

Avaliação do Comportamento de Radicais Livres e Desempenho Mecânico de Compósitos Restauradores Dentais Comerciais por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) Combinada às Análises Convencionais

Adriana da S. Fontes, Eduardo Di Mauro, Walter Sano
Departamento de Física, UEL

Natália C. S. de Lima
Laboratório de análises, Biodinâmica Química e Farmacêutica, PR

Luiz H. Dall'Antonia
Departamento de Química, UEL

Resumo: O presente trabalho demonstra a caracterização de compósitos fotoativáveis, mostrando que a espectroscopia de RPE combinada com as análises convencionais, pode trazer informações importantes sobre o processo de polimerização desse material restaurador estético. Inicialmente foram utilizados oito compósitos restauradores comerciais, dando ênfase à Z100 (3M ESPE) e o compósito restaurador Opallis (FGM), fotoativadas por um aparelho LED (ULTRA BLUE - Dabi Atlante). Foram realizadas análises por espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), ensaios de resistência mecânica, microdureza superficial, Pícnometria a gás, testes de raspagem, medida da translucidez e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por RPE foi possível identificar as espécies de radicais presentes, sua intensidade relativa. Comparando as análises realizadas para as duas marcas comerciais, os resultados indicaram que o compósito restaurador Z100 gerou um número superior de radicais ($Ir = 2,40$ u.a) em relação ao outro compósito restaurador ($Ir = 1,00$ u.a); tendo também apresentado desempenho superior nas demais análises estudadas, corroborando assim com o fato de que o compósito que gerou maior número de radicais livres, identificada por RPE apresentou também as melhores propriedades físicas.

Palavras-chave: *Compósitos, propriedades mecânicas, radicais livres, RPE, fotoativação.*

Evaluation of Free Radicals Behavior and Mechanical Performance of Dental Commercial Restoring Composites by Electron Paramagnetic Resonance Combined to Conventional Analyses

Abstract: The present work shows the characterization of photoactivated composites, demonstrating that EPR spectroscopy combined with conventional analyses, can carry important information on the polymerization process of dental composites. Initially eight commercial composites were used, giving emphasis for the Z100 (3M ESPE) and the resin Opallis (FGM), irradiated by a LED unit (ULTRA BLUE – Dabi Atlante). Analyses for Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, mechanical resistance, surface microhardness, gas picnometry, scratching, translucency measurement and Scanning Electron Microscopy (SEM) were accomplished. Based on the EPR results it was possible to identify the present radicals species and their relative intensity. Comparing the analyses accomplished for the two commercial brands, the results indicated that the resin Z100 (3M ESPE) generated a larger number of radicals ($Ir = 2.40$ u.a) when compared to the other resin ($Ir = 1.00$ u.a); also presented better performance when compared with other techniques used in the present manuscript, corroborating with the fact of composite which generated larger number of radials as also the better physical properties.

Keywords: *Composites, mechanical performance, free radicals, EPR, photoactivation.*

Introdução

Os compósitos restauradores, do tipo fotoativáveis, dominam o campo das restaurações dentárias devido a sua praticidade, desempenho e cor muito próxima a do dente natural. Assim, estudos sobre a sua caracterização com metodologias rápidas e confiáveis de avaliação de propriedades em relação ao desempenho desses compósitos de uso direto e indireto na odontologia são de grande importância^[1,2].

Estes compósitos restauradores são resultantes da mistura de monômeros, geralmente dimetacrilatos, agentes iniciadores e partículas de carga^[1]. O polímero torna-se rígido, pela polimerização, que é um processo iniciado através da absorção de luz visível, emitida por um aparelho fotoativador, pelo iniciador (canforoquinona). Uma vez ativado o iniciador reage com um agente redutor (amina alifática) para produzir radicais livres primários, acetila e amino, provenientes da canforoquinona e da amina, respectivamente^[1]. A partir deste momento, inicia-se a polimerização através da interação dos radicais amino com os monômeros metacrílicos (Bis-GMA, TEGDMA e Bis-EMA) formando uma rede copolimérica com ligações cruzadas^[3], tendo as partículas de carga inertes aprisionadas no interior atuando como reforço^[4]. Segundo dados da literatura, o radical acetila é inativo^[5] podendo participar do processo de terminação.

