq 450 (\pm 50) \text{mW/cm}^2$ será empregada. A aferição da intensidade será executada com um radiômetro modelo 100 (Demetron Reseach Corp.) antes da polimerização de cada cp.

Análise quantitativa e qualitativa

A análise quantitativa e qualitativa da microestrutura, assim como da composição de ambos os materiais será realizada através do emprego de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), de espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS) e dos princípios de estereologia. Ondas ultra-sônicas serão usadas para determinar o módulo de elasticidade (E) e a relação de Poisson (ν). A densidade (ρ) será avaliada através de um picnômetro de hélio.

Tabela 1. Composição e instruções de manipulação das resinas compostas Filtek Z250™ e Filtek Supreme™, de acordo com o fabricante

Material	Composição orgânica	Composição inorgânica	Cor	Espessura da camada	Tempo fotopolimerização
Filtek Z250™	Bis-GMA, UDMA and BIS-EMA	60% em volume (média de 0,19 a 3,3 μ) – Zr e Si	A2	2mm	20s
Filtek Supreme™	Bis-GMA, EMA, UDMA e TEGDMA	Bis- 78,5% em peso (aglomerados de 0,6 a 1,4 μ - partículas de 5 a 20nm) – Zr e Si	A2E	2mm	20s

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a finalidade de facilitar a observação das características microestruturais dos materiais, a superfície dos corpos-de-prova de resina composta será planificada com lixas de granulações 800 a 1200 sob irrigação constante de água, e polida com pasta de diamante (IMP Innovative Met Products, Boksburg, South África) de granulações 6 a 0,1 μ m (Kim *et al.*, 2002).

Os espécimes serão montados em bases de alumínio para microscopia usando uma pasta de carbono para aumentar a condutibilidade. Os espécimes serão

revestidos com uma camada de, aproximadamente, 250Å de carbono através de um sistema de evaporação a vácuo (Ion Equipment Co., Santa Clara, CA, EUA).

A topografia superficial será analisada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (JSM 6400, Jeol Ltd., Tóquio, Japão) utilizando imagens do tipo elétron retroespalhado (BSI - *Backscattered Imaging*) ou de elétrons secundários (SEI – *secondary electron imaging*).

Espectroscopia Dispersiva de Elétrons (EDS)

Após o preparo dos cp a composição da superfície de cada fase de ambas as resinas será determinada por EDS usando uma microsonda eletrônica de análise por raio-X (Jeol Superprobe 6400, Jeol Ltd., Tóquio, Japão) e o método de correção ZAF. Os seguintes parâmetros serão utilizados: aceleração de voltagem de 15kV, corrente de 20nA e diâmetro da área da sonda de 1-2µm. Cada fase dos materiais será analisada 3 vezes em diferentes locais, determinando-se a média dos valores de composição. As concentrações composicionais de elementos acima de 1% em peso serão registradas.

Estereologia

A fração de volume cristalina (V_V) será estimada através de contagem de pontos (ASTM E562). Uma grade de plástico transparente com o número sistemático de pontos espaçados (88 e 187) será colocada sobre uma fotomicrografia e o número de pontos da grade coincidindo sobre os cristais (P_α) será contado e dividido pelo número

total de pontos na grade (P_T). Um ponto situado no limite de um cristal será contado como meio. Esse procedimento será repetido em 4 campos de diferentes secções selecionadas.

A fração de pontos (P_P) será obtida pela fórmula: $P_P = P_\alpha / P_T$. Estudos têm demonstrado que P_P é igual à fração de área (A_A) e à fração de volume (V_V), ($P_P = A_A = V_V$). A área média dos cristais (\bar{A}) será calculada dividindo o volume de cristais (V_V) pelo número dentro de uma área de medida determinada (N_A) [$\bar{A} = V_V / N_A$] (DeHoff & Rhines, 1968; Boyer & Gall, 1992). A fração de volume das fases cristalinas (V_V) será estimada usando quatro fotomicrografias em modo BSE de áreas aleatoriamente selecionadas dos espécimes polidos das resinas com duas diferentes magnificações. Os volumes de fração dos cristais (V_V) da resina Filtek Z250TM e da Filtek SupremeTM serão calculados com a média das oito leituras.

Espectrofotometria infravermelha transformada de Fourier (FTIR) – Grau de conversão

A mensuração do grau de conversão das resinas será feita através de espectrofotometria infravermelha transformada de Fourier (FTIR), com o emprego de um espectrofotômetro infravermelho (Nicolet 520 – Nicolet Instrument Corp.), de acordo com o método descrito por Palin *et al.* (2003).

Cinco corpos-de-prova (cp) de cada resina serão confeccionados em moldes metálicos de 5mm de diâmetro e 2mm de altura. Matrizes de poliéster serão adaptadas nas superfícies superior e inferior dos cp e assentadas com uma carga de 1kg por 30s com a finalidade de garantir completa inibição de oxigênio e adequada conformação

aos mesmos. A fotopolimerização se dará conforme a Tabela 1. A intensidade luminosa de cada aparelho será mensurada antes do início da confecção dos cp com um radiômetro modelo 100 (Demetron Research Corp.).

Os cp serão armazenados por 24h em água destilada a 37°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) em ambiente escuro. Após esse período, serão pesados e triturados usando um agitador mecânico (CapMix – ESPE) por 3s para criar partículas de pó consistentes para a análise espectrofotométrica. Em seguida, os cp serão novamente pesados e os que apresentarem perdas maiores que 1% serão descartados. O pó resinoso será misturado com pó de KBr (brometo de potássio) de alta pureza (Fisher Scientific).

Para os cp de resina não polimerizada, a mistura com o KBr se dará através da manipulação com gral e pistilo, dada a impossibilidade de trituração devido a sua natureza pegajosa. Em seguida, as misturas serão espatuladas dentro de um recipiente para amostras próprio do espectrofotômetro com 13mm de diâmetro e 3mm de altura, suas superfícies serão niveladas e posicionadas no ponto focal do acessório de refletância difusa do aparelho.

O grau de conversão será calculado através da razão entre as ligações C=C alifáticas e as ligações C=C aromáticas que por sua vez, serão fornecidas pelos picos de intensidade correspondentes (1635 e 1608 cm^{-1} , respectivamente).

$$(\%C=C) = -1 \frac{([C=C] \text{ alifática} / [C=C] \text{ aromática})_{\text{polímero}}}{([C=C] \text{ alifática} / [C=C] \text{ aromática})_{\text{monômero}}} \times 100$$

Análise por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e espectrofotometria ultra-violeta

A complementação da caracterização dos monômeros através do HPLC se baseia na possibilidade de isolar os componentes da matriz orgânica da resina através de seu peso molecular (Vankerckhoven *et al.*, 1981).

Os possíveis monômeros constituintes do material (Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, UDMA) serão avaliados no seu estado puro quanto à velocidade imposta por seu peso molecular ao serem transportados através de colunas de 100 X 8,00mm e partículas de 5µm (C-18 Phenomenex, Macclesfield, UK). A fase móvel será constituída por 80% de metanol e 20% de água, com razão de fluidez de 2,0ml/min, temperatura ambiente constante de 22°C, detector UV de 254nm e *loop* de 20µl (Silikas & Watts, 2000).

O sistema será esguichado com metanol 99,9 + % HPLC (Sigma-Aldrich, Co., Dorset, UK) por 30min antes dos experimentos. As amostras serão previamente dissolvidas em metanol 99,9 + % HPLC e depois filtradas. Através de uma seringa de 100µl (SGE, Austrália), 40µl de solução serão injetados no sistema. Os componentes serão separados por cromatografia de fase reversa sob as condições descritas no parágrafo anterior. Os sinais do HPLC serão analisados por um programa de digitalização de imagens (Un-Scan-It, Silk Scientific, EUA), e comparados com os sinais das formulações dos componentes já conhecidos. Os componentes serão identificados pela comparação do tempo de travessia das moléculas presentes na composição do material com as moléculas já conhecidas. As aferições serão todas feitas em duplicata (Silikas & Watts, 2000).

Ressonância magnética nuclear (NMR^{C13})

Identificação dos monômeros da matriz

Os compósitos submetidos previamente à análise através do HPLC terão seus componentes isolados e identificados em seu estado puro. Com base no espectro dos monômeros em estado puro, as amostras dos compósitos serão analisadas em seu espectro de ressonância magnética nuclear. A composição quantitativa de cada amostra será determinada com base em dados de integração (Vankerckhoven *et al.*, 1981).

Grau de conversão

A ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido será realizada com um espectrofotômetro Bruker MSL 300P com um magneto 7T, operando a 75MHz, usando um experimento de pulso de frequência de rádio 1 com intervalo de pulso de 30s, 2500 scans e razão de *MAS (magic angle spinning)* de 4.2kHz. Os sinais de ¹³C dos grupos carbonil nas formas de metacrilato não polimerizadas e polimerizadas serão observadas em, aproximadamente, 166 e 177ppm, respectivamente. O resultado geral dessas ressonâncias permite medir o grau de conversão. Esta técnica é capaz de identificar e quantificar a presença de ligações duplas vinílicas, independentemente do tamanho e composição das estruturas esterificadas (Pereira *et al.*, 2002).

Propriedades físicas e mecânicas

O módulo de elasticidade (E) e a relação de Poisson (ν) de ambos os materiais serão determinados através de ondas ultra-sônicas e um programa específico de computador (ECALC e Sigview-F software, Nuson Industry, EUA), baseado em um conjunto de equações que usa o tempo de transmissão do impulso, a densidade (ρ), o peso e a espessura do cp. Estes serão polidos com um abrasivo de alumina ($1\mu\text{m}$).

A espessura dos cp será determinada com um paquímetro digital (Digimatic Caliper, Mitutoyo, Japão), e o peso será obtido com uma balança analítica (Mettler H13, Mettler Instruments, EUA). A densidade será registrada através de um picnômetro de hélio (Accupyc 1330, Micromeritics Instruments, EUA) e posteriormente será calculado o volume (V) dos cp. Transdutores pizoelétricos (Ultran Laboratories, EUA) e um aparato emissor de ondas ultra-sônicas (Ultima 5100, Nuson Industry, EUA) serão utilizados para determinar o tempo de transmissão do impulso através dos cp. Os valores longitudinais e transversais do tempo de transmissão do impulso serão utilizados para calcular o módulo de elasticidade e a relação de Poisson dos materiais.

Para determinar a microdureza Knoop (H), será utilizado um microdurômetro Modelo MO Tukon Microhardness Tester (Wilson Instruments Inc., Binghamton, NY, EUA) com carga de até 9,8N. Serão empregados oito cp de cada material para o teste, sendo realizadas 5 endentações em cada cp, tanto na superfície superior quanto na inferior, com distância mínima de $100\mu\text{m}$ entre as mesmas.

Análise estatística

Para os resultados de dureza e grau de conversão será realizada análise estatística através do teste *t* de student ($p < 0,05$). Para as demais propriedades será calculada a média das medidas realizadas para mensuração de cada propriedade.

1.3. RESISTÊNCIA À FLEXÃO E ANÁLISE DE WEIBULL DAS RESINAS COMPOSTAS

INTRODUÇÃO

As necessidades restauradoras atuais determinam que, dentre outras tantas coisas, o material restaurador, direto ou indireto, possua uma resistência mínima necessária para suportar as cargas advindas dos esforços mastigatórios e favorecer a longevidade da restauração.

O termo resistência refere-se à carga ou força necessária para causar uma deformação permanente ou irreversível (dita plástica) ou a fratura de um dado material (Anusavice *et al.*, 1998). A resistência, por sua vez, mantém íntima relação com a composição e a microestrutura do material (Della Bona & Anusavice, 2002), assim como com a presença de defeitos estruturais ou áreas de concentração de estresses.

Normalmente, a Odontologia trabalha com materiais altamente frágeis que, portanto, apresentam valores relativamente baixos de resistência, principalmente na presença de tais defeitos (Anusavice *et al.*, 1998). A probabilidade da existência de um defeito que seja capaz de se propagar como uma trinca é um dos determinantes da resistência à fratura do material e depende, por sua vez, da técnica de fabricação da

estrutura assim como dos subseqüentes tratamentos. Depende também do tamanho ou do volume da estrutura, já que quanto maior ela for, maior será a probabilidade da presença de defeitos críticos (Zeng *et al.*, 1996; Callister Jr., 2000; Della Bona *et al.*, 2000; Della Bona, 2005). Esses defeitos podem ser pequenas trincas superficiais ou internas, grãos ou poros internos e são, praticamente, impossíveis de serem totalmente eliminados. Dessa forma, os mesmos podem variar de uma amostra a outra do mesmo material (Della Bona *et al.*, 2004). O defeito que inicia o processo de fratura é chamado de defeito crítico “c” e pode ser analisado através de microscopia óptica e eletrônica.

Ferramentas estatísticas podem ser empregadas para determinar o nível de confiabilidade estrutural dos materiais. São elas o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0), ambos obtidos com base nos resultados previamente obtidos de resistência mecânica.

O módulo de Weibull, ou parâmetro de forma, descreve a distribuição ou variabilidade dos valores de resistência do material, além de manter relação com a distribuição do tamanho dos defeitos presentes em um dado volume de material. Assim, quanto menor o módulo de Weibull, maior a probabilidade da presença de um defeito grande, reduzindo a resistência desse material (Dickens & Cho, 2005). Já a resistência característica, ou parâmetro de escala, é o estresse que causa a falha de 63,21% das amostras (Ritter, 1995a; Ritter, 1995b; Della Bona *et al.*, 2003a; Della Bona, 2005).

O teste de resistência à flexão é largamente utilizado para estimar a resistência mecânica de diferentes materiais, sendo, portanto, um importante indicador de desempenho clínico desses materiais (Yap *et al.*, 2002; Della Bona *et al.*, 2003a). Esse

teste apresenta a vantagem de simular, *in vitro*, vários estresses resultantes da aplicação de uma única carga. Assim, estresses de tração e de compressão atuam simultaneamente na estrutura, sendo que os estresses de compressão são observados na superfície de aplicação da carga (normalmente superior), enquanto os estresses de tração máxima ocorrem na superfície oposta a aplicação da carga (normalmente inferior).

Diversos desenhos experimentais são empregados em testes de flexão de materiais odontológicos. Para as resinas compostas, o ensaio mais comum e recomendado pela ISO 4049 é o teste de flexão por três pontos (Ferracane & Mitchem, 1994; Yap & Teoh, 2003), ou seja, o corpo-de-prova fica apoiado sobre dois pontos de suporte enquanto o terceiro ponto corresponde com a incidência da carga de forma central ao longo eixo da amostra.

A resistência à flexão depende da composição da matriz orgânica (Asmussen & Peutzfeldt, 1998), da quantidade e tamanho da carga (Kim *et al.*, 2002) e da qualidade da polimerização da resina (Ferracane *et al.*, 2003; Palin *et al.*, 2003).

Adabo *et al.* (2003), no entanto, não observaram relação estatisticamente significativa entre a quantidade de carga por volume e a resistência à flexão, de onde concluíram que esse fator, isoladamente, não pode ser considerado determinante das propriedades físicas do material. Os autores sugerem que qualquer alteração que venha a ser feita na composição inorgânica do material deve ser acompanhada de modificações na porção orgânica também, a fim de otimizar as propriedades a serem alcançadas.

Partículas de carga menores apresentam uma área de superfície em conjunto maior que partículas maiores, além da tendência de se aglomerarem de forma não uniforme (Bayne *et al.*, 1994). Esse comportamento, em especial, pode gerar uma distribuição não homogênea das partículas de carga na massa do material e, como resultado, uma concentração de estresse que reconhecidamente se manifesta de forma mais freqüente nas interfaces entre as fases e, a partir desse processo, o início de defeitos estruturais que podem levar à falha do material, contribuindo muito para a redução da resistência mecânica do material.

O formato da carga também tem sido relatado como determinante da resistência à flexão das resinas compostas (Kim *et al.*, 2002). Segundo os autores, partículas esféricas promovem maior resistência à flexão do que partículas de formato irregular, basicamente devido ao menor espaço ocupado e à maior capacidade de incorporação de carga. Resinas com partículas de carga pré-polimerizadas apresentaram, por outro lado, o pior desempenho (Kim *et al.*, 2002).

OBJETIVO

O objetivo deste capítulo é avaliar a resistência à flexão das resinas compostas microhíbrida e de nanopartículas pelos testes de flexão por três e quatro pontos, testando a hipótese de que os valores médios de resistência à flexão por 3-pontos são mais elevados do que os obtidos pelo ensaio de flexão por 4-pontos.

MATERIAL E MÉTODO

Confecção dos corpos-de-prova

Trinta corpos-de-prova (cp) das resinas compostas Filtek Z250™ e Filtek Supreme™ (3M/ESPE) serão confeccionados para o teste. Para a confecção dos mesmos, um molde metálico com as dimensões internas de 25(±2 mm) X 2(±0,1mm) X 2(±0,1mm) será empregado. A resina será inserida em incremento único. Sob e sobre o molde, serão posicionadas e levemente pressionadas duas lâminas de vidro após a inserção do material. A fotopolimerização da resina será realizada de modo que a guia luminosa percorra todo o comprimento do cp iniciando pelo centro, pelo tempo recomendado pelo fabricante (20s para cada segmento de diâmetro da ponta ativa do fotopolimerizador). O procedimento será repetido também na superfície inferior do cp. O conjunto molde/cp será imerso em água destilada a 37±1°C por 15min após os quais o cp será removido do molde e armazenado em água destilada a 37±1°C. Vinte e quatro horas após, as dimensões do cp serão mensuradas (ISO 4049).

Teste de flexão por três pontos

Os cp serão cuidadosamente posicionados e centralizados nos dois pontos de suporte do aparato localizado em uma máquina de ensaio universal (Emic 2000). A distância dos dois suportes será de 20mm, sendo que o ponto de aplicação da carga ficará 10mm distante de cada um deles (Fig. 1). A carga será aplicada a uma velocidade de 1mm/min até a fratura. O cálculo para obtenção da resistência à flexão (σ) em MPa será realizado através da seguinte fórmula:

$$\sigma = 3PL/2wb^2 \quad (1)$$

onde “**P**” é a carga máxima de fratura (N), “**L**” é a distância entre os suportes do espécime (mm), “**w**” é a largura do cp (mm) e “**b**” é a espessura do mesmo (mm).

Teste de flexão por quatro pontos

O posicionamento dos corpos-de-prova, assim como a carga e sua velocidade seguem as especificações supracitadas. A aplicação da carga, por sua vez, será executada por dois pontos na superfície superior do cp, com uma distância entre cada dois pontos de L/3 (Fig. 2). Os valores de resistência à flexão (σ) serão calculados através da seguinte fórmula:

$$\sigma = PL/wb^2 \quad (2)$$

onde “**P**” é a carga máxima de fratura (N), “**L**” é a distância entre os dois pontos externos (suportes) em mm, “**w**” é a largura (mm) e “**b**” é a espessura do cp (mm) (Della Bona *et al.*, 2003a).

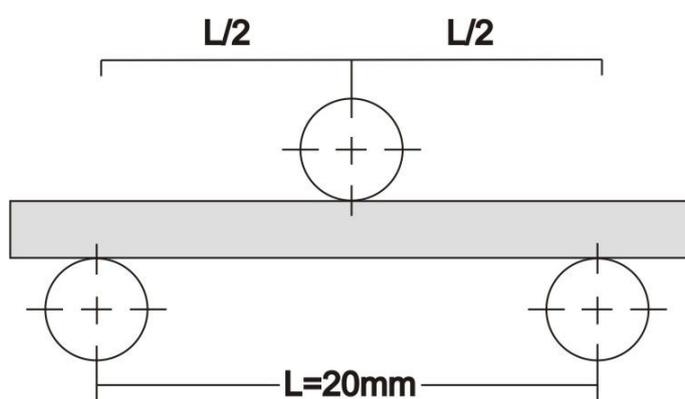


Figura 1. Desenho esquemático para o teste de resistência à flexão por 3 pontos

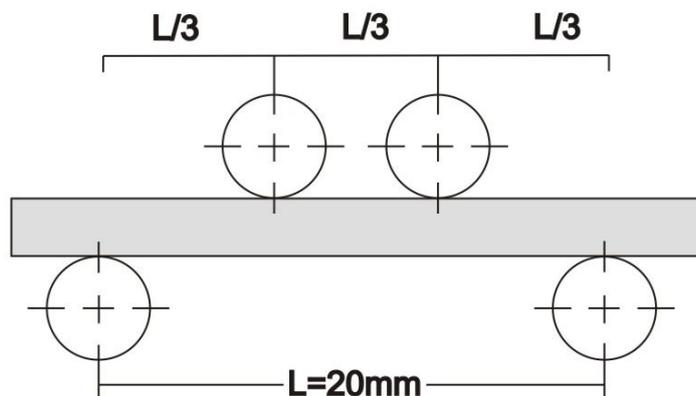


Figura 2. Desenho esquemático para o teste de resistência à flexão por 4 pontos

Análise estatística – Análise paramétrica

Os dados serão submetidos ao teste t de Student.

Análise estatística – Análise de Weibull

A distribuição de Weibull será obtida com base nos dados de resistência previamente obtidos, de acordo com a fórmula:

$$P_f = 1 - \exp[-(\sigma / \sigma_0)^m], \text{ onde}$$

P_f é a probabilidade de fratura, definida pela relação

$$P_f = k / (N + 1), \text{ onde}$$

K é o ranqueamento dos valores de resistência obtidos do menor ao maior;

N representa o número total de espécimes da amostra;

m é o parâmetro de forma, ou módulo de Weibull;

e σ_0 é o parâmetro escalar ou resistência característica (63,21%)

(Della Bona *et al.*, 2003a)

Análise do modo de fratura

Após os testes, todos os cp serão observados em microscopia óptica (MO) e de varredura (MEV) a fim de verificar o modo de fratura, assim como a localização do defeito crítico “c”.

1.4. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE UNIÃO DAS RESINAS COMPOSTAS SIMULANDO REPARO COM DIFERENTES TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

INTRODUÇÃO

O advento das resinas compostas trouxe consigo a perspectiva de uma Odontologia mais conservadora, baseada na adesão dos materiais à estrutura dentária e na restrição do preparo cavitário à remoção do tecido cariado. Dentro desse contexto, a possibilidade de reparos em restaurações pré-existentes em detrimento de sua substituição total passou a ser cogitada.

A necessidade de reparo em uma restauração de resina composta parte do pressuposto de que o material está em função já há algum tempo. Essa permanência do mesmo no meio oral faz com ele absorva a umidade do meio, promovendo o amolecimento da matriz orgânica, além da formação de microtrincas e a degradação da interface entre a matriz e a carga (Ferracane & Marker, 1992). A presença de água no corpo da resina também causa a redução dos radicais livres residuais disponíveis, que

se apresentam em maior quantidade 24 horas após a polimerização do material (Tezvergil *et al.*, 2003).

Vários autores observaram uma ação positiva de enzimas da saliva assim como da umidade do meio no processo de degradação das resinas (Örtengren *et al.*, 2001; Jaffer *et al.*, 2002). Essa degradação hidrolítica foi previamente descrita na literatura para sistemas adesivos de natureza similar às resinas compostas (Tay & Pashley, 2003). Segundo os autores, esse processo, conhecido como “árvores de água” é acelerado pela presença de monômeros hidrofílicos nos sistemas adesivos, apesar de não ser exclusivo dessa categoria de monômeros. Quando detectado pela primeira vez por Sano *et al.* (1995), acreditava-se que esse processo e a presença do traçador químico de nitrato de prata que o identificaria estivesse intimamente relacionado a falhas na interface dente/restauração, por onde ocorreria essa percolação. No entanto, a pigmentação com o corante foi observada mesmo na ausência dessas falhas.

Örtengren *et al.* (2001) observaram três eventos diferentes no processo de degradação da resina com o tempo: a sorção de água, a solubilidade e a lixiviação de monômeros. Portanto, a água exerce um papel fundamental na degradação desse material (Ferracane & Marker, 1992; Ferracane, 1995; Geurtsen, 1998). Estima-se que a incorporação de água na resina composta com o tempo possa interferir na durabilidade do processo adesivo a ser estabelecido na situação de reparo.

Além disso, a resina perde seu potencial de adesão química a outra camada, uma vez que ele depende da presença da película superficial de resina não-polimerizada pelo contato com o oxigênio (Li, 1997). Portanto, para que essa união

ocorra em uma situação de reparo, se faz necessário o condicionamento da superfície da resina envelhecida.

Segundo Brosh *et al.* (1997), a união entre duas camadas de resina composta durante um reparo pode se dar por três mecanismos distintos: 1) pela formação de união química à matriz resinosa; 2) por união química às partículas de carga expostas e; 3) pelo embricamento micromecânico a uma superfície microscopicamente irregular.

Assim, várias possibilidades de preparo da superfície da resina podem ser levantadas. Estudos têm demonstrado a eficácia do embricamento micromecânico na resistência de união resina-resina em situações de reparo (Bouschlicher *et al.*, 1997). Isso pode ser conseguido através de um preparo químico ou mecânico da superfície da resina para aumentar a energia de superfície do material, que pode ser executado com brocas diamantadas, jateamento com partículas de óxido de alumínio, pedras de carborundum ou condicionamento com ácido hidrofúorídrico.

Por outro lado, os melhores resultados de resistência de união têm sido observados com a associação de técnicas, ou seja, o preparo superficial supracitado associado com o emprego de um material intermediário entre as duas camadas (Brosh *et al.*, 1997; Shahdad & Kennedy, 1998), basicamente devido à dificuldade de a resina composta interpenetrar as microirregularidades superficiais da resina envelhecida devido a sua viscosidade. Dessa forma, substâncias mais fluídas como os sistemas adesivos têm sido utilizadas (Tezvergil *et al.*, 2003). Outra substância que tem apresentado resultados bastante satisfatórios é o silano (Brosh *et al.*, 1997; Bouschlicher *et al.*, 1997). Segundo Tezvergil *et al.* (2003), o silano é o responsável pela adesão da resina nova à porção inorgânica da resina envelhecida. O emprego

dele também facilita o molhamento de uma superfície preparada com pontas diamantadas pelo sistema adesivo (Bouschlicher *et al.*, 1997).

Outras alternativas técnicas promissoras incluem a associação do jateamento com óxido de alumínio + silano e a silicatização + silano. Ambos os tratamentos de superfície têm apresentado um aumento significativo na resistência de união, tanto quando usados com cerâmica, quanto com resina composta (Michida *et al.*, 2003; Özcan & Vallittu, 2003; Özcan *et al.*, 2005). O fundamento desses tratamentos de superfície é o mesmo: a produção de uma superfície rugosa através do jateamento com partículas de alumínio ou sílica de tamanho micrométrico. A silicatização ainda lança mão de um recurso adicional, que é a deposição de óxido de sílica sobre a superfície do material. Essa sílica, por sua vez, irá reagir com o silano, aumentando a resistência de união (Özcan & Vallittu, 2003).

