



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
CAMPUS AVANÇADO GOVERNADOR VALADARES
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DA VIDA
DEPARTAMENTO DE ODONTOLOGIA**



ESTABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE RESINAS COMPOSTAS DENTAIS

RAQUEL RIBEIRO DE OLIVEIRA

2019

RAQUEL RIBEIRO DE OLIVEIRA

**ESTABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE RESINAS COMPOSTAS
DENTAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Odontologia, da Universidade Federal
de Juiz de Fora, Campus Governador
Valadares, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Odontologia.

Orientador: Prof. Dr. Eliseu Aldrighi Münchow

Co-orientador: Profa. Dra. Laísa Araújo Cortines Laxe

Governador Valadares

2019

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Raquel Ribeiro de.

Estabilidade físico-química de resinas compostas dentais / Raquel Ribeiro de Oliveira. -- 2019.

31 f. : il.

Orientador: Eliseu Aldrighi Münchow

Coorientadora: Laísa Araujo Cortines Laxe

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Avançado de Governador Valadares, Faculdade de Odontologia, 2019.

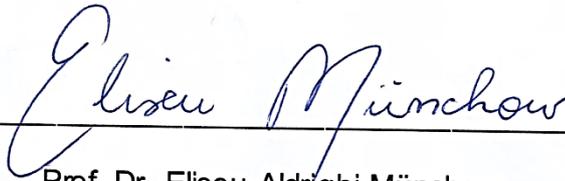
1. Degradação in vitro. 2. Ciclagem de pH. 3. Sorção e solubilidade. 4. Ângulo de contato com a água. I. Münchow, Eliseu Aldrighi, orient. II. Laxe, Laísa Araujo Cortines, coorient. III. Título.

RAQUEL RIBEIRO DE OLIVEIRA

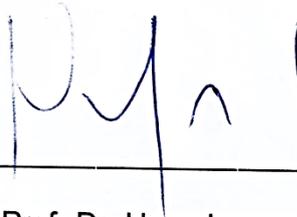
**ESTABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE RESINAS COMPOSTAS
DENTAIS**

Aprovada em 05 de julho de 20 19, por:

Banca Examinadora



Prof. Dr. Eliseu Aldrichi Münchow
Orientador – UFJF/GV



Prof. Dr. Hugo Lemes Carlo
Examinador – UFJF/GV



Profa. Dra. Maria Beatriz Freitas D'Arce
Examinadora – UFJF/GV

DEDICATÓRIA

Essas páginas encerram um ciclo e iniciam uma nova jornada, e mesmo que você não esteja aqui para celebrar comigo, dedico-lhe essa conquista, porque indiretamente você é responsável por tudo que faço. Você acreditava em mim até mesmo quando eu duvidava. Sempre serei grata por tê-lo comigo, ainda que por pouco tempo. Deixo aqui minha singela homenagem a você pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir desfrutar desse momento e por me conceder o privilégio de chegar até aqui.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional e por se fazer presente em todos os momentos.

Agradeço aos professores Hugo e Beatriz por aceitarem compor a banca examinadora.

Agradeço especialmente ao meu orientador Eliseu e a minha co-orientadora Laísa por não medirem esforços para a realização dessa pesquisa, sem vocês isso não seria possível, sou muito grata pelos conselhos e pela predisposição de sempre em me ajudar.

Agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram dessa etapa da minha vida.

EPÍGRAFE

“O sucesso não é definitivo, o fracasso não é fatal: o que conta é a coragem para continuar.”

(Winston Churchill)

RESUMO

As resinas compostas são materiais restauradores diretos que apresentam bom desempenho clínico e estético, embora sejam susceptíveis a processos de degradação quando expostas ao meio oral. O objetivo deste estudo foi investigar a degradação de duas resinas compostas nanoparticuladas, uma nano-híbrida e uma do tipo micro-híbrida, submetidas à ciclagem de pH *in vitro* simulando um desafio cariogênico, em comparação com uma solução de pH neutro (saliva artificial). Foram confeccionadas vinte amostras de cada resina composta (Vitra, Forma, Filtek Z350 e Filtek Z250), que posteriormente foram submetidas à análise termogravimétrica, aos testes de sorção e solubilidade, em diferentes meios de imersão, além da análise de molhabilidade superficial. Os dados foram analisados por ANOVA e o teste complementar de Tukey, bem como o teste de Pearson para correlacionar tensão superficial e sorção e solubilidade ($\alpha=5\%$). As resinas compostas apresentaram hidrofiliabilidade semelhante quando imersas em saliva artificial ($p \geq 0,156$). Quanto à ciclagem de pH, a resina Vitra repercutiu em um aumento mais intenso de hidrofiliabilidade quando comparado às demais resinas ($p \leq 0,017$). Em relação à sorção das amostras imersas em saliva artificial, as resinas Vitra, Forma e Filtek Z350 foram as que apresentaram os maiores valores, sendo semelhantes estatisticamente entre si ($p \geq 0,064$). Quanto à sorção das amostras após o processo de ciclagem de pH, a resina Vitra foi a que apresentou o maior valor ($p \leq 0,002$), seguida da Filtek Z350, da Forma e da Filtek Z250. A resina Vitra resultou nos maiores valores para solubilidade, independente do meio de imersão ($p < 0,001$). O aumento da hidrofiliabilidade (molhabilidade) das resinas mostrou uma correlação forte e positiva com a propriedade de sorção ($R^2 = 0,8553$; $p < 0,001$) e uma relação mais fraca com a solubilidade ($R^2 = 0,5456$; $p = 0,03$). Conclui-se que o tipo e tamanho médio das partículas de carga parecem ter um efeito determinante na estabilidade físico-química de resinas compostas.

Palavras chave:

Resinas compostas. Degradação *in vitro*. Ciclagem de pH. Sorção e solubilidade.

Ângulo de contato com a água.

ABSTRACT

Resin composites are direct restorative materials that possess satisfactory clinical and esthetic performance, although they are susceptible to degradation processes when exposed to the oral environment. The purpose of this study was to investigate the degradation behavior of two nanofilled resin composites, one nano-hybrid and one micro-hybrid, which were subjected to *in vitro* pH cycling simulating cariogenic challenge, in comparison to a solution with neutral pH (artificial saliva). Twenty samples of each resin composite (Vittra, Forma, Filtek Z350 and Filtek Z250) were prepared, which were subsequently submitted to thermogravimetric analysis, sorption and solubility testing in different immersion media, and to superficial wettability analysis. The data were analyzed using ANOVA and the *post hoc* Tukey test, as well as Pearson correlation test to investigate the association between wettability and sorption/solubility ($\alpha=5\%$). The resin composites showed similar hydrophilicity when immersed in artificial saliva ($p\geq 0.156$). Concerning pH cycling, Vittra exhibited greater hydrophilicity gain when compared to the other materials ($p\leq 0.017$). With regard to the sorption of samples immersed in artificial saliva, Vittra, Forma and Filtek Z350 demonstrated the greatest values, which were similar to each other ($p\geq 0.064$). Conversely, Vittra showed the greatest sorption when considering the pH cycling protocol, followed by Filtek Z350, Forma and Filtek Z250. Vittra displayed the greatest solubility in the study, regardless of the immersion medium ($p<0.001$). The hydrophilicity gain (wettability) of the resin composites showed a positive and Strong correlation to the sorption property ($R^2 = 0.8553$; $p<0.001$) and a weaker relationship to solubility ($R^2 = 0.5456$; $p=0.03$). In conclusion, the average size and type of inorganic fillers seem to have a determinant effect on the physico-chemical stability of resin composites.