De acordo com Rodrigues & Neumann^[3], a cinética de fotoativação desses polímeros, necessita de métodos analíticos rápidos e precisos para ser avaliada em tempo real. Uma vez que a polimerização é dirigida por radicais livres uma análise muito importante se dá pelo estudo do comportamento destas espécies paramagnéticas por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A espectroscopia RPE^[4,6] possui algumas peculiaridades que podem representar vantagens quando comparadas às técnicas convencionais, pois permite o acompanhamento do processo completo da cinética da formação e terminação do radical em tempo real, fornecendo resultados práticos, precisos e reproduzíveis^[7].

O objetivo do presente trabalho foi estudar a geração de radicais livres gerados em diferentes compósitos restauradores dentários por espectroscopia de RPE sendo este estudo complementado pelas análises convencionais de testes de resistência mecânica, medida da translucidez, MEV e teste de raspagem, a fim de relacionar informações sobre radicais livres com o desempenho mecânico desse material restaurador estético.

Experimental

Materials

Oito compósitos restauradores comerciais fotoativáveis foram inicialmente avaliadas: *Master fill* (Biodinâmica), *Fill Magic* (Vigodent), *Suprafill* (SSWHITE), todas na cor A2; *Opallis* (FGM) na cor A2 e B3 e as importadas: *Z100* (3M ESPE), *Filtek™ Z250* (3M ESPE), *Filtek™ Z350* (3M ESPE)

na cor A2 e *Charisma* (Heraeus Kulzer) na cor A2 e SL. A irradiação foi realizada com um fotoativador LED (*Ultra Blue* - Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com intensidade de 492 mW/cm² sendo aferido com um radiômetro (ECEL, RD-7, Ribeirão Preto, SP).

Métodos

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Radicais livres foram estudados por RPE por meio de um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando na banda-X (~9 GHz), com potência de irradiação de microonda (1 mW), amplitude de modulação do campo magnético (4 G) e frequência (100 KHz). Os espécimes foram elaborados em molde de silicone de 2 × 2 mm, fixo entre tiras de poliéster. Este cuidado serve para padronizar a amostra, evitar o contato direto da amostra com a ponteira do fotopolimerizador, como também para evitar a reação do oxigênio do ar com a superfície do compósito restaurador, que ocorre durante a fotoativação e atua como um inibidor da polimerização. As amostras foram irradiadas no molde por um período de 40 segundos. Imediatamente após, foram retiradas do molde, envoltas em um filme de PVC e inseridas em um tubo de quartzo fundido com 5 mm de diâmetro e analisadas por RPE à temperatura ambiente. A calibração das concentrações foram obtidas usando o MgO:Mn²⁺ (Óxido de magnésio dopado com manganês) como padrão interno. O decaimento dos radicais foi acompanhado no decorrer do tempo, pelo monitoramento da intensidade relativa do espectro de RPE obtida para os radicais livres de cada compósito restaurador, em relação ao padrão adotado^[8]. Inicialmente, foram analisados oito compósitos restauradores comerciais sendo selecionadas para a continuidade da pesquisa duas que atingiram valores extremos em relação ao número de radicais: *Z100* (3M ESPE) e *Opallis* (FGM) cuja composição básica encontra-se na Tabela 1. Um software comercial foi utilizado para o tratamento dos dados.

Ensaio mecânicos

Testes de resistência mecânica foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC - DL 2000), com velocidade de deslocamento vertical do dispositivo de 0,5 mm/min. em célula de carga máxima de 5.000 N, para avaliar a resistência flexural e a resistência à compressão do material. Após a elaboração, os espécimes foram armazenados por 24 horas em água destilada, a 37 ± 1 °C, em estufa, para permitir a expansão higroscópica. Os testes de resistência Física foram realizados após 24 horas do armazenamento.

Para o teste de resistência à compressão, cinco corpos-de-prova foram preparados para cada grupo de compósito restaurador, utilizando uma matriz de aço inoxidável com dimensões (10 × 4) mm. Após fotoativados por 40 segundos em cada lado, foram armazenados.