Vários são os testes capazes de avaliar a resistência de união de uma interface. Para cada teste, diferentes padrões de estresse serão observados e, portanto, diferentes comportamentos de falha mecânica, uma vez que a distribuição do estresse exerce grande influência sobre o tipo de falha e a resistência (Della Bona & van Noort, 1995; Leloup *et al.*, 2001).

Testes de cisalhamento são encontrados em grande quantidade na literatura. Estes testes, no entanto, têm sido bastante criticados, uma vez que o padrão de falha produzido por ele tende a ser coesivo, na base do material, próximo ao local onde é aplicada a carga (Della Bona & van Noort, 1995). Dessa forma, alega-se que tal teste seria mais útil para avaliar o estresse que ocorre no material usado na base do cp e não na interface adesiva (Della Bona & van Noort, 1995; Cardoso *et al.*, 1998).

Em estudo meta-analítico sobre fatores influentes na adesão, Leloup *et al.* (2001) observaram ainda que a velocidade da aplicação da carga está diretamente relacionada com a resistência de união ao cisalhamento especificamente. Isso se deveria ao fato de tal configuração de teste ser representativa da resistência a forças de arrancamento (*peeling*) do material em 0° na interface de união e da relação diretamente proporcional com a velocidade da carga aplicada nessa área. O fato é que outra variável comprovadamente relacionada à resistência de união diz respeito à área de união.

De acordo com Øilo (1993), uma das maiores dificuldades em se obter resultados de resistência de união confiáveis e passíveis de comparação é a falta de padronização dos testes. Esse efeito é mais saliente em testes de cisalhamento, onde variações geométricas e de localização da aplicação da carga são altamente significativas, alterando completamente os resultados (Van Noort *et al.*, 1989). Segundo os autores, a variação ou a falta de aparatos que determinam o local da aplicação da carga, tanto entre laboratórios diferentes quanto no mesmo laboratório, está diretamente relacionada com esses resultados.

Testes de tração também são largamente empregados. Porém, quando um dos materiais ou o material a ser avaliado é a cerâmica, ele se torna um teste extremamente crítico no que diz respeito ao desenho experimental (formato e alinhamento do espécime e indução de falhas na confecção) e à possibilidade de fratura numa região não esperada. Em geral, a obtenção e manutenção de um alinhamento do espécime de modo a não induzir forças estresses laterais é o maior desafio no teste de tração (Della Bona e van Noort, 1995; Della Bona *et al.*, 2002).

A união testada convencionalmente (tração e cisalhamento) tende a apresentar valores de resistência relativamente baixos quando comparados com testes cuja área de de união é reduzida (Cardoso *et al.*, 1998; Abdalla, 2004). Essa descoberta foi resultado da constatação de que a resistência de união mantém uma relação inversamente proporcional com a área de união e da criação do teste de microtração por Sano *et al.* (1994). Os autores observaram que o processo adesivo em dentina é altamente influenciado por variações regionais, orientação dos túbulos, umidade e que, portanto, jamais poderia ser uniforme. Conseqüentemente, várias imperfeições estariam presentes numa determinada interface de união e, a redução dessa área também reduziria a possibilidade da ocorrência dessas imperfeições (Sano *et al.*, 1994; Pashley *et al.*, 1995).

Outra vantagem desse teste seria também a distribuição mais uniforme do estresse na interface de união. Em uma análise de elemento finito, no entanto, Bocangel (2003) observou uma indução de tensões que determinava o início da ruptura na superfície voltada para a garra da máquina, o que descaracteriza a uniformidade da distribuição de forças. El Zohairy *et al.* (2004) afirmam que esse comportamento mantém relação direta com a espessura do espécime, não tendo, no entanto, observado influência da espessura da face aderida ao aparato da máquina nos resultados. Por outro lado, a relação inversamente proporcional entre espessura do espécime e resistência adesiva pode também ser atribuída ao maior número de potenciais falhas no corpo do material (Pashley *et al.*, 1999).

Os corpos-de-prova para microtração podem ter o formato de ampulheta ou de palito e a secção transversal retangular ou circular (Phrukkanon *et al.* 1998a; Pashley

et al., 1999). Essas variações influenciam a resistência final. Goracci *et al.* (2004) obtiveram diferenças significativas de resistência quando da variação tanto no formato (palito ou ampulheta) quanto na espessura (0,5, 1, 1,5 e 2mm²). Observaram-se resultados tão menores quanto mais espessa foi a secção transversal dos corpos-de-prova (Phrukkanon *et al.*, 1998b). Da mesma forma, a ampulheta apresentou valores inferiores de resistência. Quando da observação das interfaces em MEV, foi verificada a presença de falhas e defeitos na região onde havia sido executado o *trimming* (desgaste) nos espécimes em forma de ampulheta.

O conceito de adesão se refere ao estado em que duas superfícies são mantidas unidas por forças químicas ou físicas através de um adesivo (ISO 11405). Já a resistência adesiva pode ser definida como a força por unidade de área necessária para romper dois corpos aderidos, com a falha ocorrendo próximo ou na região da interface adesiva (Øilo, 1993).

Della Bona *et al.* (2000) avaliando a resistência de união em teste de microtração entre cerâmica e resina composta, definiram a zona de de união como sendo a região na qual o adesivo interage com os dois substratos para promover a adesão. Portanto, essa zona envolve 1) a região de interface entre o adesivo e a resina composta; 2) o adesivo; 3) a região de interface entre o adesivo e a superfície cerâmica, incluindo a região tratada por ácidos e/ou jateamentos e coberta por silano. Assim, a ruptura de um espécime submetido a um teste de microtração pode ocorrer em qualquer uma destas interfaces da zona de adesão e deve ser devidamente observada e identificada através de uma análise fractográfica em MEV.

OBJETIVO

1) Avaliar o efeito de diferentes tratamentos superficiais sobre uma resina composta envelhecida na resistência de união a uma nova camada pelo teste de microtração.

2) Avaliar o efeito da composição da resina composta (microhíbrida e nanoparticulada) na resistência de união.

3) Examinar em microscopia óptica (MO) e em microscopia eletrônica de varredura (MEV) qual o padrão de ruptura ou falha (adesiva ou coesiva em resina envelhecida e/ou em resina nova).

4) Testar a hipótese de que a fratura tem início em defeitos pré-existentes na interface de união da superfície do cp que está próxima à garra de tração da máquina de ensaios.

MATERIAL E MÉTODO

Confecção dos corpos-de-prova

Cento e trinta blocos da resina composta Filtek Z250TM e sessenta e cinco blocos da resina composta Filtek SupremeTM serão confeccionados com as seguintes dimensões: 12mm de largura X 10mm de espessura X 5mm de altura. O material será inserido em um molde de silicone e fotopolimerizado em incrementos de 2mm. O acabamento será realizado com papel metalográfico à base de carbonato de sílica com granulação de 240 a 1200 e o polimento, com pasta de óxido de alumínio com 1 μ m de

granulação (Mark V Laboratory, Eaest Grandby, CT, EUA). Após, todos os blocos serão limpos em água destilada por 10min em aparelho sônico.

Todos os 195 blocos serão armazenados em água destilada a 37°C por 24h, fervidos em água por 8h e novamente armazenados a 37°C por 3 semanas com a finalidade de envelhecer o material (Tezvergil *et al.*, 2003). Em seguida, os corpos-de-prova serão divididos em grupos conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Divisão dos grupos de acordo com o tipo de resina composta e tratamento superficial

Resina microhíbrida Filtek Z250™ (Z2) (n=65)												
AC (n=15)			AB (n=15)			AO (n=15)			SC (n=15)			
SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	CT (n=5)
+ Z2												
Resina nanoparticulada Filtek Supreme™ (SU) (n=65)												
AC (n=15)			AB (n=15)			AO (n=15)			SC (n=15)			
SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	CT (n=5)
+ SU												
Resina microhíbrida Filtek Z250™ (Z2) (n=65)												
AC (n=15)			AB (n=15)			AO (n=15)			SC (n=15)			
SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	SB (n=5)	SI (n=5)	SI+SB (n=5)	CT (n=5)
+ SU												

Z2= Filtek Z250™; **SU=** Filtek Supreme™; **AC=** Ácido; **AB=** Abrasão; **AO=** Óxido de Alumínio; **SC=** Silicatização; **SB=** Adper Single Bond 2™; **SI=** Silano; **CT=** Controle.

Condicionamento da superfície

Controle (CT): nenhum tratamento de superfície será realizado.

Condicionamento ácido (AC): será realizado um condicionamento com ácido fluorídrico 9,6% (Porcelain Etching Gel) por 2min, seguido de lavagem por 30s e secagem com ar.

Abrasão (AB): a superfície da resina envelhecida será abrasionada com papel metalográfico à base de carbonato de sílica com granulação de 320, com a finalidade de simular a abrasão promovida por uma ponta diamantada (Tezvergil *et al.*, 2003).

Jateamento com óxido de alumínio (OA): a superfície será jateada com partículas de óxido de alumínio (granulação de 110µm) (Micro-Etcher, Danville Inc., Danville, USA), com um ângulo de incidência perpendicular à superfície e uma distância padrão de 10µm. O jateamento será feito por 20s com uma pressão de 2.8bars e a superfície será limpa sonicamente por 3min em água destilada (Michida *et al.*, 2003).

Silicatização (SC): A superfície será tratada como no OA. Em seguida, será aplicada a silicatização com partículas de óxido de sílica (granulação de 30µm) (CoJet System, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) de acordo com os seguintes parâmetros: 20s, perpendicular à superfície da resina composta, pressão de 2.8bars; e limpeza da sônica da superfície por 3min em água destilada (Michida *et al.*, 2003).

Sistema adesivo Adper Single Bond 2TM (SB): o adesivo será aplicado sobre a superfície previamente tratada por AC ou AB e fotopolimerizado por 10s.

Silano (SI): uma camada de silano (Silane Bond Enhancer) será aplicada sobre a superfície condicionada por AC ou AB. Será dado o tempo de 5min para que o silano evapore e em seguida, a superfície será secado com ar.

Silano + sistema adesivo (SI+SB): silano e sistema adesivo serão aplicados na superfície da resina, respectivamente, de acordo com o protocolo supracitado.

O mesmo molde de silicona será empregado para posicionar e estabilizar os blocos de resina durante os diferentes preparos de superfície e inserção da resina composta para reparo.

Análise da estrutura superficial condicionada

Uma amostra representativa de cada condicionamento de superfície (abrasão e ataque ácido) será submetido à análise de sua rugosidade superficial empregando um rugosímetro Surfscorder SE1200 (Kosaka Laboratory Ltd.). Três leituras de 0,80mm por exemplar serão realizadas com uma velocidade de 0,50mm/s em três diferentes ângulos (0°, 120°, 240°). Serão avaliados os seguintes parâmetros: R_a (rugosidade média), R_z (média de altura máxima entre picos e vales de 5 comprimentos (*cuts off*) da amostra), R_{pm} (distância média dos 5 picos em relação à linha média) (Whitehead *et al.*, 1999) e R_y (maior valor das rugosidades parciais no percurso de medição).

Tabela 3. Relação dos materiais, cores, lotes e fabricantes.

Material	Cor	# Lote	Fabricante	Local
Resina Supreme™	Filtek A2E, D2E	A ser definido	3M/ESPE	St. Paul, MN, EUA
Resina Z250™	Filtek A2, D2	A ser definido	3M/ESPE	St. Paul, MN, EUA
Ácido hidrófluorídrico 9,6%	-	A ser definido	Ultradent Produtos	South Jordan, Utah, EUA
Ceramic Primer	-	A ser definido	3M/ESPE	St. Paul, MN, EUA
Adper Bond 2™	Single -	A ser definido	3M/ESPE	St. Paul, MN, EUA

Em seguida, cada cp será montado em base de alumínio e revestido com uma fina camada de ouro em um aparelho específico (Hummer II Sputter Coater – Technics Incorporation, EUA), com uma corrente de 10mA em vácuo de 130mTorr, por 3min. A topografia da superfície será analisada através de um MEV (JSM 6400, Jeol Ltd., Tóquio, Japão) e imagens representativas serão armazenadas.

Corte dos blocos

Os blocos serão cortados em uma máquina de cortes com discos diamantados (modelo 650, South Bay Technology, San Clemente, CA, EUA), de modo a produzir barras com área de secção transversal de $1 \pm 0,1\text{mm}^2$, conforme Fig. 3. Todos os cp provenientes da superfície externa dos blocos serão eliminados, evitando regiões adesivas com excesso ou falta de material. Além disso, a presença de defeitos superficiais será detectada através da observação com microscópio óptico (20x)

(modelo SCW30L, Fisher Scientific, Thailand) e tais cp também serão eliminados do estudo.

Ensaio de microtração

Dos corpos-de-prova produzidos e aprovados (não eliminados pelos critérios de exclusão), serão selecionados 30 cp por grupo de forma randomizada (Programa Excel for Windows XP) para o teste e armazenados em água destilada a 37°C por 30 dias (Della Bona *et al.*, 2000). Cada cp será posicionado nas garras do aparato para microtração (Bencor Multi-T, Danville Engineering, San Ramon, CA, EUA) e colado com adesivo à base de cianoacrilato (Zapit, Dental Ventures of América, Corona, CA, EUA). A carga será aplicada a uma velocidade de 0,5mm/min através de uma máquina de ensaio universal modelo 1125 (Instron, Canton, MA, EUA) (Fig. 4).

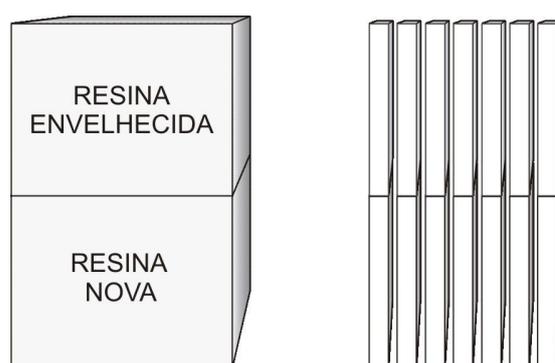


Figura 3. Confeção dos cp para microtração em forma de barra com área adesiva de $1 \pm 0,1\text{mm}^2$.

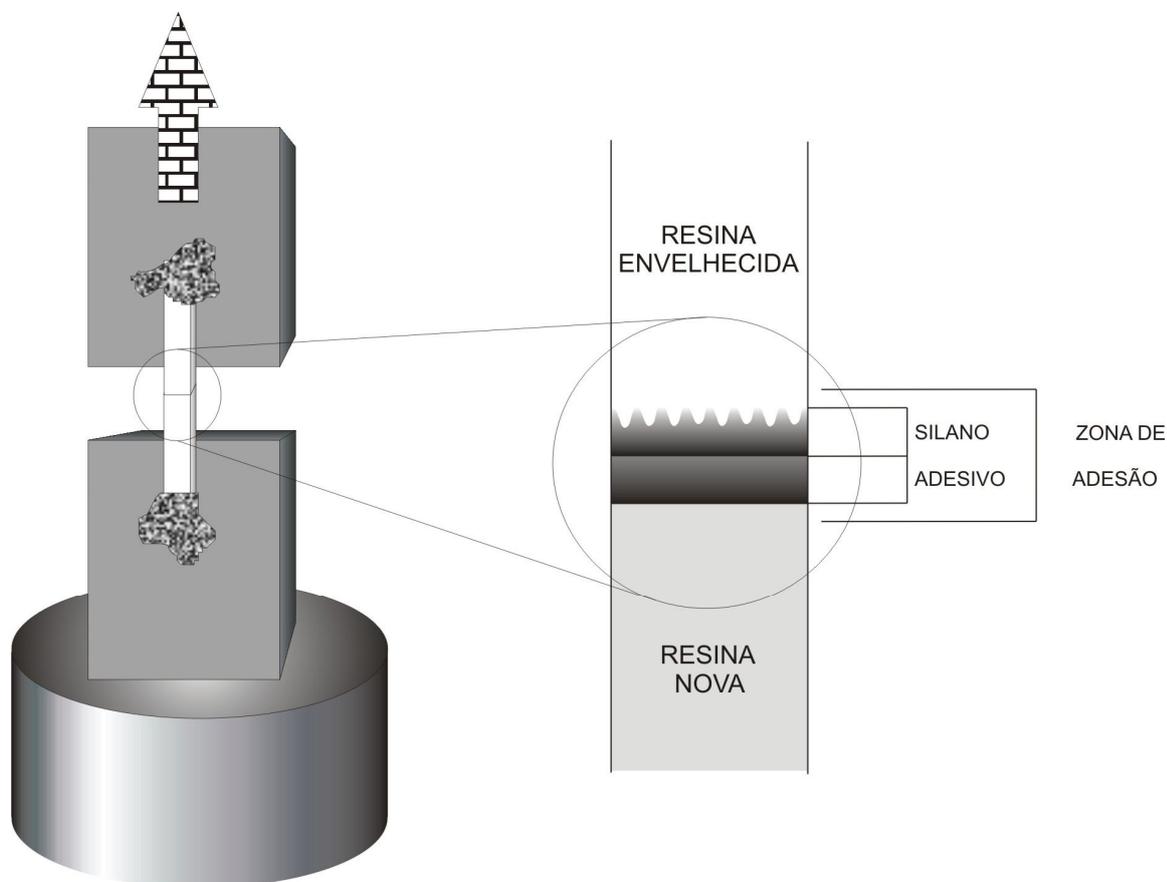


Figura 4. Desenho esquemático do ensaio de microtração.

Após o teste, a área da interface de união será medida com um paquímetro digital (Digimatic Caliper, Mitutoyo, Japão) para o cálculo da resistência de união, que é a razão entre a força (F) requerida para fraturar os cp (N) e a área (A) da interface adesiva (mm^2). Os resultados serão expressos em MPa.

Análise estatística – Análise paramétrica

Os dados serão submetidos à análise estatística através do teste de análise de variância (ANOVA) complementada, se necessário, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Análise estatística – Análise de Weibull

A análise de Weibull será realizada conforme descrito no capítulo 1.2.

Análise do modo de fratura na zona de união

As superfícies das fraturas serão examinadas em MO e eletrônica MEV para determinar a origem e o tipo de fratura. Para a análise em MEV os espécimes serão cobertos com uma camada de ouro-paládio por 3min (Hummer Sputter Coater – 21020, Technics Inc., Alexandria, VA, EUA), com uma corrente de 10mA e vácuo de 30mTorr. As fraturas serão classificadas de acordo com os modos de falha definidos por Della Bona *et al.* (2003b) (Fig. 5).

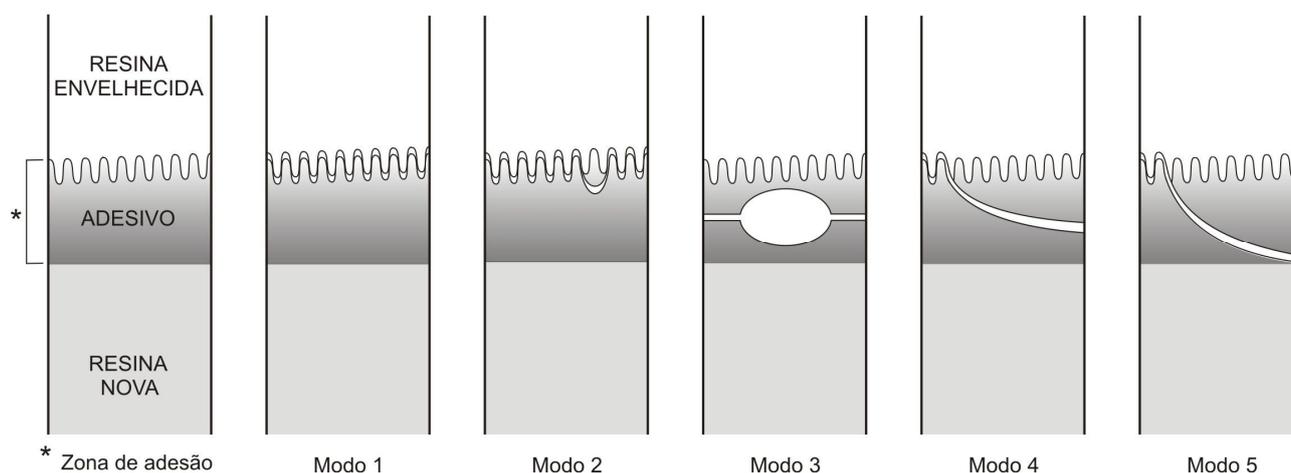


Figura 5. Classificação dos modos de falha pelo teste de microtração. Adaptado de Della Bona *et al.*, 2003b.

Análise da nanoinfiltração

Análise da nanoinfiltração por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) e EDX (Espectroscopia de energia dispersiva por raio-X)

Outros 10 cp, também aprovados pela inspeção de defeitos e incluídos no estudo, de cada grupo serão submetidos a teste de nanoinfiltração. Os cp serão cobertos por duas camadas de esmalte de unha, com exceção de 1mm na área de união (Tay & Pashley, 2003). A nanoinfiltração será evidenciada através da penetração de solução de nitrato de prata amoniacal (pH=9,5). A solução será preparada dissolvendo 25g de cristais de nitrato de prata em 25ml de água destilada. Hidróxido de amônia concentrado (28%) será usado para tamponar a solução. Esta solução será diluída em 50ml de água destilada para atingir uma concentração de 50% (Tay & Pashley, 2003).

Os cp serão armazenados na solução de nitrato de prata por 24h, após as quais eles serão lavados em água destilada e estocados em solução fotoreveladora por 8h expostos a uma luz fluorescente.

Os cp serão, então, desidratados em concentrações crescentes de etanol (50, 60, 70, 80 e 90%) por 2h cada e, por fim, em etanol a 100% por 24h. Suas superfícies serão revestidas com uma camada de, aproximadamente, 250Å de carbono através de um sistema de evaporação a vácuo (Ion Equipment Co., Santa Clara, CA, EUA) e analisadas com um microscópio eletrônico de varredura (JSM 6400, Jeol Ltd., Tóquio, Japão) usando o modo de imagem com elétron secundário (SEI) e por elétron retroespalhado (BSI), além da utilização de espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (EDX) (Hashimoto *et al.*, 2004).

Análise da nanoinfiltração por MET (Microscopia eletrônica de transmissão)

Os corpos-de-prova selecionados para o MEV serão incluídos em resina epóxi (TAAB 812 resin, TAAB Laboratories, Aldermaston, UK) a 60°C por 120h. Após a inclusão, os cp serão seccionados em fatias ultrafinas (90-100nm) com um micrótomo (Ultracu UCT, Leica, Vienna, Áustria) com uma faca diamantada (Diatome, Bienne, Suíça). Após a secagem e sem cobertura superficial, as fatias serão observadas em microscopia de transmissão (Philips CM 10, Eindhoven, Holanda) operado a 80kV (Hashimoto *et al.*, 2004).

6. ORÇAMENTO

Material	Valor unitário	Valor total
Resina Filtek Z-250 (3M/ESPE)		450,00
Resina Filtek Supreme (3M/ESPE)		520,00
Pasta para polimento (IMP Innovative Met Products)	30,00	30,00
Fotopolimerizador Ultralux (Dabi Atlante)	700,00	700,00
Ácido hidrófluorídrico 9,6% (Ultradent Produtos)	135,00	135,00
Silano Ceramic Primer (3M/ESPE)		105,00
Sistema adesivo Adper Single Bond 2 (3M/ESPE)		355,00
Solução de nitrato de prata amoniacal	50,00	50,00
Disco diamantado	2.700,00	2.700,00
Líquido lubrificante para máquina de corte	84,00	84,00
Papel metalográfico para polimento	135,00	135,00
Cópia xerográfica material bibliográfico	150,00	150,00
Cartucho de tinta para impressora	100,00	100,00
Gastos com MEV (BSI e EDS) e MET	2.000,00	2.000,00
Gastos com FTIR	1.500,00	1.500,00
Gastos com NMR	1.500,00	1.500,00
Gastos com HPLC	1.500,00	1.500,00
Gastos com apresentação em congressos	2.000,00	2.000,00
Gastos com publicação em periódico	300,00	300,00
Investimento total		14.314,00

REFERÊNCIAS

- 1- ABDALLA, A. I. Microtensile and tensile bond strength of single-bottle adhesives: a new test method. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 31, n. 4, p. 379-384, Apr., 2004.
- 2- ADABO, G. L.; CRUZ, C. A. S.; FONSECA, R. G.; VAZ, L. G. The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 5, p. 353-359, Jul., 2003.
- 3- ANUSAVICE, K. J. et al. Propriedades mecânicas dos materiais dentários. In: Phillips, R. W. **Materiais Dentários**. São Paulo: Editora Guanabara Koogan S. A., 1998, p. 28-43.
- 4- ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dental Materials**, v. 14, n. 1, p. 51-56, Jan., 1998.
- 5- BAYNE, S. C.; HEYMANN, H. O.; SWIFT JR., E. J. Update on dental composite restorations. **Journal of American Dental Association**, v. 125, n. 6, p. 687-701, Jun., 1994.
- 6- BAYNE, S. C.; THOMPSON, J. Y.; SWIFT JR., E. J.; STAMATIADIS, P.; WILKERSON, M. A characterization of first-generation flowable composites. **Journal of American Dental Association**, v. 129, n. 5, p. 567-577, May, 1998.
- 7- BOCANGEL, J. A. J. S. - **Avaliação de três testes mecânicos de tração mediante o método dos elementos finitos e microscopia eletrônica de varredura**. 2003. 137f. Tese (Doutorado em Dentística)-Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 8- BOUSCHLICHER, M. R.; REINHARDT, J. W.; VARGAS, M. A. Surface treatment techniques for resin composite repair. **American Journal of Dentistry**, v. 10, n. 6, p. 279-283, Dec., 1997.
- 9- BOWEN, R. L. Dental filling material comprising vinyl-silane-treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. **US Patent**, 3, 006, 112, 1962.
- 10-BOYER, H. E.; GALL, T. L. **Metals handbook desk edition**. Metals Park, OH: American Society for Metals, p. 16-20. 1992.
- 11-BRAEM, M., LAMBRECHTS, P., VAN DOREN, V., VANHERLE, G. The impact of composite structure on its elastic response. **Journal of Dental Research**, v. 65, n. 5, p. 648-653, May, 1986.

