

Propriedades mecânicas de resinas nanoparticuladas e microhíbridas fotoativadas por diferentes fontes de luz

Mechanical properties of nanoparticulate and microhybrid resins photoactivated by different light sources

Carlos H. C. SOUZA¹; Alessandro R. GONÇALVES²; Ayrton S. BRANDIM³; Wanderson C. SOUZA⁴

1 - Mestre em Odontologia. Programa de pós-graduação em Odontologia, Universidade Federal do Piauí (UFPI) – Teresina - PI, Brasil.

2 - Doutor em Reabilitação Oral. Departamento de Odontologia Restauradora, Centro de Ciências da Saúde, UFPI – Universidade Federal do Piauí, Teresina - PI, Brasil.

3 - Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais. Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais. Instituto Federal do Piauí – IFPI, Teresina - PI, Brasil.

4 - Graduado em Engenharia Mecânica. Instituto Federal do Piauí - IFPI, Teresina - PI, Brasil.

RESUMO

Objetivo: mensurar a microdureza, profundidade de polimerização e resistência à flexão de uma resina nanoparticulada e duas microhíbridas fotoativadas por aparelhos de Luz halógena e LED. **Material e Método:** três compósitos foram utilizados (P60, Z100 e Z350XT). Ensaio de microdureza Vickers foi aplicado em 60 amostras cilíndricas (5x2mm) divididas em seis grupos de acordo com a resina e aparelho fotopolimerizador utilizados. Profundidade de polimerização foi avaliada pelo cálculo da relação de dureza das superfícies superior-inferior das amostras. Resistência à flexão de três pontos (MPa) foi avaliada

da utilizando-se 60 amostras em formato de barra (25x2x2mm) divididas em grupos de forma semelhante ao ensaio de microdureza. Para análise estatística foi realizado teste *t* de Student e ANOVA com pós-teste de Tukey. **Resultados e Conclusão:** A resina nanoparticulada apresentou, em geral, menor dureza e profundidade de polimerização. Todos os compósitos apresentaram adequada resistência à flexão de acordo com recomendações da ISO 4049/2000. O desempenho do aparelho de luz LED foi superior ao de luz halógena.

PALAVRAS-CHAVE: Resinas compostas; Nanopartículas; Dureza; Polimerização.

INTRODUÇÃO

A crescente busca por melhores resultados estéticos em Odontologia tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais resinosos a fim de aperfeiçoar suas características mecânicas e aplicações clínicas^{1,2}. Com esse objetivo, alterações têm sido propostas, como a incorporação de novos monômeros, sistemas de iniciação e aplicação de novas tecnologias em sua fabricação³.

Um dos mais significativos avanços nos últimos anos foi o uso da nanotecnologia por meio da incorporação de partículas de carga de tamanho nanométrico à matriz resinosa, surgindo uma nova classe de resinas, os nanocompósitos^{4,5}. Tem sido relatadas melhorias nas propriedades desse material, tornando possível sua utilização tanto para restaurações anteriores, como posteriores^{2,6,7}.

As propriedades físico-mecânicas das resinas compostas dependem principalmente de sua microestrutura e composição^{1,2}, mas também sofrem influência da qualidade da sua polimerização^{5,8}. A polimerização pode ser afetada por características relacionadas ao material, como o tipo e concentração de cargas, características do fotoiniciador, espessura de resina em cada incremento⁹⁻¹¹; e/ou características ligadas ao aparelho fotopolimerizador, como por exemplo: tipo de aparelho, quantidade e intensidade de luz, saída espectral e tempo de exposição¹⁰⁻¹².

Por mais de duas décadas, as unidades de polimerização

foram baseadas em aparelhos compostos por lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio¹³. Recentemente, novos aparelhos foram introduzidos no mercado, estes incluem lasers, plasma e diodos emissores de luz (LED)¹¹. Os aparelhos que utilizam LED vêm evoluindo rapidamente. Hoje, existem LEDs com ampla faixa de emissão de luz capazes de promover uma polimerização efetiva dos materiais restauradores. Porém, ainda não apresentam resultados consistentes que superem os das lâmpadas halógenas¹³. No entanto, a efetividade da polimerização com aparelhos de LED depende das características do material fotoativado¹⁴.

Deste modo, no que diz respeito à possibilidade de aumento do grau de conversão das resinas e consequente melhoria das suas propriedades, o uso de diferentes aparelhos fotopolimerizadores pode representar um papel importante nos procedimentos restauradores^{10,15}. Portanto, é necessário avaliar o desempenho de resinas compostas tradicionais e as mais atuais e sua interação com diferentes fontes de luz¹⁵.

Dentre as propriedades mecânicas que podem ser avaliadas, a microdureza e a resistência à flexão estão entre as mais estudadas por se aproximarem das forças envolvidas na mastigação e suportadas pelo material^{1,16}. Além disso, são importantes por consistirem em um meio indireto de avaliar a capacidade dos aparelhos fotopolimerizadores converterem monômeros em polímeros¹⁷⁻¹⁹.

Este estudo teve como objetivo mensurar o grau de microdureza, profundidade de polimerização e resistência à flexão de uma resina nanoparticulada e duas microhíbridas, quando fotoativadas por aparelhos de luz halógena e de LED.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados três compósitos resinosos fotopolimerizáveis indicados para restaurações diretas: duas resinas microhíbridas, Filtek P60 e Z100 e a resina composta de nanopartículas Filtek Z350XT, todas na mesma tonalidade A3 (body). Na Tabela 1 estão especificadas as principais características desses materiais.

Tabela 1 - Especificações das resinas utilizadas neste estudo de acordo com perfil técnico do fabricante.