Para o teste de resistência flexural, cinco corpos de prova foram preparados, para cada grupo, utilizando uma matriz de aço inoxidável com dimensões 25 × 2 × 2 mm. A fotoativação

aconteceu por 40 segundos em três pontos^[9] e dos dois lados. Após foram armazenados por 24 horas. Os dados obtidos foram coletados pelo computador, utilizando programas específicos, e submetidos ao método estatístico ANOVA com nível de significância de 5%.

Microdureza vickers

Para os testes de microdureza Vickers, foram confeccionados, para cada compósito restaurador, cinco corpos-de-prova $12,50 \times 1,90$ mm, de diâmetro e espessura, respectivamente, sendo fotoativados por 40 segundos e imediatamente após, foi feito um pequeno ponto com um pincel atômico para diferenciar a superfície de topo e base. Após esse processo, armazenou-se em ambiente protegido da luz e do calor. O teste ocorreu após 24 horas da elaboração dos corpos de prova e foi realizado através do microdurômetro Digital, modelo HVS-5 (Vickers *Hardness Tester*), com carga de 300 gf durante 15 segundos para cada impressão, no total de quatro por superfície de cada material^[10]. Para avaliar o grau de polimerização dos compósitos restauradores foram estabelecidas as razões das médias de microdureza da superfície de base pelas médias de microdureza da superfície de topo, e o resultado foi multiplicado por 100.

Teste de raspagem

A profundidade de polimerização foi obtida por meio de testes de raspagem do compósito restaurador. Cinco amostras foram preparadas em molde de aço-inox, com as dimensões de 4×10 mm de diâmetro e profundidade, respectivamente. Para polimerizar a amostra, cada compósito restaurador foi irradiado, em uma das faces, por 40 segundos conforme norma da ISO n. 4049 e imediatamente após, foram submetidas ao teste de raspagem da porção não polimerizada, através de instrumento apropriado. As dimensões residuais correspondentes a profundidade de polimerização foram determinados por um micrômetro (Mitutoyo, Kanagawa, Japão).

Medida da translucidez

Cinco espécimes em forma de discos foram confeccionados para cada compósito restaurador em moldes de aço inox com as dimensões de 15,5 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura. Depois de separados em quatro quadrantes e fotoativados por 40 segundos cada quadrante, as amostras foram inseridas no espectrofotômetro de esfera X RITE, modelo SP 62 para a determinação dos parâmetros de cor e opacidade.

Medida da contração volumétrica

Este estudo foi realizado com o uso de um picnômetro a gás (Multipycnometer - Quantachrome *Instruments*, Florida, USA), na Universidade Estadual de Maringá, Paraná, sendo determinado o volume da amostra antes e depois da fotoativação. Amostras foram inseridas em um molde de silicone de 10×4 mm, de diâmetro e profundidade, respectivamente, e depois das primeiras análises, receberam uma dose de irradiação de $68,80 \text{ J/cm}^2$ e foram novamente analisadas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras foram preparadas em molde 2×2 mm de teflon e fotoativadas por 40 segundos. Em seguida, receberam o banho de ouro no Spot Cooler, necessário para tornar o material condutivo e deixar a superfície mais plana; e logo após foram inseridas no MEV (Quanta 2000-FEI) para sondar o formato das partículas de carga e a superfície do compósito restaurador através da obtenção da imagem.

Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos para os diferentes compósitos restauradores pela espectroscopia de RPE (Figura 1) foi possível identificar, através da interpretação do espectro de 9 linhas, a combinação de duas espécies de radicais metacrilatos^[11], proveniente do processo de polimerização dos compósitos restauradores que possuem monômeros metacrilatos em sua composição. Estes radicais encontram-se em “propagação”^[8] e estão presentes em todas os compósitos restauradores analisados, porém, em quantidades diferenciadas em função de diferenças na composição química^[12], com isso, duplas ligações não reagidas permanecem^[13].