- 12-BROSH, T.; BICHACHO, N.; BLUTSTEIN, R. Effect of combinations of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 77, n. 2, p. 122-126, Feb., 1997.
- 13-BUSATO, A. L. S. et al. Resinas compostas restauradoras. In: Busato A. L. S. et al. **Restaurações em dentes anteriores**. São Paulo: Editora Artes Médicas, 1997, p. 69-92.
- 14-CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 589p.
- 15-CARDOSO, P. E. C.; BRAGA, R. R.; CARRILHO, M. R. O. Evaluation of micro-tensile, shear and tensile tests determining the bond strength of three adhesive systems. **Dental Materials**, v. 14, n. 6, p. 394-398, Nov., 1998.
- 16-CHAIN, M. C.; BARATIERI, L. N. **Restaurações estéticas com resina composta em dentes posteriores**. São Paulo: Artes Médicas, 1998, 176p.
- 17-CHRISTENSEN, G. J. Sorting out the confusing array of resin-based composites in Dentistry. **Journal of American Dental Association**, v. 130, n. 2, p. 275-277, Feb., 1999.
- 18-DEHOFF, P. H.; RHINES, F. N. **Quantitative Microscopy**. New York: Mc Graw-Hill, 1968, 422p.
- 19-DELLA BONA, A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I – The relationship of microstructure, composition, properties and fractography. **Journal of Applied Oral Sciences**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2005.
- 20-DELLA BONA, A.; ANUSAVICE, K. J. Microstructure, composition and etching topography of dental ceramics. **International Journal of Prosthodontics**, v. 15, n. 2, p. 159-167, May-Jun., 2002.
- 21-DELLA BONA, A.; ANUSAVICE, K. J.; DEHOFF, P. H. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. **Dental Materials**, v. 19, n. 8, p. 662-669, Dec., 2003a.
- 22-DELLA BONA, A.; ANUSAVICE, K. J.; MECHOLSKY JR, J. J. Failure analysis of resin composite bonded to ceramic. **Dental Materials**, v. 19, n. 8, p. 693-699, Dec., 2003b.
- 23-DELLA BONA, A.; ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C. Microtensile strength of composite bonded to hot-pressed ceramics. **Journal of Adhesive Dentistry**, v. 2, n. 4, p. 305-313, Winter, 2000.

- 24-DELLA BONA, A.; VAN NOORT, R. Ceramic surface preparations for resin bonding. **American Journal of Dentistry**, v. 11, n. 6, p. 276-280, Dec., 1998.
- 25-DICKENS, S. H.; CHO, B. H. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. **Dental Materials**, v. 21, n. 4, p. 354-364, Apr., 2005.
- 26-DYBOWSKI, C.; BAI, S.; VAN BRAMER, S. Solid-state nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 3263-3268, Jun., 2002.
- 27-EL ZOHAIRY, A. A.; DE GEE, A. J.; DE JAGER, N.; VAN RUIJVEN, L. J.; FEILZER, A. J. The influence of specimen attachment and dimension on microtensile strength. **Journal of Dental Research**, v. 83, n. 5, p. 420-424, May, 2004.
- 28-ESTRELA, C. **Metodologia científica – Ensino e pesquisa em Odontologia**. São Paulo, Artes Médicas, 2001. 483p.
- 29-FERRACANE, J. L. Current trends in dental composites. **Critical Reviews in Oral Biology and Medicine**, v. 6, n. 4, p. 302-318, 1995.
- 30-FERRACANE, J. L.; FERRACANE, L. L.; MUSANJE, L. Effect of light activation method on flexural properties of dental composites. **American Journal of Dentistry**, v. 16, n. 5, p. 318-322, Oct., 2003.
- 31-FERRACANE, J. L.; MARKER, V. A. Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. **Journal of Dental Research**, v. 71, n. 1, p. 13-19, Jan., 1992.
- 32-FERRACANE, J. L.; MITCHEM, J. C. Properties of posterior composites: Results of round robin testing for a specification. **Dental Materials**, v. 10, n. 2, p. 92-99, Mar., 1994.
- 33-GEURTSSEN, W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. **European Journal of Oral Sciences**, v. 106, n. 2, p. 687-695, Apr., 1998.
- 34-GORACCI, C.; SADEK, F. T.; MONTICELLI, F.; CARDOSO, P. E. C.; FERRARI, M. Influence of substrate, shape, and thickness on microtensile specimens' structural integrity and their measured bond strengths. **Dental Materials**, v. 20, n. 7, p. 643-654, Sep., 2004.
- 35-HASHIMOTO, M.; DE MUNCK, J.; ITO, S.; SANO, H.; KAGA, M.; OGUCHI, H.; VAN MEERBEEK, B.; PASHLEY, D. H. In vitro effect of nanoleakage expression

on resin-dentin bond strengths analyzed by microtensile bond test, SEM/EDX and TEM. **Biomaterials**, v. 25, n. 25, p. 5565-5574, Nov., 2004.

- 36-HUMMEL, R. E. **Understanding materials science**. New York, Springer – Verlag, 1998. 417p.
- 37-ISO 11405/2003 – Dental materials – Testing of adhesion to tooth structure.
- 38-ISO 4049/1988 – Resin-based filling materials.
- 39-JAFFER, F.; FINER, Y.; SANTERRE, J. P. Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases. **Biomaterials**, v. 23, n. 7, p. 1707-1719, Apr., 2002.
- 40-KIM, K.-H.; ONG, J. L.; OKUNO, O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 87, n. 6, p. 642-649, Jun., 2002.
- 41-LELOUP, G.; D'HOORE, W.; BOUTER, D.; DEGRANGE, M.; VREVEN, J. Meta-analytical review of factors involved in dentin adherence. **Journal of Dental Research**, v. 80, n. 7, p. 1605-1614, Jul., 2001.
- 42-LI, J. Effects of surface properties on bond strength between layers of newly cured dental composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 24, n. 5, p. 358-360, May, 1997.
- 43-MICHIDA, S. M. A.; VALANDRO, L. F.; YOSHIGA, ANDREATA FILHO, O. D.; BALDUCCI, I.; BOTTINO, M. A. Efeito do tratamento de superfície de uma cerâmica aluminizada infiltrada de vidro sobre a resistência à microtração. **Journal of Applied Oral Sciences**, v. 11, n. 4, p. 361-366, 2003.
- 44-MITRA, S. B.; WU, D.; HOLMES, B. N. Uma aplicação da nanotecnologia no avanço dos materiais odontológicos. **Journal of American Dental Association**, v. 6, p. 351-358, nov./dez., 2003. Separata Promocional.
- 45-MORGAN, D. R.; KALACHANDRA, S.; SHOBHA, H. K.; GUNDUZ, N.; STEHSKAL, E. O. Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. **Biomaterials**, v. 21, n. 18, p. 1897-1903, Sep., 2000.
- 46-MUSANJE, L.; FERRACANE, J. L. Effect of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. **Biomaterials**, vol. 25, n. 18, p. 4065-4071, Aug., 2004.
- 47-ØILO, G. Bond strength testing – what does it mean? **International Dental Journal**, v. 43, n. 5, p. 492-498, Oct., 1993.

- 48-ÖRTENGREN, U.; WELLENDORF, H.; KARLSSON, S.; RUYTER, I. E. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 28; n. 12, p. 1106-1115, Dec., 2001.
- 49-ÖZCAN, M.; ALANDER, P.; VALLITTU, P. K.; HUYSMANS, M. C.; KALK, W. Effect of three surface conditioning methods to improve bond strength of particulate filler resin composites. **Journal of Material Sciences and Materials Medicine**, v. 16, n. 1, p. 21-27, Jan., 2005.
- 50-ÖZCAN, M.; VALLITTU, P. K. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. **Dental Materials**, v. 19, n. 8, p. 725-731, Dec., 2003.
- 51-PALIN, W. M.; FLEMING, G. J. P.; BURKE, F. J. T.; MARQUIS, M.; RANDALL, R. C. Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 5, p. 341-351, Jul., 2003.
- 52-PASHLEY, D. H.; CARVALHO, R. M.; SANO, H.; NAKAJIMA, M.; YOSHIYAMA, M.; SHONO, Y.; FERNANDES, C. A.; TAY, F. The microtensile bond test: A review. **Journal of Adhesive Dentistry**, v. 1, n. 4, p. 299-309, Winter, 1999.
- 53-PASHLEY, D. H.; SANO, H.; CIUCCHI, B.; YOSHIYAMA, M.; CARVALHO, R. M. Adhesion testing of dentin bonding agents: A review. **Dental Materials**, v. 11, n. 2, p. 117-125, Mar., 1995.
- 54-PEREIRA, S. G.; NUNES, T. G.; KALACHANDRA, S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. **Biomaterials**, v. 23, n. 18, p. 3799-3806, Sep., 2002.
- 55-Perfil técnico Filtek Supreme™ – 3M/ESPE.
- 56-PHRUKKANON, S.; BURROW, M. F.; TYAS, M. J. Effect of cross-sectional surface area on bond strengths between resin and dentin. **Dental Materials**, v. 14, n. 2, p. 120-128, Mar., 1998b.
- 57-PHRUKKANON, S.; BURROW, M. F.; TYAS, M. J. The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test. **Dental Materials**, v. 14, n. 3, p. 212-221, Jun., 1998a.
- 58-RITTER, J. E.; Critique of test methods for lifetime predictions. **Dental Materials**, v. 11, n. 2, p. 147-151, Mar., 1995a.

- 59-RITTER, J. E.; Prediting lifetimes of materials and material structures. **Dental Materials**, v. 11, n. 2, p. 142-146, Mar., 1995b.
- 60-RUEGGERBERG, F. A.; CRAIG, R. G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. **Journal of Dental Research**, v. 67, n. 6, p.932-937, Jun., 1988.
- 61-SABBAGH, J.; VREVEN, J.; LELOUP, G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. **Dental Materials**, v. 18, n. 1, p. 64-71, Jan., 2002.
- 62-SANO, H.; SHONO, T.; SONODA, H.; TAKATSU, T.; CIUCCHI, B.; CARVALHO, R.; PASHLEY, D. H. Relationship between surface área for adhesion and tensile bond strength – Evaluation of a micro-tensile bond test. **Dental Materials**, v. 10, n. 4, p. 236-240, Jul., 1994.
- 63-SANO, H.; TAKATSU, T.; CIUCCHI, B.; HORNER, J. A.; MATTHEWS, W. G.; PASHLEY, D. H. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. **Operative Dentistry**, v. 20, n. 1, p. 18-25, Jan./Feb., 1995.
- 64-SHAHDAD, S. A.; KENNEDY, J. G. Bond strength of repaired anterior composite resins: an in vitro study. **Journal of Dentistry**, v. 26, n. 8, p. 685-694, Nov., 1998.
- 65-SIDERIDOU, I.; TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimetacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1819-1829, Apr., 2002.
- 66-SILIKAS, N.; WATTS, D. C. High pressure liquid chromatography of dentin primers and bonding agents. **Dental Materials**, v. 16, n. 2, p. 81-88, Mar., 2000.
- 67-TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. Water treeing – A potential mechanism for degradation of dentin adhesives. **American Journal of Dentistry**, v. 16, n. 1, p. 6-12, Feb., 2003.
- 68-TEZVERGIL, A.; LASSILA, L. V. J.; VALLITTU, P. K. Composite-composite repair bond strength: effect of different adhesion primers. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 8, p. 521-525, Nov., 2003.
- 69-VAN NOORT, R.; NOROOZI, S.; HOWARD, C.; CARDEW, G. A critique of bond strength measurements. **Journal of Dentistry**, v. 17, n. 2, p. 61-67, Apr., 1989.
- 70-VANKERCKHOVEN, H.; LAMBRECHTS, P.; VAN BEYLEN, M.; VANHERLE, G. Charaterization of composite resins by NMR and TEM. **Journal of Dental Research**, v. 60, n. 12, p. 1957-1965, Dec., 1981.

- 71-WAKEFIELD, C. W.; KOFFORD, K. R. Advances in restorative materials. **Dental Clinics of North America**, v. 45, n. 1, p. 7-27, Jan., 2001.
- 72-WHITEHEAD, S. A.; SHEARER, A. C.; WATTS, D. C.; WILSON, N. H. F. Comparison of two stylus methods for measuring surface texture. **Dental Materials**, v. 15, n. 2, p. 79-86, Mar., 1999.
- 73-YAP, A. U. J.; CHANDRA, S. P.; CHUNG, S. M.; LIM, C. T. Changes in flexural properties of composite restoratives after aging in water. **Operative Dentistry**, v. 27, n. 5, p. 468-474, Sep.-Oct., 2002.
- 74- YAP, A. U. J.; TEOH, S. H. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 30, n. 2, p. 171-177, Feb., 2003.

ARTIGO 1

Título: Resistência à flexão e análise de Weibull de uma resina microhíbrida e de uma resina nanoparticulada por testes de flexão de 3 e 4 pontos.

English title: Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests.

Sinval Adalberto Rodrigues Junior^{a§}, Jack Liborio Ferracane^b, Álvaro Della Bona^c.

^a Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil

^b Department of Biomaterials and Biomechanics, Oregon Health and Science University, Portland, OR, USA

^c Faculdade de Odontologia, Universidade de Passo Fundo, RS, Brasil

§ Autor para correspondência: Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas. Rua Gonçalves Chaves, 457, Pelotas, RS, Brasil. CEP: 96015-560. Tel/Fax: +55-53-3222-6690. e-mail: rodriguesjr2002@yahoo.com.br (Sinval Adalberto Rodrigues Junior)

*** Artigo formatado segundo normas do periódico Dental Materials.**

Resumo

Objetivo: O objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência à flexão e o módulo de Weibull de uma resina microhíbrida e de uma resina nanoparticulada pelos testes de flexão por 3 e 4 pontos. *Materiais e Métodos:* Trinta corpos-de-prova (cp) das resinas compostas Filtek Z250™ (3M/ESPE) e Filtek Supreme™ (3M/ESPE) foram preparados para cada teste de acordo com as especificações da ISO 4049/2000. Os cp foram armazenados em água destilada a 37 °C por 24 h, após as quais foram submetidos aos testes de flexão por 3 e 4 pontos utilizando uma máquina de ensaio universal DL2000 (EMIC). A carga foi aplicada a uma velocidade de 1 mm/min. Os resultados de resistência à flexão foram calculados e submetidos ao teste *t*-Student ($\alpha= 0,05$) e à estatística de Weibull. As superfícies fraturadas foram analisadas com base em princípios fractográficos. *Resultados:* As duas resinas compostas apresentaram resistência à flexão semelhante entre si com ambos os testes. Entretanto, as diferentes configurações de teste afetaram significativamente a resistência à flexão da resina microhíbrida e da nanoparticulada. O módulo de Weibull (*m*) da Filtek Supreme™ foi similar em ambos os testes, enquanto um *m* significativamente maior foi observado para a Filtek Z250™ com o teste de flexão por 3 pontos. Os defeitos críticos foram mais freqüentemente associados à superfície dos cp e foram caracterizados como riscos e ranhuras de superfície, distribuição não uniforme de fases, inclusões e poros. *Significância:* O teste de flexão por 3 pontos resultou em maior resistência à flexão nas resinas compostas que o teste por 4 pontos. Apesar da diferença no tamanho médio das partículas de carga de três ordens de magnitude entre as resinas compostas, a resistência à flexão e o padrão de fratura de ambas foi similar, provavelmente devido à

quantidade de carga semelhante e à presença de aglomerados de carga na Filtek Supreme™, com tamanho próximo ao tamanho médio das partículas de carga individuais da Filtek Z250™.

Palavras-chave: resina composta, nanopartículas, resistência à flexão, estatística de Weibull, fractografia

Abstract

Objectives: The aim of the present study was to evaluate the flexural strength and the Weibull modulus of a microhybrid and a nanofill composite by means of 3- and 4-point bending tests. *Methods:* Thirty specimens of Filtek Z250TM (3M/ESPE) and Filtek SupremeTM (3M/ESPE) were prepared for each test according to the ISO 4049/2000 specification. After 24 h in distilled water at 37 °C the specimens were submitted to 3- and 4-point bending tests using a universal testing machine DL2000 (EMIC) with a crosshead speed of 1 mm/min. Flexural strength data were calculated and submitted to Student's *t*-test ($\alpha= 0.05$) and Weibull statistics. The fractured surfaces were analyzed based on fractographic principles. *Results:* The two composites had equivalent strength in both test methods. However, the test designs significantly affected the flexural strength of the microhybrid and the nanofill composites. Weibull modulus (*m*) of SupremeTM was similar with both tests, while for Z250TM, a higher *m* was observed with the 3-point bending test. Critical flaws were most often associated with the specimen's surface (up to 90%) and were characterized as surface scratches/grooves, non-uniform distribution of phases, inclusions and voids. *Significance:* Flexural strength as measured by the 3-point bending test is higher than by the 4-point bending test, due to the smaller flaw containing area involved in the former. Despite the large difference in average filler size between the composites, the volume fraction of the filler in both materials is similar, which was probably the reason for similar mean flexural strength values and fracture behavior.

Keywords: composite resin, nanofiller, flexural strength, Weibull statistics, fractography.

Introdução

Resinas compostas diretas são freqüentemente submetidas a um grande desafio mecânico, especialmente aquelas indicadas para restaurações posteriores. Assim, essas resinas contêm grande percentual de partículas de carga inorgânica, com a finalidade de suportar a carga gerada pelos movimentos mastigatórios [1].

Uma grande variação do tamanho, forma e constituição das partículas de carga tem sido observada nas diferentes resinas compostas comerciais, mesmo naquelas pertencentes à mesma categoria ou do mesmo fabricante [1]. Os desenvolvimentos na tecnologia das cargas para resinas compostas aumentaram a variedade de opções disponíveis e até classificações para tais materiais têm sido sugeridas com base na morfologia das partículas de carga [2].

Estudos têm demonstrado a influência do tamanho e da forma das partículas de carga nas propriedades mecânicas das resinas compostas [1, 2, 3]. Essas características das cargas determinam o que Braem *et al.* [4] chamou de 'empacotamento de fração de carga máximo', que é a razão entre o volume verdadeiro e o volume aparente ocupado pelas partículas de carga na resina composta. De acordo com os autores, propriedades mecânicas importantes, como o módulo de Young, dependem dessa razão. Como exemplo, a presença de pequenas partículas esféricas de carga tem sido relacionada a um alto percentual de carga em resinas compostas comerciais, e tem resultado em um aumento nas suas propriedades mecânicas [2].

Um dos avanços mais recentes na tecnologia de cargas para resina composta envolve a incorporação de partículas de sílica e zircônia de tamanho nanométrico. A nanotecnologia se tornou uma realidade em diferentes áreas da engenharia com o

desenvolvimento de materiais e estruturas funcionais contendo partículas dentro de um intervalo de tamanho de 0,1 a 100 nanômetros, através de métodos físicos e químicos. Essa tecnologia foi recentemente introduzida na fabricação de resinas compostas [5]. Nanopartículas são também encontradas em resinas microparticuladas e algumas resinas híbridas, que podem ser consideradas predecessoras das novas resinas nanoparticuladas. Um estudo avaliando as propriedades mecânicas de resinas compostas experimentais com e sem nanopartículas foi conduzido recentemente por Musanje & Ferracane [6], que observaram um efeito positivo da presença de nanopartículas, expresso pelo aumento da resistência à flexão, dureza superficial (H) e tenacidade de fratura (K_{Ic}).

Resinas compostas nanoparticuladas trazem a perspectiva do surgimento de uma nova categoria de resina composta universal, que alia as propriedades ópticas e o polimento exigido para restaurações anteriores com as propriedades mecânicas requeridas para restaurações posteriores [5, 7, 8]. No entanto, relativamente pouca informação sobre esses novos materiais se encontra disponível na literatura odontológica.

Resistência (σ) é uma propriedade importante para um material restaurador. Ela depende da microestrutura e composição do material, do tipo e do ambiente do teste e dos mecanismos de falha do material [9]. Valores de resistência são especialmente valiosos quando nos fornecem informações sobre a população de defeitos com potencial de causar a fratura de uma restauração ou prótese e, portanto, devem ser interpretados dentro de um contexto que envolve a análise da fratura e a determinação da confiabilidade estrutural, ao invés de como um resultado isolado [9, 10]. A presença

de defeitos estruturais com potencial de se tornarem defeitos críticos (c), como microfraturas, partículas e poros, é dependente do volume de material [11, 12].

A resistência de resinas compostas é freqüentemente avaliada através de testes de flexão. O teste indicado pela *International Standards Organization* (ISO) para avaliar a resistência de materiais restauradores baseados em polímeros é o teste de flexão por 3 pontos [13]. Este teste emprega cp em forma de barra que são flexionados por uma carga compressiva igualmente distante dos pontos de suporte, promovendo estresses de tração na superfície inferior que são usualmente associados à fratura de materiais frágeis (Figura 1.A). A configuração desse teste limita o estresse a que o material é submetido à área confinada entre os suportes inferiores e o cilindro superior de aplicação da carga. Outra configuração de teste de flexão utiliza os mesmos cp em forma de barra, porém, com uma configuração de aplicação de carga diferente, baseada em dois cilindros sobre a superfície superior do cp (Figure 1.B). O chamado teste de flexão por 4 pontos expõe ao estresse um volume de material maior que o teste de 3 pontos [14, 15]. Como resultado, espera-se que valores de resistência à flexão maiores sejam produzidos pelo teste por 3 pontos.

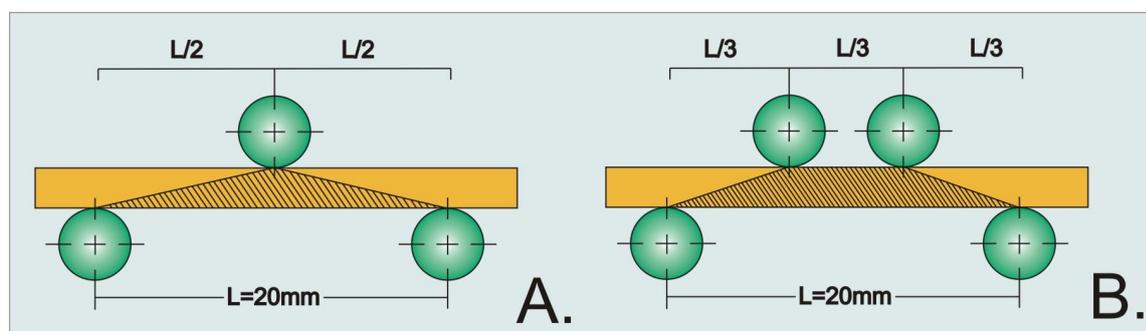


Figura 1. Configurações dos testes de flexão por 3 pontos (A) e por 4 pontos (B)

Parâmetros estatísticos são comumente aplicados aos dados de resistência para determinar o nível de confiabilidade estrutural dos materiais [16]. O módulo de Weibull (m), ou parâmetro de forma, descreve a variação na distribuição dos valores de resistência dos diferentes materiais, além de estabelecer uma relação direta com a distribuição e o tamanho dos defeitos presentes em um volume específico de material. Nesse sentido, um m alto indica uma menor variabilidade e, conseqüentemente, uma confiabilidade clínica potencialmente maior [16, 17]. A resistência característica (σ_0), ou parâmetro escalar, também é fornecida pela análise de Weibull e representa o estresse requerido para causar a falha de 63,2% das amostras [10, 12, 15, 17]. Além disso, a análise de Weibull também pode revelar parâmetros clinicamente mais relevantes, como o estresse requerido para causar a falha de 5% das amostras ($\sigma_{0,05}$) [17].

O objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência à flexão de uma resina composta microhíbrida e uma nanoparticulada através dos testes de flexão por 3 e 4 pontos, testando a hipótese de que a resistência à flexão média de ambas as resinas é similar (hipótese nula) e maior quando testada em 3 pontos do que em 4 pontos. A confiabilidade estrutural das resinas compostas com ambos os testes foi avaliada através da estatística de Weibull. Análise de fratura, com base em princípios fractográficos, foi conduzida com o objetivo de determinar e caracterizar os defeitos críticos (c).

Material e Método

Teste de resistência à flexão

Trinta cp das resinas compostas Filtek Z250TM (lote no. 5AG, cor D3, 3M/ESPE, St Paul, MN, EUA) e Filtek SupremeTM (lote no. 5AB, cor D2B, 3M/ESPE, St Paul, MN, EUA) (Tabela 1) foram preparados para cada teste ($n= 30$) usando um molde metálico bipartido com dimensões internas de 25 ± 2 mm X $2 \pm 0,1$ mm X $2 \pm 0,1$ mm, de acordo com as especificações da ISO 4049/2000 [13]. O molde foi posicionado sobre uma placa de vidro e uma matriz de poliéster e preenchido com resina composta, que foi inserida em incremento único. Outra matriz de poliéster foi pressionada contra a resina composta com uma lâmina de vidro com o objetivo de remover os excessos de material antes da polimerização. Os cp receberam cinco irradiações de 20 s em cada lado, com sobreposição da metade do diâmetro da guia luminosa. Uma unidade fotoativadora LED (Radiie, no. de série 39447, SDI, Victoria, Austrália) com 500 mW/cm^2 de irradiância foi empregada. Os cp receberam acabamento com lixa de granulação 320 e foram armazenados em água destilada a 37 ± 1 °C por 24 h.

Tabela 1. Composição e tempo de fotoativação das resinas compostas Filtek Z250TM e Filtek SupremeTM de acordo com o fabricante

Material	Composição da matriz orgânica	Composição da carga inorgânica	Cor	Tempo de fotoativação
Filtek Z250 TM (Z2)	Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA	60% em volume (variação de 0,19 a 3,3 μm) – zircônia e sílica	D3	20 s
Filtek Supreme TM (SU)	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA	59,5% em volume (aglomerados de 0,6 a 1,4 μm - tamanho de partícula individual de 5-20 nm) – zircônia e sílica	D2B	20 s

Bis-GMA= bisfenol-a-glicidil metacrilato; UDMA= uretano dimetacrilato; Bis-EMA= bisfenol-a-glicidil metacrilato etoxilado; TEGDMA= trietileno glicil dimetracrilato

As dimensões dos cp foram mensuradas com um paquímetro digital (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japão) antes do teste. As cargas em 3 e 4 pontos foram aplicadas utilizando uma máquina de ensaio universal DL2000 (EMIC, no. de série 092, São José dos Pinhais, PR, Brasil) a uma velocidade de 1 mm/min (Figura 1). A resistência à flexão (σ) em 3 pontos (MPa) foi obtida com base na seguinte fórmula:

$$\sigma = 3PL/2wb^2 \quad (1)$$

onde P é a carga máxima aplicada no cp (N), L é a distância entre os suportes (20 mm), w é a largura (2 mm) e b é a altura do cp (2 mm).

A fórmula utilizada para obtenção da resistência a flexão em 4 pontos foi:

$$\sigma = PL/wb^2 \quad (2)$$

onde P é a carga máxima (N), L é a distância entre os suportes (20 mm), w é a largura (2 mm) e b, a altura do cp (2 mm) [17].

Análise de fratura

As superfícies fraturadas foram cobertas com uma camada de ouro-paládio por 30 s em um equipamento à vácuo (Denton Vacuum Desk II, no. de série 41878, Denton Vacuum Inc., NJ, EUA) com uma corrente de 45 mA e vácuo de 50 mTorr. Em seguida, elas foram observadas em microscopia óptica (MO) com magnificação de 60X (Stereomicroscópio Wild M5A, no. de série 245663, Leica Heerbrugg, Suíça) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JXA 6400 Electron Probe Microanalyzer, no. de série SM150041-174, Jeol, Ltd, Tóquio, Japão).