Keywords:

Resin composites. *In vitro* degradation. pH cycling. Sorption and solubility. Water contact angle.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	03
3 RESULTADOS.....	09
4 DISCUSSÃO.....	13
5 CONCLUSÃO.....	18
REFERÊNCIAS.....	19

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais restauradores diretos têm-se destaque as resinas compostas, as quais apresentam fácil manuseio clínico e satisfatória capacidade de mimetizar a estrutura dental natural, propiciando estética e um bom desempenho restaurador (1). A sua composição se dá principalmente por uma matriz polimérica a base de monômeros dimetacrilatos (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e EGDMA), partículas inorgânicas, agentes de união, além de um sistema de iniciação da reação de polimerização (2-4). A classificação convencional das resinas compostas é determinada pelo tipo e o tamanho das partículas de carga a qual ela é constituída, sendo que em relação à esta última variável, elas são geralmente categorizadas em resinas 'macroparticuladas', 'microparticuladas', 'micro-híbridas', 'nano-híbridas' e 'nanoparticuladas' (3, 4).

As propriedades das resinas compostas têm sido constantemente avaliadas a fim de se investigar a longevidade desse material quando exposto às variações do meio bucal. É sabido que as substâncias químicas presentes na composição salivar juntamente com as alterações de pH que ocorrem na cavidade oral podem afetar a estrutura superficial dos compósitos resinosos, ocasionando a redução das suas propriedades mecânicas e ópticas (5).

Os fenômenos de sorção e solubilidade são considerados precursores básicos do processo de degradação química de materiais resinosos. A sorção é caracterizada pela quantidade de líquido (geralmente a água) absorvido pelo material quando imerso neste meio, sendo um fenômeno diretamente influenciado pela estrutura química da matriz resinosa e pela polaridade dos monômeros metacrilatos que a constituem. A presença de grupamentos polares como hidroxilas, éteres e amino-ésteres permitem uma maior interação desses monômeros com o meio líquido devido à formação de pontes de hidrogênio que propiciam maior afinidade entre as moléculas (6, 7). Por sua vez, a solubilidade é determinada pela quantidade de monômeros residuais não reagidos que sofrem lixiviação em um meio líquido, além de estar bastante relacionada com o processo de hidrólise que ocorre no material, principalmente na interface de união entre partículas inorgânicas e matriz polimérica,

contribuindo dessa forma para a liberação de componentes que constituíam originalmente o polímero (7, 8).

Embora as alterações na estrutura e propriedades das resinas compostas estejam mais relacionadas aos componentes da matriz polimérica, estudos presentes na literatura demonstraram que o tamanho e o tipo de partícula de carga também podem influenciar na resistência à degradação deste material (5, 9). Sabe-se que quanto maior a porcentagem de partículas de carga, em volume para uma resina composta, menores são os efeitos de sorção e solubilidade. Em contrapartida, resinas compostas que apresentam um menor tamanho de partículas de carga podem ser afetadas pela sorção devido à fragilidade da ligação na interface de união entre partículas de carga e matriz orgânica (10). Outro fator que atua na degradação de resinas compostas é o pH do meio de imersão, onde um pH ácido proveniente do meio bucal se torna capaz de alterar a superfície dos materiais resinosos e, assim, contribuir para a redução das propriedades superficiais das resinas compostas (4, 8, 9).

Diante do exposto, faz-se necessária a investigação da estabilidade físico-química de resinas compostas contendo diferentes tipos e tamanhos de partículas de carga, para se verificar qual delas apresenta um melhor desempenho. Ainda, o efeito do tipo de meio de imersão na estabilidade do material também deve ser avaliado para identificar se um meio ácido é mais agressivo que um meio neutro. Assim sendo, o objetivo deste estudo foi investigar a degradação de duas resinas compostas nanoparticuladas, uma nano-híbrida e uma do tipo micro-híbrida, submetidas à ciclagem de pH *in vitro* simulando um desafio cariogênico, em comparação com um pH neutro. A hipótese do estudo é a de que as alterações de pH derivadas da ciclagem de pH possam afetar a estabilidade físico-química das resinas compostas mais do que a imersão em meio neutro. Além disso, espera-se que as resinas nanoparticuladas testadas sejam mais susceptíveis à degradação quando comparadas à resina micro-híbrida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Desenho experimental do estudo

O presente estudo *in vitro* envolveu a confecção de amostras de resina composta com diferentes tamanhos de partículas de carga inorgânica: micro-híbrida, nanoparticulada e nano-híbrida. Cada resina foi caracterizada com análise termogravimétrica para se verificar a quantidade, em peso, de partículas de carga inorgânica. Já as amostras de resina foram avaliadas por testes de sorção e solubilidade e de tensão superficial com a água (molhabilidade), antes e após passarem pela ciclagem de pH, a fim de se elucidar a estabilidade físico-química das diferentes resinas.

2.2. Caracterização microestrutural das resinas compostas

As resinas compostas investigadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 1, sendo duas do tipo nanoparticulada, uma do tipo nano-híbrida e uma do tipo micro-híbrida, conforme informações dos fabricantes. Informações do fabricante e lote de cada resina composta, bem como da composição química e do percentual de carga informado pelos fabricantes, também podem ser visualizados na Tabela 1. A porcentagem de partículas de carga em peso foi verificada por análise termogravimétrica (TG), utilizando-se um analisador termogravimétrico com variação de temperatura de 30 a 700°C, a 10°C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio (11, 12).

2.3. Preparo das amostras

Vinte amostras de cada resina composta foram confeccionadas usando-se um molde metálico (6 mm de diâmetro × 1,5 mm de espessura), o qual recebeu um incremento único de material, seguido do posicionamento de uma matriz de poliéster transparente e de uma lâmina de vidro para microscópio, sobre a amostra (Figura 1). Após, um peso de 500 g foi aplicado por 10 s sobre o conjunto molde/matriz/lâmina a fim de se eliminar poros e irregularidades na amostra e se remover excesso de material. Por fim, o peso foi removido e a fototativação da amostra foi realizada utilizando-se um diodo emissor de luz (LED;

Radii Cal, SDI, Bayswater, VIC, Austrália) pelo tempo recomendado por cada fabricante. A densidade de potência do LED foi verificada constantemente com um radiômetro, mantendo-se a medida de $\sim 1200 \text{ mW/cm}^2$.