Nas Figuras 2a, b estão registradas as mudanças nas concentrações de radicais que foram monitoradas por RPE no decorrer do tempo após o cessar da irradiação. A diferença na intensidade relativa dos compósitos restauradores Z100 e Z250, ambas da 3M-ESPE (Figura 2a), pode ser devido a diferenças na composição química, em especial da matriz resinosa. A parte orgânica que forma o Z100 consiste no Bis-GMA e TEGDMA e na Z250 é constituído por Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA, sendo que, grande parte do monômero TEGDMA foi substituída por uma mistura de UDMA (Uretano dimetacrilato) e Bis-EMA (Bisfenol A - polietileno glicol dieter dimetacrilato). Os dois monômeros são de alto peso molecular e conseqüentemente têm poucas duplas ligações por unidade de peso, por isso gera menor

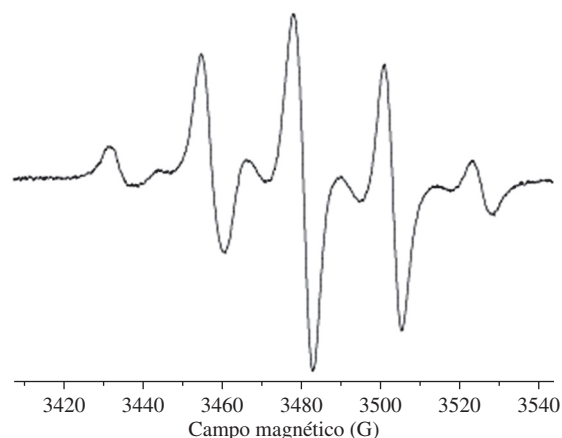
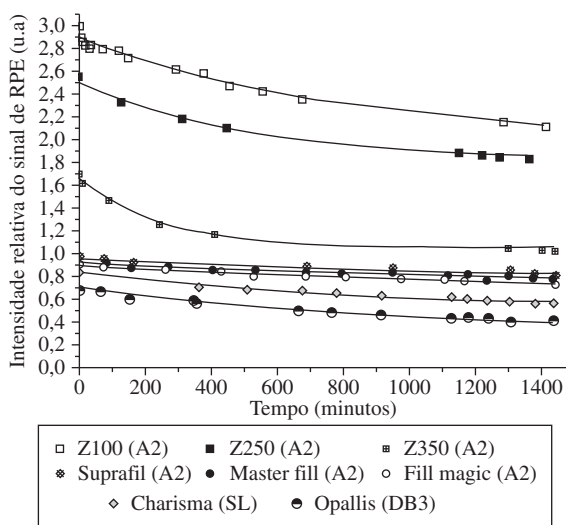
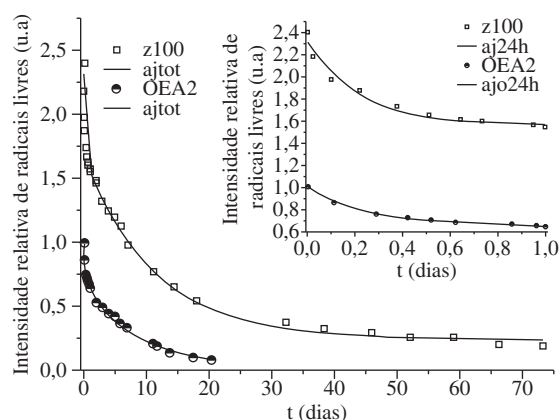


Figura 1. Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (“9 linhas”) obtido para a primeira derivada do espectro de absorção dos radicais gerados no compósito restaurador Z100 (3M ESPE) a base de monômeros metacrilatos, irradiada por luz visível.



(a)



(b)

Figura 2. Decaimento dos radicais livres obtidos para os compósitos restauradores: a) Z100, FiltekTM Z250 e FiltekTM Z350 da 3M ESPE na cor A2; Suprafill na cor A2 (SSWhite), Master Fill na cor A2 (Biodinâmica), Fill Magic na cor A2 (Ivoclar Vivadent), Charisma na cor SL (Heraeus Kulzer) e Opallis na cor DB3 (FGM), registradas ao longo de um dia; e b) resinas Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM), ambas na cor A2, registradas ao longo de um dia (figura inserida) e até o limite de detecção do espectrômetro de RPE. As curvas obtidas do ajuste exponencial dos dados experimentais são também mostradas.