Compósito	Classificação/Indicação	Matriz orgânica	Conteúdo de carga	% volume de carga / % peso de carga	Fabricante/Lote
Filtek P60	Micro-híbrida / Posterior	BISGMA, UDMA, BisEMA	Partículas de Zircônia/ sílica - tamanho médio de 0.01 - 3.5 µm	61%/83%	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA / Lote - N379096
Z100	Micro-híbrida / Anterior e Posterior	BisGMA, TEGDMA	Partículas de zircônia/ sílica - tamanho médio de 0.01 - 3.5 µm	66 %/84,5%	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA / Lote - N412422
Filtek Z350XT	Nanoparticulada/ Anterior e Posterior	BisGMA,UDMA, TEGDMA, BisEMA, PEGDMA	Combinação de Sílica 20nm (não-aglomerada/não-agregada), zircônia 4-11nm (não-aglomerada/não-agregada) e aglomerados de zircônia/sílica de 0,6 - 10µm	63,3%/78,5%	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA / Lote - N348518BR

Dois aparelhos foram utilizados para a polimerização, um composto por luz de quartzo tungstênio halógeno (Ultralux EL Dabi-Atlante, SP, Brasil) com intensidade de luz de 550 mW/cm² e o outro aparelho de diodo emissor de luz (Ultraled Dabi-Atlante, SP, Brasil) com intensidade de 480mW/cm². A intensidade de luz foi verificada com o auxílio de um radiômetro digital (Dabi-Atlante, SP, Brasil). O tempo de irradiação obedeceu às recomendações do fabricante, sendo de 20 segundos para as resinas Z350XT e P60 e de 40 segundos para a resina Z100.

Ensaio de Microdureza

Foram confeccionados 60 corpos-de-prova, 20 para cada material restaurador, sendo 10 submetidos à polimerização por diodo emissor de Luz (LED) e 10 à luz de quartzo tungstênio halógeno (QTH). Os corpos-de-prova foram obtidos a partir de

uma matriz bipartida de teflon. Essa matriz possuía uma divisão central que permite a movimentação das duas porções que, quando unidas, formavam na superfície seis perfurações circulares com 5 mm de diâmetro por 2 mm de profundidade. Em sua base, havia uma gaveta que permite a introdução de lâmina de vidro para microscopia (Figura 1-A). A matriz permitia a confecção de seis corpos-de-prova simultaneamente, no entanto, para evitar sobreposição da luz, a opção foi realizar a confecção de uma amostra de cada vez.

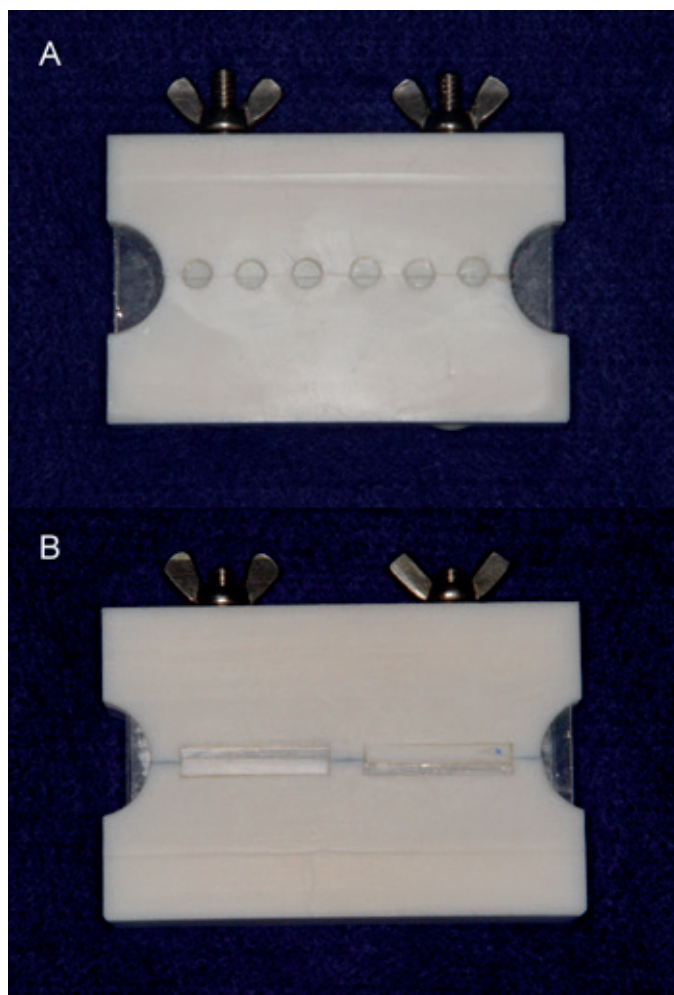


Figura 1 - Matriz de teflon para confecção de corpo-de-prova de microdureza (A) e ensaio de resistência à flexão (B).

O material restaurador foi inserido em incremento único no interior da matriz. Sobre a superfície da resina foi posicionada uma tira de poliéster e uma lâmina de vidro para eliminar os excessos, garantir uma superfície plana e polida, além de prevenir o contato da camada superficial com o oxigênio do ar. Em seguida, a lâmina de vidro foi retirada e a amostra recebeu a irradiação posicionando-se a ponta do fotopolimerizador em ângulo reto em contato com a tira de poliéster.

Foi realizada marcação com caneta esferográfica na lateral das amostras para facilitar a identificação da sua superfície e base a ser testada durante o ensaio mecânico. Em seguida, foram armazenadas em recipiente à prova de luz, com água destilada, por sete dias a 37 ± 1 ° C. Após o tempo de armazenamento, cada amostra foi submetida ao teste de microdureza, com

auxílio de um microdurômetro (Micro Hardness Testers HMV-2 Series Shimadzu, Japão) com penetrador do tipo Vickers e carga de 50g, durante 15s.