Tabela 1. Resinas compostas testadas neste estudo e suas informações de tipo, fabricante, lote, composição química e percentual de carga inorgânica.

Resina composta (Tipo)	Fabricante (Lote)	Composição química	Percentual de carga (volume/peso)
Vittra (nanoparticulada)	FGM (051216)	Mistura de monômeros metacrílicos, iniciadores APS, silano, partículas de zircônica e sílica ($0,2 \mu\text{m}$)	52-60 / 72-82
Forma (nano-híbrida)	Ultradent (D044M)	Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA, UDMA, vidro de bário ($0,7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de zircônia	—*
Filtek Z350 (nanoparticulada)	3M ESPE (688062)	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Bis-EMA, iniciador, partículas de zircônia/sílica ($0,6\text{--}1,4 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica (20 nm)	63,3 / 78,5
Filtek Z250 (micro-híbrida)	3M ESPE (816766)	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, iniciador, partículas de zircônica e sílica ($0,01\text{--}3,5 \mu\text{m}$)	66 / 82

Bis-GMA: bisfenol diglicidil metacrilato; TEGDMA: trietilenoglicol dimetacrilato; Bis-EMA: bisfenol etoxilado dimetacrilato; UDMA: uretano dimetacrilato.

* Informação não disponibilizada pelo fabricante.

2.4. Avaliação da tensão superficial inicial das amostras

A tensão superficial inicial de cada amostra de resina foi avaliada pelo método do ângulo de contato formado com a água (θ_i). Para isso, uma gota de água destilada ($\sim 5 \mu\text{L}$) foi dispensada na superfície da amostra (Figura 2a), o qual foi fotografado após 5 s com uma câmera fotográfica (Câmera Canon EOS Rebel T5i / 700d Ef-s 18-55mm Is Stm, 18mp) sob condição padronizada de luz

e distância focal (Figura 2b). O θ foi calculado através da média entre os ângulos formados pela amostra e as margens esquerda e direita da gota de água (ImageJ, National Institute of Health; Bethesda, MD, EUA). Quando o θ mostrava-se menor do que 90° , o material era considerado hidrófilo, ao passo que valores de θ maiores do que 90° corresponderam a um material caracteristicamente hidrófobo (Figura 2b).

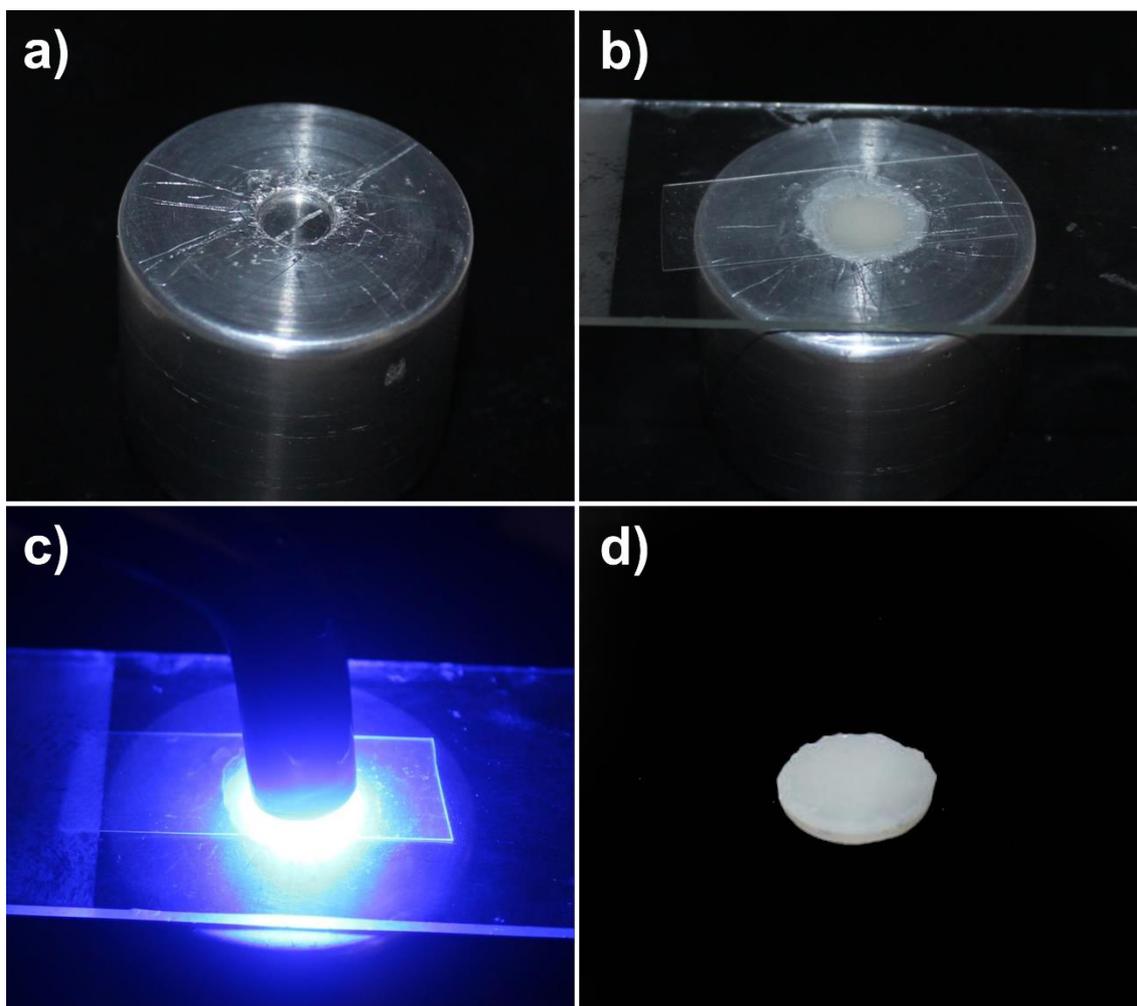


Figura 1 – Imagens ilustrativas demonstrando o processo de confecção das amostras do estudo, através do uso de um molde metálico (a), sobreposição da amostra com uma matriz de poliéster e uma lâmina de vidro de microscopia (b), foto-ativação conforme o tempo recomendado por cada fabricante (c). Imagem final da amostra após a sua remoção do molde (d).