Análise estatística

Os dados resultantes dos testes de flexão foram submetidos ao teste *t*-Student para ambas as resinas compostas em cada teste e com cada resina nas diferentes configurações de teste ($\alpha= 0,05$). A análise de Weibull também foi conduzida visando obter os parâmetros de forma (m), escalar (σ_0) e a probabilidade de falha de 5% ($\sigma_{0,05}$) de ambos os materiais.

Resultados

Não houve diferença estatisticamente significativa entre as duas resinas avaliadas, nem para o teste por 3 pontos ($p= 0,307$), nem por 4 pontos ($p= 0,275$). Por outro lado, a resistência à flexão foi significativamente maior quando testada em 3 pontos do que em 4 pontos para ambas, a resina microhíbrida ($p= 0,004$) e a resina nanoparticulada ($p= 0,005$), confirmando a hipótese do estudo (Tabela 2).

Tabela 2. Média e desvio-padrão (\pm DP) de resistência à flexão (σ) em MPa, número de corpos-de-prova por grupo (n), resultados do teste *t*-Student ($\alpha=0,05$), coeficiente de variação (CV), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), intervalo de confiança de 95% para m , resistência característica (σ_0) e erro padrão, intervalo de confiança de 95% para σ_0 , coeficiente de correlação (r), probabilidade de falha para 5% da amostra ($\sigma_{0,05}$) e erro padrão

Grupo	n	σ e (DP)	t Student*	CV (%)	m e (EP)	IC 95%	σ_0 e (EP)	IC 95%	r	$\sigma_{0,05}$ e (EP)
3P-SU	30	149,4 (20,4)	A, a	13,7	8,3 (1,0)	6,5-10,6	157,9 (3,7)	150,9-165,2	0,98	110,4 (6,4)
3P-Z2	30	154,0 (13,6)	A, a	8,8	13,1 (1,5)	10,5-16,5	159,8 (2,3)	155,3-164,5	0,98	127,5 (4,5)
4P-SU	30	135,7 (15,3)	B, b	11,2	9,7 (1,5)	7,1-13,0	142,5 (2,8)	137,1-148,1	0,99	104,8 (5,8)
4P-Z2	30	140,7 (19,9)	B, b	14,1	7,6 (1,3)	5,5-10,5	149,5 (3,8)	142,3-157,0	0,99	100,9 (7,5)

* Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as resinas compostas em cada teste

* Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as configurações de teste de flexão com cada resina composta

A probabilidade cumulativa de falha das resinas compostas, expressa pelo módulo de Weibull (m), foi similar para os grupos 3P-SU, 4P-SU e 4P-Z2 (Tabela 2, Figura 2). O valor de m para 3P-Z2 foi significativamente maior em relação aos outros grupos. A resistência característica (σ_0) foi menor com o teste de flexão por 4 pontos para ambas, Z2 e SU.

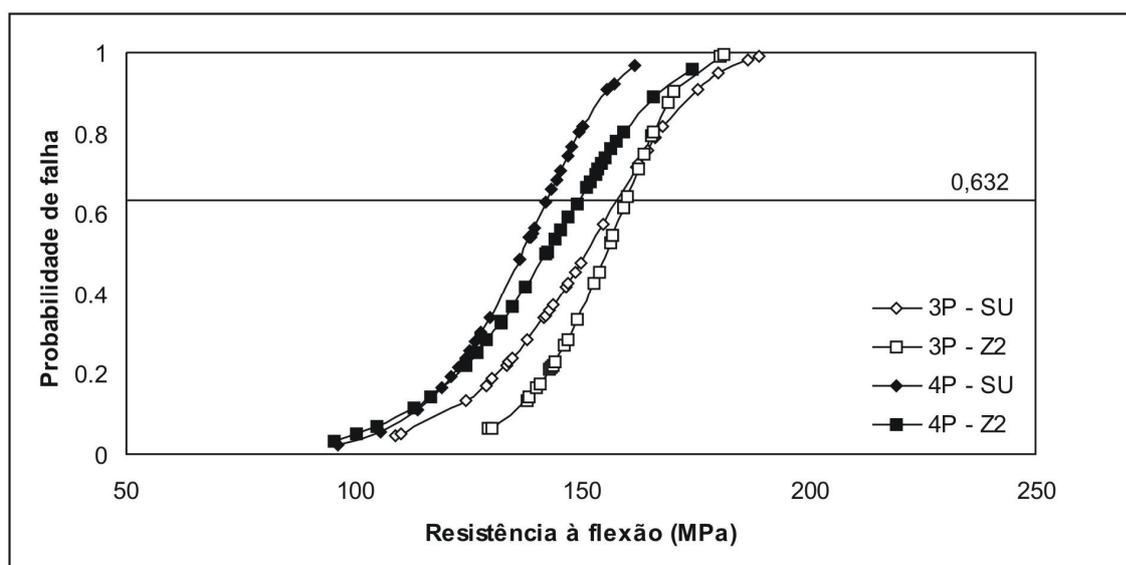


Figura 2. Curvas da probabilidade cumulativa de falha por flexão de ambas, Filtek Supreme™ (SU) e Filtek Z-250™ (Z2) com os testes por 3 pontos (3P) e 4 pontos (4P)

Todas as fraturas dos cp iniciaram no lado submetido ao estresse de tração. As fraturas dos cp testados em 3 pontos ocorreram sob o ponto de aplicação da carga, equidistante dos suportes inferiores. Já os testados em 4 pontos fraturaram em diferentes pontos localizados entre os cilindros de carga superiores.

Defeitos de superfície foram identificados como a causa das fraturas em aproximadamente 9 de cada 10 cp, independentemente da combinação resina composta/teste avaliada (Tabela 3). Os defeitos críticos foram caracterizados como resultantes do processamento (inclusões e distribuições de fase não homogêneas no

material) ou da manipulação das resinas compostas (poros de superfície e ranhuras), conforme demonstrado na Figura 3.A-F.

Tabela 3. Análise de fratura (em número de cp (*n*) e respectivo percentual)

Grupo	Número de pedaços				Origem da fratura			
	2		3		Defeito de superfície		Defeito interno	
	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%
3P-SU	20	66,7	10	33,3	26	86,6	4	13,4
3P-Z2	18	60	12	40	27	90	3	10
4P-SU	9	30	21	70	29	96,6	1	3,4
4P-Z2	13	43,3	17	56,7	28	93,3	2	6,7

* Defeitos de canto identificados em cada grupo: 3P-SU= 5; 3P-Z2= 6; 4P-SU= 6; 4P-Z2= 7

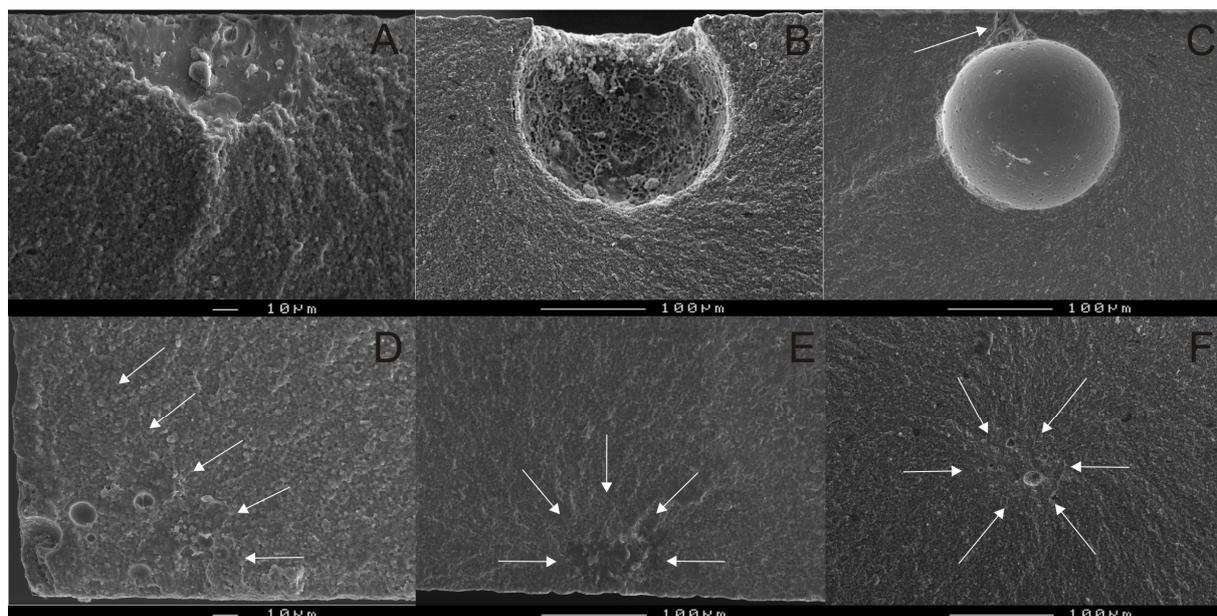


Figura 3. Defeitos associados ao início da fratura: A- Defeito de superfície atribuído ao processamento do material (Z2-4P – 700X); B- Poro de superfície (Z2-4P – 300X); C- Defeito de superfície (seta) conectado a um poro interno (Z2-4P – 300X); D- Defeito de canto (Z2-3P – 450X); E- Defeito de superfície possivelmente causado por distribuição não homogênea da matriz e da carga ou por alguma inclusão (SU-3P – 300X); F- Defeito interno de forma irregular, provavelmente atribuído a um aglomerado de poros (Z2-4P – 300X)

Discussão

A morfologia e o tamanho das partículas de carga são sempre fatores a serem considerados quando propriedades mecânicas e comportamento de fratura de resinas compostas são avaliados, já que essas características afetam o volume fracional de carga [2]. No presente estudo, a resistência à flexão não foi afetada pela diferença, de três ordens de magnitude, do tamanho médio de carga entre as duas resinas compostas ($p= 0,307$). O resultado concorda com outros estudos que também não observaram diferenças significativas na resistência à flexão da Filtek Supreme™ (nanoparticulada) quando comparada com algumas resinas microhíbridas [5, 8]. De acordo com Mitra *et al.* [5], um conteúdo de carga alto foi alcançado na Filtek

Supreme™ devido à ampla distribuição da carga e da forma esférica das partículas, igualando as propriedades físicas e mecânicas das resinas microhíbridas, inclusive a resistência à flexão. A carga dessa resina é composta por partículas de sílica não agregadas com 20 nm e aglomerados de partículas de 75 nm que variam em tamanho de 0,6-1,4 μm . Por sua vez, essa variação corresponde ao tamanho médio da carga da Filtek Z250™. Além disso, ambas as resinas compostas contêm partículas esféricas, que têm sido associadas com a redução da concentração de estresse em comparação com as partículas irregulares [1]. Esses fatores em associação com a concentração de carga similar das duas resinas podem explicar o comportamento mecânico similar de ambas.

A estatística de Weibull é considerada uma abordagem aceitável na engenharia para a avaliação da confiabilidade de um material ou componente. Ela disponibiliza um acesso à dependência do material, revelando a probabilidade de falha em qualquer nível de estresse selecionado. Na condição de medida da variabilidade da resistência de um material e dependência da distribuição do tamanho de suas falhas intrínsecas, um m alto, mesmo que associado a um valor médio de resistência relativamente baixo, é preferível à situação inversa [16]. Um m alto também poderia ser útil como indicador de uma configuração de teste mais favorável para avaliar e comparar a resistência dos materiais [18].

Os resultados gerais do módulo de Weibull confirmaram a variabilidade da resistência de ambas as resinas compostas com os diferentes testes, expressa pelo coeficiente de variação (Tabela 2 e Figura 2). Um m significativamente maior foi observado com a resina microhíbrida quando testada em 3 pontos. Entretanto,

nenhuma diferença significativa foi observada entre os dois com a resina nanoparticulada. Resultados similares foram observados por Jin *et al.* [18] em estudo que avaliava a resistência à flexão de cerâmicas. Os autores concluíram que é difícil determinar, com base no módulo de Weibull, qual o teste mais adequado para avaliar a resistência de diferentes materiais.

A estatística de Weibull tem sido desenvolvida e usada desde a década de 50 pelas comunidades de engenharia para determinar resistências equivalentes que têm sido medidas por diferentes configurações de teste. A 'escala de tamanho de Weibull' é rotineiramente utilizada para prever a resistência de um material em 3 pontos quando essa é testada pelo teste de 4 pontos, e vice-versa. Isso é feito através do cálculo dos 'volumes efetivos' ou 'áreas efetivas' que estão sob estresse, e é altamente válido para as configurações do presente estudo. O cálculo é feito com a seguinte fórmula: $\sigma_3/\sigma_4 = (A_4/A_3)^{1/m}$, onde σ_3 e σ_4 são os estresses medidos através das configurações de 3 e 4 pontos, A_3 e A_4 são as áreas efetivas envolvidas nas diferentes configurações, e m é o módulo de Weibull. A área efetiva para o teste de 3 pontos é $(S/4) [(m+2)/(m+1)^2]$ e para o teste de 4 pontos é $(S/12) [(m+2)(m+3)/(m+1)^2]$, onde S é a superfície total do cp entre os cilindros de suporte e é a mesma para ambas as configurações, uma vez que a distância entre os cilindros e o formato dos cp são os mesmos [14]. Os cálculos revelaram uma resistência à flexão 15% maior com o teste de 3 pontos em comparação com o de 4 pontos, com qualquer um dos materiais. Esse resultado é levemente maior que o observado nos resultados (em torno de 10%), porém, dentro do erro experimental.

O comportamento de fratura das resinas compostas também foi expresso por σ_0 e $\sigma_{0,05}$. Ambos os parâmetros indicaram um estresse para fratura menor quando os cp foram submetidos ao teste de 4 pontos. Isso pode ser explicado pelo fato de que um volume maior de material (53,4%) é exposto ao estresse no teste de 4 pontos comparativamente com o de 3 pontos (40%). Observação a nível macroscópico dos cp fraturados em 4 pontos revelaram fraturas ocorrendo em diferentes locais ao longo da superfície de tração, envolvendo a distância entre os dois cilindros superiores (de carga). Essa observação confirmou o envolvimento de um volume maior de material no teste de 4 pontos. Em contraste e conforme esperado, os cp submetidos ao teste de 3 pontos fraturaram sob o cilindro de carga, localizado no centro do cp. De acordo com Zeng *et al.* [11], o teste de 3 pontos submete apenas uma área muito pequena ao estresse máximo de tração, subestimando os defeitos localizados longe do cilindro de carga e induzindo um local de início da fratura. Nesse sentido, apesar de o teste por 4 pontos ter produzido valores de resistência mais baixos para ambas as resinas, ele pode representar uma abordagem mais confiável na mensuração da resistência à flexão de resinas compostas que o teste de 3 pontos. Além disso, ele pode prover um limite mínimo mais realístico e 'seguro' de resistência desses materiais.

A análise das superfícies fraturadas utilizando princípios fractográficos é uma ferramenta analítica bem estabelecida para determinar o comportamento de falha de materiais frágeis. Ela é baseada no princípio de que a história do processo de fratura está registrada na superfície fraturada do material [12, 19]. De acordo com Le & Begnall [20], 'investigações de falha estrutural por fratura frágil deveriam levar em consideração, pelo menos, dois aspectos distintos: 1) O ponto a partir do qual a fratura

se propagou é relevante para determinar se a fratura iniciou por um defeito do processamento do material, ou se ele foi submetido à fadiga ou corrosão e esses processos originaram o defeito que levou à fratura; 2) Ele também deve indicar se, por qualquer defeito presente, a carga aplicada foi suficiente para provocar fratura instável’.

Materiais friáveis, como resinas compostas, caracteristicamente apresentam uma população de defeitos de tamanhos, geometrias e orientações diferentes. A fratura ocorre quando a carga excede um valor crítico para a propagação do defeito maior e orientado mais favoravelmente [10]. Essas falhas são induzidas por imperfeições intrínsecas na estrutura do material, por processamento ou por acabamento e polimento mecânicos, e podem reduzir potencialmente a resistência do material [2, 17, 21].

Os defeitos que causaram as fraturas foram identificados como distribuições não homogêneas das fases orgânica e inorgânica, inclusões, micro fraturas e poros. Ambos, o processamento das resinas e os procedimentos de manipulação podem gerar esses defeitos. No presente estudo, defeitos similares à falha apresentada na Figura 3-A, associados a áreas mais escuras de matriz, mostraram-se fortemente relacionados com o início das fraturas.

Defeitos de superfície foram identificados como defeitos críticos (c) para 86,6 – 96,6% dos cp, independentemente do grupo (Tabela 3 and Figura 3 A-E). A área reduzida exposta ao estresse de tração máximo em testes de flexão faz com que as fraturas sejam mais passíveis de se propagarem da superfície. Nesse sentido, cp de flexão são consideravelmente sensitivos a defeitos de superfície ou canto, causados durante o acabamento ou polimento [15]. Defeitos críticos internos foram raros e

sempre associados a valores de resistência de moderados a altos. Defeitos irregulares internos, como o demonstrado na Figura 3-F, são mais indutores de estresse que poros internos de formato esférico, demandando menor carga para propagar a fratura.

O método de polimerização utilizado, que foi comum a ambos os testes, também pode ter afetado o comportamento de fratura das resinas avaliadas. Segundo Le May & Begnall [20], o início e a propagação da fratura dependem do estresse local total que, por sua vez, inclui a carga aplicada durante o teste e o estresse residual do cp. Esse fator é de fundamental importância, uma vez que a confecção de cp de 25 mm de comprimento com uma guia de fotoativação de 11 mm de diâmetro demanda a repetição do procedimento de fotoativação, com sobreposição da exposição anterior. Como resultado, em determinadas áreas o cp é exposto à luz duas vezes [22, 23]. Assim, alguns autores têm sugerido a utilização de fornos como unidades fotoativadoras, no intuito de minimizar as concentrações de tensões que possam advir de uma fotoativação não homogênea [23, 24].

Dentes naturais e restaurados são submetidos a ciclos de carga durante a função mastigatória normal. Dessa forma, o processo de desgaste e falha por estresses de fadiga são fenômenos de relevância do ponto de vista clínico e devem instigar futuros estudos [25].

Conclusão

O teste de flexão por 3 pontos produziu valores de resistência maiores que o teste por 4 pontos, independentemente da resina composta avaliada. A resistência à flexão e o comportamento de fratura de ambas as resinas foi similar, apesar da

diferença do tamanho médio das partículas de carga, provavelmente devido ao arranjo microestrutural das nanopartículas em aglomerados que aproximam o tamanho médio de carga da resina microhíbrida e devido ao volume de carga similar das duas resinas.

Referências

- 1- Sabbagh J, Ryelandt L, Bacherius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil*, 2004; 31:1090-1101.
- 2- Kim K-H, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*, 2002; 87:642-649.
- 3- Adabo GL, Cruz CAS, Fonseca RG, Vaz LG. The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. *J Dent*, 2003; 31:353-359.
- 4- Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G. The impact of composite structure on its elastic response. *J Dent Res*, 1986; 65:648-653.
- 5- Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003; 134:1382-1390.
- 6- Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials*, 2004; 25:4065-4071.
- 7- Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. *Int J Nanotechnology*, 2004; 1:130-156.
- 8- Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater*, 2007; 23:51-59.
- 9- Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater*, 1995; 11:103-111.

- 10-Ritter JE. Predicting lifetimes of materials and material structures. *Dent Mater*, 1995; 11:142-146.
- 11-Zeng K, Oden A, Rowcliffe D. Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont*, 1996; 9:434-439.
- 12-Della Bona A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I – The relationship of microstructure, composition, properties and fractography. *J Appl Oral Sci*, 2005; 13:1-9.
- 13-International Standards Organization ISO 4049. Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials. 2000.
- 14-Quinn GD. Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens. *J Am Ceram Soc*, 2003; 86:508-510.
- 15-Ritter JE. Critique of test methods for lifetime predictions. *Dent Mater*, 1995; 11:147-151.
- 16-McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater*, 1986; 2:139-142.
- 17-Della Bona A, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater*, 2003; 19:662-669.
- 18-Jin J, Takahashi H, Iwasaki N. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J*, 2004; 23:490-496.
- 19-Mecholsky JJ. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater*, 1995; 11:113-119.

- 20-Le May I, Bagnall C. Brittle fracture and fractography. In: ____ Microscopy, Fractography and Failure Analysis. Boston: International Metallographic Society; 1986. p. IV3-IV24.
- 21-Mecholsky JJ. Fracture mechanics principles. Dent Mater, 1995; 11:111-112.
- 22-Yap AUJ, Teoh SH. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. J Oral Rehabil, 2003; 30:171-177.
- 23-Palin WM, Fleming GJP, Marquis PM. The reliability of standardized flexure strength testing procedures for a light-activated resin-based composite. Dent Mater, 2005; 21:911-919.
- 24-Ferracane JL, Ferracane LL, Musanje L. Effect of light activation method on flexural properties of dental composites. Am J Dent, 2003; 16:318-322.
- 25-Turssi CP, Ferracane JL, Ferracane LL. Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites. J Biomed Mater Res, 2006; 78B:196-203.

ARTIGO 2

Título: Caracterização e comportamento de fratura de uma resina microhíbrida e de uma nanoparticulada

English title: Characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite

Sinval Adalberto Rodrigues Junior^{a§}, Jack Liborio Ferracane^b, Álvaro Della Bona^c

^a Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil

^b Department of Biomaterials and Biomechanics, Oregon Health and Science University, Portland, OR, USA

^c Faculdade de Odontologia, Universidade de Passo Fundo, RS, Brasil

§ Autor para correspondência: Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas. Rua Gonçalves Chaves, 457, Pelotas, RS, Brasil. CEP: 96015-560. Tel/Fax: +55-53-3222-6690. e-mail: rodriguesjr2002@yahoo.com.br (Sinval Adalberto Rodrigues Junior)

*** Artigo formatado segundo normas do periódico Dental Materials.**

Resumo

Objetivo: O objetivo do presente estudo foi caracterizar a microestrutura, composição e determinar sua influência nas propriedades físicas e mecânicas e no comportamento de fratura de duas resinas compostas diferentes. *Materiais e Métodos:* Uma resina microhíbrida (Filtek Z250TM - Z2) e uma resina nanoparticulada (Filtek SupremeTM - SU) foram avaliadas. A microestrutura e a composição foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS). O percentual de carga em massa (wt%) foi determinado pela técnica da queima. Dureza (H) e grau de conversão (GC) foram avaliados nas superfícies superior e inferior de corpos-de-prova (cp) com 2 mm de espessura, e o módulo de elasticidade dinâmico (E) foi determinado através de ondas ultrassônicas. Cp em forma de barra (n=30) foram fabricados e submetidos à carga de flexão até a fratura. A resistência à flexão (σ_f) foi calculada em MPa. A análise fractográfica (AF) foi realizada para determinar a origem da fratura (c) para o cálculo da tenacidade de fratura (K_{Ic}). O método do *Single Edge Notch Beam* (SENB) também foi utilizado para determinar a K_{Ic} . Os resultados foram analisados estatisticamente por ANOVA de duas vias, teste *t*-Student e análise de Weibull. *Resultados:* A Z2 apresentou wt%, H, E e GC a 2 mm de profundidade significativamente superiores que a SU ($p < 0,05$). O comportamento de fratura (σ_f e K_{Ic}) e a confiabilidade estrutural (*m*) de ambas foi similar. Não houve diferença significativa na K_{Ic} das resinas compostas testada por AF e SENB. *Significância:* Apesar do conteúdo de carga similar das resinas compostas estudadas, a organização microestrutural é um fator determinante nas propriedades físicas e mecânicas. Contudo, não houve influência no comportamento de fratura e na

confiabilidade estrutural dessas resinas compostas com alto conteúdo de carga. A AF mostrou ser uma alternativa confiável para determinar a K_{Ic} de resinas compostas.

Palavras-chave: resina composta, caracterização, propriedades mecânicas, tenacidade de fratura, fractografia

Abstract

Objectives: The aim of the present study was to characterize the microstructure, composition and to determine their influence on physical and mechanical properties and on the fracture behavior of two different composites. *Methods:* A microhybrid (Filtek Z250TM - Z2) and a nanofill (Filtek SupremeTM - SU) composite were evaluated. Microstructure and composition were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersive spectroscopy (EDS). Filler wt% was determined by the ash technique. Hardness (H) and degree of conversion (DC) were evaluated at top and bottom surfaces of 2-mm thick specimens and the dynamic elastic modulus (E) was determined by ultrasonic waves. Bar specimens ($n=30$) were fabricated and subjected to flexure loading to failure. Flexural strength (σ_f) was calculated (MPa). Fractographic analysis (FA) was performed to determine the fracture origin (c) for calculation of fracture toughness (K_{Ic}). The Single Edge Notch Beam (SENB) method was also used to determine K_{Ic} . Results were statistically analyzed using two-way ANOVA, Student's t test and Weibull analysis. *Results:* Z2 presented wt%, H, E and DC at 2 mm depth significantly higher than SU ($p<0.05$). The fracture behavior (σ_f e K_{Ic}) and the structural reliability (m) of the composites were similar. There was no significant difference in the composites K_{Ic} tested either by FA or SENB. *Significance:* Although the filler content of the composites was similar, the microstructure is a determining factor of the physical and mechanical properties. There was no significant influence of the filler content in the fracture behavior and the structural reliability of the composites with high filler content. The FA is a reliable alternative to determine the composites K_{Ic} .

Keywords: composite resin, characterization, mechanical properties, fracture toughness, fractography

Introdução

Resinas compostas são materiais poliméricos baseados em monômeros resinosos dimetacrilatos que criam uma rede polimérica tridimensional quando polimerizados. A fase dispersa desses materiais é composta por partículas de carga inorgânica de tamanhos e formas variados, que se encontram dispersas na rede polimérica e aderidas a ela por uma camada superficial de um agente de união silano bi-funcional [1, 2].

Os aperfeiçoamentos ocorridos na tecnologia de carga popularizaram as resinas compostas a partir da década de 80, devido a melhoramentos na incorporação da carga que reduziram o desgaste e a degradação da resina associados à matriz polimérica [3].

A caracterização da microestrutura e da composição de materiais permite o estabelecimento de relações entre estrutura e propriedades que auxiliam o entendimento do comportamento dos materiais em serviço, assim como melhoramentos no seu *design* [4]. O uso de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em modo retro-espalhado (*back-scatter imaging – BSI*) permite a observação de características microestruturais das resinas compostas, como o tamanho, forma e a distribuição das partículas de carga na microestrutura da resina [5]. Imagens em elétron secundário (*secondary electron imaging – SEI*), por outro lado, têm sido utilizadas para observar as características da carga de forma isolada [6, 7]. Essas abordagens, associadas à análise semi-quantitativa de elementos com espectroscopia dispersiva de elétrons (*electron dispersive spectroscopy – EDS*), revelam informações importantes sobre a microestrutura e a composição de resinas compostas.