Traçando-se duas linhas imaginárias nas diagonais do corpo-de-prova, obtiveram-se quatro quadrantes. Cinco impressões foram realizadas, sendo uma central e quatro nas extremidades correspondente a cada quadrante. As cinco impressões foram realizadas tanto na superfície da amostra como em sua base. Foi obtida a média das impressões para determinar o valor correspondente à superfície e a base de cada corpo-de-prova. Os resultados obtidos foram expressos em HV (*Hardness Vickers*).

Ensaio de resistência à Flexão

Para realização do teste de resistência à flexão, 60 amostras em formato de barra foram confeccionadas utilizando-se uma matriz de teflon que permite a confecção de amostras com as dimensões especificadas pela ISO 4049/2000²⁰ (25 mm x 2 mm x 2 mm) (Figura 1-B).

A inserção e a polimerização das resinas foram realizadas de forma semelhante às descritas para confecção das amostras destinadas ao ensaio de microdureza. No entanto, como o corpo-de-prova para o ensaio de flexão possuía um comprimento maior que o diâmetro da ponta do fotopolimerizador, foram realizadas três polimerizações consecutivas, produzindo uma sobreposição parcial, de forma a garantir que toda extensão da resina fosse irradiada. A superfície superior da amostra foi fotoativada, seguindo o tempo recomendado pelo fabricante em três posições no corpo-de-prova: centro, extremidade direita (sobrepondo a superfície anteriormente irradiada) e extremidade esquerda (da mesma forma), conforme recomendação da ISO 4049/2000²⁰.

A ponta do aparelho de emissão de luz foi posicionada sobre uma lâmina de vidro de 1,0 mm de espessura, objetivando evitar seu contato direto com o compósito resinoso, que poderia causar irregularidades na sua superfície durante a reação de polimerização.

As amostras foram divididas em três grupos de acordo com a resina utilizada, cada um com 20 amostras. Os grupos foram subdivididos de acordo com os dois diferentes aparelhos de polimerização, 10 fotoativados com luz LED e 10 com luz halógena. Depois da fotoativação, o excesso de material nos cantos das amostras foi cuidadosamente removido com uma lâmina de bisturi Nº 15 e, em seguida, armazenados em água destilada à 37 ± 1 °C durante sete dias. Após esse período, foram submetidas ao ensaio mecânico de resistência à flexão de três pontos (ISO 4049/2000)²⁰.

As amostras foram posicionadas sobre um dispositivo acoplado à Máquina Universal de Ensaio Emic DL30000N (Paraná - Brasil), no qual os pontos de apoio foram formados por dois cilindros com 1,6 mm de diâmetro, localizados paralelamente à distância de 20 mm entre seus centros. O terceiro ponto, responsável pela aplicação da carga, estava centralizado e paralelo aos demais. Foi aplicada uma carga crescente a partir de zero, com uma velocidade constante de 01 mm/min. A carga foi aplicada até a ruptura do corpo-de-prova. O valor da resistência à flexão foi expresso em MPa.

Análise Estatística

Para o processamento e análise dos dados foi utilizado o programa estatístico SPSS versão 18.0 for windows. Os dados de microdureza e também de resistência à flexão de cada grupo de resina foram comparados em relação às diferentes fontes de luz

utilizadas (Halógena X LED) por meio do teste t de Student; e para comparação entre os grupos de resinas foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA), seguida pelo pós-teste de Tukey a nível de 5,0% de significância.

RESULTADOS

Os valores médios e desvios-padrão de microdureza Vickers das resinas, bem como os resultados do teste de Tukey e teste t student, são apresentados na Tabela 2. A ativação com a luz LED induziu diferença significativa de microdureza entre as resinas (p<0,001), os maiores valores foram apresentados para a resina Z100, enquanto os menores para a Z350XT. Em relação ao grupo de amostras polimerizadas por luz Halógena, a Z100 apresentou valores mais elevados de microdureza em relação às demais resinas (p<0,001); P60 e Z350XT apresentaram resultados semelhantes.

Tabela 2 - Média e desvio padrão dos valores de microdureza Vickers para as resinas compostas em função das diferentes fontes de luz.

Dureza	P60	Z100	Z350XT	p
	Média (±D.P)	Média (±D.P)	Média (±D.P)	
L**	94,46 (±3,6) b A	129,5 (±4,4) a A	89,64 (±1,5) c A	<0,001
QTH**	86,80 (±4,1) b B	126,6 (±5,7) a A	85,86 (±2,2) b B	<0,001
p*	<0,001	0,217	<0,001	

* Letras minúsculas diferentes na mesma linha significa diferença significativa pelo post-hoc Tuckey após ANOVA (p<0,05). Letras maiúsculas diferentes em uma mesma coluna significa diferença estatística pelo test t student (p<0,001).

** L = LED; QTH = Quartzo Tungstênio Halógeno

Quando se comparou a influência das diferentes fontes de luz sobre a microdureza, observou-se diferença significativa nas resinas P60 e Z350XT (p<0,001), com maiores valores alcançados quando fotoativadas por aparelhos de luz LED. A resina Z100 não sofreu influência do tipo de fonte de luz sobre sua dureza superficial (p=0,217).

Tabela 3 - Relação de dureza entre superfície e base das amostras.