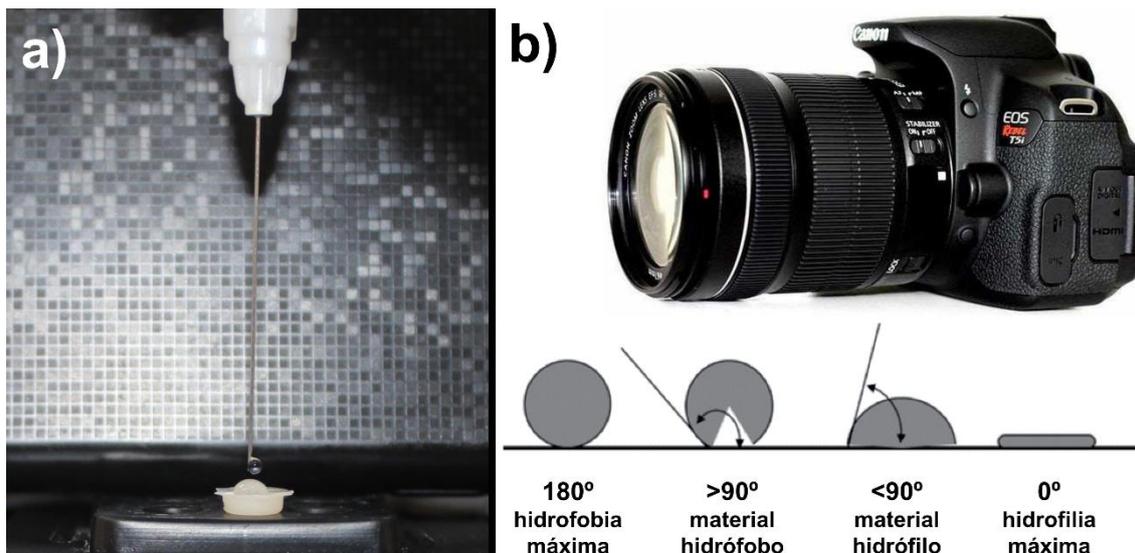


Figura 2 – Imagem demonstrando o teste de ângulo de contato formado com a água utilizado neste estudo para a mensuração da tensão superficial e molhabilidade das amostras de resina composta (a). Imagem explicativa acerca da relação entre o valor do ângulo de contato obtido no teste e a tensão superficial do material. Ângulos maiores do que 90° indicam que o material apresenta uma grande tensão superficial, ou seja, uma molhabilidade ruim, ao passo que ângulos inferiores a 90° indicam uma boa molhabilidade pelo material e conseqüente baixa tensão superficial.

2.5. Avaliação da sorção e solubilidade das amostras

Cada amostra de resina foi individualmente alocada em um frasco tipo Falcon (Figura 3) para passar por um processo de secagem em dessecador contendo sílica gel a 37°C . A partir de 24 h, as amostras foram diariamente pesadas em uma balança analítica até se obter uma massa inicial (m_1) constante, ou seja, com variação de peso inferior a 0,1 mg entre as medidas diárias. A espessura e o diâmetro de cada amostra foram mensurados em quatro pontos distintos e usando-se um paquímetro digital, para fins de cálculo do volume (V , mm^3). Então, as amostras foram separadas em dois grupos ($n=10$), conforme o meio de imersão utilizado: com ciclagem de pH ou saliva artificial. A condição de ciclagem de pH foi realizada conforme descrito por Paraizo et al. (13). Brevemente, dois meios distintos foram preparados, sendo um meio desmineralizante ($\text{pH} = 4,3$) e o outro neutralizante ($\text{pH} = 7,0$). Diariamente, cada

amostra deste subgrupo foi imersa na solução desmineralizante por 6 h, seguido de lavagem com água destilada, secagem com papel absorvente, e, por fim, imersão na solução neutralizante por 18 h. Este ciclo foi repetido durante 2 semanas. Quanto às amostras imersas em saliva artificial, as mesmas não passaram por ciclagem de pH, funcionando este subgrupo como um controle do estudo. Cada amostra do grupo controle também foi mantida imersa no meio por 2 semanas.

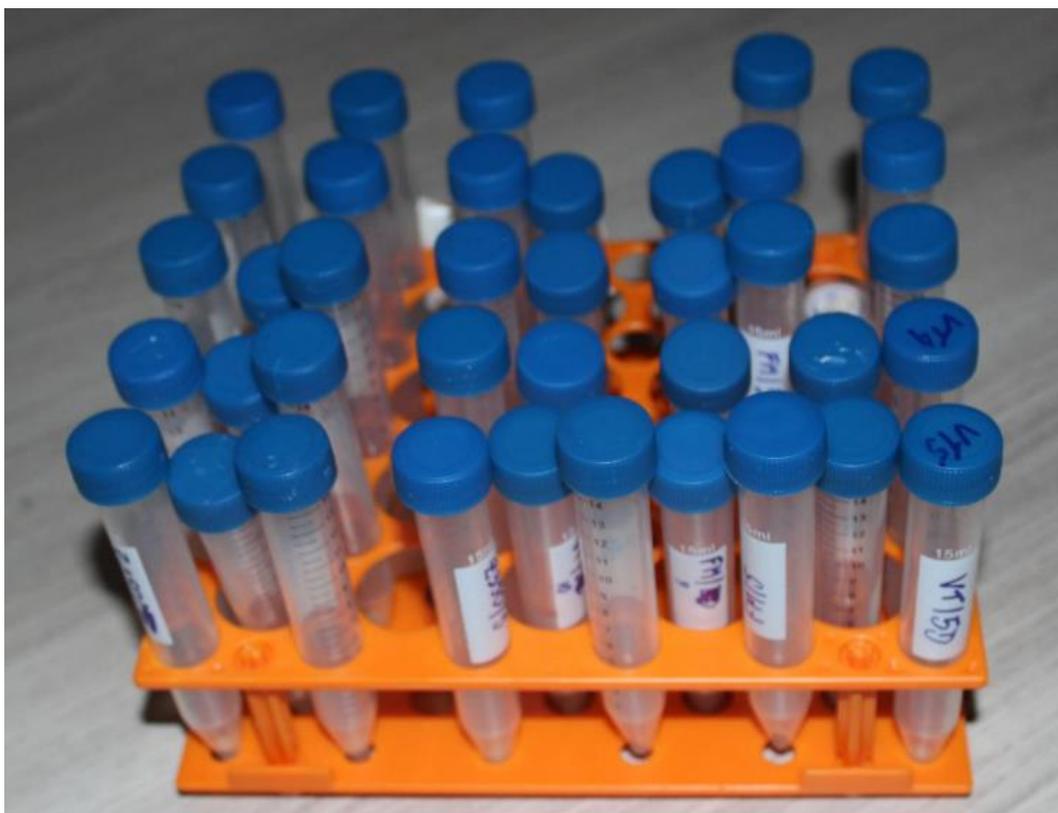


Figura 3 – Imagem demonstrando o armazenamento das amostras nos tubos Falcon, para realização do teste de sorção e solubilidade.

Após o período de imersão nas respectivas soluções, todas as amostras foram secas com papel absorvente para remoção do excesso de água aderida na superfície, para então serem pesadas, obtendo-se a massa úmida (m_2). Por fim, cada amostra foi novamente armazenada em dessecador a 37°C, para obtenção da massa seca final (m_3), a qual só foi obtida após estabilização do peso com variação inferior a 0,1 mg entre as medidas diárias. A sorção (SO) e a

solubilidade (SL) das amostras foram expressas em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e calculadas utilizando-se as seguintes fórmulas:

$$SO = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

$$SL = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

2.6. Avaliação da tensão superficial final das amostras

A tensão superficial final de cada amostra de resina também foi avaliada pelo método do ângulo de contato formado com a água (θ_f), como descrito anteriormente. Esta análise foi realizada com as amostras após finalização do teste de sorção e solubilidade. A diferença entre a tensão superficial inicial e final de cada amostra foi expressada como aumento percentual da hidrofobicidade ($\Delta\theta$), através da aplicação da seguinte fórmula: $\Delta\theta = 100 - ((\theta_f \times 100) / \theta_i)$.