Além disso, a caracterização de resinas compostas deve levar em consideração a determinação de algumas propriedades, como o grau de conversão (GC), a dureza (H), o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), a resistência à flexão (σ_f) e a tenacidade de fratura (K_{Ic}). H e GC são associados à profundidade de polimerização das resinas compostas [8, 9]. H é também uma medida do comportamento de superfície do material que fornece informação preliminar a respeito de sua capacidade de polimento e resistência à abrasão [10]. O E representa a rigidez relativa do material ou resistência à deformação elástica e é uma propriedade chave para resinas compostas, uma vez que está relacionada ao estresse resultante da contração de polimerização, integridade marginal da restauração e à resistência do material às cargas oclusais [11].

A σ_f e a K_{Ic} são propriedades importantes para determinar o comportamento de fratura das resinas compostas como materiais frágeis. A σ_f fornece informações importantes sobre a população de defeitos com potencial de causar uma fratura [12, 13, 14, 15]. Já a K_{Ic} é uma medida da intensidade de estresse na ponta de uma falha a partir da qual a fratura se propaga de maneira instável [16].

Várias técnicas são utilizadas para determinar a K_{Ic} dos materiais. Idealmente, essa propriedade não deve variar com o uso de métodos diferentes, uma vez que se trata de uma constante do material. No entanto, resultados diferentes têm sido relatados com a utilização de métodos diferentes, tanto para resinas compostas [16] quanto para outros materiais frágeis [17]. Fatores como a geometria dos cp, a facilidade de fabricação dos cp e o ângulo da ponta do entalhe (defeito induzido) podem influenciar na variação dos resultados de tenacidade de fratura [16, 18, 19].

Uma das técnicas sugeridas para a determinação da K_{Ic} é a abordagem fractográfica (AF) [20, 21, 22]. A fractografia é definida como a análise das superfícies fraturadas. Essa análise se baseia no princípio de que a história do processo de fratura está registrada na superfície fraturada do material [20, 23]. A análise fractográfica, quando associada aos princípios de mecânica de fratura, pode revelar informações quantitativas importantes, como o tamanho do defeito crítico, a quantidade de estresse produzido no momento da fratura e, até mesmo, a tenacidade de fratura do material [21, 23]. Apesar de a AF ser considerada uma técnica confiável para determinar a K_{Ic} de cerâmicas odontológicas [20], não existem estudos relatando o emprego dessa abordagem para resinas compostas.

O método do *Single Edge Notch Beam* (SENB), ao contrário, tem sido amplamente utilizado na literatura para determinar a K_{Ic} de resinas compostas [16, 24, 25, 26] e é um dos métodos recomendados pela norma ASTM E339 [27].

Assim, esse estudo foi desenvolvido para caracterizar a microestrutura, composição e algumas propriedades físicas e mecânicas de duas resinas compostas diferentes. Adicionalmente, a AF foi utilizada para identificar o defeito crítico e determinar a K_{Ic} das resinas compostas, comparando-a ao método SENB. Este estudo testou a hipótese de que a microestrutura e a composição determinam o comportamento de fratura das resinas compostas examinadas.

Material e Método

Duas resinas compostas do mesmo fabricante (3M/ESPE, St Paul, MN, EUA) foram investigadas: uma resina microhíbrida (Filtek Z250TM, cor A2, lote no. 5CB – Z2) e uma resina nanoparticulada (Filtek SupremeTM, cor A2B, lote no. 6CC – SU).

O percentual de carga em massa (wt%) foi determinado pela técnica da queima, que consiste na eliminação do componente orgânico da resina através da queima da mesma a uma temperatura constante [6]. Cadinhos de porcelana contendo 0,5 g de cada resina composta ($n= 3$) foram introduzidos em um forno (Modelo 500 Série P, no. de série 986, ERC Co., Rancho Dominguez, CA, 90221, EUA) após ele ter atingido a temperatura de 900 °C, e removidos após uma hora. O percentual de carga em massa dos materiais foi considerado como sendo a diferença entre o peso inicial das resinas (W_0) e imediatamente após a queima (W_1), de acordo com a seguinte equação:

$$\text{wt\%} = (W_1/W_0 \times 100) \quad (1)$$

Os cadinhos contendo as resinas foram pesados em uma balança analítica (modelo PJ360 Delta Range, no. de série H96155, Mettler-Toledo, Greifensee, Suíça).

Para a análise da morfologia e constituição da carga, um bloco de 8 mm³ de cada resina composta foi confeccionado. Os blocos foram cortados (Accutom-5, Struers, Copenhagen, no. de série 4940448, Dinamarca) com um disco diamantado (série 15 LC, Buehler, 41 Wakegan Rd., Lake Bluff, IL, 60064, EUA) em direções diferentes, produzindo 6 fatias. As fatias foram incluídas em resina epóxi (EpoxicureTM Resin, lote no. 633-500616, Buehler) e polidas com lixas de carvão de sílica de 180-600 de granulação seguido de pasta diamantada com granulação de 15 a 0,25 µm (Buehler). Em seguida, as fatias foram montadas em suportes de alumínio, cobertas

com carbono em um sistema de vácuo (DV-502, Denton Vacuum USA, Moorestown, NJ, EUA) e observadas em MEV (Quanta 200 MK2, FEI CompanyTM, no. de série XTE 363/D8435, Hillsboro, Oregon, EUA) no modo de elétrons retro-espalhados com uma aceleração de voltagem de 15 kV. A análise semi-quantitativa da composição das resinas foi realizada por espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS) (SwiftED modelo 6650, Oxford Instruments, Oxford, Inglaterra) em três locais diferentes no espécime e a média da composição dos elementos foi obtida. Concentrações de elementos acima de 1% foram registradas.

Para a avaliação da dureza (H) e grau de conversão (GC), cinco cp em formato de disco (9 mm de diâmetro x 2 mm de espessura) foram confeccionados. Os cp foram polimerizados com uma unidade fotoativadora de luz halógena com irradiância média de 618 mW/cm² (Optilux VCL 401, no. de série 4832382, Demetron Research Corp., Danbury, CT, EUA). A irradiância emitida pela guia luminosa ($\varnothing = 10$ mm) foi medida antes de cada exposição utilizando um radiômetro (Cure Rite 8000, Efos Inc., no. de série 9357, Williamsville, NY, EUA).

A dureza (H) foi mensurada imediatamente após a fotoativação dos cp, através de 5 penetrações Knoop (carga de 100 g por 30 s) em ambas as superfícies (superior - exposta à luz polimerizadora, e inferior - a 2 mm de profundidade).

O GC das resinas foi analisado utilizando um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectrometer - FTIR*) (DS20/XAD, Analect Instruments, Irvine, CA, EUA, no. de série 222) com 30 leituras a uma resolução de 8 cm⁻¹. Uma camada fina de resina composta não polimerizada foi aplicada sobre a superfície de um cristal de cloreto de potássio (KCl) onde os picos de

absorbância das ligações duplas alifáticas e aromáticas foram coletados. Os picos de absorbância das resinas polimerizadas foram obtidos dos mesmos 5 cp em forma de disco, imediatamente após a avaliação da dureza. Lascas pequenas de resina composta foram removidas de ambas as superfícies dos cp com o auxílio de lâminas de barbear. Cinco espectros foram coletados de cada superfície. A porcentagem de ligações duplas de carbono alifáticas reagidas em ambas as resinas foi calculada através da razão entre as ligações C=C alifáticas e as ligações C=C aromáticas obtidas das resinas polimerizada e não polimerizada através dos picos de intensidade correspondentes (1637 e 1608 cm^{-1} , respectivamente). O GC foi calculado com base na seguinte equação:

$$\%GC = \left[100 \times 1 - \frac{(\text{C=C alifática} / \text{C=C aromática}) \text{ resina polimerizada}}{(\text{C=C alifática} / \text{C=C aromática}) \text{ resina não polimerizada}} \right] \quad (2)$$

O módulo de elasticidade dinâmico (E) foi determinado utilizando ondas ultrassônicas e um programa de computador (ECALC e Sigview-F software, Nuson Inc., Boalsburg, EUA) baseado em uma série de equações que utiliza o tempo requerido para a onda atravessar o cp, a densidade (ρ) e a espessura do cp (t). A t foi medida com um paquímetro digital (Digimatic, Mitutoyo Co., Kawasaki, Japão) e o peso (w) do cp foi obtido com uma balança analítica (Mettler H31, Mettler Instrument Corp., Hightstown, NJ, EUA). A densidade (ρ) foi obtida utilizando um picnômetro de hélio (Accupyc 1330, Micrometrics Instrument Co., Norcross, GA, EUA) após o cálculo do volume (V). O tempo que a onda levou para atravessar os cp foi medido usando

transmissores e receptores piezoelétricos (Ultran Laboratories Inc., Boalsburg, PA, EUA) e um aparato de pulso ultrassônico (Ultima 5100, Nuson Inc., Boalsburg, PA, EUA). Os valores de tempo de 'vôo' para ondas longitudinais e transversais foram utilizados para calcular o E das resinas compostas.

Dois métodos foram utilizados para determinar a tenacidade de fratura (K_{Ic}) das resinas compostas: a abordagem fractográfica (AF) e o método por *Single Edge Notch Beam* (SENB). Para a avaliação por AF, 30 cp em forma de barra foram confeccionados (25 mm X 2 mm X 2 mm) de acordo com as especificações da norma ISO 4049/2000 [28]. Os espécimes receberam acabamento com lixas de granulação 320, foram armazenados em água destilada a 37 °C por 24 h e submetidos ao teste de resistência à flexão por 4 pontos a uma velocidade de 1 mm/min [15]. A força no momento da falha foi registrada e a resistência à flexão (σ_f) foi calculada com base na seguinte equação:

$$\sigma_f = PL/wb^2 \quad (3)$$

onde P é a força máxima (N), L é a distância entre os suportes (20 mm), w é a largura (2 mm) e b é a altura do cp (2 mm) [14].

A análise de fratura foi realizada após os cp terem sido cobertos com uma camada de ouro-paládio por 30 s em um sistema de vácuo (Denton Vacuum Desk II, no. de série 41878, Denton Vacuum Inc., NJ, EUA) com uma corrente de 45 mA e um vácuo de 50 mTorr. As superfícies foram observadas em microscopia óptica (MO) com magnificação de 60X (Stereomicroscope Wild M5A, no. de série 245663, Leica Heerbrugg, Switzerland) e em MEV (JXA 6400 Electron Probe Microanalyzer, no. de

série SM150041-174, Jeol, Ltd, Tóquio, Japão) para identificar os defeitos críticos (c), com base nos princípios fractográficos [22].

A profundidade (a) e a largura (2b) dos defeitos semi-elípticos foram medidas para determinar o tamanho do defeito (c) [29]. O fator geométrico Y para essas dimensões de defeito foi baseado na interpretação de Randall sobre o estudo de Irwin [30, 31]:

$$Y = [0,515Q^{1/2}]^{-1} \quad (4)$$

onde Q variou de 1,00 para defeitos longos e rasos ($Y = 1,94$) a 2,46 para defeitos semicirculares ($Y = 1,24$). Para defeitos de canto, o fator Y foi aproximado por

$$Y = 1,12^2 2/\pi^{1/2} \quad (5)$$

onde $1,12^2$ representa as correções do defeito de superfície e $2/\pi^{1/2}$ representa a correção para um defeito de canto ($Y = 1,4$) [21].

O valor de Y foi utilizado nas equações de tenacidade de fratura, conforme segue:

$$K_{Ic} = Y\sigma_f \sqrt{c} \quad (6)$$

onde c é o defeito semicircular equivalente de eixo menor 'a' e um eixo maior 'b' [$c=(ab)^{0,5}$] [29], σ_f é o estresse no momento da fratura (MPa) e Y é o fator geométrico que considera a localização e a geometria do defeito crítico e o tipo de carga [31].

Os cp do método SENB ($n= 6$) foram confeccionados em um molde metálico contendo uma lâmina de barbear posicionada para produzir um entalhe agudo no centro do cp [16]. O protocolo do teste (Figura 1) seguiu as especificações da norma ASTM E399 [27]. Os cp receberam acabamento com lixa de granulação 600 e foram armazenados em água a 37 °C por 24 h antes do ensaio de flexão.

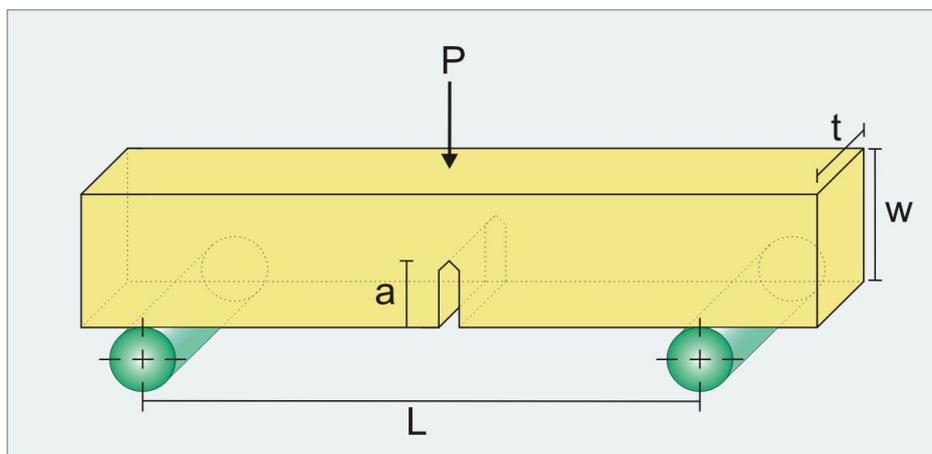


Figura 1. Configuração do cp para determinação da tenacidade de fratura pelo método SENB.

Os cp foram testados em flexão por 3 pontos com uma velocidade de 0,5 mm/min em uma máquina de ensaio universal (QTest™, no. de série ECA/970601138, MTS Systems Corporation, NC, EUA). As dimensões dos cp foram medidas em três posições igualmente espaçadas ao longo do cp e a média calculada. A tenacidade de fratura foi determinada utilizando a seguinte equação [16]:

$$K_{Ic} = (3PLa^{1/2}/2tw^2) \times f(a/w) \quad (7)$$

onde w é a largura do cp (5 mm); t é sua espessura (2,5 mm); L é a distância entre os suportes (20 mm) (Figura 1); e $f(a/w) = 1,93 - 3,07 (a/w) + 14,53 (a/w)^2 - 25,11 (a/w)^3 + 25,80 (a/w)^4$.

Os cp fraturados foram cobertos com uma camada de ouro-paládio, conforme método previamente mencionado, e o tamanho do entalhe (a) foi medido utilizando MEV com imagem de elétron secundário.

Os dados de wt%, E , σ_f , K_{Ic} para as duas resinas e K_{Ic} das diferentes resinas com o mesmo método foram avaliados pelo teste t -Student. H e GC foram analisados com ANOVA de duas vias e teste de Tukey. Ambos os testes foram conduzidos com

um nível de significância de 5%. A estatística de Weibull foi aplicada aos dados de resistência à flexão com a finalidade de obter o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0).

Resultados

O percentual de carga em massa da Filtek Z250TM ($78,5 \pm 0,5$ %) foi significativamente maior que o da Filtek SupremeTM ($73,2 \pm 0,5$ %). A análise semi-quantitativa por EDS revelou composições similares entre as resinas (Tabela 1 e Figuras 2 e 3).

Tabela 1. Média e (DP) do percentual de carga em massa (wt%), agrupamentos estatísticos e composição da Filtek Z250TM e Filtek SupremeTM

Resina composta	Percentual de carga	Composição elemental (wt%)			
		C*	O	Si	Zr
Z2	78,5 (0,5) A	22,6 (0,1)	39,7 (0,5)	24,5 (0,3)	13,0 (0,3)
SU	73,2 (0,5) B	23,4 (0,2)	40,7 (0,2)	24,6 (0,1)	11,4 (0,2)

* O elemento C estava presente também na cobertura dos espécimes. Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante entre os grupos ($p < 0,05$)

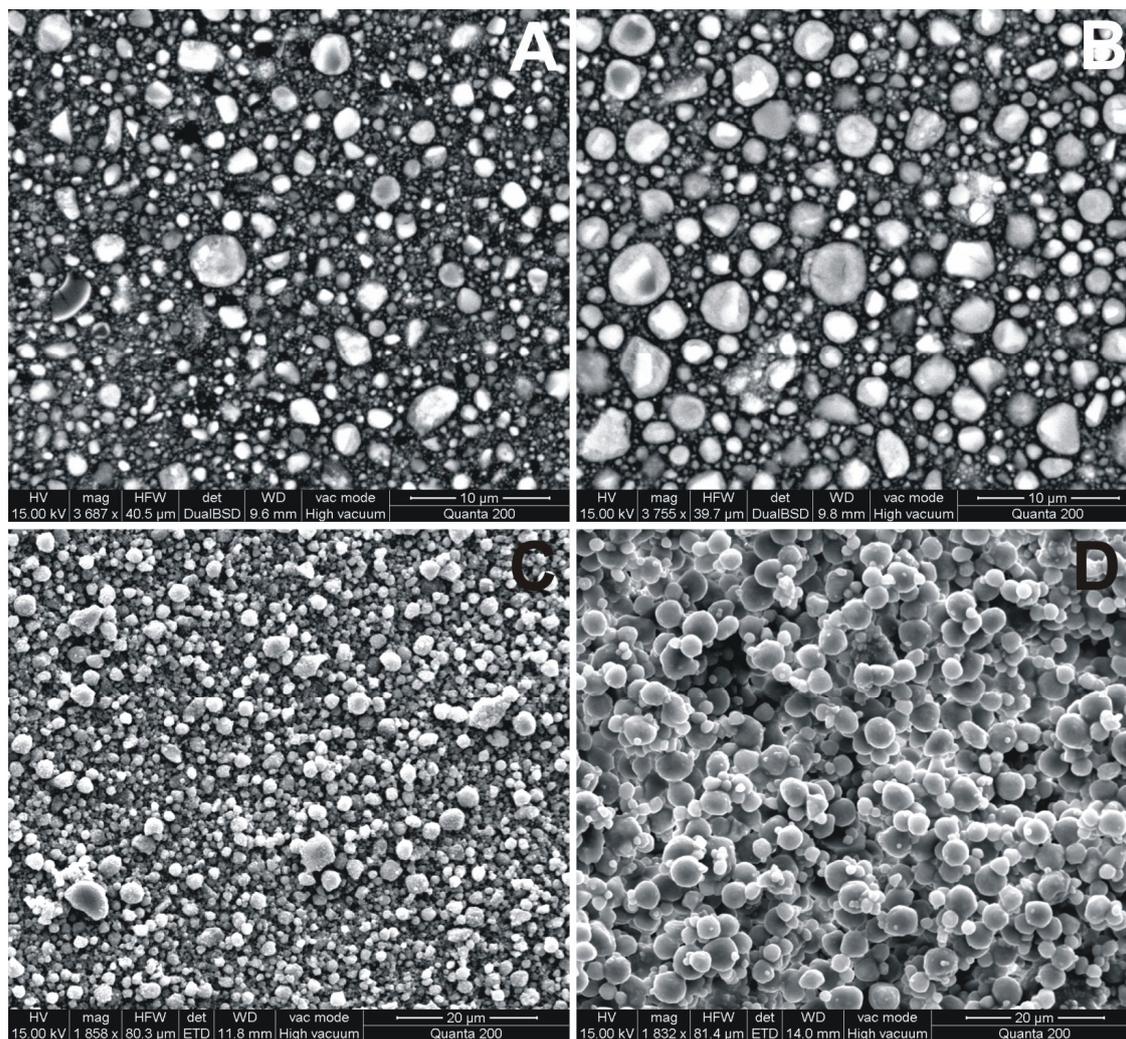


Figura 2. Fotomicrografia (MEV em modo de elétrons retro-espalhados) representativa da microestrutura da Z2 (A) e da SU (B). Imagens C e D representam a morfologia da carga da Z2 e da SU, respectivamente (MEV em modo de elétrons secundários). Um MEV com filamento de tungstênio foi utilizado para observar e capturar imagens das resinas compostas, de modo que as partículas de carga representadas em (D) são representativas dos aglomerados de nanopartículas da resina nanoparticulada

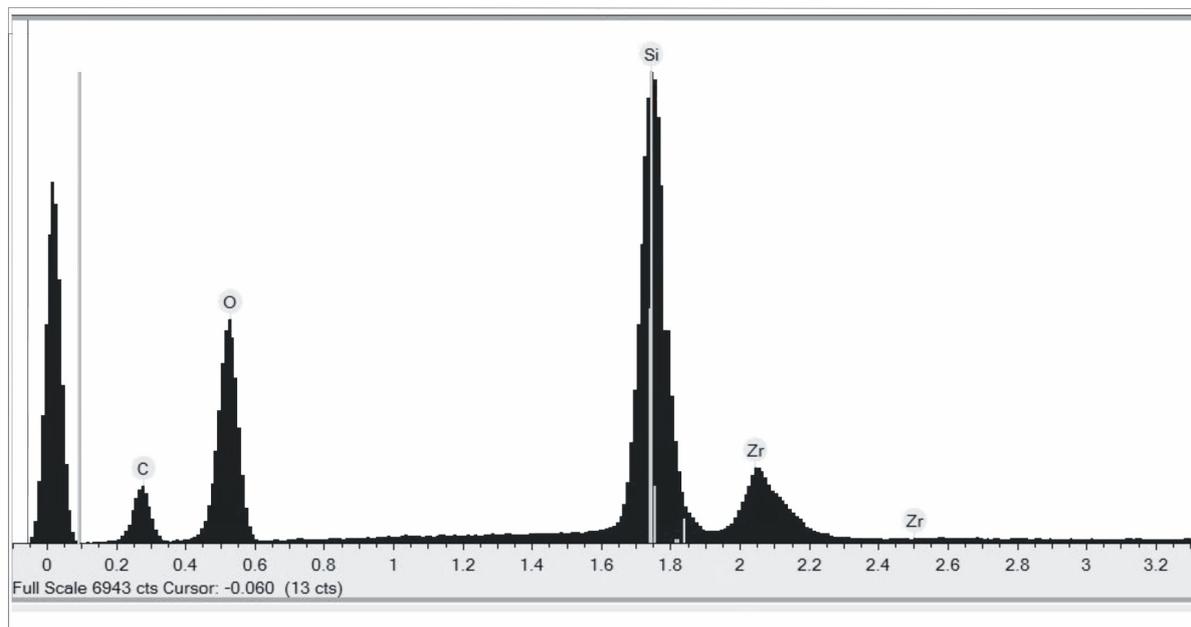


Figura 3. Análise semi-quantitativa em EDS representativa da sílica presente na fase dispersa (carga) da resina composta SU

Os resultados de H e GC das resinas compostas estão apresentados na Tabela 2. O valor médio de dureza foi significativamente maior nas superfícies superiores de ambas as resinas compostas, se comparado com os valores médios de H de suas respectivas superfícies inferiores. Ainda, a dureza da superfície superior da resina nanoparticulada foi similar à dureza da superfície inferior da resina microhíbrida. O GC da resina microhíbrida foi similar nas superfícies superior e inferior, enquanto para a resina nanoparticulada houve uma redução significativa na superfície inferior ($p=0,002$).

Tabela 2. Valores médios e (DP) de dureza (H) e grau de conversão (GC) das superfícies superior e inferior das resinas e grupamentos estatísticos.

	Filtek Z250™		Filtek Supreme™	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior
KHN	62,6 (1,8)	55,9 (2,7)	57,9 (1,9)	43,5 (0,9)
H (MPa)*	6,4 (0,2) _a	5,7 (0,3) _b	5,9 (0,2) _b	4,4 (0,1) _c
GC (%)*	46,8 (2,8) _a	44,2 (5,3) _a	46,6 (2,8) _a	38 (2,3) _b

* Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatísticas entre os grupos ($p < 0,05$)

Os resultados de ρ e E foram $2,09 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ e $25,5 \pm 1,3 \text{ GPa}$, respectivamente, para a resina microhíbrida e $1,98 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ e $21,8 \pm 1,2 \text{ GPa}$ para a resina nanoparticulada. O E foi significativamente maior para a resina microhíbrida ($p < 0,001$).

Os valores médios de resistência à flexão, módulo de Weibull, resistência característica, tamanho do defeito crítico, origem das fraturas e os resultados de tenacidade de fratura, mensurada com ambos os métodos, AF e SENB, estão apresentados na Tabela 3.

Dois cp (um de cada resina composta) foram descartados após a identificação da presença de poros na superfície fraturada. Esses cp registraram valor de carga de fratura mais baixo que os outros. Nenhuma diferença estatisticamente significativa foi observada entre os valores de K_{Ic} calculados pela AF ou pelo método do SENB, para a resina microhíbrida ($p = 0,710$) e para a resina nanoparticulada ($p = 0,291$). A K_{Ic} das resinas compostas não mostrou diferença estatisticamente significativa quando calculada pela AF ($p = 0,915$). Porém quando avaliada pelo método SENB, houve diferença estatística entre os materiais, com a resina microhíbrida apresentando maior K_{Ic} que a resina nanoparticulada ($p = 0,031$).

Tabela 3. Valores médios e (DP) da resistência à flexão por 4 pontos (σ_f), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), resistência característica (σ_0) e (EP), tenacidade de fratura (K_{Ic}) mensurada por AF e por SENB, tamanho do defeito crítico (c) e origem das fraturas das resinas compostas testadas.