quantidade de radicais livres. Quanto ao compósito restaurador FILTEK™ Z350 (3M ESPE), a matriz é igual a Z250(3M), porém as partículas micro híbridas foram substituídas por nanopartículas^[14]. Provavelmente pelo fato das nanopartículas estarem muito próximas, menor quantidade de luz atingirá o fotoiniciador, e assim, gerará menor concentrações de radicais livres. Entre os compósitos restauradores analisados na Figura 2a, a Z100 (3M ESPE), na cor A2, gerou maior número de radicais livres, estando de acordo com dados da literatura^[12]. Em contra partida, o compósito restaurador Opallis, na cor B3 gerou menor número de radicais. Na Figura 2b está apresentada nova análise dos compósitos, ambos na cor A2, tendo obtido resultados concordantes

quanto a resina Z100 gerar maior número de radicais livres em relação ao outro compósito.

A figura inserida, registra a evolução do comportamento do radical nos compósitos restauradores Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM), durante um dia e a figura maior registra o comportamento dos radicais até a extinção do sinal, tendo sido registrado o decaimento dos radicais até o limite de detecção do espectrômetro de RPE. Esses radicais remanescentes do processo de fotoativação, são os responsáveis em completar a polimerização^[15]. A evolução do seu decaimento indica que a polimerização continua por longo período de tempo^[15], tendo sido obtido 20 dias para o compósito restaurador Opallis e 74 dias para o compósito restaurador Z100. Este decaimento pode estar ocorrendo em função do volume livre da amostra ser reduzido, e esta contração impedir movimentos dos radicais livres, devido a vitrificação da matriz^[16], como também pode ser devido a oxidação da matriz pela penetração do oxigênio atmosférico^[12].

Os parâmetros cinéticos foram obtidos conforme relatado na literatura^[17] e os dados estão dispostos na Tabela 2.

Os resultados obtidos através de ajuste de exponencial de primeira ordem mostram que durante as primeiras 24 horas ocorre um rápido decréscimo na concentração de radicais livres, e após as 24 horas, a reação torna-se bem lenta, para ambas os compósitos restauradores, sendo que o compósito restaurador que gerou maior quantidade de radicais (Z100) apresenta uma velocidade de reação inicialmente maior e, após as 24 horas os radicais desse compósito restaurador passam a decair mais lentamente do que a Opallis que apresenta menor número de radicais. Este comportamento é esperado uma vez que este compósito restaurador (Z100) teve a polimerização acelerada nas primeiras 24 horas, devendo apresentar uma maior vitrificação, dificultando assim, a interação dos radicais com os monômeros; por isso, a reação se torna mais lenta. Segundo Truffier-Boutry^[16], a polimerização que ocorre após a irradiação é lenta porque a cadeia polimérica tem muita baixa mobilidade na matriz que se vitrificou durante a irradiação. Muito embora radicais estejam presentes, movimentos são de baixo alcance, sendo que movimentos de longo alcance não são permitidos, necessitando de ativação térmica para tal. Os resultados obtidos por RPE estão de acordo com estudos apresentados na literatura para a polimerização de compósitos restauradores via análise dos espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)^[18]. Uma vez, que indicaram que é nas primeiras 24 horas que o compósito restaurador apresenta um processo de polimerização bastante acelerado, tornando-se lento após este período. Este fato é devido à vitrificação da matriz, levando a incompleta conversão da dupla ligação de monômeros dimetacrilatos não reagidos e grupos metacrilatos pendentes^[19]. Na análise do grau de polimerização obtido por meio da análise das superfícies no teste de microdureza Vickers (Tabela 2), os dois compósitos restauradores analisados foram considerados adequadamente polimerizados pois ultrapassaram o valor mínimo necessário para uma adequada polimerização, o qual segundo Wattset al.^[20] é de 80%. O estudo do grau de polimerização se fundamenta

na demonstração de dados que podem se correlacionar com as propriedades físicas e mecânicas. O compósito restaurador no ambiente adverso da cavidade bucal necessita de excelentes propriedades que estão relacionadas com sua composição e grau de polimerização, visando um comportamento clínico satisfatório^[21]. Assim foram obtidos os valores médios de profundidade de polimerização, através do teste de raspagem (Tabela 2). Entre os fatores que determinam a profundidade de polimerização das compósitos restauradores esta a diferença na formulação química do material^[22]. Na análise de contração volumétrica, os compósitos restauradores não mostraram diferenças significantes, porém nas de resistência flexural, compressão e de microdureza Vickers, o compósito restaurador Z100 mostrou resultados significativamente superiores em relação ao outro compósito (Tabela 2).