2.7. Análise estatística

Para a realização da análise estatística dos dados, utilizou-se o programa estatístico Sigmaplot 12.0 (Systat Software Inc, Chicago, IL, EUA). Os dados foram analisados com Análise de Variância (ANOVA) duas vias para medidas repetidas e o teste complementar de Tukey. A correlação entre as propriedades de tensão superficial e sorção e solubilidade foi verificada com o teste de correlação de Pearson. O nível de significância foi o mesmo para todas as análises ($\alpha=5\%$).

3 RESULTADOS

Os resultados da degradação física do componente orgânico das resinas compostas está apresentado na Figura 4a. A perda de massa percentual foi significativamente maior para a resina Vittra ($p < 0,001$), seguido das resinas Filtek Z350 e Forma, as quais não diferiram estatisticamente entre si ($p = 0,173$), e, por fim, da resina Filtek Z250, a qual resultou na menor degradação de matéria orgânica do estudo ($p < 0,001$). Quanto aos resultados da derivada da análise termogravimétrica (DTG) das resinas testadas, os mesmos podem ser visualizados na Figura 4b. As resinas Filtek Z350 e Filtek Z250 apresentaram similaridade na quantidade de picos e na temperatura do maior pico da DTG, a qual foi de aproximadamente 416°C . Por sua vez, a resina Forma apresentou apenas um evento de aproximadamente 428°C . Diferentemente, a resina Vittra demonstrou dois eventos de degradação e com temperaturas distintas ($\sim 350^{\circ}\text{C}$ e 442°C) das demais resinas testadas.

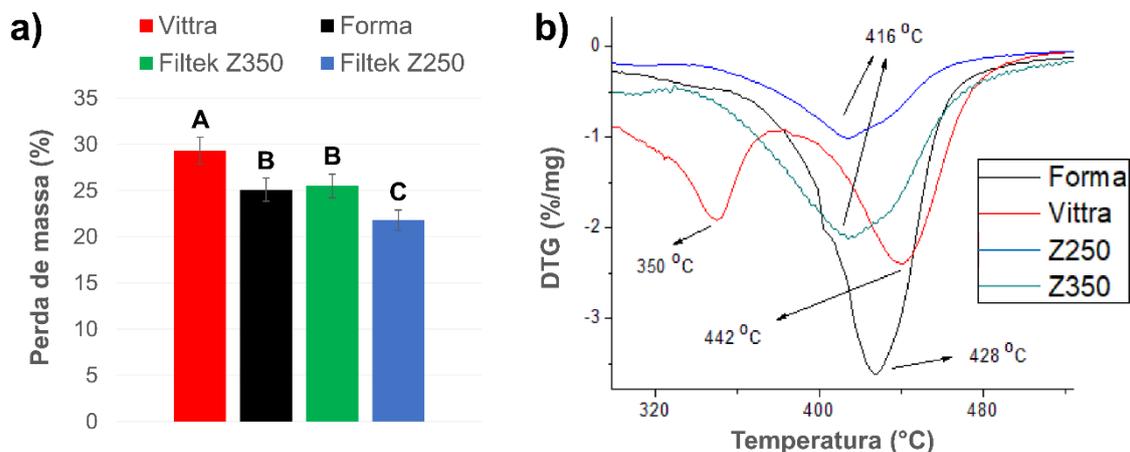


Figura 4 – Gráficos demonstrando a perda de massa percentual (a) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) (b) de cada uma das resinas compostas testadas no estudo.

Os resultados de tensão superficial das amostras, antes e após imersão nos diferentes meios, estão demonstrados na Tabela 2. Os fatores “tipo de resina” e “meio de imersão” não foram significativos ($p > 0,05$), embora a interação

entre os fatores tenha sido estatisticamente significativa ($p=0,003$). A imersão em saliva artificial aumentou a hidrofiliabilidade das amostras de maneira similar, independentemente do tipo de resina testada ($p\geq 0,156$). Por outro lado, a ciclagem de pH realizada neste estudo repercutiu em um aumento mais intenso de hidrofiliabilidade para a resina Vittra quando comparado às demais resinas ($p\leq 0,017$). Em seguida, a segunda resina que mais adquiriu hidrofilia frente à ciclagem de pH foi a Filtek Z350, em semelhança à resina Forma ($p=0,105$). Por fim, a resina Filtek Z250 foi aquela que resultou no menor aumento de hidrofiliabilidade do estudo ($p\leq 0,036$). Comparando-se o efeito do meio de imersão em cada tipo de resina composta, percebe-se que enquanto as resinas Forma e Filtek Z250 adquiriram maior hidrofiliabilidade quando imersas em saliva artificial ($p\leq 0,039$), a resina Vittra resultou em maior ganho de hidrofilia quando submetida ao processo de ciclagem de pH ($p=0,017$). Diferentemente, a resina Filtek Z350 foi a única cujo aumento de hidrofilia foi igual para ambos os meios de imersão ($p=0,156$).

Tabela 2. Médias e desvio-padrão (DP) do ângulo de contato inicial (θ_i) e final (θ_f) obtido com a água para todos os grupos testados e média e DP do percentual de aumento da hidrofiliabilidade ($\Delta\theta$) das resinas compostas.

Resinas compostas	θ_i (°)	Saliva artificial		Ciclagem de pH	
		θ_f (°)	$\Delta\theta$ (%)	θ_f (°)	$\Delta\theta$ (%)
Vittra	66 (3)	55 (2)	17 (2) ^{A, b}	52 (2)	22 (4) ^{A, a}
Forma	62 (2)	51 (1)	16 (2) ^{A, a}	55 (2)	11 (2) ^{BC, b}
Filtek Z350	62 (3)	51 (4)	18 (5) ^{A, a}	53 (2)	15 (4) ^{B, a}
Filtek Z250	62 (2)	53 (2)	14 (2) ^{A, a}	56 (2)	9 (2) ^{C, b}

Letras maiúsculas distintas indicam diferenças significantes entre as resinas em um mesmo meio de imersão, ao passo que letras minúsculas distintas representam diferenças significativas entre os meios de imersão ($p<0,05$).