Resina composta	σ_f (MPa)†	m †	σ_0 (MPa) †	K_{Ic} AF (MPa $m^{1/2}$) ‡	K_{Ic} SENB (MPa $m^{1/2}$) ‡	c (μm)	Origem da fratura (%)*
Z2	140,7 (19,9)	7,6 (1,3)	149,5 (3,8)	1,5 (0,4) A a [25]	1,5 (0,2) A a [15,4]	68 (34)	DS (93); DI (7)
SU	135,7 (15,3)	9,7 (1,5)	142,5 (2,8)	1,5 (0,5) A a [30,7]	1,3 (0,02) A b [1,9]	76 (38)	DS (97); DI (3)

† Dados de estudo prévio [15]

‡ Os valores entre barras representam o coeficiente de variação [CV]

* DS= Defeito de superfície; DI= Defeito interno

Letras maiúsculas se referem aos grupamentos estatísticos na linha e letras minúsculas se referem aos grupamentos estatísticos na coluna. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas entre os grupos ($p < 0,05$)

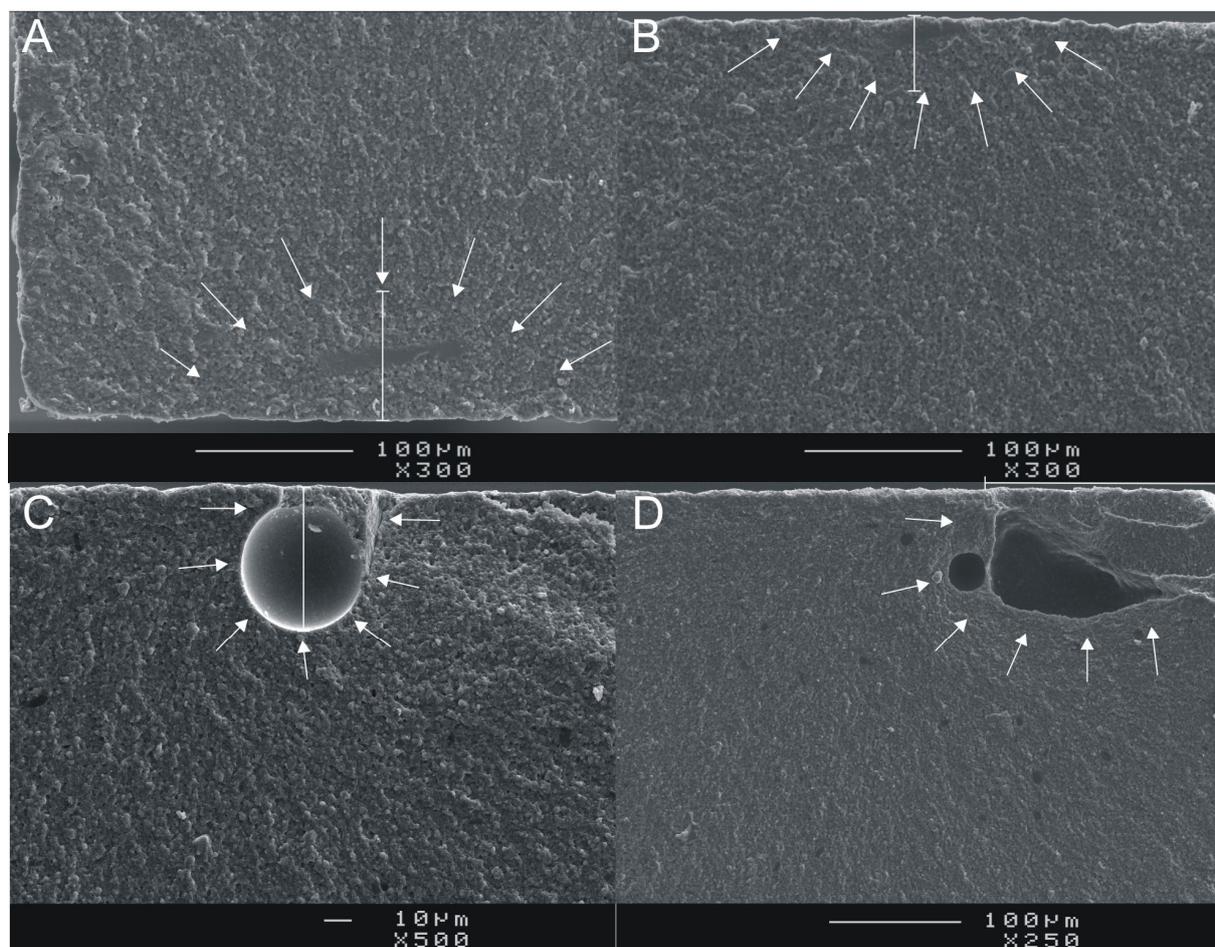


Figura 4. Fotomicrografias em MEV das superfícies fraturadas revelando defeitos críticos representativos (setas brancas). (A) Superfície de fratura da SU; a linha representa a profundidade do defeito de superfície, $a = 95 \mu\text{m}$ (300X). (B) Superfície de fratura da SU; a linha representa a profundidade do defeito de superfície, $a = 48 \mu\text{m}$ (300X). As fraturas em A e B estão associadas a inclusões na resina. (C) Superfície de fratura na Z2 associada a um poro sub-superficial; a linha representa a profundidade do defeito, $a = 54 \mu\text{m}$ (500X). (D) Defeito de canto na Z2 associado a um poro; $c = 86 \mu\text{m}$ (250X).

Discussão

As resinas compostas odontológicas avaliadas nesse estudo podem ser classificadas como compósitos poliméricos reforçados por partículas [32]. A análise da microestrutura desses materiais através de microscopia eletrônica pode auxiliar a estabelecer uma estimativa de seus desempenhos em serviço [4]. A observação da

microestrutura e da morfologia das partículas de carga das resinas compostas avaliadas revelou que ambas são constituídas de partículas de formato esférico (Figura 2). O arredondamento das partículas de carga tem sido reportado como um dos melhoramentos alcançados nas resinas compostas mais recentes, uma vez que permite o aumento da incorporação de carga no material [5, 6, 7]. A análise em MEV também revelou o arranjo microestrutural da resina nanoparticulada, na qual as nanopartículas se arranjam em aglomerados que aproximam o tamanho das partículas individuais da resina microhíbrida. Restrições de resolução do MEV utilizado limitaram a observação das partículas de carga a sua distribuição nos aglomerados.

A análise por EDS realizada nas duas resinas (Tabela 1 e Figura 3) revelou a presença de sílica e zircônia na fase dispersa, confirmando as informações apresentadas pelo fabricante no perfil técnico dos materiais [33, 34]. No entanto, a resina microhíbrida apresentou maior percentual de carga em massa do que a resina nanoparticulada, o que pode explicar os valores maiores de H (Tabela 2) e E. Kim *et al.* [5] observaram um efeito significativo do conteúdo de carga das resinas compostas em suas propriedades, incluindo a H. Da mesma forma, estudos prévios têm reportado um alto coeficiente de correlação entre o E e o conteúdo de carga das resinas compostas [7, 11, 35-37]. Em um estudo recente, a resina composta Filtek SupremeTM apresentou um E inferior a outras resinas compostas, tanto nanoparticuladas quanto universais, com conteúdo de carga maior. Por outro lado, ela igualou ou ultrapassou o E de outras resinas universais com conteúdo de carga similar [7], reforçando a influência do percentual de carga na determinação do E.

O GC das resinas compostas é uma propriedade fundamental desses materiais, pois determina também uma grande quantidade de propriedades mecânicas, assim como a resistência à degradação das resinas a longo prazo [36]. Esse GC é estimado pela redução da quantidade de ligações C=C alifáticas para ligar moléculas monoméricas com o intuito de formar redes poliméricas no material. O método utilizado para a determinação dessa propriedade é a observação da redução dessas ligações através de FTIR. Alguns estudos, porém, por terem observado a associação dessa propriedade com a H, têm sugerido o emprego desta última como método indireto da avaliação do GC [8].

O valor médio de H das resinas compostas analisadas foi, de fato, menor a 2 mm de profundidade (Tabela 2), refletindo uma redução do grau de conversão com o aumento da distância da fonte luminosa. Esse comportamento foi particularmente verdadeiro para a resina nanoparticulada, que apresentou ambos, GC e H, significativamente menores quando examinados a 2 mm de profundidade. As partículas de carga reconhecidamente espalham a luz dentro do material [38]. No entanto, como as partículas da resina nanoparticulada são menores, supõe-se que esse efeito não seja tão significativo. Por outro lado, os aglomerados de nanopartículas apresentam uma grande área de superfície que aproximam o comprimento de onda da luz emitida, maximizando, dessa forma, o efeito de espalhamento e reflexão da luz que pode explicar a redução do grau de conversão a 2 mm de profundidade. A resina microhíbrida mostrou-se polimerizada mais homoganeamente ao longo dos 2 mm de espessura, apresentando um GC inferior, mas não estatisticamente diferente na

superfície inferior do cp. Essa pequena redução, no entanto, foi suficiente para diminuir a H do material na superfície inferior.

O comportamento de fratura em cerâmicas, por exemplo, é altamente dependente da microestrutura e da composição desses materiais. O processo de fratura em materiais frágeis acontece pela propagação de falhas pré-existentes, tanto no corpo quanto na superfície do material, sendo que a falha ocorre quando o estresse a que o material é submetido ultrapassa a resistência do mesmo [21, 29].

Os resultados similares de σ_f e K_{Ic} das resinas compostas examinadas (Tabela 3) podem ser considerados reflexo do alto conteúdo de carga apresentado por ambas (Tabela 1). De acordo com Lange [39], a presença de uma fase dispersa com espaços pequenos entre as partículas aumenta ambos, a resistência e a energia de fratura do material. Isso ocorre devido a desvios de propagação da fratura pela presença das partículas de carga na sua trajetória. Estudos prévios comprovaram o aumento da K_{Ic} através do aumento, até certo limite, do volume de carga [36, 40, 41]. Já outros estudos observaram uma K_{Ic} significativamente maior em resinas compostas híbridas em comparação com resinas microparticuladas, com conteúdo de carga inferior [5, 42].

Adicionalmente, os resultados do módulo de Weibull (m), que é uma medida da distribuição de defeitos no material, foram similares para ambas as resinas compostas, indicando que os resultados de K_{Ic} refletem uma distribuição de tamanho de defeitos similar entre elas [21]. Essa distribuição pode ser observada na Tabela 3, onde valores médios de tamanho dos defeitos críticos similares estão expressos.

A fase dispersa de ambas as resinas compostas é constituída de partículas arredondadas (Figura 2), o que também pode ter determinado o comportamento de

fratura similar. Essas partículas têm sido associadas à redução da concentração de estresse presente em ângulos e protuberâncias de partículas irregulares, melhorando as propriedades associadas à fratura do material [6, 7]. Além disso, Kim *et al.* [41] detectaram, através de emissão acústica, um mecanismo adicional de aumento da tenacidade de fratura associado à presença de partículas arredondadas. Esse mecanismo, conhecido como 'tenacidade induzida por microfraturas', consiste na geração de várias microfraturas, reduzindo a concentração de estresse na ponta do defeito principal.

A similaridade estatística dos resultados de K_{Ic} obtidos com ambos os métodos para as resinas testadas indica que a AF é um método promissor para a determinação da K_{Ic} de resinas compostas. Ela se baseia na identificação e mensuração do defeito crítico (c) evidente, por exemplo, após submeter o cp a um teste de resistência à flexão. Além disso, informações adicionais importantes podem ser obtidas através desse procedimento, como o estresse de fratura, a variação da distribuição de estresse e a caracterização dos defeitos críticos [15, 43, 44]. Aproximadamente 95% dos defeitos críticos foram identificados como defeitos de superfície. Esses defeitos foram principalmente caracterizados como poros de superfície e inclusões (Figure 4).

O método do SENB, utilizado no estudo como teste controle, pertence à categoria de 'testes de tenacidade de fratura baseados em entalhes ou pré-defeitos' [45]. O protocolo descrito na norma ASTM E339 [27], destinada a materiais metálicos, exige que a fratura se propague a partir de um pré-defeito produzido através de um teste de fadiga. Entretanto, segundo Ferracane *et al.*, [46], a confecção de um pré-defeito em resinas compostas é muito difícil, devido à ductilidade limitada do material.

Aqueles autores obtiveram valores inferiores de K_{Ic} com a indução de pré-defeitos, o que não aconteceu nos cp cujos entalhes foram produzidos através de uma lâmina de barbear [46]. Esta última técnica também facilita a confecção dos cp e descarta a necessidade de equipamentos adicionais para a agudização da ponta dos defeitos produzidos por discos diamantados, por exemplo, como no caso das cerâmicas [45].

A abordagem fractográfica apresentou um coeficiente de variação (CV) mais alto, para ambas as resinas compostas (25 e 30,7%). A confiabilidade dessa abordagem recai sobre o desenvolvimento adequado das habilidades necessárias para essa avaliação, já que ela envolve um componente altamente subjetivo. Por outro lado, o método do SENB apresentou um CV comparativamente baixo (1,9 e 15,4%), o que pode explicar a diferença estatisticamente significativa encontrada entre as resinas por esse teste e não observada pela AF.

Conclusão

Os procedimentos de caracterização usados nesse estudo para uma resina microhíbrida e uma resina nanoparticulada revelaram que tamanhos diferentes de partículas de carga podem resultar em microestruturas e percentuais de carga diferentes. Dentre os fatores estudados, o percentual de carga parece ser o fator mais importante na determinação das propriedades das resinas. Ao contrário, o comportamento de fratura e a confiabilidade estrutural parecem não ter sido afetados em resinas com alto conteúdo de carga, como as examinadas nesse estudo, rejeitando a hipótese inicial. A AF provou ser uma alternativa confiável para a determinação da K_{Ic} de resinas compostas.

Agradecimentos

Os autores são especialmente gratos a Jerry Adey por todo auxílio relativo ao uso do MEV e às Doutoradas Susanne S. Scherrer e Janet Quinn por sua ajuda e sugestões durante a execução do estudo.

Referências

- 1- Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med* 1995; 6:302-318.
- 2- Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. *Int J Nanotechnology* 2004; 1:130-156.
- 3- Manhart J, Chen HY, Hamm G, Hickel R. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. *Oper Dent* 2004; 29:481-508.
- 4- Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky Jr JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia reinforced ceramic. *Dent Mater* 2007; 23:769-775.
- 5- Kim K-H, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 2002; 87:642-649.
- 6- Sabbagh J, Ryelandt L, Bacherius L, Biebuyck J –J, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil* 2004; 31:1090-1101.
- 7- Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater* 2007; 23:51-59.
- 8- Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988; 67:932-937.
- 9- Dunn WJ, Bush AC. A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light-curing units. *J Am Dent Assoc* 2002; 133:335-341.

- 10-Darvell BW. Mechanical testing. In: Darvell BW. Materials Science for Dentistry. 8th edition, Hong Kong: The University of Hong Kong, 2006. p. 23-25.
- 11-Sabbagh J, Vreven J, Leloup G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater* 2002; 18:64-71.
- 12-Ritter JE. Predicting lifetimes of materials and material structures. *Dent Mater* 1995; 11:142-146.
- 13-Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater* 1995; 11:103-111.
- 14-Della Bona A, Anusavice KJ, De Hoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater* 2003; 19:662-669.
- 15-Rodrigues Junior SA, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater* 2007; *In press*, doi:[10.1016/j.dental.2007.05.013](https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.013).
- 16-Fujishima A, Ferracane JL. Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites. *Dent Mater* 1996; 12:38-43.
- 17-Wang H, Pallav P, Isgrò G, Feilzer AJ. Fracture toughness comparison of three test methods with four dental porcelains *Dent Mater* 2007; 23:905-910.
- 18-Quinn GD, Morrell R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. *J Am Ceram Soc* 1991; 74:2037-2066.
- 19-Fischer H, Waindich A, Telle R. Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results. *Dent Mater* 2007; *In press*, doi:[10.1016/j.dental.2007.06.021](https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.06.021).

- 20-Mecholsky JJJ. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater* 1995; 11:113-116.
- 21-Della Bona A, Mecholsky Jr JJ, Anusavice KJ. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics. *Dent Mater* 2004; 20:956-962.
- 22-Quinn GD. Fracture surface examination. In: Quinn GD. *Fractography of ceramics and glasses*. Special Publication 960-17. Washington: National Institute of Standards and Technology; 2007. p. 5.1-5.40.
- 23-Della Bona A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I – The relationship of microstructure, composition, properties and fractography. *J Appl Oral Sci* 2005; 13:1-9.
- 24-Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J Dent Res* 1994; 73:499-504.
- 25-Bonilla ED, Yashar M, Caputo AA. Fracture toughness of nine flowable resin composites. *J Prosthet Dent* 2003; 89:261-267.
- 26-Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials* 2004; 25:4065-4071.
- 27-ASTM E399-83. Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials; 1983.
- 28-International Standards Organization ISO 4049. *Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials*; 2000.
- 29-Mechoslky JJJ. Fracture mechanics principles. *Dent Mater* 1995; 11:111-112.

- 30-Irwin GR. Analysis of stresses and strains near the end of crack tranversing a plate. J Appl Mech 1957; 24:361-364.
- 31-Randall PN. Plain strain crack toughness testing of high strength metallic materials. In: Brown WF Jr, Strawley JE, editors. ASTM STP 410. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1996. p. 88-126.
- 32-Callister Jr WD. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 33-3M/ESPE - Filtek™ Z250 Universal Restorative System – Technical Product Profile.
- 34-3M/ESPE - Filtek™ Supreme Universal Restorative System – Technical Product Profile.
- 35-Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G. The impact of the composite structure on its elastic response. J Dent Res, 1986; 65:648-653.
- 36-Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water – Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. J Biomed Mater Res, 1998; 42:465-472.
- 37-Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. Biomaterials, 2005; 26:5095-5103.
- 38-Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. Biomaterials, 2005; 26:4932-4937.
- 39-Lange FF. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. Phil Mag 1970; 22:983-992.

- 40-Spanoudakis J, Young RJ. Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. *J Mater Sci* 1984; 19:473-486.
- 41-Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J Dent Res* 1994; 73:499-504.
- 42-Kim KH, Park JH. Fracture behavior of dental composite resins. *Bio-Med Mater Eng* 1991; 1:45-57.
- 43-Quinn GD, Morrell R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. *J Am Ceram Soc* 1991; 74:2037-2066.
- 44-Scherrer SS, Kelly RJ, Quinn GD, Xu K. Fracture toughness (K_{Ic}) of a dental porcelain determined by fractographic analysis. *Dent Mater* 1999; 15:342-348.
- 45-Scherrer SS, Denry IL, Wiskott. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater* 1998; 14:246-255.
- 46-Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res* 1987; 66:1140-1145.

ARTIGO 3

Título: Influência de tratamentos de superfície na resistência de união de reparos de restaurações de resina composta

English title: Influence of the surface treatments on the bond strength of repaired composite restorations

Sinval Adalberto Rodrigues Junior^{a§}, Jack Liborio Ferracane^b, Álvaro Della Bona^c.

^a Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil

^b Department of Biomaterials and Biomechanics, Oregon Health and Science University, Portland, OR, USA

^c Faculdade de Odontologia, Universidade de Passo Fundo, RS, Brasil

§ Autor para correspondência: Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas. Rua Gonçalves Chaves, 457, Pelotas, RS, Brasil. CEP: 96015-560. Tel/Fax: +55-53-3222-6690. e-mail: rodriguesjr2002@yahoo.com.br (Sinval Adalberto Rodrigues Junior)

*** Artigo formatado segundo normas do periódico Journal of Biomedical Materials Research – Part B.**

Resumo

Objetivo: Investigar o efeito de tratamentos de superfície e resinas diferentes na resistência de união (σ) de reparo de resinas compostas envelhecidas (RCE).

Materiais e Métodos: Quarenta blocos das resinas compostas (RC) Filtek Z250TM (Z2) e Filtek SupremeTM (SU) foram confeccionados, armazenados em água deionizada por 9 dias para envelhecimento e divididos aleatoriamente de acordo com os seguintes tratamentos de superfície: condicionamento com ácido hidrófluorídrico (HA), abrasão com ponta diamantada (AB), jateamento com partículas de alumina (AO) jateamento com partículas de alumina cobertas por sílica (SC). A rugosidade superficial (Ra) produzida por esses tratamentos foi avaliada com um rugosímetro. Após os tratamentos foi aplicado silano (SI) ou o sistema adesivo Adper Single Bond PlusTM (SB), ou ainda a associação de ambos (SI+SB). Os blocos foram restaurados com suas respectivas RC e cortados, após 24 h, para obtenção de barras que foram transformadas em ampulhetas (cp) usando uma máquina de preparos padronizados. Os cp ($n= 30$) foram testados em microtração até a fratura e a σ foi calculada (MPa). Os dados foram analisados por ANOVA de duas vias e teste Tukey ($\alpha= 0,05$), além da análise de Weibull. **Resultados:** AO e SC produziram valores médios de Ra similares, porém, maiores que os de HA. Houve influência significativa do tipo de RC ($p<0,001$) e do tipo de tratamento de superfície ($p<0,001$). A resina Z2 produziu valores maiores de σ em comparação com a SU. O maior valor de módulo de Weibull (m) foi obtido com o tratamento SC+SB. **Conclusões:** AO e SC produziram os maiores valores de σ , independente do primer (SI, SB ou SI+SB) usado. Contudo, a microestrutura das RC

influenciou os valores de σ que foram maiores para a Z2 do que para a SU. O HA deve ser evitado nos casos de reparo de RCE.

Abstract

Objective: To investigate the effect of different surface treatments on the bond strength (σ) of repaired aged composite resins (ACR). **Material and Method:** Forty blocks of Filtek Z250TM (Z2) and Filtek SupremeTM (SU) were made, stored in distilled water for 9 days for aging effects, and randomly assigned to different surface treatment groups: hydrofluoric acid etching (HA), abrasion using a coarse diamond bur (AB), sandblasting with alumina particles (AO), and silica coating (SC). The average roughness (Ra) of the treated surfaces was measured with a profilometer. An adhesive system (SB- Adper Single Bond PlusTM), a silane (SI) or an association of both (SI+SB) were applied after each surface treatment. The blocks were restored with same composite resin (CR) and cut to produce bar specimens that were turned into dumbbell shape specimens (0,5 mm²) using a cutting machine. The specimens ($n= 30$) were tensile tested to fracture and the microtensile bond strength (σ) values were calculated (MPa). Data was analyzed by two-way ANOVA/Tukey test ($\alpha= 0,05$) and Weibull statistics. **Results:** AO and SC produced similar Ra values, which were greater than the value produced by HA. The σ values were statistically influenced by the type of CR ($p<0,001$) and by the surface treatment ($p<0,001$). The greatest m corresponded to the greatest σ value for both composites. **Conclusions:** AO and SC produced the greatest σ values, irrespective of the primer (SI, SB or SI+SB) used. Yet, the CR microstructure influenced the mean σ values, which were greater for Z2 than for SU. The HA should not be used for repairing ACR.

Keywords: microtensile bond strength, composite resin, repair, surface treatment, adhesion, Weibull statistics

Running heads: Bond strength of aged composite repair

Introdução

A introdução da odontologia adesiva trouxe a possibilidade de uma abordagem mais conservadora para restaurações dentárias, baseada na redução do tamanho dos preparos cavitários e na adesão do material restaurador (resina composta) à estrutura dentária. Ela também possibilitou o reparo de restaurações pré-existentes em detrimento de sua substituição completa, preservando estrutura dental que seria perdida.

Restaurações de resina composta são altamente desafiadas em serviço e sofrem um processo de degradação com o tempo. Os efeitos das trocas de pH¹, enzimas salivares² e da umidade do ambiente^{3, 4, 5} na degradação das resinas compostas têm sido extensivamente reportados na literatura. Atenção especial tem sido dada à difusão de água através das cadeias poliméricas e interfaces matriz/carga que resultam em lixiviação de componentes e plastificação da matriz resinosa⁶. Em um primeiro momento, esse processo afeta propriedades de superfície, como a dureza e a resistência ao desgaste. No entanto, com o passar do tempo, ele também interfere nas propriedades de corpo do material, como a resistência e a tenacidade de fratura^{6, 7}, comprometendo a durabilidade da restauração a longo prazo.

O grau de comprometimento das restaurações de resina composta depende também de suas características microestruturais/nanoestruturais e composicionais, como as características da rede polimérica, ditadas pelos graus de mobilidade diferentes e hidrofília dos monômeros constituintes^{6, 8}, e as características das cargas, como a constituição, razão matriz/carga, área de superfície e qualidade da interface matriz/carga^{6, 9}. Essas características variam de uma resina comercial a outra e, portanto, são difíceis de determinar. Elas também são determinantes da efetividade do tratamento de superfície para executar reparo em uma restauração envelhecida.

O tratamento de superfície em uma restauração envelhecida tem dois propósitos: remover a camada superficial modificada pelo contato com a saliva, expondo uma superfície de resina 'limpa' e aumentar a área de superfície através da criação de irregularidades de superfície¹⁰. De acordo com Brosh *et al.*¹¹, a união entre uma resina envelhecida e uma resina nova pode ocorrer por três mecanismos distintos: 1) através da adesão química com a matriz; 2) através da adesão química com as partículas de carga expostas e 3) através de retenções micromecânicas criadas na superfície de resina envelhecida. A adesão à matriz resinosa depende da presença de ligações C=C não convertidas na superfície da resina composta envelhecida. No entanto, a presença dessas ligações em quantidade suficiente para aumentar significativamente a união a um material intermediário ainda requer esclarecimentos¹².

Estudos prévios têm demonstrado a eficácia da retenção micromecânica na resistência de união de reparos de restaurações de resina composta^{13, 14}. Essa retenção tem sido criada através de pontas diamantadas, jateamento ou condicionamento ácido. Outros estudos, no entanto, obtiveram os maiores valores de

resistência de união através da associação entre padrões de rugosidade de superfície criados química ou mecanicamente com a aplicação de um material intermediário – silano e/ou sistema adesivo^{11, 15}. O silano tem a capacidade de se aderir quimicamente às partículas de carga da resina composta envelhecida¹⁶. Além disso, ele também aumenta a capacidade de molhamento do sistema adesivo à superfície irregular da resina¹³.

Estudos têm sugerido várias técnicas para produção de rugosidade nas resinas envelhecidas e várias associações com materiais intermediários. O jateamento com partículas de alumina ou alumina coberta por sílica (*silica coating*) tem se mostrado uma técnica promissora, por produzir padrões de rugosidade que criam mecanismos de microrretenção bastante eficazes. Adicionalmente, a cobertura da superfície com sílica também apresenta outros mecanismos de retenção¹⁷. Os resultados entre os estudos, no entanto, têm se mostrado divergentes quanto à técnica mais indicada.

Assim, os objetivos do presente estudo foram: 1) observar o padrão de condicionamento de superfície com técnicas diferentes em duas resinas compostas; 2) avaliar o efeito de tratamentos de superfície diferentes na resistência de união entre resina composta envelhecida (RCE) e resina composta (RC), testando a hipótese de que as técnicas envolvendo o jateamento de partículas produzem maior resistência de união.

Materiais e Métodos

Quarenta blocos de Filtek Z250TM – Z2 (lote no. 5CB, cor A2, 3M/ESPE, St Paul, MN, EUA) e Filtek SupremeTM – SU (lote no. 6CC5AB, shade A2B, 3M/ESPE) foram

confeccionados usando um molde de silicone (Reprosil, lote no. 021014, Dentsply/Caulk, 221 W. Philadelphia St., York, PA, EUA). Os blocos, com 8 mm² de área e 4 mm de altura, foram construídos em incrementos de 2 mm e fotoativados por 20 s usando uma unidade fotoativadora de luz halógena (Optilux VCL 401, no. de série 4737570, Demetron Research Corporation, Danbury, CT, 06810, EUA) com irradiância superior a 450 mW/cm², aferida com um radiômetro (Cure Rite, no. de série 9357, EFOS Inc., Williamsville, NY, EUA). Os blocos foram polidos com lixas de granulação 240-1200, seguidos de uma limpeza em banho sônico com água deionizada por 10 min.

Os blocos de resina composta foram envelhecidos para simular a degradação que ocorre no ambiente bucal com o tempo. O tempo de armazenamento foi definido com base no cálculo do tempo necessário para difusão completa de água através do espécime, de acordo com a equação descrita por Kalachandra⁹:

$$\frac{Mt}{M\alpha} = 2 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad \text{onde,}$$

Mt e M α são as massas de água absorvida nos tempos t e α , respectivamente. O valor adotado foi 0,5;

2l é a espessura do espécime (0,4 cm);

D é o coeficiente de difusão da água, que foi 1 X 10⁻⁸ cm² s⁻¹.