Dureza	Topo	Base	p	Relação Superfície/ Base
	Média (±D.P)	Média (±D.P)		
P60 – L	94,46 (±3,6)	80,36 (±2,3)	<0,001	0,850
P60 – QTH	86,80 (±4,1)	72,05 (±2,9)	<0,001	0,830
Z100 – L	129,5 (±4,4)	113,3 (±5,2)	<0,001	0,875
Z100 – QTH	126,6 (±5,7)	111,0 (±5,5)	<0,001	0,877
Z350XT – L	89,64 (±1,5)	71,58 (±4,2)	<0,001	0,798
Z350XT – QTH	85,86 (±2,2)	59,76 (±1,1)	<0,001	0,696

A Tabela 3 mostra os resultados de profundidade de polimerização por meio do método da relação entre valores de dureza da superfície e base das amostras. Houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de dureza superiores e

inferiores de todos os grupos, com maior dureza presente na superfície ($p < 0,001$). Os aparelhos de luz LED polimerizaram as camadas mais profundas com maior eficiência comparado ao de luz halógena. As amostras de resinas P60 e Z100 apresentaram valores de microdureza a uma profundidade de 2 mm que correspondem, aproximadamente, a mais que 80% do valor de sua superfície, tanto para o LED quanto para a luz halógena. Apenas a resina Z350XT não apresentou profundidade de polimerização adequada, de acordo com o cálculo da relação de dureza superfície/base, principalmente quando a luz halógena foi utilizada para a fotoativação.

Tabela 4 - Resultado do ensaio de resistência a flexão de três pontos (MPa), média e desvio padrão (D.P).

Flexão	P60	Z100	Z350XT	p
	Média (\pm D.P)	Média (\pm D.P)	Média (\pm D.P)	
L	157,28 (\pm 19,0) a A	112,42 (\pm 26,3) b A	112,03 (\pm 25,8) b A	<0,001
QTH	125,57 (\pm 13,1) a B	95,98 (\pm 14,1) b A	107,90 (\pm 9,1) b A	<0,001
p*	<0,001	0,099	0,639	

* Letras minúsculas diferentes na mesma linha significa diferença significativa pelo post-hoc Tuckey após ANOVA ($p < 0,05$). Letras maiúsculas diferentes em uma mesma coluna significa diferença estatística entre pelo test t student ($p < 0,001$).

Os dados do ensaio de resistência à flexão de três pontos são apresentados na Tabela 4. Foi observado que a resina P60 apresentou maiores valores de resistência flexural que os demais materiais testados quando fotoativados tanto por luz de LED, como por luz halógena ($p < 0,001$). As resinas Z100 e Z350XT apresentaram valores semelhantes, não diferindo estatisticamente quando fotoativas por ambos os aparelhos.

Em relação à influência das fontes de luz sobre as resinas, não foi observada diferença estatística na resistência à flexão das resinas Z100 e Z350XT ($p = 0,099$ e $p = 0,639$, respectivamente). Já o compósito P60 sofreu influência negativa da ativação com aparelho de luz Halógena ($p < 0,001$).

DISCUSSÃO

A polimerização representa a proporção de monômeros efetivamente convertidos em polímeros. Essa proporção é descrita como o grau de conversão e é normalmente avaliada por métodos diretos e indiretos⁸. Os métodos diretos incluem Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. O ensaio de dureza é considerado um método indireto para avaliar o grau de conversão^{8,11,12}, pois existe uma correlação significativa entre o grau de conversão, dureza e resistência à flexão de resinas restauradoras²¹.

De acordo com os resultados deste estudo observou-se que, independente da fonte de luz, as resinas apresentaram diferentes graus de dureza de superfície, o que demonstra que essa propriedade está relacionada à composição do material.

Materiais com maior conteúdo volumétrico de carga têm a tendência de possuir maior resistência à penetração do que a verificada em materiais com menor volume^{22,23}. A composição e a distribuição das partículas de carga são consideradas os fatores mais importantes na dureza, e em geral, os maiores valores

estão presentes em resinas com maior fração volume/peso das suas partículas^{24,25}. A Z100 possui uma porcentagem de carga de 66% (em volume), o maior de todos os compostos testados, apresentando também os maiores valores de dureza.

A semelhança entre as composições inorgânicas, em relação ao percentual de partículas de carga em volume, nas resinas P60 e Z350XT, permite observar que o conteúdo orgânico pode ter influenciado os resultados. Na resina P60, o monômero Trietilenoglicol metacrilato (TEGDMA) foi substituído por uma mistura de Dimetacrilato de Uretano (UDMA) e Bisfenol A-dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA).

O monômero TEGDMA cria uma cadeia de polímeros mais densa, porém é o mais flexível e possui maior taxa de absorção de água. O Bisfenol glicidil metacrilato (BisGMA) possui menor absorção de água; porém, absorve mais que a combinação UDMA/Bis-EMA²⁶. Assim, substituições de TEGDMA por UDMA e/ou Bis-EMA em copolimerização com BisGMA resultam em menor absorção de água pelo material, dependendo do conteúdo de TEGDMA²⁷. A presença de água causa rompimento de ligações intermoleculares existentes no polímero, enfraquecendo-o mecanicamente. Visto que a principal diferença entre a matriz orgânica dessas resinas consiste na presença de TEGDMA na Z350XT, essas afirmações consistem em uma justificativa para as diferenças na dureza. Somado a isso, a Filtek Z350XT possui nanoaglomerados de sílica que podem alterar a polimerização, possivelmente contribuindo para os menores valores⁵.

A transmissão eficaz dos comprimentos de onda de luz no compósito é um determinante necessário da cinética da reação de polimerização, bem como a conversão global alcançada pelo material. A profundidade de polimerização é dependente da composição, cor e translucidez, intensidade de luz, espectro luminoso, distância da ponta do dispositivo de fotopolimerizador, entre outros^{10,12,28}. Todos esses fatores influenciam a quantidade de luz que atinge as camadas mais profundas do material. Se essa quantidade não é suficiente, o grau de conversão nestas áreas é baixo e as propriedades mecânicas, incluindo a dureza, são afetadas negativamente²⁹.