Em relação aos resultados de sorção e solubilidade, os mesmos podem ser visualizados na Tabela 3. Os fatores “tipo de resina” e “meio de imersão” não foram significantes ($p>0,05$), embora a interação entre os fatores tenha sido

significativa ($p \leq 0,001$), para ambas as propriedades testadas. Quanto à sorção das amostras imersas em saliva artificial, as resinas Vittra, Forma e Filtek Z350 foram as que apresentaram os maiores valores, sendo semelhantes estatisticamente entre si ($p \geq 0,064$). A resina Filtek Z250 apresentou sorção inferior à resina Filtek Z350 ($p = 0,037$), mas semelhante às resinas Vittra e Forma ($p \geq 0,064$). Relativo à sorção das amostras após o processo de ciclagem de pH, a resina Vittra foi a que apresentou o maior valor ($p \leq 0,002$), seguido da Filtek Z350, da Forma e da Filtek Z250. As duas últimas apresentaram a menor sorção do estudo, sendo semelhantes entre si ($p = 0,328$). Quanto à solubilidade, a resina Vittra resultou nos maiores valores, independente do meio de imersão ($p < 0,001$). Em saliva artificial, as demais resinas apresentaram solubilidade semelhante ($p \geq 0,198$), enquanto que as resinas Forma e Filtek Z250 resultaram em solubilidade mínima em decorrência da ciclagem de pH, a qual foi menor do que a da resina Filtek Z350 ($p < 0,001$). Comparando-se o efeito do meio de imersão em cada tipo de resina composta, a resina Vittra demonstrou solubilidade semelhante em ambos os meios ($p = 0,702$), a resina Filtek Z350 resultou em solubilidade superior quando submetida à ciclagem de pH ($p = 0,004$), e, por fim, as resinas Forma e Filtek Z250 mostraram-se igualmente mais solúveis quando imersas em saliva artificial ($p < 0,001$).

Tabela 3. Médias e desvio-padrão (DP) da sorção e solubilidade das amostras após imersão em saliva artificial ou ciclagem de pH.

Resinas compostas	Sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		Solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	
	Saliva artificial	Ciclagem de pH	Saliva artificial	Ciclagem de pH
Vittra	26 (3) ^{AB, b}	33 (5) ^{A, a}	18 (3) ^{A, a}	19 (2) ^{A, a}
Forma	26 (4) ^{AB, a}	13 (4) ^{C, b}	7 (2) ^{B, a}	2 (0,6) ^{C, b}
Filtek Z350	26 (7) ^{A, a}	23 (5) ^{B, a}	5 (1) ^{B, b}	8 (2) ^{B, a}
Filtek Z250	19 (2) ^{B, a}	8 (2) ^{C, b}	6 (2) ^{B, a}	2 (0,5) ^{C, b}

Letras maiúsculas distintas indicam diferenças significantes entre as resinas em um mesmo meio de imersão, ao passo que letras minúsculas distintas representam diferenças significativas entre os meios de imersão ($p < 0,05$).

Os resultados da correlação entre as propriedades avaliadas neste estudo estão demonstrados na Figura 5. O aumento da hidrofiliicidade das resinas mostrou uma correlação forte e positiva com a propriedade de sorção ($R^2 = 0,8553$; $p < 0,001$) e uma relação mais fraca com a solubilidade ($R^2 = 0,5456$; $p = 0,03$).

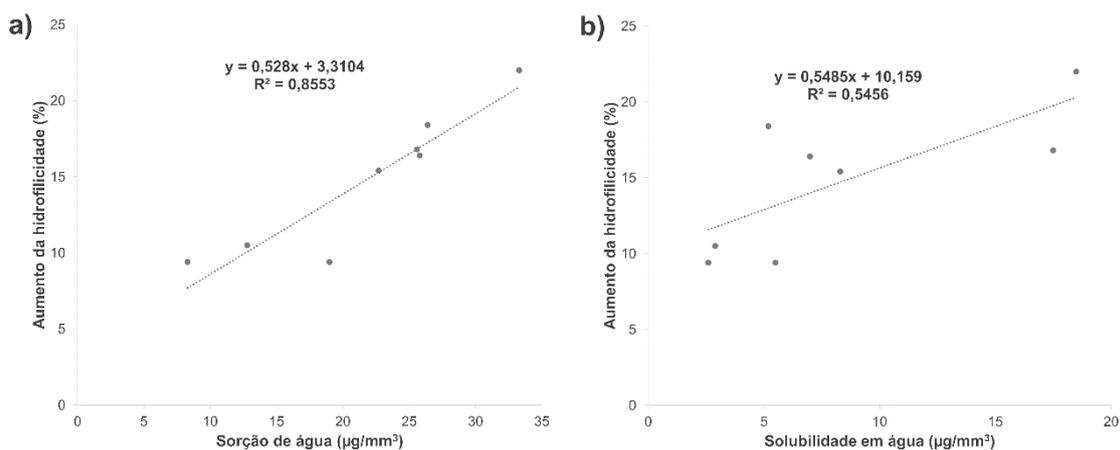


Figura 5 – Gráficos de dispersão mostrando a correlação entre aumento percentual de hidrofiliicidade e sorção (a) e solubilidade (b). No primeiro caso, a associação foi fortemente positiva, ao passo que na segunda, a correlação foi mais fraca, porém ainda positiva.

4 DISCUSSÃO

De acordo com estudos previamente publicados (14), meios ácidos seriam capazes de acelerar o processo de degradação superficial de resinas compostas se comparado aos meios de menor acidez ou com pH neutro. No entanto, a primeira hipótese testada no presente estudo, de que a ciclagem de pH poderia afetar a estabilidade físico-química das resinas compostas mais do que a imersão em meio neutro, deve ser parcialmente rejeitada, visto que as alterações das propriedades foram material-dependente.

Antes de as resinas serem submetidas aos protocolos de imersão, cada uma delas foi caracterizada por análise termogravimétrica. Esta análise mensura a variação de massa do material em função do aumento de temperatura, possibilitando compreender informações relativas à sua composição química e estabilidade térmica (15). A faixa de temperatura utilizada no estudo (30-700°C) garantiu a queima de todo o conteúdo orgânico das resinas, mantendo intactos apenas os seus componentes inorgânicos, os quais necessitam de temperaturas mais elevadas para a completa desintegração (15). Assim, foi possível confirmar que a resina Vittra possui a menor quantidade de partículas de carga dentre os materiais testados, já que foi a que mais perdeu massa (29,3%), seguida das resinas Forma e Filtek Z350, as quais perderam aproximadamente 25% de massa (Figura 4a). Por sua vez, a resina Filtek Z250 apresentou a menor perda de massa do estudo (21,8%), sendo portanto o material com maior conteúdo em peso de partículas inorgânicas. Calculando-se a massa restante de cada resina após sua queima, a qual representa a massa referente à porção inorgânica do material, tem-se os seguintes valores: ~71% para a resina Vittra, 75% para as resinas Forma e Filtek Z350, e, por fim, ~78% para a resina Filtek Z250. Estes valores são de fato bastante próximos daqueles revelados pelos fabricantes de cada resina (Tabela 1), indicando uma conformidade entre o observado experimentalmente aqui e as informações encontradas nas bulas e/ou catálogos de apresentação dos materiais. A única resina que não se pode ter esta confirmação é a Forma, pois o seu fabricante não revela a concentração em peso de partículas inorgânicas presentes no material. Mesmo assim, a partir do

presente estudo, pode-se sugerir que a concentração de carga desta resina seja de aproximadamente 75% em peso.