A provável explicação para a diferença de alguns resultados das análises pode estar no fato de que os compósitos testados neste estudo apresentam diferenças nas formulações químicas (Tabela 1). Destacando entre estas, os monômeros e as partículas de carga, tendo um importante papel na polimerização dos compósitos, pois além de interferir na passagem de luz pelo material^[23] e melhorar as propriedades mecânicas, reduzem o coeficiente de expansão térmica e a contração, aumentam a resistência ao desgaste e contribuem para boa estética^[24]. Na fotomicrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível observar que as partículas do compósito restaurador Z100 (Figura 3a) são arredondadas, cuja distribuição do tamanho médio varia entre 0,01 e 3,3 μm , possuindo tamanho máximo de 4,5 μm . Essas partículas maiores proporcionam

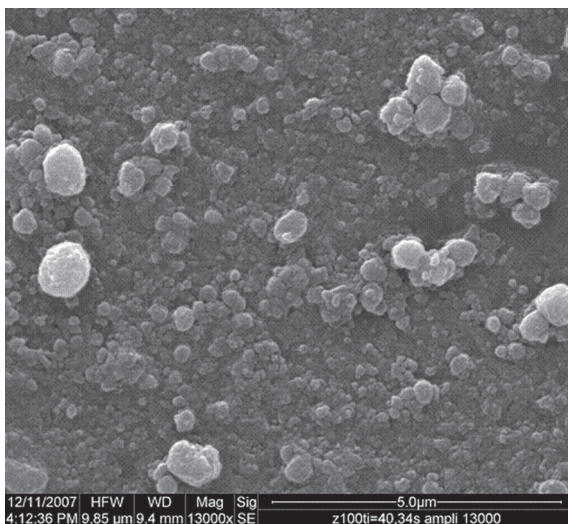
Tabela 1. Composição básica dos compósitos restauradores compostas fotoativáveis: Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM).

Compósito restaurador	Fabricante	Lote	Composição básica* (monômeros/partículas de carga)
Z100	3M ESPE	7PL	Bis (GMA), TEGDMA/cargas de zircônia e sílica ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) (71% em volume, tamanho máximo de 4,5 micrômetros) ^[14]
Opallis	FGM	221107	Bis (GMA), Bis (EMA), TEGDMA/cargas de vidro de Ba-Al silicato silanizado e nanopartículas de dióxido de silício (57% em volume, tamanho máximo de 3 micrômetros) ^[25]

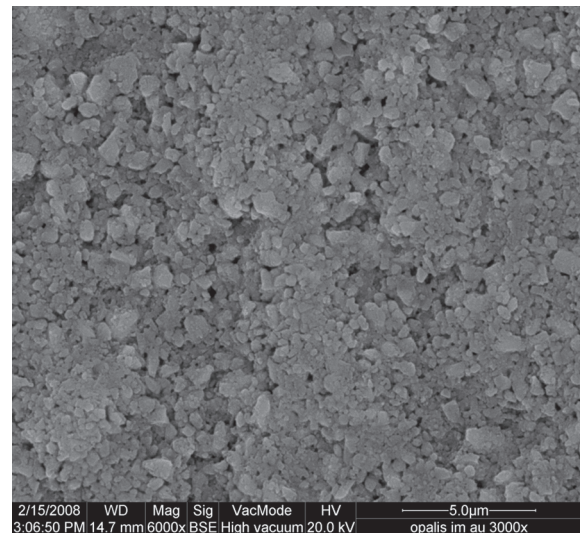
Tabela 2. Resultados das análises realizadas – Por RPE: Parâmetros cinéticos obtidos através de ajuste exponencial de primeira ordem para o decaimento dos radicais (Figura 2b) para os compósitos restauradores Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM): Constante cinética (k); tempo de meia vida ($\tau_{1/2}$) e intensidade relativa (i_r) nas primeiras 24 horas, e (k' , $\tau_{1/2}'$, i_r') após as 24 horas. Convencionais: Resistência Flexural (RF), Resistência a Compressão (RC); Microdureza Vickers (MV); Contração Volumétrica (CV), Translucidez (T), Profundidade de polimerização (PP) e Grau de polimerização (GP).