Métodos de avaliação da profundidade de polimerização incluem: raspagem da amostra, microscopia óptica, espectroscopia por luz infravermelha e cálculo da relação de dureza das superfícies superior e inferior^{18,28,30}. A raspagem e microscopia óptica tendem a superestimar a profundidade de polimerização. Enquanto que espectroscopia de infravermelho e métodos de relação de dureza são mais precisos, e o estudo de DeWald e Ferracane (1987)³¹ indicou uma boa correlação entre essas técnicas. Espectroscopia por luz infravermelha é o método mais sensível para determinar a grau de conversão, no entanto, relação de dureza é mais prático³⁰.

Idealmente, o grau de polimerização deveria ser o mesmo em toda a profundidade da restauração, e a relação de dureza deveria ser igual a 1 ou um valor próximo³². Quando um incremento de resina composta é fotoativado, o feixe de luz tem máxima intensidade perto da superfície, à medida que passa através de seu interior ele perde intensidade devido à dispersão, levando a uma menor eficácia de polimerização^{18,33}. Esta dispersão de luz leva à diferença na microdureza entre as superfícies. A polimerização pode ser considerada adequada quando a relação de dureza é igual ou superior a 80% ($n = 0,80$)^{15,18,30}.

As partículas de carga tendem a dispersar a luz, e tanto a quantidade de conteúdo dessas partículas como o seus tamanhos influenciam. Pequenas partículas de carga têm o espalhamento máximo porque seus tamanhos correspondem a gama de comprimento de onda do fotoiniciador^{10,34}.

Isso pode justificar o fato da resina Z350XT ter sido a única que não apresentou profundidade de polimerização adequada, apenas com um valor bem próximo do aceitável quando se utilizou aparelho de LED para ativação. O espalhamento de luz produzido pela nanopartícula pode interferir com suas propriedades. A luz é dispersa por suas partículas pequenas e a transmissão de luz é reduzida⁵. A presença de aglomerados de nanopartículas com tamanho médio de 0,6 a 1,0 μm , ou seja, com tamanho maior que o menor comprimento de luz visível, que corresponde a 0,4 μm ³⁵, possibilita a difração da luz, funcionando também como obstáculo à sua propagação ao longo do material⁵.

Este resultado pode sugerir que, para compensar a redução de moléculas de canforquinona não atingidas pela luz nas camadas mais profundas de resinas nanoparticuladas, deve-se aumentar o tempo de exposição e/ou a intensidade de energia de luz fornecida pelo aparelho, ou então, trabalhar com menores incrementos de resina.

Em relação à influência do tipo de luz sobre a profundidade de polimerização, nesse estudo, a luz LED foi capaz de promover melhor profundidade em todas as resinas testadas. Na literatura é possível observar resultados diferentes, com valores significativamente inferiores de profundidade quando utilizado o aparelho de LED^{11,15,36}. Uma possível justificativa apontada seria que, devido à luz dos aparelhos de luz halógena possuir espectro luminoso mais amplo, a diminuição na penetração da luz provocada por dispersão de comprimentos de onda mais curtos seria compensado pelos comprimentos de onda mais longos^{10,11}.

No entanto, é válido destacar que para produzir radicais livres suficientes para ocorrer uma polimerização adequada, as resinas fotoativadas devem não somente receber energia total suficiente como também, possuir comprimento de onda apropriado³⁷. A diferença na produção espectral pode ter um efeito significativo sobre os sistemas fotoiniciadores e sobre a polimerização final da resina, pois é dependente do comprimento de onda^{19,38}.

Aparelhos de LED têm um espectro de luz numa faixa estreita, próximo ao pico de absorção máxima do mais comum fotoiniciador, a canforquinona^{29,33,36}. Com isso há um aproveitamento máximo da luz emitida para a reação de polimerização em compósitos que possuem CQ em sua composição. Portanto, de nada adianta outros comprimentos de onda chegarem a porções mais profundas do material se não são capazes de reagir com os fotoiniciadores presentes.

Maiores valores de microdureza são obtidos quando os espectros de emissão de luz e espectro de absorção do fotoiniciador estão correlacionados¹². Alguns compósitos podem apresentar outros iniciadores que requerem um espectro de luz mais amplo e talvez sejam melhor fotoativados por luz halógena^{33,37}. No entanto, esses casos geralmente ocorrem em resinas de tons mais claros ou translúcidos como forma de diminuir a concentração de canforquinona, responsável por causar um indesejável amarelamento da cor do material³⁹, o que não é o caso das

resinas utilizadas na presente pesquisa, todas com tonalidade A3. Infelizmente os fabricantes não citam todos os fotoiniciadores incluídos em seus produtos, o que dificulta a interpretação dos resultados¹⁹. No entanto, poder-se deduzir, que o referido fotoiniciador presente nas resinas avaliadas é ativado com o comprimento de luz emitido pelo LED em questão.

Outro fator importante para a adequada profundidade de polimerização é a emissão de uma densidade de energia adequada pelo aparelho (isto é, densidade de potência multiplicada pelo tempo de exposição)^{10,12,29}. Neste estudo, os aparelhos possuíam densidade de potência semelhante e o processo de polimerização seguiu os perfis técnicos dos fabricantes, respeitando-se o tempo recomendado de exposição à luz. Isso pode confirmar que a diferença em suas saídas espectrais realmente pode ser considerada responsável pelo efeito sobre os sistemas de iniciação das resinas.