Em relação aos resultados da derivada da análise termogravimétrica (DTG), percebe-se que a resina Vittra foi a que apresentou um padrão mais heterogêneo de perda de massa, com dois eventos principais sendo observados, um na temperatura de 350°C e o outro em temperatura de 442°C (Figura 4b). Geralmente, polímeros a base de monômeros metacrilatos tendem a apresentar apenas um evento principal de desintegração orgânica, como demonstrado pela DTG das outras resinas, com pico único de temperatura variando de 416 a 428°C. Este dado confirma que a resina Vittra é constituída por outros tipos de monômeros resinosos. De fato, o fabricante da Vittra revela que a mesma é composta por uma mistura de monômeros metacrílicos (Tabela 1), os quais apresentam pico de queima na faixa dos 350°C, como demonstrado em estudo prévio (16), confirmando os achados do presente estudo. Ainda, a presença de iniciadores APS (*Advanced Polymerization System*) na resina Vittra pode indicar a existência de componentes mais complexos, os quais podem afetar a química do material, criando o segundo evento de queima observado na temperatura de 442°C. Contudo, outras análises seriam interessantes para suportar estas inferências, como por exemplo, análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA).

Segundo os resultados obtidos neste estudo, o efeito do meio de imersão na degradação das resinas compostas dependeu do tipo de material utilizado. De fato, todas as resinas imersas em saliva artificial apresentaram a mesma redução da tensão superficial e ganho de líquido (sorção), tornando-se semelhantemente mais hidrófilas (Tabela 2). Apesar do pH neutro, a saliva humana tem capacidade de hidrolisar monômeros resinosos (17-20), independente das características químico-estruturais do material. Aqui, parece que a simples adsorção de líquido pela superfície da resina já induz os efeitos higroscópicos de plasticização da matriz orgânica, resultando em degradação superficial (21). Por outro lado, o processo de ciclagem de pH surtiu diferenças mais ou menos significativas dependendo da resina composta avaliada,

indicando que alguns tipos de resina podem ser mais resistentes à ação de um meio ácido quando comparados a outros tipos de material.

A resina Vittra foi a que mais absorveu líquido e reduziu a tensão superficial quando submetida à ciclagem de pH, adquirindo características mais hidrófilas do que todas as demais resinas. Dois motivos podem ajudar a explicar este resultado, sendo um relacionado à natureza da sua matriz orgânica e o outro relacionado ao tipo e tamanho das partículas de carga. Conforme apresentado na Tabela 1, a resina Vittra é constituída de monômeros metacrílicos, os quais são reconhecidamente hidrófilos e suscetíveis à hidrólise devido à presença de grupamentos carboxílicos e hidroxilas na sua estrutura molecular (17, 21). Não menos importante, esta resina é caracteristicamente nanoparticulada, o que significa que o tamanho médio das partículas inorgânicas é da ordem nanométrica, e, considerando-se que quanto menor o tamanho da partícula maior a sua área superficial, pode-se sugerir que a resina Vittra possui uma maior quantidade de silano (molécula bivalente que une carga inorgânica com a matriz monomérica, sendo bastante suscetível à sorção de água e consequente hidrólise (7, 10, 22)) ou que as suas nanopartículas não apresentam uniformidade de distribuição pela matriz orgânica, já que nanopartículas têm uma tendência física de se aglomerar, permitindo maior acúmulo de líquido nessa interface (10).

Em relação às demais resinas, um ponto em comum entre elas é a composição da matriz orgânica, a qual é composta pelos mesmos monômeros metacrilatos: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA (Tabela 1). A única exceção é a resina Filtek Z250, a qual não apresenta TEGDMA na sua formulação química. É sabido que o TEGDMA é um monômero diluente responsável por facilitar o escoamento (manuseio clínico) das resinas compostas e aumentar o grau de conversão; no entanto, esse monômero possui grupamentos químicos do tipo éster e éter, os quais conferem maior hidrofobicidade para o material (21-23). Interessantemente, a resina composta Filtek Z250 foi a que apresentou a menor redução da tensão superficial (9-14%) bem como os menores valores de sorção (8-19 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade (2-6 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) do estudo, estando provavelmente relacionado à ausência de TEGDMA. Os outros tipos de

monômeros base apresentam grupamentos funcionais do tipo éter e uretano, os quais têm maior dificuldade em estabelecer forte ligação com líquidos, contribuindo assim para uma característica mais hidrófoba do compósito (24). Outro fator relevante à maior estabilidade físico-química da resina Filtek Z250 em comparação com as demais é que a primeira apresentou a maior quantidade de partículas inorgânicas, o que por sua vez resulta em menor percentual de matriz orgânica, e assim, menor sorção (22).

O tipo e tamanho médio das partículas de carga parecem ter um efeito determinante na estabilidade físico-química de resinas compostas, especialmente quando estas são submetidas à ação de um meio ácido. No presente estudo, as resinas nanoparticuladas testadas (Vittra e Filtek Z350) resultaram na maior redução da tensão superficial e nos maiores valores de sorção e solubilidade. Diferentemente, as resinas Forma (nano-híbrida) e Filtek Z250 (micro-híbrida) sofreram as menores alterações. O tipo de partícula presente em cada resina não variou, sendo geralmente partículas de zircônia e/ou sílica. A principal diferença no conteúdo inorgânico dos materiais foi o tamanho das partículas, sendo menor nas resinas nanoparticuladas (0,02-0,2 μm), seguido da resina nano-híbrida (0,7 μm) e, por último, da resina micro-híbrida (0,01-3,5 μm). Embora a resina Filtek Z350 seja categorizada como nanoparticulada, a mesma possui partículas de zircônia/sílica da ordem de 0,6-1,4 μm , e, por isso, deveria ser classificada como nano-híbrida. Por outro lado, esta mesma resina demonstrou um comportamento bastante similar ao da resina Vittra, a qual pode ser verdadeiramente considerada como uma resina nanoparticulada. O fato é que quanto menor o tamanho da partícula, maior a quantidade de silano necessária para se promover o adequado tratamento superficial da partícula e conseqüente interação química entre carga e matriz orgânica. Além disso, quanto menor o tamanho médio das partículas e/ou menos adequada a sua silanização, maior a difusão de líquido pela estrutura do material (matriz resinosa/partículas inorgânicas), favorecendo o rompimento de ligações siloxanas entre carga e matriz (hidrólise), e, assim, maior liberação de partículas (lixiviação) para o meio (10). Por fim, a ciclagem de pH realizada neste estudo parece ser mais prejudicial para as resinas com menor tamanho das partículas

de carga, provavelmente pela ação mais facilitada dos íons H^+ originados em meio ácido, os quais podem interagir mais intrinsecamente nas ligações entre carga e matriz orgânica, destruindo-as (7, 14). Dessa maneira, a segunda hipótese deste estudo, de que as resinas nanoparticuladas testadas seriam mais susceptíveis à degradação quando comparadas à resina micro-híbrida, deve ser aceita.