Compósito restaurador	Análises convencionais							Análise por RPE					
	R.F (MPa)	R.C (MPa)	MV (gf/mm^2)	CV (%)	T (%)	PP (mm)	GP (%)	k (dias^{-1})	$\tau_{1/2}$ (dias)	i_r (u.a)	k' (dias^{-1})	$\tau_{1/2}'$ (dias)	i_r' (u.a)
Z100	135,30 ^a (30,12)	319,35 ^a (1,00)	73,45 ^a (3,67)	19,09 ^a (0,95)	15,5	5,62	91,49	4,5616 ^a (0,8419)	0,152 ^a	2,40 ^a	0,0845 ^a (0,0042)	8,198 ^a	1,55 ^a
Opallis	100,25 ^b (9,30)	218,55 ^b (44,33)	38,56 ^b (1,93)	17,96 ^b (0,90)	12,81	4,36	83,92	3,7507 ^b (0,2857)	0,184 ^b	1,00 ^b	0,1175 ^b (0,0122)	5,900 ^b	0,65 ^b

(DP) = desvio padrão obtido pela análise estatística ANOVA com nível de significância de 5%. *Letras semelhantes indicam ausência de diferenças estatisticamente significantes.



(a)



(b)

Figura 3. Fotomicrografias obtida por Microscopia Eletrônica de varredura após a fotoativação por 40 segundos, por fonte LED, para os compósitos restauradores: a) Z100 (3M ESPE); e b) Opallis (FGM).

maior força e aumentam as propriedades do compósito^[14] que exibem melhores propriedades mecânicas, resultando em alta resistência flexural, dureza e maior profundidade de polimerização^[24]. O compósito restaurador Opallis (Figura 3b) possui partículas na faixa de 0,02 a 1,1 µm com tamanho médio de 0,5 µm, elaboradas em vidro de bário-alumínio silicato e nanopartículas de dióxido de silício^[25], de formato irregular. Por possuir nanopartículas em sua composição, apresenta valores inferiores de profundidade de cura em relação a outro compósito restaurador, uma vez que existe uma dispersão da luz em função do tamanho e formato das partículas de carga^[24], podendo estar apresentando também menor desempenho mecânico devido ao fato de que a concentração da tensão (*stress*) ao redor das partículas é esperada ser maior para materiais carregados com partículas de formato irregular^[24]. A capacidade da luz em atravessar o compósito restaurador está associada à translucidez^[25], sendo um dos fatores mais importantes para a efetivação da polimerização. Na análise realizada, o compósito restaurador Z100 possui maior translucidez o que permite melhor transmissão de luz pelo material, proporcionando maior profundidade de polimerização (Tabela 2).

Conclusão

Os resultados desses estudos ilustram que as combinações de diversas técnicas para a análise das resinas fornecem ricas informações sobre esse material restaurador estético. A espectroscopia de RPE forneceu maior conhecimento acerca da quantidade de radicais livres gerados durante o mecanismo de polimerização e cujas concentrações destes radicais registradas têm influência direta no desempenho mecânico do material. Assim essa técnica possibilita seu uso pelas empresas para que, com base na compreensão dos comportamentos anômalos exibidos por estes sistemas, possam desenvolver melhores formulações de compósitos restauradores e melhorar a desempenho dos materiais atuais.

Os resultados desta pesquisa apontam que o compósito restaurador que gerou maior quantidade de radicais livres durante o processo de fotoativação determinado por RPE, possui também melhor desempenho mecânico, maior profundidade e grau de polimerização. Havendo, portanto uma relação de proporcionalidade entre número de radicais livres e qualidade do compósito restaurador, indicando que a espectroscopia de RPE é um instrumento importante para o estudo desse compósito restaurador dentário.