O fato da luz halógena não ter polimerizado tão eficiente as camadas mais profundas das resinas quanto o aparelho LED, pode ser justificado também devido ao aquecimento característico provocado por aparelhos de luz halógena que incidiu sobre a superfície da amostra²⁸. O aumento da temperatura tornou-se ainda mais pronunciado devido à metodologia do estudo, na qual o aparelho foi posicionado praticamente em contato com o material restaurador. Esse aquecimento pode estimular uma rápida formação de cadeia polimérica na camada superficial da resina. A rápida conversão polimérica pode ter reduzido a transmissão da luz em todo o material devido a mudanças nas propriedades ópticas desta zona superficial^{15,40}.

Outra propriedade analisada foi a resistência à flexão. Alguns trabalhos relataram que altos valores de resistência à flexão poderiam ser observados em compósitos com maior conteúdo de carga de preenchimento^{3,41}. No entanto, essa relação direta entre concentração de cargas e resistência à flexão não foi observada.

Ilie e Hickel⁴² (2009) observaram que, considerando a variação da resistência a flexão em função do volume de carga de preenchimento, há uma tendência para melhorar as propriedades mecânicas até um volume de aproximadamente 60%. A introdução de um volume de material a partir de 60%, provavelmente, também introduziria uma maior quantidade de defeitos. Outro estudo demonstrou aumento da resistência à flexão com a fração de preenchimento de até 40% em volume, e, em seguida, diminuiu acentuadamente quando a fração foi aumentada para 50%².

A resistência à flexão está relacionada também às características da matriz orgânica. Monômeros diferentes apresentam características particulares e propriedades diferentes, principalmente no que diz respeito à hidrofiliabilidade, grau de conversão e capacidade de formar cadeias cruzadas¹. Entre os compostos avaliados, houve pouca variação na composição da matriz orgânica. No entanto, a P60, que apresentou os maiores valores de resistência à flexão, não continha TEGDMA em sua composição. TEGDMA é um monômero de baixo peso molecular, enquanto UDMA e Bis-EMA têm maior peso¹.

De acordo com Peutzfeldt e Asmussen⁴³ (2000), a substituição do BisGMA ou TEGDMA na matriz orgânica resulta em aumento da resistência à flexão. A presença de TEGDMA na composição da matriz tem sido associada a uma diminuição significativa na resistência à flexão⁴⁴. Asmussen e Peutzfeldt⁴⁴ (1998)

afirmaram que a resistência à flexão aumenta quando BisGMA ou TEGDMA são substituídos por UDMA³. Os efeitos negativos causados pela absorção de água também podem ter influenciado. A sorção de água por variados monômeros são apresentados na seguinte ordem: TEGDMA>BisGMA>UDMA>Bis-EMA. Essa diferença foi explicada pela presença de ligações hidrofílicas de éter em TEGDMA, grupos hidroxílicos em BisGMA, ligações de uretano em UDMA⁴⁵.

Outra justificativa para os resultados observados neste estudo pode também ser atribuída aos mais altos percentuais de carga por volume dos compostos Z100 e Z350XT exporem uma área de superfície de carga mais elevada e exigirem, em consequência, uma quantidade maior de silano¹⁷. Maior área superficial dos agentes de preenchimento tende a aumentar a absorção de água e a degradação resultante da interface carga/matriz^{24,46}. Caracteristicamente, esses fatores são ainda mais pronunciados na resina nanoparticulada, que por possuir partículas de carga com tamanho consideravelmente pequeno e formato arredondado aumentam ainda mais a área a ser revestida por silano, tornando o processo ainda mais crítico¹⁷.

Para compósitos odontológicos que necessitam de durabilidade suficiente contra forças mastigatórias, uma resistência mínima de 80 MPa é exigida de acordo com norma ISO 4049/2000²⁰. Assim, é importante destacar que, apesar das diferenças discutidas, todas as resinas apresentaram uma boa resistência à flexão, independente do tipo de fonte de luz.

Os resultados deste estudo mostraram que a resina nanoparticulada apresentou, em geral, propriedades inferiores em relação aos demais compósitos, com exceção apenas em relação à resistência à flexão, pois apresentou desempenho semelhante ao da resina Z100. Alguns trabalhos mostram resultados diferentes, indicando propriedades mecânicas de resinas nanoparticuladas tão boas quanto, ou até superiores, ao de compósitos híbridos, microhíbridos e microparticulados^{3,32,47,48}. Já outros, corroboram nossos resultados, relatando, em geral, propriedades inferiores em resinas de nanopartículas^{5,17,49}.

Estudos longitudinais clínicos, considerados padrão ouro para avaliação de novos materiais, que avaliaram desempenho de variadas resinas, mostraram longevidade clínica satisfatória das resinas nanoparticuladas em prazos de até 5 anos de acompanhamento⁵⁰⁻⁵³. Uma revisão sistemática da literatura avaliou ensaios clínicos com compósitos de nanopartículas em dentes posteriores e concluiu que apresentaram um desempenho satisfatório durante pelo menos 2 anos de atividade funcional⁵⁴. A literatura ainda é escassa, e estudos de longo prazo são necessários para uma análise mais detalhada. De acordo com Demarco *et al.* (2012)⁵⁵, uma alta taxa de longevidade clínica de restaurações depende de vários fatores como: características do paciente, técnica operatória e as propriedades dos materiais restauradores utilizados.

A comparação entre diferentes materiais é difícil em razão da grande variedade de formulações¹. Além disso, informações importantes, como tipo de silano empregado, quantidade de fotoiniciadores e, até mesmo, o percentual de cada monômero presente nos compósitos, dificilmente são reveladas, embora, possam ter exercido alguma influência nos resultados deste estudo. Para avaliar a influência de um determinado componente isoladamente seria ideal a variação sistemática de todos os parâ-

metros de composição dos materiais, a fim de que todas as variáveis pudessem ser controladas com segurança, o que tornaria bastante complexo o teste experimental⁴².