Apesar de não ser o foco principal deste estudo, foi possível identificar uma correlação positiva entre redução da tensão superficial (aumento das características hidrofílicas) e a sorção e solubilidade apresentada pelas resinas compostas. A correlação foi mais positiva para a propriedade de sorção, provavelmente devido à influência mais direta do fator hidrofiliicidade na tensão superficial e na sorção das resinas. A resina Vittra apresentou a maior sorção para ambos os protocolos de imersão testados e também a maior redução da tensão superficial. Oposto a isso, a resina Filtek Z250 resultou em menor sorção e também em menor modificação da tensão superficial. Dessa forma, a análise do ângulo de contato da água formado na superfície de uma resina poderia ser utilizada como um método indireto para se prever os fenômenos de sorção e solubilidade de materiais resinosos como as resinas compostas. Em virtude de envolver uma metodologia mais simples de execução e que necessita de menos processos e etapas de avaliação, a análise de ângulo de contato parece auxiliar na compreensão das mudanças físico-químicas que acontecem nas resinas compostas, podendo facilitar a investigação do potencial de degradação destes materiais. Mais estudos são necessários para se validar esta correlação, principalmente focando em um maior número de resinas compostas com diferentes características físico-químicas.

5 CONCLUSÃO

Apesar das limitações deste estudo, pode-se inferir que o tamanho e o tipo de partículas inorgânicas que constituem as resinas compostas influenciam no processo de degradação química e conseqüentemente interferem na estabilidade físico-química do material resinoso. Além disso, parece que o meio de imersão ácido não é capaz de ocasionar mudanças significativas no processo de degradação de resinas quando comparado a um meio neutro. Ainda, as resinas compostas constituídas por partículas inorgânicas do tamanho nanométrico são mais susceptíveis aos fenômenos de sorção e solubilidade do que as micro-híbridas, provavelmente devido à presença de uma interface de união mais frágil entre matriz orgânica e partículas de carga. Por fim, parece existir uma correlação entre a molhabilidade/hidrofobicidade da resina composta (medida neste estudo pelo teste do ângulo de contato formado com a água) com as propriedades de sorção e solubilidade, sendo esta correlação mais forte com a sorção da resina. Assim sendo, uma análise pode se tornar uma medida indireta para a avaliação da outra.

REFERÊNCIAS

1. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater.* 2016;32(12):1586-99.
2. Gonzalez-Bonet A, Kaufman G, Yang Y, Wong C, Jackson A, Huyang G, et al. Preparation of dental resins resistant to enzymatic and hydrolytic degradation in oral environments. *Biomacromolecules.* 2015;16(10):3381-8.
3. Kusuma Yulianto HD, Rinastiti M, Cune MS, de Haan-Visser W, Atema-Smit J, Busscher HJ, et al. Biofilm composition and composite degradation during intra-oral wear. *Dent Mater.* 2019;35(5):740-50.
4. Wang X, Huyang G, Palagummi SV, Liu X, Skrtic D, Beauchamp C, et al. High performance dental resin composites with hydrolytically stable monomers. *Dent Mater.* 2018;34(2):228-37.
5. Salgado VE, Cavalcante LM, Moraes RR, Davis HB, Ferracane JL, Schneider LF. Degradation of optical and surface properties of resin-based composites with distinct nanoparticle sizes but equivalent surface area. *J Dent.* 2017;59:48-53.
6. Delaviz Y, Finer Y, Santerre JP. Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: a rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges. *Dent Mater.* 2014;30(1):16-32.
7. Goncalves L, Amaral CM, Poskus LT, Guimaraes JG, Silva EM. Degradation of resin composites in a simulated deep cavity. *Braz Dent J.* 2014;25(6):532-7.
8. Khan AA, Siddiqui AZ, Al-Kheraif AA, Zahid A, Divakar DD. Effect of different pH solvents on micro-hardness and surface topography of dental nano-composite: An in vitro analysis. *Pakistan J Med Sci.* 2015;31(4):854-9.

9. Van der Laan HL, Zajdowicz SL, Kuroda K, Bielajew BJ, Davidson TA, Gardinier J, et al. Biological and mechanical evaluation of novel prototype dental composites. *J Dent Res*. 2019;98(1):91-7.
10. Kumar N, Sangi L. Water sorption, solubility, and resultant change in strength among three resin-based dental composites. *J Investig Clin Dent*. 2014;5(2):144-50.
11. Borges MA, Matos IC, Mendes LC, Gomes AS, Miranda MS. Degradation of polymeric restorative materials subjected to a high caries challenge. *Dent Mater*. 2011;27(3):244-52.
12. Karabela MM, Sideridou ID. Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. *Dent Mater*. 2011;27(8):825-35.
13. Paraizo MA, Mendes LC, Gomes AS, Miranda MS, Amaral ACF. Degradation of a dental filling material after high caries challenge. *Mater Res*. 2004;7:639-42.
14. Munchow EA, Ferreira AC, Machado RM, Ramos TS, Rodrigues-Junior SA, Zanchi CH. Effect of acidic solutions on the surface degradation of a micro-hybrid composite resin. *Braz Dent J*. 2014;25(4):321-6.
15. Canevarolo Jr SV. Comportamento térmico dos polímeros. In: Canevarolo Jr SV, editor. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora; 2002. p. 149.
16. Villanova JCO. Desenvolvimento e caracterização de copolímeros obtidos a partir de monômeros acrílicos e metacrílicos visando a aplicação como excipientes farmacêuticos para preparação de matrizes inertes por compressão direta. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2011.
17. Bourbia M, Finer Y. Biochemical stability and interactions of dental resin composites and adhesives with host and bacteria in the oral cavity: A review. *J Can Dent Assoc*. 2018;84:i1.
18. Hsu WY, Wang VS, Lai CC, Tsai FJ. Simultaneous determination of components released from dental composite resins in human saliva by

- liquid chromatography/multiple-stage ion trap mass spectrometry. *Electrophoresis*. 2012;33(4):719-25.
19. Jaffer F, Finer Y, Santerre JP. Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases. *Biomaterials*. 2002;23(7):1707-19.
 20. Shokati B, Tam LE, Santerre JP, Finer Y. Effect of salivary esterase on the integrity and fracture toughness of the dentin-resin interface. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010;94(1):230-7.
 21. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006;22(3):211-22.
 22. Rahim TN, Mohamad D, Md Akil H, Ab Rahman I. Water sorption characteristics of restorative dental composites immersed in acidic drinks. *Dent Mater*. 2012;28(6):e63-70.
 23. Fugolin APP, Pfeifer CS. New resins for dental composites. *J Dent Res*. 2017;96(10):1085-91.
 24. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva. *J Dent*. 2015;43(12):1511-8.