Os blocos foram armazenados por 9 dias em água deionizada a 37 °C. Após o envelhecimento, os blocos foram distribuídos de forma aleatória para os grupos descritos na Tabela 1, com base nos tratamentos de superfície a serem executados.

Tabela 1. Grupos de acordo com o tipo de resina composta e tratamento de superfície

Filtek Z250™ (Z2) (n= 36)											
HA (n= 9)			AB (n= 9)			AO (n= 9)			SC (n= 9)		
SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)
+ Z2											
Filtek Supreme™ (SU) (n= 36)											
HA (n= 9)			AB (n= 9)			AO (n= 9)			SC (n= 9)		
SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)	SB (n= 3)	SI (n= 3)	SI+SB (n= 3)
+ SU											

HA= Condicionamento com ácido hidrófluorídrico; **AB**= Abrasão com ponta diamantada; **AO**= Jateamento com alumina; **SC**= "Silica coating"; **SB**= adesivo Adper Single Bond Plus™; **SI**= Silano

Os tratamentos de superfície nos blocos de (RCE) foram realizados da seguinte maneira:

Condicionamento com ácido hidrófluorídrico (HA): Condicionamento com gel de ácido hidrófluorídrico a 9,5% (Ceram-Etch, lote no. 6J406, Gresco Products Inc., Stafford, TX, EUA) por 2 min, lavagem com jato de água-ar por 30 s e secagem com jatos de ar.

Abrasão com ponta diamantada (AB): Realizado com uma ponta diamantada cilíndrica com tamanho médio de diamante de 100 µm (no. de referência 0803-1 – lote no. 040105, Robot Points, Shofu Inc., Kioto, Japão). O desgaste foi padronizado acoplando a peça de mão a um dispositivo para manutenção da altura da mesma. A superfície foi desgastada passando a broca até o desaparecimento do brilho superficial, o que depende do nivelamento dos blocos, mas era geralmente obtido com uma única passagem de broca.

Jateamento com partículas de alumina (AO): Partículas de 25 µm de óxido de alumínio foram jateadas (Micro etcher™ – Model ER/ERC, Danville Engineering Inc.,

Danville, CA, EUA) usando os seguintes parâmetros: ângulo de 90° e distância de 10 mm da superfície, tempo de aplicação de 20 s e pressão de 2,8 bars. Os blocos foram limpos com banho sônico em água deionizada por 3 min¹⁸.

Jateamento com partículas de alumina modificadas por sílica – silica coating (SC): Partículas de 30 µm de alumina modificadas por sílica (CoJet™ Sand, 3M/ESPE, lote no. 236732) foram jateadas usando os mesmos parâmetros de aplicação do AO. As partículas remanescentes foram removidas com jatos de ar por 5 s.

O agente de união silano (S/) (RelyX™ Ceramic Primer, 3M/ESPE, lote no. 5WW) foi aplicado nas superfícies tratadas e deixado evaporar por 5 min. Após esse período a superfície foi seca com jatos de ar.

O sistema adesivo Adper™ Single Bond Plus (SB) (3M/ESPE, lote no. 6FW) foi aplicado à superfície tratada dos blocos, seco por 5 s com leve jato de ar e fotoativado por 10 s.

As resinas compostas Z2 e SU foram utilizadas para restaurar os respectivos blocos de RCE. Ambas foram inseridas em camadas de até 2 mm de espessura e fotoativadas por 20 s.

Caracterização das superfícies tratadas

Quatro blocos adicionais de cada resina composta tiveram a superfície condicionada com cada um dos protocolos desse estudo com a finalidade de caracterização topográfica. A rugosidade média (Ra) produzida pelos tratamentos de superfície foi obtida com três mensurações paralelas ao longo de 0,8 mm de comprimento, utilizando um rugosímetro (TR200 Surface Roughness Tester, no. de

série 91703130, Time Group Inc., Beijing, China). Posteriormente, esses blocos foram preparados para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Quanta 200 MK2, no. de série XTE 363/D8435, FEI Company, Hillsboro, Oregon, EUA) sendo cobertos com uma camada de ouro-paládio usando o sistema Denton Vacuum Desk II (no. de série 41878, Denton Vacuum Inc., NJ, EUA). Imagens representativas da topografia produzida pelos tratamentos foram obtidas nos modos de elétron secundário (SEI) e elétron retro-espalhado (BSI).

Teste de resistência de união por microtração (σ)

Os blocos restaurados foram cortados em uma cortadeira de precisão (Accutom-5, Struers, Copenhagen, Denmark, no. de série 4940448) com um disco diamantado série 15 LC (Buehler, 41 Wakegan Rd., Lake Bluff, IL, 60064, EUA) a uma velocidade de 0,75 mm/min, produzindo barras com área média de 1,2 mm². As barras localizadas na periferia do bloco foram descartadas. As outras barras (10 por bloco) foram transformadas em corpos-de-prova (cp) na forma de ampulhetas com uma máquina de preparo padronizado (CNC Specimen Former - University of Iowa) controlada por computador em alta velocidade com pontas diamantadas ultra-finas (no. 8836KR.31.012, Brasseler USA, Savannah, GA, EUA, lote no. 140516), que foram substituídas a cada 5 preparos.

A área de secção transversal circular dos cp na zona de constricção ($0,55 \pm 0,04$ mm²) foi mensurada com um paquímetro digital (Digimatic, no. de série 7265207, Mitutoyo Co., Kawasaki, Japão) antes do teste. Os cp foram posicionados no aparato de Dirk (University of Iowa), projetado para tracionar os cp através da região de

construção, evitando a colagem dos cp. Os cp sofreram uma carga de tração até a fratura em uma máquina de ensaio universal (QTest™, no. de série ECA/970601138, MTS Systems Corporation, NC, EUA) com uma velocidade de 1 mm/min.

Análise de fratura

Os cp foram examinados em microscopia óptica (MO) com magnificação de 40X para identificar se as fraturas ocorreram na zona de união, definida como a região onde o(s) primer(s) (silano e/ou adesivo) interage(m) com ambos os substratos, envolvendo, portanto, as interfaces entre primer e resina composta nova, e primer e a superfície tratada da resina composta envelhecida^{19, 20}. Cinco cp/grupo fraturados na zona de união foram selecionados aleatoriamente para análise fractográfica em MEV (Quanta 200 MK2, FEI Company™, no. de série XTE 363/D8435, Hillsboro, Oregon, EUA), em SEI e BSI, com o objetivo de determinar a localização do defeito crítico (c) e mensurá-lo. As fraturas analisadas em MEV foram classificadas com base na localização do defeito crítico na zona de união, como: falha coesiva (na RCE, na resina nova ou no adesivo) e falha adesiva (entre a RCE e a resina nova (nos grupos em que o sistema adesivo não foi utilizado), entre o adesivo e a RCE e entre o adesivo e a resina nova). Para ser classificada como falha adesiva, nenhum resquício dos outros materiais envolvidos na interface de união poderia estar presente na superfície fraturada.

Análise estatística

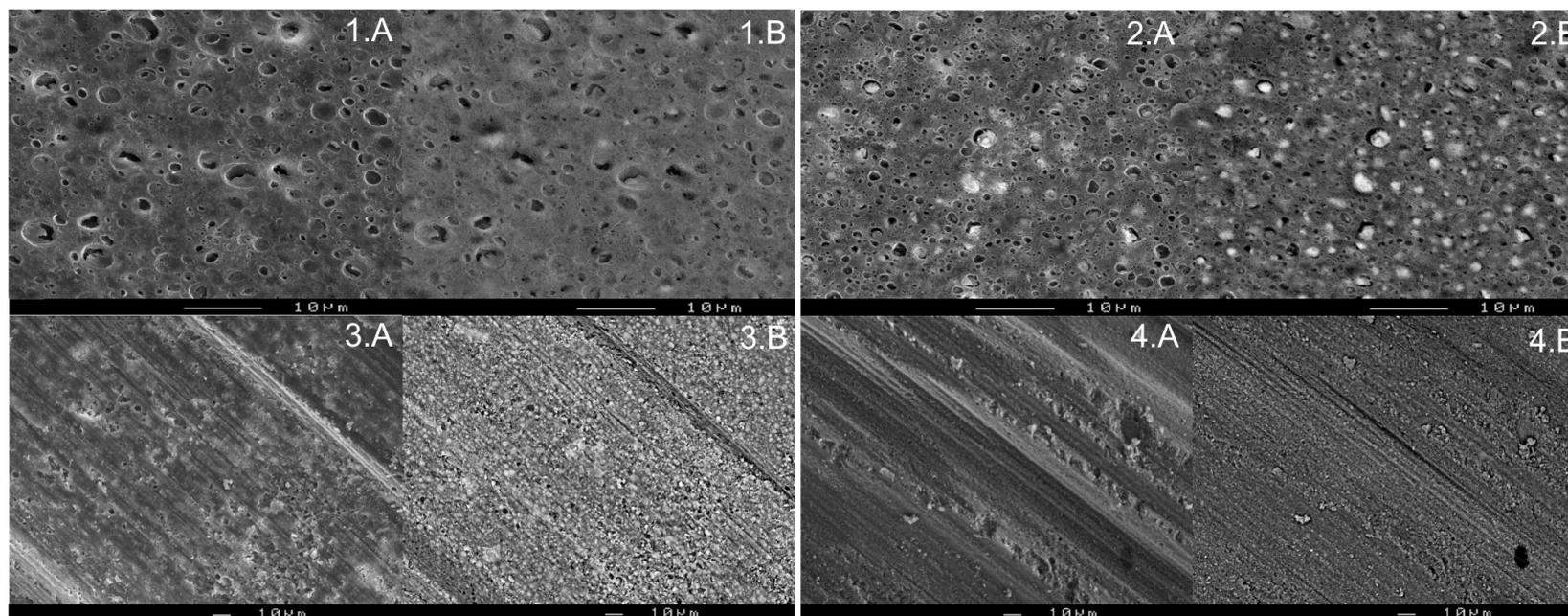
Análise de variância (ANOVA) por duas vias e teste complementar de Tukey ($\alpha=0,05$) foram conduzidos para identificar diferenças na σ entre as resinas compostas

e tratamentos de superfície. A estatística de Weibull foi aplicada aos dados para obter o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0) de cada grupo.

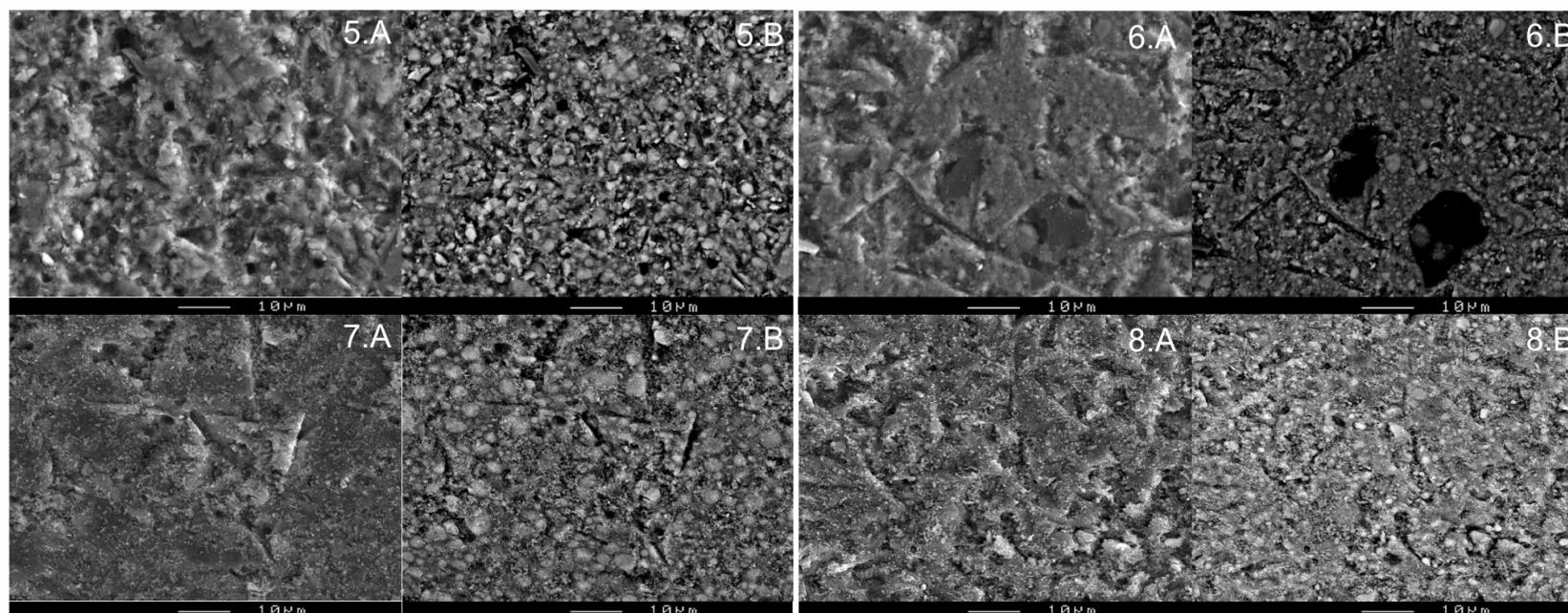
Resultados

A análise microscópica da superfície condicionada por HA revelou que as partículas de carga mais expostas ao ácido foram totalmente removidas da superfície da resina nanoparticulada (SU), mas não foram na Z2 (Figuras 1 e 2). As partículas remanescentes em Z2 são melhor observadas em BSI (Figura 2.B), que também revela a presença de carga na sub-superfície do material.

A abrasão com ponta diamantada (AB) criou um padrão de rugosidade que apresenta picos e vales amplos na superfície da resina. O padrão de rugosidade de superfície foi similar para ambas as resinas compostas (Figuras 3 e 4). O jateamento da SU tanto com AO ou SC pareceu deslocar as partículas de carga do material ou quebrar os aglomerados de nanopartículas. A topografia resultante dos os jateamentos com AO e SC foi similar para ambas as resinas (Figuras 5-8).



Figuras 1-4. Fotomicrografias em MEV em SEI (A) e BSI (B) das superfícies das resinas compostas tratadas com ácido hidrofúorídrico (HA) e abrasão com ponta diamantada (AB). As imagens 1 e 2 representam as resinas nanoparticulada (SU) e microhíbrida (Z2), respectivamente, após tratamento com HA (2000X). As partículas de carga mais expostas ao HA foram totalmente removidas da superfície da SU, mas não foram na Z2. As imagens 3 e 4 representam as mesmas resinas tratadas com AB (500X). Um padrão de rugosidade mais acentuado é observado nas duas resinas compostas.



Figuras 5-8. Fotomicrografias (MEV) em SEI (A) e BSI (B) das superfícies das resinas compostas jateadas com alumina (AO) e *silica coating* (SC). As imagens 5 e 6 representam as resinas nanoparticulada (SU) e microhíbrida (Z2), respectivamente, após o AO (1500X). As imagens 7 e 8 mostram ambas as resinas após SC (1500X).

Ambas as resinas tratadas com HA+SI apresentaram falhas prematuras durante o procedimento de corte para as barras e o preparo da ampulheta. Tais grupos apresentaram um n consideravelmente menor em comparação aos outros grupos.

A análise de variância dos resultados de σ revelou uma influência significativa do tipo de resina composta ($p < 0,001$), do tratamento de superfície ($p < 0,001$) e da interação entre resina e tratamento de superfície ($p < 0,001$). Os maiores valores médios de σ foram observados nos grupos da Z2 tratados com AO e SC, independentemente do primer utilizado (Tabela 2). A abrasão da superfície produziu valores médios de σ intermediários, enquanto o HA resultou nos menores valores médios de σ . Diferenças significativas foram observadas nos grupos com HA, dependendo do tipo de primer utilizado. Os grupos da SU que foram jateados (AO ou SC) apresentaram os maiores valores de σ , com exceção do grupo SC+SI. Os resultados desses grupos da SU, no entanto, foram inferiores aos da Z2 com os mesmos tratamentos de superfície. O condicionamento da SU com HA produziu os menores valores de resistência, que foram significativamente diferentes dependendo do primer utilizado. Os menores valores de σ foram observados quando qualquer das resinas compostas, Z2 e SU, foram tratadas com HA seguido da aplicação de SI.

Os resultados da estatística de Weibull (Tabela 2) apontaram a resina Z2 tratada com SC+SB como o grupo com o maior m . Entre os grupos da SU, o maior m foi obtido com SC+SI+SB. Para ambas as resinas compostas, os grupos com maior m também apresentaram o maior valor médio de σ .

Tabela 2. Valores médios de resistência de união por microtração (σ) e desvio-padrão (\pm DP), número de cp por grupo (n), rugosidade média (Ra) e DP, coeficiente de variação (CV), módulo de Weibull (m) e erro padrão (EP), intervalo de confiança (IC) de 95% do m , resistência característica (σ_0) e EP, IC de 95% da σ_0 , coeficiente de correlação (r), probabilidade de falha de 5% dos cp ($\sigma_{0,05}$) e EP.

Grupo	n	Ra \pm DP (μm)	$\sigma \pm$ DP (MPa)	CV (%)	m (EP)	IC 95% do m	σ_0 (EP) (MPa)	IC 95% de σ_0	r	$\sigma_{0,05}$ (EP) (MPa)
Z2+Z2										
HÁ+SB	30		40,7 \pm 13,0 D	31,9	3,6 (0,4)	2,9-4,5	45,0 (2,4)	40,5-49,9	0,95	19,8 (2,5)
HÁ+SI	11	0,165 \pm 0,010	14,4 \pm 3,2 E	22,1	5,3 (1,3)	3,3-8,5	15,6 (0,9)	13,8-17,5	0,97	8,8 (1,5)
HÁ+SI+SB	30		54,6 \pm 13,5 C	24,7	5,0 (0,5)	4,1-6,1	59,3 (2,3)	54,9-64,0	0,97	32,7 (2,9)
AB+SB	30		58,5 \pm 18,4 BC	31,5	4,2 (0,4)	3,5-5,2	63,8 (3,0)	58,2-70,0	0,95	31,6 (3,3)
AB+SI	30	*	72,6 \pm 20,0 B	27,6	3,9 (0,7)	2,8-5,4	80,3 (4,0)	72,8-88,5	0,99	37,2 (5,6)
AB+SI+SB	30		72,0 \pm 18,9 B	26,3	4,1 (0,8)	3,0-5,6	79,3 (3,7)	72,3-87,0	0,98	38,3 (5,3)
AO+SB	30		88,9 \pm 22,5 A	25,3	4,5 (0,7)	3,3-6,0	97,4 (4,2)	89,5-106,0	0,99	50,0 (6,0)
AO+SI	30	0,837 \pm 0,006	85,5 \pm 19,8 A	23,1	5,5 (0,6)	4,5-6,8	92,3 (3,3)	86,0-98,9	0,96	53,9 (4,5)
AO+SI+SB	30		91,2 \pm 22,1 A	24,3	5,3 (0,6)	4,3-6,6	98,5 (3,7)	91,6-105,9	0,95	56,3 (5,0)
SC+SB	30		100,5 \pm 18,5 A	18,4	6,7 (0,8)	5,3-8,3	107,5 (3,2)	101,5-113,9	0,98	68,8 (4,8)
SC+SI	30	0,721 \pm 0,045	83,1 \pm 24,2 AB	29,1	3,8 (0,5)	2,9-4,9	92,0 (4,7)	83,2-101,7	0,98	41,7 (5,5)
SC+SI+SB	30		85,1 \pm 26,8 AB	31,4	3,3 (0,6)	2,3-4,6	95,1 (5,6)	84,8-106,8	0,99	38,3 (6,9)
SU+SU										
HÁ+SB	30		51,9 \pm 20,3 C	39,0	2,9 (0,4)	2,2-3,8	58,1 (3,9)	51,0-65,3	0,99	20,8 (3,6)
HÁ+SI	10	0,158 \pm 0,019	16,5 \pm 6,7 E	40,8	2,6 (0,7)	1,5-4,5	18,6 (2,4)	14,4-23,9	0,99	5,9 (2,2)
HÁ+SI+SB	30		37,7 \pm 12,8 D	34,0	3,4 (0,4)	2,7-4,4	41,8 (2,4)	37,4-46,7	0,97	17,5 (2,5)
AB+SB	30		46,6 \pm 21,6 C	46,4	2,2 (0,3)	1,7-3,0	52,9 (4,6)	44,6-62,7	0,98	13,9 (3,3)
AB+SI	30	*	69,0 \pm 24,5 B	35,6	3,3 (0,4)	2,6-4,3	76,5 (4,5)	68,2-85,8	0,97	31,1 (4,7)
AB+SI+SB	30		54,6 \pm 24,0 C	43,9	2,9 (0,3)	2,4-3,7	60,2 (4,1)	52,8-62,7	0,95	21,9 (3,5)
AO+SB	30		63,3 \pm 23,3 B	36,8	2,8 (0,5)	2,0-3,8	71,3 (4,9)	62,3-81,7	0,99	24,5 (4,9)
AO+SI	30	0,919 \pm 0,029	57,4 \pm 21,0 B	36,7	3,5 (0,4)	2,7-4,3	63,3 (3,6)	56,6-70,7	0,96	26,7 (3,7)
AO+SI+SB	30		60,9 \pm 23,5 B	38,6	3,1 (0,4)	2,4-3,9	67,7 (4,3)	59,8-76,7	0,98	25,6 (4,2)
SC+SB	30		69,0 \pm 18,3 B	26,5	3,6 (0,8)	2,4-5,5	76,7 (4,1)	69,0-85,2	0,93	33,8 (6,2)
SC+SI	30	0,701 \pm 0,011	54,7 \pm 21,5 C	39,3	2,7 (0,4)	1,9-3,7	61,6 (4,4)	53,5-70,0	0,99	20,2 (4,3)
SC+SI+SB	30		73,1 \pm 18,2 B	24,9	4,5 (0,7)	3,3-6,1	80,0 (3,4)	73,6-86,9	0,98	41,5 (5,0)

* A Ra produzida pela abrasão com ponta diamantada não pôde ser mensurada, já que o padrão de rugosidade ultrapassou a capacidade de mensuração do rugosímetro (80 μm).

A análise de fratura em MO dos cp revelou que a maioria dos grupos testados apresentaram cp que fraturaram fora da zona de união (Tabela 3). De modo geral, um aumento no número desses cp foi observado nos grupos que apresentaram valores de resistência mais altos. A análise em MEV mostrou que os defeitos críticos tinham origem em defeitos pré-existentes (Figura 9) ou poros.

Tabela 3. Localização e modo de falha dos espécimes testados em microtração

Grupo	n	Localização da fratura		Modo de fratura*		
		Dentro da zona de união	Fora da zona de união	Coesiva		
				Resina envelhecida	Resina nova	Adesivo
Z2+Z2						
HA+SB	30	30	0	5	-	-
HÁ+SI	11	11	0	5	-	-
HÁ+SI+SB	30	30	0	5	-	-
AB+SB	30	28	2	2	3	-
AB+SI	30	23	7	4	1	-
AB+SI+SB	30	27	3	5	-	-
AO+SB	30	8	22	-	5	-
AO+SI	30	20	10	4	1	-
AO+SI+SB	30	8	22	-	5	-
SC+SB	30	7	23	1	3	1
SC+SI	30	13	17	2	3	-
SC+SI+SB	30	18	12	-	2	3
SU+SU						
HA+SB	30	17	13	4	-	1
HA+SI	10	10	0	5	-	-
HÁ+SI+SB	30	27	3	5	-	-
AB+SB	30	22	8	4	-	1
AB+SI	30	13	17	1	4	-
AB+SI+SB	30	13	17	3	2	-
AO+SB	30	13	17	5	-	-
AO+SI	30	9	21	4	1	-
AO+SI+SB	30	10	20	1	3	1
SC+SB	30	08	22	2	2	1
SC+SI	30	25	5	5	-	-
SC+SI+SB	30	12	18	1	4	-

* Dados baseados na análise realizada em MEV dos 5 cp apresentando fratura na zona de união e escolhidos aleatoriamente em cada grupo

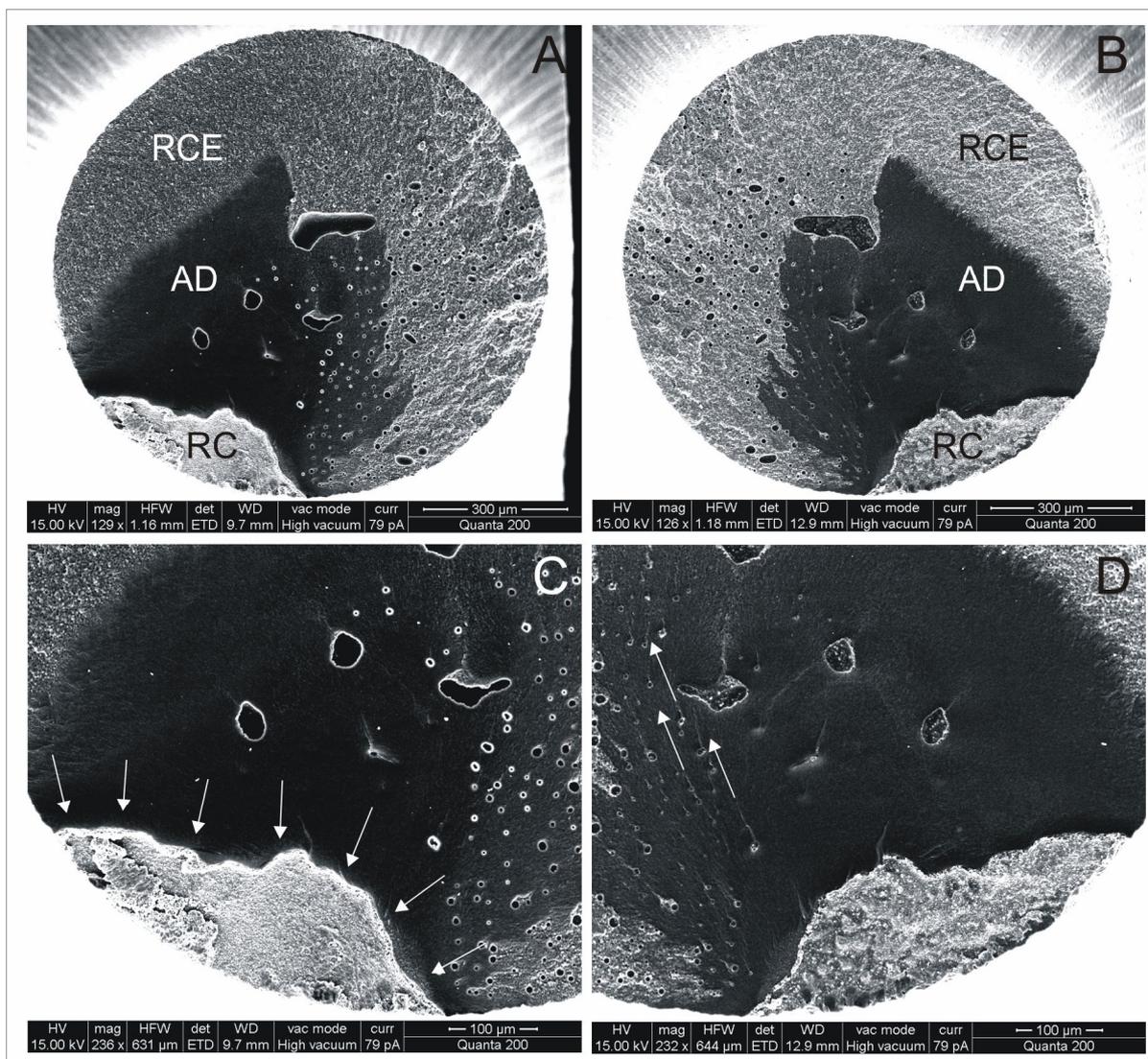


Figura 9. Imagens de MEV em SEI de um cp da resina composta SU condicionado com AO+SI+SB. As figuras A e B representam os lados da resina nova (de reparo) e da RCE, respectivamente. Observa-se a fratura iniciando coesivamente na resina de reparo (RC), propagando-se através do adesivo (AD) e alcançando a resina envelhecida (RCE). A figura C mostra em maior magnificação o defeito crítico (c), caracterizado como uma fratura na resina nova (as setas brancas demarcam o limite do c). Na figura D, as setas indicam o direcionamento da propagação da fratura originadas de c.