CONCLUSÃO

Foi possível concluir que os compósitos estudados são influenciados por suas características intrínsecas e que diferentes fontes de luz estão relacionadas diretamente com suas propriedades. A resina nanoparticulada apresentou, em geral, menor dureza e profundidade de polimerização. Todos os compósitos apresentaram adequada resistência à flexão de acordo com recomendações da ISO 4049/2000. O desempenho do aparelho de luz LED neste estudo foi superior ao de luz halógena, proporcionando melhores resultados para os compósitos diante dos ensaios mecânicos empregados. Sugerem-se ainda mais testes *in vitro* e estudos clínicos para adicionar o conhecimento sobre o comportamento da resina de nanopartículas.

REFERÊNCIAS

01. Anfe TE, Caneppele TM, Agra CM, Vleira GF. Microhardness assessment of different commercial brands of resin composites with different degrees of translucence. *Braz Oral Res.* 2008; 22(4): 358-63.
02. Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AN. Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J Prosthodont.* 2010; 19(2): 112-7.
03. Monteiro GQM, Montes MAJR. Evaluation of linear polymerization shrinkage, flexural strength and modulus of elasticity of dental composites. *Mater Res.* 2010; 13(1): 51-55
04. Ozak ST, Ozkan P. Nanotechnology and dentistry. *Eur J Dent.* 2013; 7(1): 145-151.
05. Da Silva EM, Poskus LT, Guimarães JG. Influence of light-polymerization modes on the degree of conversion and mechanical properties of resin composites: a comparative analysis between a hybrid and a nanofilled composite. *Oper Dent.* 2008; 33(3): 287-93.
06. Terry DA. Direct applications of a nanocomposite resin system: Part 1—The evolution of contemporary composite materials. *Pract Proced Aesthet Dent.* 2004; 16(6): 417-422.
07. 3M Espe. Filtek™ Z350 XT - Technical Product Profile. 2010.
08. Albino LG, Rodrigues JA, Kawano Y, Casson I A. Knoop microhardness and FT-Raman evaluation of composite resins: influence of opacity and photoactivation source. *Braz Oral Res.* 2011; 25(3): 267-73.
09. Price RBT, Felix CA. Effect of delivering light in specific narrow bandwidths from 394 to 515nm on the micro-hardness of resin composites. *Dent Mat.* 2009; 25(7): 899-908.
10. Malhotra N, Mala K. Light-curing considerations for resin-based composite materials: a review. Part II. *Compend Contin Educ Dent.* 2010; 31(8): 590-1.
11. Marchan SM, White D, Smith WA, Raman V, Coldero L, Dhuru V. Effect of reduced exposure times on the microhardness of nanocomposites polymerized by QTH and second-generation LED curing lights. *Oper Dent.* 2011; 36(1): 98-103.
12. Gritsch K, Souvannasot S, Schembri C, Farge P, Grosgeat B. Influence of light energy and power density on the microhardness of two nanohybrid composites. *Eur J Oral Sci.* 2008; 116(1): 77-82.
13. Aravamudhan K, Floyd CJ, Rakowski D, Flaim G, Dickens SH, Eichmiller FC, et al. Light-emitting diode curing light irradiance and polymerization of resin-based composite. *J Am Dent Assoc.* 2006; 137(2): 213-23.