Agradecimentos

Os autores agradecem às empresas: Biodinâmica, FGM, 3M ESPE pela doação das amostras e suporte técnico; ao Dr. Emerson M. Giroto e Tiago Detomini pela concessão do laboratório (UEM) e auxílio nas análises de contração volumétrica e microdureza superficial, e a CAPES pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Anusavice, K. J. - “*Phillips: materiais dentários*”, 11^a Ed., Elsevier, Rio de Janeiro (2005).
2. Almeida, C. C. & Mothé, C. G. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19**, 1, p.85 (2009).
3. Rodrigues, M. R. & Neumann, M. G. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, 4, p.276 (2003).
4. Tiba, A.; Culbertson, B. M. & Berliner, L. J. - *J.M.S. Pure App. Chem.*, **A35**, 9, p.1445 (1998). Disponível em: <<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597274~db=all~tab=issueslist~branches=35-v35>>.
5. Nie, J.; Andrzejewska, E.; Rabek, J. F.; Lindén, L. A.; Fouassier, J. P.; Paczkowski, J.; Scigalski, F. & Wrzyszczyński, A. - *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, p.1692 (1999).
6. Ikeya, M. - “*New Applications of Electron Spin Resonance: dating, dosimetry and microscopy*”, University Osaka, Japan (1993).
7. Sano, W. & Mello, C. B. M. - *SBNP Scientific Journal*, **5**, p.368 (2001).
8. Lovell, L.G.; Berchtold, K. A.; Elliott, J. E.; Lu, H. & Bowman, C. N. - *Polym. Adv. Technol.*, **12**, p.335 (2001).
9. Fares, N. H.; Nagem Filho, H.; Pacheco, I. B.; Coutinho, K. Q. & Nagem, H. D. - *Rev. de Clín. Pesq. Odontol.*, **2**, p.53 (2005).
10. Hansen, E. K. & Asmussen, E. - *Scandinavian Journal Dental Research*, **22**, p.62 (1993).
11. Selli, E.; Oliva, C.; Giussani, A. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 23, p.4215 (1993).
12. Ottaviani, M. F.; Fiorini, A.; Mason, P. N. & Corvaja, C. - *Dent Mater.*, **8**, p.118 (1992).
13. Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; Guzmán, J.; Calle, P. & Sieiro, C. - *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, p.2785 (1998).
14. 3M - “*Perfil técnico da resina Z100*” (2008). Disponível em: <<http://solutions.3m.com.br>>.
15. Sano, W. & Mello, C. B. M. - *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, **15**, p.17 (1999).
16. Truffier-Boutry, D.; Demoustier-Champagne, S.; Devaux, J.; Biebuyck, J.-J.; Mestadagh, M.; Larbanois, P. & Leloup, G. - *Dental Materials*, **22**, p.405 (2006).
17. Lapcik Jr, L.; Jancár, J.; Stasko, A. & Sába, P. - *Journal of materials science: materials in medicine*, **9**, p.257 (1998).
18. Obici, A. C.; Sinhoreti, M. A. C.; Frollini, E.; Correr Sobrinho, L. & Consani, S. - *Materials Research*, **7**, p.605 (2004).

19. Pereira, S. G.; Telo, J. P. & Nunes, T. G. - J Mater Sci: Mater Med., **19**, p.3135 (2008).
20. Watts, D. C.; Amer, O. & Combe, E. C. Br Dent J., **156**, 6, p.209 (1984).
21. Lopes, L. G.; Souza, J. B.; Andrade, F. R; Ferreira, P. R.; Freitas, G. C.; Barnabé, W. & Campos, B. B. - Robrac, **39**, p.37 (2006).
22. Sakaguchi, R. L.; Douglas, W. H. & Peters, M. C. R. B. - Journal Dentistry, **20**, p.183 (1992).
23. Fujita, K.; Nishiyama, N.; Nemoto, K.; Okada, T. & Ikemi, T. - Dent Mater J., **24**, p.403 (2005).
24. Suzuki, S.; Leinfelder, K. F.; Kawai, K. & Tsuchitani Y. - Am J Dent., **8**, p.173 (1995).
25. FGM - “*Perfil Técnico da resina Opallis*” (2008). Disponível em: <<http://www.fgm.ind.br>>.

Enviado: 09/02/09

Reenviado: 29/06/09

Aceito: 17/08/09