Discussão

Resinas compostas sofrem um processo de degradação com o tempo⁶. A saturação da resina composta com água remove os radicais livres disponíveis e capazes de reagir quimicamente com uma camada de resina nova. Esse fator é muito importante quando se simula reparos de restaurações *in vitro*. Portanto, os blocos de resina desse estudo foram envelhecidos com o armazenamento em água deionizada pelo tempo requerido para a difusão da água através dos 4 mm de espessura de resina⁹. Com base nos cálculos, metade da espessura dos blocos seria saturada dentro de nove dias de armazenagem, o que foi considerado suficiente para saturar a superfície dos blocos e uma certa espessura abaixo dela.

O condicionamento da superfície das resinas compostas com HA produziu os menores valores médios de σ no presente estudo. O HA ataca a fase dispersa (carga) pela desorganização da camada de silano responsável pela estabilização da interface matriz/carga. Esse processo enfraquece o material e acelera a degradação hidrolítica pela exposição de uma área de superfície de matriz maior¹².

O grau de comprometimento de uma resina envelhecida pelo ácido não é o mesmo para todas as resinas compostas²¹, dependendo da constituição das partículas de carga¹². As resinas avaliadas nesse estudo apresentam constituição semelhante de sua fase dispersa (Zr/Si). Mesmo assim, o efeito do condicionamento foi diferente, indicando que ele é dependente também da microestrutura do material (Figuras 1 e 2). O condicionamento foi mais severo na resina nanoparticulada, o que pode ser explicado pelo tamanho reduzido de cada nanopartícula individual, aumentando a área de superfície em contato com o ácido, em comparação com a resina microhíbrida. Os

valores mais baixos de σ na SU foram encontrados nos grupos em que o SI foi aplicado logo após o condicionamento da superfície com HA. Tais resultados podem ser explicados pela ausência das partículas de carga inorgânica com as quais o SI reage quimicamente. Por outro lado, os resultados maiores da Z2 após a aplicação de SI+SB podem ser explicados pelas pontes de silano (Si-O-Si) formadas com as partículas de carga remanescentes²². A dependência da microestrutura e composição do material deve ser levada em consideração, já que nem sempre a composição exata da resina a ser reparada é conhecida^{11, 23}.

A abrasão da superfície das resinas compostas com pontas diamantadas de granulação grossa (~100 μm) produziu rugosidade de superfície similar em ambas as resinas (Figures 3 and 4) e resultados intermediários de σ . Resultados diferentes de σ têm sido reportados na literatura com relação ao uso de pontas diamantadas. Alguns autores encontraram os maiores valores médios de σ com a associação da abrasão com adesivo^{11, 14, 15}, enquanto outros observaram valores menores em comparação com outras técnicas²³. Bonstein *et al.*¹⁴, comparando a abrasão com ponta diamantada e o jateamento com óxido de alumínio, obtiveram valores médios de σ maiores com a primeira técnica. Diferenças em relação aos valores médios de σ deste estudo podem ser explicadas pelo tempo de jateamento maior (20 s) em comparação com os 10 s usados no estudo de Bonstein *et al.*¹⁴, e pela granulação maior da ponta diamantada, que criou um padrão de rugosidade mais amplo, provavelmente reduzindo o potencial retentivo da superfície. Os valores médios de σ da Z2 tratada com AB não diferiram significativamente, indicando que o tipo de primer não influencia nesses valores. Para a

SU tratada com AB a aplicação do SI resultou em valor maior de σ que com a aplicação do SB.

As técnicas envolvendo jateamento (AO e SC) produziram valores médios de σ similares na Z2, sendo maiores que aqueles obtidos na SU para tratamentos equivalentes. Esses valores médios de σ maiores com o uso de AO ou SC é consequência do padrão de rugosidade de superfície similar entre esses tratamentos em ambas as resinas, cujos valores médios de Ra foram maiores que os produzidos pelo condicionamento com HA. Os jateamentos com partículas de alumina ou alumina modificada por sílica têm sido reportados como tratamentos de superfície altamente efetivos para reparo de restaurações de resina composta^{10, 11, 17, 23}.

O efeito do jateamento da superfície também depende da microestrutura e composição do material²⁴. As características microestruturais e seu efeito sobre o comportamento de desgaste da resina nanoparticulada foram previamente descritos por Mitra *et al.*²⁵. De acordo com os autores, o mecanismo através do qual as nanopartículas se comportam quando carregadas mecanicamente ou abrasionadas é a quebra e perda de partículas individuais dos aglomerados, subdividindo-os. Isso explica a presença de nichos vazios de formato arredondado na superfície jateada da resina nanoparticulada. A perda de partículas de carga pode reduzir a interação com o silano aplicado, explicando os resultados de resistência mais baixos em relação à resina microhíbrida.

O uso do sistema CoJetTM apresenta mecanismos adicionais de aumento da resistência de união em comparação com o jateamento com óxido de alumínio. Um deles é o aumento da área de superfície pela deposição de partículas de sílica

adicionais sobre a superfície do material. O outro mecanismo é alcançado quimicamente através da aplicação do agente de união silano¹⁷. No entanto, no presente estudo, não foi observado nenhum aumento significativo da resistência com a SC, comparado com o AO.

A estatística de Weibull fornece informações sobre a variabilidade dos resultados refletindo a confiabilidade estrutural de materiais ou da zona de união entre materiais²⁶. O m é uma constante empírica relacionada com distribuição de tamanho dos defeitos na estrutura do material. Assim, quanto mais baixo o m , maior a probabilidade da presença de defeitos grandes com potencial de causar falha²⁰. No presente estudo, o m foi calculado com base nos valores de resistência de 30 cp por grupo, exceto para o grupo Z2-HA-SI ($n= 11$). Esse n foi definido por Ritter²⁷ como o mínimo necessário para gerar valores confiáveis de m . O m do grupo com menos de 30 cp (Z2-AH-SI), portanto, deve ser considerado com cautela, uma vez que o número de cp adequado não foi alcançado. Os resultados gerais de m para Z2 foram similares (Tabela 2), indicando pouca influência do tratamento de superfície na confiabilidade das estruturas aderidas. O maior m obtido foi com o tratamento SC+SB. Os m dos grupos da resina composta SU também foram similares porém menores que os obtidos com a Z2.

Os resultados da análise de fratura revelaram que vários grupos apresentaram cp que fraturaram fora da zona de união, em especial, aqueles em que os valores médios de σ foram maiores. Estudos prévios têm indicado o teste de microtração em detrimento de outras configurações de teste, por ele produzir as fraturas dentro da zona de união²⁰. Vários aspectos relativos a essa configuração de teste têm sido estudados,

como o mecanismo de aplicação da carga de tração, a espessura dos cp e o formato dos mesmos^{28, 29}. A confecção do *trimming* (desgaste) nos cp para transformá-los em ampulhetas é reconhecidamente um mecanismo adicional de indução de defeitos²⁹. No presente estudo, uma máquina de preparos padronizados (*CNC Specimen Former* – Universidade de Iowa) foi utilizada para a confecção do *trimming*, com o intuito de reduzir o estresse na interface de união³⁰.

Outro fator determinante do sucesso de testes que aplicam carga de tração é a manutenção do alinhamento do cp de modo a não induzir forças excêntricas^{31, 32}. Os cp deste estudo foram testados usando o aparato de Dirk que os traciona pela base do estrangulamento criado pela broca durante o *trimming*, sem a necessidade do uso de cola para fixá-los. Esse fator, de forma isolada, pode ter sido responsável pela indução de outras forças que não somente de tração, de modo a induzir falhas em locais fora da zona de união.

A análise fractográfica em zona de união utilizando MEV tem sido sugerida como uma possibilidade de estimar seu desempenho clínico através da identificação e caracterização do defeito crítico²⁰. A análise dos cp em MEV revelou a ausência de fraturas adesivas, uma vez que as superfícies fraturadas apresentavam resquícios de fraturas coesivas dos diferentes materiais utilizados. Os defeitos que iniciaram a fratura foram caracterizados como poros internos e de superfície, característicos nas resinas compostas²⁸ e outros defeitos de superfície, como o revelado na Figura 9. Os defeitos críticos foram identificados em qualquer um dos materiais envolvidos, contrariando as expectativas de encontrar na resina envelhecida o substrato onde a fratura se iniciaria.

Conclusão

Os tratamentos baseados no jateamento de partículas (AO e SC) produziram os maiores valores médios de σ , independente do primer (SI, SB ou SI+SB) usado, confirmando a hipótese desse estudo. No entanto, a microestrutura das RC influenciou os valores médios de σ , que foram maiores para a Z2 do que para a SU. O HA produziu os menores valores médios de σ , devendo ser evitado nos casos de reparo de RCE.

Referências

- 1- Bagheri R, Tyas MJ, Burrow MF. Subsurface degradation of resin-based composites. *Dent Mater* 2007;23:944-951.
- 2- Jaffer F, Finer Y, Santerre JP. Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases. *Biomaterials* 2002;23:1707-1719.
- 3- Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 1994;21:441-452.
- 4- Örtengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter I. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* 2001;28:1106-1115.
- 5- Gröger G, Rosentritt M, Behr M, Schröder J, Handel G. Dental resin materials in vivo – TEM results after one year: A pilot study. *J Mater Sci Mater Med* 2006;17:825-828.
- 6- Ferracane, JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211-222.
- 7- Ferracane JL, Marker VA. Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J Dent Res* 1992;1:13-19.
- 8- Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;24:655-665.
- 9- Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. *Dent Mater* 1989;5:283-288.

- 10-Hannig C, Sebastian L, Hahn P, Attin T. Shear bond strength of repaired adhesive filling materials using different repair procedures. *J Adhes Dent* 2006;8:35-40.
- 11-Brosh T, Bichacho N, Blutstein R. Effect of combinations of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. *J Prosthet Dent* 1997;77:122-126.
- 12-Özcan M, Alander P, Vallittu PK, Huysmans MC, Kalk W. Effect of three surface conditioning methods to improve bond strength of particulate filler resin composites. *J Mater Sci Mater Med* 2005;16:21-27.
- 13-Bouschlicher MR, Reinhardt JW, Vargas MA. Surface treatment techniques for resin composite repair. *Am J Dent* 1997;10:279-283.
- 14-Bonstein T, Garlapo D, Donarummo J, Bush PJ. Evaluation of varied repair protocols applied to aged composite resin. *J Adhes Dent* 2005;7:41-49.
- 15-Shahdad SA, Kennedy JG. Bond strength of repaired anterior composite resins: an in vitro study. *J Dent* 1998;26:685-694.
- 16-Tezvergil A, Lassila LVJ, Vallittu PK. Composite-composite repair bond strength: effect of different adhesion primers. *J Dent* 2003;31:521-525.
- 17-Özcan M, Barbosa SH, Melo RM, Galhano GAP, Botino MA. Effect of surface conditioning methods on the microtensile bond strength of resin composite to composite after aging conditions. *Dent Mater* 2007;23:1276-1282.
- 18-Michida SMA, Valandro LF, Yoshiga S, Andreatta Filho OD, Balducci I, Bottino MA. Efeito do tratamento de superfície de uma cerâmica aluminizada infiltrada de vidro sobre a resistência a microtracção. *J Appl Oral Sci* 2003;4:361-366.

- 19-Della Bona A, Anusavice KJ, Shen C. Microtensile strength of composite bonded to hot-pressed ceramics. *J Adhes Dent* 2000;2:305-313.
- 20-Della Bona A, Anusavice KJ, Mecholsky Jr, JJ. Failure analysis of resin composite bonded to ceramic. *Dent Mater* 2003;19:693-699.
- 21-Teixeira EC, Bayne SC, Thompson JY, Ritter AV, Swift EJ. Shear bond strength of self-etching bonding systems in combination with various composites used for repairing aged composites. *J Adhes Dent* 2005;7:159-164.
- 22-Yoshida Y, Shirai K, Shintani H, Okazaki M, Suzuki K, Van Meerbeek B. Effect of presilanization filler decontamination on aesthetics and degradation resistance of resin composites. *Dent Mater J* 2002;21:383-395.
- 23-Papacchini F, Dall'Oca S, Chieffi N, Goracci C, Sadek FT, Suh BI, Tay FR, Ferrari M. Composite-to-composite microtensile bond strength in the repair of a microfilled hybrid resin: Effect of surface treatment and oxygen inhibition. *J Adhes Dent* 2007;9:25-31.
- 24-Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky Jr, JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia reinforced ceramic. *Dent Mater* 2007;23:769-775.
- 25-Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003;134:1382-1390.
- 26-Dickens SH, Cho BH. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. *Dent Mater* 2005;21:254-264.

- 27-Ritter JE. Critique of test methods for lifetime predictions. *Dent Mater* 1995; 11:147-151.
- 28-Ferrari M, Goracci C, Sadek F, Cardoso PEC. Microtensile bond strength tests: scanning electron microscopy evaluation of sample integrity before testing. *Eur J Oral Sci* 2002;110:385-391.
- 29-Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Cardoso PEC, Ferrari M. Influence of substrate, shape, and thickness on microtensile specimens' structural integrity and their measured bond strengths. *Dent Mater* 2004;20:643-654.
- 30-Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB. Mode of failure in the dentin-adhesive resin-resin composite bonded joint as determined by strength-based (μ TBS) and fracture-based (CNSB) mechanical testing. *Dent Mater* 2001;17:201-210.
- 31-Øilo G. Bond strength testing – What does it mean? *Int Dent J* 1993;43:492-498.
- 32-Della Bona A, Anusavice KJ, Hood JAA. Effect of ceramic surface treatment on tensile bond strength to a resin cement. *Int J Prosthodont* 2002;15:248-25.

CONCLUSÕES

Com base nos métodos empregados no presente estudo, pode-se concluir que as características microestruturais e composicionais das resinas compostas são determinantes de suas propriedades físicas e mecânicas, sendo o percentual de carga em massa o fator mais importante na determinação das mesmas;

Já o comportamento de fratura das resinas avaliadas, representado pela σ_f , m , σ_0 e K_{Ic} , não foi afetado pela microestrutura e composição das resinas, provavelmente por ambas apresentarem alto percentual de carga em massa;

A σ também foi afetada pela microestrutura diferente das resinas, assim como pelos tratamentos de superfície empregados. As técnicas envolvendo o jateamento de partículas de alumina e alumina modificada por sílica associadas com um primer produziram os maiores valores médios de σ , enquanto a aplicação do ácido hidrofúorídrico apresentou os menores valores, devendo ser evitado.

REFERÊNCIAS

- 1- Sabbagh J, Ryelandt L, Bacherius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil*, 2004; 31:1090-1101.
- 2- Kim K-H, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*, 2002; 87:642-649.
- 3- Adabo GL, Cruz CAS, Fonseca RG, Vaz LG. The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. *J Dent*, 2003; 31:353-359.
- 4- Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G. The impact of composite structure on its elastic response. *J Dent Res*, 1986; 65:648-653.
- 5- Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003; 134:1382-1390.
- 6- Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials*, 2004; 25:4065-4071.
- 7- Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. *Int J Nanotechnology*, 2004; 1:130-156.
- 8- Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater*, 2007; 23:51-59.
- 9- Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater*, 1995; 11:103-111.

- 10-Ritter JE. Predicting lifetimes of materials and material structures. *Dent Mater*, 1995; 11:142-146.
- 11-Zeng K, Oden A, Rowcliffe D. Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont*, 1996; 9:434-439.
- 12-Della Bona A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I – The relationship of microstructure, composition, properties and fractography. *J Appl Oral Sci*, 2005; 13:1-9.
- 13-International Standards Organization ISO 4049. *Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials*. 2000.
- 14-Quinn GD. Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens. *J Am Ceram Soc*, 2003; 86:508-510.
- 15-Ritter JE. Critique of test methods for lifetime predictions. *Dent Mater*, 1995; 11:147-151.
- 16-McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater*, 1986; 2:139-142.
- 17-Della Bona A, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater*, 2003; 19:662-669.
- 18-Jin J, Takahashi H, Iwasaki N. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J*, 2004; 23:490-496.
- 19-Mecholsky JJ. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater*, 1995; 11:113-119.

- 20-Le May I, Bagnall C. Brittle fracture and fractography. In: ____ Microscopy, Fractography and Failure Analysis. Boston: International Metallographic Society; 1986. p. IV3-IV24.
- 21-Mecholsky JJ. Fracture mechanics principles. Dent Mater, 1995; 11:111-112.
- 22-Yap AUJ, Teoh SH. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. J Oral Rehabil, 2003; 30:171-177.
- 23-Palin WM, Fleming GJP, Marquis PM. The reliability of standardized flexure strength testing procedures for a light-activated resin-based composite. Dent Mater, 2005; 21:911-919.
- 24-Ferracane JL, Ferracane LL, Musanje L. Effect of light activation method on flexural properties of dental composites. Am J Dent, 2003; 16:318-322.
- 25-Turssi CP, Ferracane JL, Ferracane LL. Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites. J Biomed Mater Res, 2006; 78B:196-203.
- 26-Ferracane JL. Current trends in dental composites. Crit Rev Oral Biol Med 1995; 6:302-318.
- 27-Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. Int J Nanotechnology 2004; 1:130-156.
- 28-Manhart J, Chen HY, Hamm G, Hickel R. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. Oper Dent 2004; 29:481-508.
- 29-Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky Jr JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia reinforced ceramic. Dent Mater 2007; 23:769-775.

- 30-Kim K-H, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 2002; 87:642-649.
- 31-Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988; 67:932-937.
- 32-Dunn WJ, Bush AC. A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light-curing units. *J Am Dent Assoc* 2002; 133:335-341.
- 33-Darvell BW. Mechanical testing. In: Darvell BW. *Materials Science for Dentistry*. 8th edition, Hong Kong: The University of Hong Kong, 2006. p. 23-25.
- 34-Sabbagh J, Vreven J, Leloup G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater* 2002; 18:64-71.
- 35-Rodrigues Junior SA, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater* 2007; *In press*, doi:[10.1016/j.dental.2007.05.013](https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.013).
- 36-Fujishima A, Ferracane JL. Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites. *Dent Mater* 1996; 12:38-43.
- 37-Wang H, Pallav P, Isgrò G, Feilzer AJ. Fracture toughness comparison of three test methods with four dental porcelains *Dent Mater* 2007; 23:905-910.
- 38-Quinn GD, Morrell R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. *J Am Ceram Soc* 1991; 74:2037-2066.
- 39-Fischer H, Waindich A, Telle R. Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results. *Dent Mater* 2007; *In press*, doi:[10.1016/j.dental.2007.06.021](https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.06.021).

- 40-Della Bona A, Mecholsky Jr JJ, Anusavice KJ. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics. *Dent Mater* 2004; 20:956-962.
- 41-Quinn GD. Fracture surface examination. In: Quinn GD. *Fractography of ceramics and glasses*. Special Publication 960-17. Washington: National Institute of Standards and Technology; 2007. p. 5.1-5.40.
- 42-Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J Dent Res* 1994; 73:499-504.
- 43-Bonilla ED, Yashar M, Caputo AA. Fracture toughness of nine flowable resin composites. *J Prosthet Dent* 2003; 89:261-267.
- 44-ASTM E399-83. Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials; 1983.
- 45-Irwin GR. Analysis of stresses and strains near the end of crack tranversing a plate. *J Appl Mech* 1957; 24:361-364.
- 46-Randall PN. Plain strain crack toughness testing of high strength metallic materials. In: Brown WF Jr, Strawley JE, editors. *ASTM STP 410*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1996. p. 88-126.
- 47-Callister Jr WD. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 48-3M/ESPE - Filtek™ Z250 Universal Restorative System – Technical Product Profile.
- 49-3M/ESPE - Filtek™ Supreme Universal Restorative System – Technical Product Profile.

- 50-Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water – Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998; 42:465-472.
- 51-Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM. Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials*, 2005; 26:5095-5103.
- 52-Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*, 2005; 26:4932-4937.
- 53-Lange FF. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Phil Mag* 1970; 22:983-992.
- 54-Spanoudakis J, Young RJ. Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. *J Mater Sci* 1984; 19:473-486.
- 55-Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J Dent Res* 1994; 73:499-504.
- 56-Kim KH, Park JH. Fracture behavior of dental composite resins. *Bio-Med Mater Eng* 1991; 1:45-57.
- 57-Quinn GD, Morrell R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. *J Am Ceram Soc* 1991; 74:2037-2066.
- 58-Scherrer SS, Kelly RJ, Quinn GD, Xu K. Fracture toughness (K_{Ic}) of a dental porcelain determined by fractographic analysis. *Dent Mater* 1999; 15:342-348.

- 59-Scherrer SS, Denry IL, Wiskott. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater* 1998; 14:246-255.
- 60-Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res* 1987; 66:1140-1145.
- 61-Bagheri R, Tyas MJ, Burrow MF. Subsurface degradation of resin-based composites. *Dent Mater* 2007;23:944-951.
- 62-Jaffer F, Finer Y, Santerre JP. Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases. *Biomaterials* 2002;23:1707-1719.
- 63-Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 1994;21:441-452.
- 64-Örtengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter I. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* 2001;28:1106-1115.
- 65-Gröger G, Rosentritt M, Behr M, Schröder J, Handel G. Dental resin materials in vivo – TEM results after one year: A pilot study. *J Mater Sci Mater Med* 2006;17:825-828.
- 66-Ferracane, JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211-222.
- 67-Ferracane JL, Marker VA. Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J Dent Res* 1992;1:13-19.

- 68-Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;24:655-665.
- 69-Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. *Dent Mater* 1989;5:283-288.
- 70-Hannig C, Sebastian L, Hahn P, Attin T. Shear bond strength of repaired adhesive filling materials using different repair procedures. *J Adhes Dent* 2006;8:35-40.
- 71-Brosh T, Bichacho N, Blutstein R. Effect of combinations of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. *J Prosthet Dent* 1997;77:122-126.
- 72-Özcan M, Alander P, Vallittu PK, Huysmans MC, Kalk W. Effect of three surface conditioning methods to improve bond strength of particulate filler resin composites. *J Mater Sci Mater Med* 2005;16:21-27.
- 73-Bouschlicher MR, Reinhardt JW, Vargas MA. Surface treatment techniques for resin composite repair. *Am J Dent* 1997;10:279-283.
- 74-Bonstein T, Garlapo D, Donarummo J, Bush PJ. Evaluation of varied repair protocols applied to aged composite resin. *J Adhes Dent* 2005;7:41-49.
- 75-Shahdad SA, Kennedy JG. Bond strength of repaired anterior composite resins: an in vitro study. *J Dent* 1998;26:685-694.
- 76-Tezvergil A, Lassila LVJ, Vallittu PK. Composite-composite repair bond strength: effect of different adhesion primers. *J Dent* 2003;31:521-525.

- 77-Özcan M, Barbosa SH, Melo RM, Galhano GAP, Botino MA. Effect of surface conditioning methods on the microtensile bond strength of resin composite to composite after aging conditions. *Dent Mater* 2007;23:1276-1282.
- 78-Michida SMA, Valandro LF, Yoshiga S, Andreatta Filho OD, Balducci I, Bottino MA. Efeito do tratamento de superfície de uma cerâmica aluminizada infiltrada de vidro sobre a resistência a microtração. *J Appl Oral Sci* 2003;4:361-366.
- 79-Della Bona A, Anusavice KJ, Shen C. Microtensile strength of composite bonded to hot-pressed ceramics. *J Adhes Dent* 2000;2:305-313.
- 80-Della Bona A, Anusavice KJ, Mecholsky Jr, JJ. Failure analysis of resin composite bonded to ceramic. *Dent Mater* 2003;19:693-699.
- 81-Teixeira EC, Bayne SC, Thompson JY, Ritter AV, Swift EJ. Shear bond strength of self-etching bonding systems in combination with various composites used for repairing aged composites. *J Adhes Dent* 2005;7:159-164.
- 82-Yoshida Y, Shirai K, Shintani H, Okazaki M, Suzuki K, Van Meerbeek B. Effect of presilanization filler decontamination on aesthetics and degradation resistance of resin composites. *Dent Mater J* 2002;21:383-395.
- 83-Papacchini F, Dall'Oca S, Chieffi N, Goracci C, Sadek FT, Suh BI, Tay FR, Ferrari M. Composite-to-composite microtensile bond strength in the repair of a microfilled hybrid resin: Effect of surface treatment and oxygen inhibition. *J Adhes Dent* 2007;9:25-31.
- 84-Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky Jr, JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia reinforced ceramic. *Dent Mater* 2007;23:769-775.

- 85-Dickens SH, Cho BH. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. *Dent Mater* 2005;21:254-264.
- 86-Ferrari M, Goracci C, Sadek F, Cardoso PEC. Microtensile bond strength tests: scanning electron microscopy evaluation of sample integrity before testing. *Eur J Oral Sci* 2002;110:385-391.
- 87-Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Cardoso PEC, Ferrari M. Influence of substrate, shape, and thickness on microtensile specimens' structural integrity and their measured bond strengths. *Dent Mater* 2004;20:643-654.
- 88-Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB. Mode of failure in the dentin-adhesive resin-resin composite bonded joint as determined by strength-based (μ TBS) and fracture-based (CNSB) mechanical testing. *Dent Mater* 2001;17:201-210.
- 89-Øilo G. Bond strength testing – What does it mean? *Int Dent J* 1993;43:492-498.
- 90-Della Bona A, Anusavice KJ, Hood JAA. Effect of ceramic surface treatment on tensile bond strength to a resin cement. *Int J Prosthodont* 2002;15:248-25.