14. Soh MS, Yap AU, Siow KS. Effectiveness of composite cure associated with different curing modes of LED lights. *Oper Dent.* 2003; 28(4): 371-7.
15. Rode KM, De Freitas PM, Lloret PR, Powell LG, Turbino ML. Microhardness evaluation of a micro-hybrid composite resin light cured with halogen light, light-emitting diode and argon ion laser. *Lasers Med Sci.* 2009; 24(1): 87-92.
16. Yaman BC, Efes BG, Dörter C, Gömeç Y, Erdilek D, Büyükgökçesu S. The effects of halogen and light-emitting diode light curing on the depth of cure and surface microhardness of composite resins. *J Conserv Dent.* 2011; 14(2): 136-9.
17. Rodrigues Junior SA, Zanchi CH, Carvalho RV, Demarco FF. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites. *Braz Oral Res.* 2007; 21(1): 16-21.
18. Camargo EJ, Moreschi E, Baseggio W, Cury JA, Pascotto RC. Composite depth of cure using four polymerization techniques. *J Appl Oral Sci.* 2009; 17(5): 446-450.
19. Price RB, Fahey J, Felix CM. Knoop hardness of five composites cured with single-peak and polywave LED curing lights. *Quintessence Int.* 2010; 41(10): 181-91.
20. ISO 4049. Dentistry-resin based dental fillings. Geneva, 11. Switzerland: International Organization for Standardization; 2000.
21. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res.* 1986; 20(1): 121-131.
22. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater.* 1985; 1(1): 11-4.
23. Yanikoğlu N, Duymuş ZY, Yılmaz B. Effects of different solutions on the surface hardness of composite resin materials. *Dent Mater J.* 2009; 28(3): 344-51.
24. Scougall-vilchis RJ, Hotta Y, Hotta M, Idono T, Yamamoto K. Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. *Dent Mater J.* 2009; 28(1): 102-12.
25. Santana IL, Lodovici E, Matos JR, Medeiros IS, Miyazaki CL, Rodrigues-Filho LE. Effect of experimental heat treatment on mechanical properties of resin composites. *Braz Dent J.* 2009; 20(3): 205-10.
26. 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(4): 655-65.
27. Gonçalves AR, Rodrigues CDT, Souza CHC, LFM, Lopes PHS. Influence of two methods of additional activation on composite resins surface hardness. *Braz J Oral Sci.* 2012; 11(3): 396-400.
28. Torno V, Soares P, Martin JM, Mazur RF, Souza EM, Vieira S. Effects of irradiance, wavelength, and thermal emission of different light curing units on the Knoop and Vickers hardness of a composite resin. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008; 85(1): 166-71.
29. Correr AB, Sinhoreti MA, Sobrinho LC, Tango RN, Schneider LF, Consani S. Effect of the increase of energy density on Knoop hardness of dental composites light-cured by conventional QTH, LED and xenon plasma arc. *Braz Dent J.* 2005; 16(3): 218-24.
30. El-Mowafy O, El-Badrawy W, Wasef M, Omar H, Kermanshahi S. Efficacy of new LED light-curing units in hardening of Class II composite restorations. *J Can Dent Assoc.* 2007; 73(3): 253.
31. Dewald JP, Ferracane JL. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res.* 1987; 66(3): 727-30.
32. Yap AU, Wong NY, Siow KS. Composite cure and shrinkage associated with high intensity curing light. *Oper Dent.* 2003; 28(4): 357-64.
33. Vandewalle KS, Swift EJ JR. Estimated light exposure time for composite resin restorative materials. *J Esthet Restor Dent.* 2011; 23(4): 201-4.
34. Ruyter IE, Oysaed H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light-activated composite materials. *Acta Odontol Scand.* 1982; 40(3): 179-92.
35. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc.* 2003; 134(10): 1382-90.
36. Tsai PC, Meyers IA, Walsh LJ. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. *Dent Mater.* 2004; 20(4): 364-9.
37. Neumann MG, Miranda WG JR, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent* 2005; 33(6): 525-32.
38. Rueggeberg FA. State-of-the-art: dental photocuring--a review. *Dent Mater.* 2011; 27(1): 39-52.
39. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater.* 2011; 27(1): 29-38.
40. Rahiotis C, Kakaboura A, Loukidis M, Vougiouklakis G. Curing efficiency of various types of light-curing units. *Eur J Oral Sci.* 2004; 112(1): 89-94.
41. Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater* 2007; 23(1): 51-9.
42. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* 2009; 13(4): 427-38.
43. Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent.* 2000; 28(6): 447-52.
44. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998; 14: 51-6.
45. Venz S, Dickens B. NIR-spectroscopic investigation of water' sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res.* 1991; 25(10): 1231-48.
46. Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nano-filled resin-based composite. *J Dent* 2008; 36: 186-193.
47. De Moraes RR, Marimon JL, Schneider LF, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Bueno M. Effects of 6 Months of Aging in Water on Hardness and Surface Roughness of Two Microhybrid Dental Composites. *J Prosthodont* 2008; 17: 323-6.
48. Han JM, Zhang H, Choe HS, Lin H, Zheng G, Hong G. Abrasive wear and surface roughness of contemporary dental composite resin. *Dent Mater J.* 2014; 33: 725-32.
49. Garoushi S1, Lassila LV, Vallittu PK. Influence of nanometer scale particulate fillers on some properties of microfilled composite resin. *J Mater Sci Mater Med.* 2011; 22(7): 1645-51.
50. Krämer N, Reinelt C, Richter G, Petschelt A, Frankenberger R. Nanohybrid vs. fine hybrid composite in Class II cavities: clinical results and margin analysis after four years. *Dent Mater.* 2009; 25(6): 750-9
51. de Andrade AK, Duarte RM, Medeiros e Silva FD, Batista AU, Lima KC, Pontual ML, et al. 30-Month randomised clinical trial to evaluate the clinical performance of a nanofill and a nanohybrid composite. *J Dent.* 2011; 39(1): 8-15.
52. Palaniappan S, Bharadwaj D, Mattar DL, Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P. Nanofilled and microhybrid composite restorations: Five-year clinical wear performances. *Dent Mater.* 2011; 27(7): 692-700.
53. Mahmoud SH, El-Embaby AE, AbdAllah AM. Clinical performance of ormocer, nanofilled, and nanoceramic resin composites in Class I and Class II restorations: a three-year evaluation. *Oper Dent.* 2014; 39(1): 32-42.

54. Andrade AKM, Duarte RM, Silva FDSCM, Batista AUD, Lima KC, Montes MAJR. Clinical trials with nanoparticle composite in posterior teeth: a systematic literature review. *Braz J Oral Sci.* 2009;8(3):114-118.

55. Demarco FF, Corrêa MB, Cenci MS, Moraes RR, Opdam NJ. Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials. *Dent Mater.* 2012; 28: 87-101.

ABSTRACT

Objective: measure the microhardness, polymerisation depth, and flexural strength of one resin and two nanoparticle microhybrid products that were photoactivated by halogen light devices and LEDs. Materials and methods: Three composites were used (P60, Z100 and Z350XT). The Vickers microhardness test was applied on 60 cylindrical samples (5x2 mm) that were divided into six groups according to the resin type and curing light. The depth of cure was evaluated by calculating the hardness ratio of the top-bottom surfaces of the samples. The resistance, or three-

-point bending strength (MPa), was evaluated using 60 bar shaped samples (25x2x2 mm) that were divided into groups similar to those of the microhardness test. Statistical analyses were performed using Student's t test, an ANOVA, and Tukey's post-test. Results and Conclusion: Nanoparticulate resin generally had a lower hardness and depth of cure. All composites showed adequate flexural strength according to the recommendations of ISO 4049/2000. Performance was best with LED light.

KEYWORDS: Composite resins; Nanoparticles; Hardness; Polymerisation.

AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA

Dr. Carlos Henrique de Carvalho e Souza
Universidade Federal do Piauí – UFPI. Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Campus
Universitário Ministro Petrônio Portela - Bloco SG - 5.
Bairro Ininga. CEP: 64049-550. Teresina, Piauí, Brasil.
E-mail: carloshcs88@hotmail.com