

LETICIA BARROSO MORGADO

Influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas

São Paulo

2022

LETICIA BARROSO MORGADO

Influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pelo programa de Pós-Graduação em Odontologia para obter o título de mestre em Ciências.

Área de concentração: Biomateriais

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

São Paulo

2022

Catalogação da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Morgado, Leticia Barroso.

Influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas / Leticia Barroso Morgado; orientador Igor Studart Medeiros. -- São Paulo, 2022.

98 p.: fig. ;tab.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de concentração: Biomateriais -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida.

1. Resina autopolimerizável. 2. Polimetacrilato de metila. 3. Resinas acrílicas. 4. Resinas resinas bisacrílicas. 5. Restauração dentária. 6. Tratamento térmico. 7. Temperatura. I. Medeiros, Igor Studart. II. Título.

Morgado LB. Influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 26 / 05 / 2022

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). Camila Tirapelli

Instituição: FORP

Julgamento: APROVADA

Prof(a). Dr(a). Carlos Eduardo Francci

Instituição: FOUSP

Julgamento: APROVADA

Prof(a). Dr(a). José Guilherme Antunes Guimarães

Instituição: UFF

Julgamento: APROVADA

Dedico este trabalho à minha filha Maria Luiza

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a **Deus**, por me permitir viver este sonho com saúde e sabedoria.

Agradeço a minha mãe, **Márcia**, minha grande referência e que me inspirou a seguir o caminho da odontologia. Minha admiração por ela foi o que me fez chegar até aqui.

Agradeço à minha avó **Miliza** e meu avô **Paulo** (*in memoriam*), que sempre me apoiaram e foram meu porto seguro em todas as horas. Eles foram fundamentais em toda minha trajetória até aqui.

Agradeço imensamente ao meu marido, **Marcelo**. Suporte, companheirismo, amor, conselhos, compreensão não faltaram. Que o motivo é me fazer feliz, ele é incansável. Só tenho que agradecer por ter você em minha vida.

Agradeço ao meu padrasto **Marcelo**, meu irmão **Felipe**, minhas irmãs **Lorena** e **Gabriella** e à família que Deus me permitiu escolher, minha sogra, **Elizabeth**, meus cunhados **Marina**, **Thiago**, **Fabricio** e **Carol**. Cada um com sua importância, fizeram toda diferença nessa etapa da minha vida.

Agradeço à minha tia **Ana Cristina**, por sempre se fazer presente. Outra mulher que tenho como referência na área da odontologia.

Às minhas amigas de faculdade **Bruna**, **Camila**, **Flávia** e **Thais**, e as amigas da escola **Amanda**, **Castro**, **Fonseca**, **Juliana** e **Rafaela** por nunca largarem a minha mão mesmo distantes.

Aos amigos que a especialização me deu, **Aline Aguiar**, **Camila Chamma**, **Camila Fragata**, **Jeanne Steffen**, **Jhoana Lara**, **Renata Tega** e **Rodrigo Diniz**, que me deram força e coragem no início dessa minha jornada.

Agradeço especialmente ao meu orientador **Igor Studart Medeiros**, por ter acreditado e confiado em mim. Obrigada por me fazer enxergar a importância de Biomateriais na odontologia, mais ainda, a importância da área acadêmica, da pesquisa e do professor. Obrigada por me ensinar tanto, pela paciência e amizade ao longo desses anos.

Agradeço ao professor **Roberto Stegun** e sua esposa, **Tânia Gonçalves**. Padrinhos de casamento e amigos que me acolheram em São Paulo com muito carinho, sempre fazendo questão de me manter por perto.

Agradeço aos amigos que me recepcionaram no departamento, **Alice Natsuko, Marlus Pedrosa, Sandra Almeida e Vitor Baldo**. Quando cheguei perdida foram eles que me estenderam as mãos e mostraram a direção certa, do início ao fim. Obrigada, meus amigos!

À minha amiga que a pós-graduação me proporcionou, **Mylena Regis**. Uma companhia que fez meus dias ficarem muito mais leves e felizes. Nós cultivamos uma amizade que vai além da faculdade, é para vida toda.

Agradeço aos colegas que fazem ou fizeram parte do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: **Isabela Vardasca, Karina Felix, Letícia Araújo, Marcelo Calderon, Marina Chiari, Bruna Fronza, Ezequias Rodrigues, Ruan Mendes** pelo acolhimento e por estarem sempre dispostos a me ajudar.

Agradeço aos professores do departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, **Carlos Francci, Josete Barbosa, Paulo César, Paulo Capel, Leonardo Eloy, Rafael Ballester, Roberto Braga e Fernando Neves**, muito obrigada por todo o conhecimento compartilhado.

À professora **Miriam Turbino**, do departamento de Dentística da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, por me disponibilizar o uso do laboratório. E à **Silvana**, funcionária do departamento, por todo apoio.

Agradeço de coração ao amigo **Antônio**, técnico de laboratório do departamento de Biomateriais e Biologia Oral. Não importava a hora e nem o lugar, ele sempre estava disposto a me ajudar e me ensinar.

À **Rosinha, Eli e Fran**, mulheres maravilhosas que irradiavam o departamento por onde passavam. Obrigada pela companhia e conversas ao longo desses anos.

Aos Fabricantes **FGM e 3M**, pela doação dos materiais utilizados na pesquisa.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior - Brasil (**CAPES**) pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram a atingir esse objetivo, meu mais profundo agradecimento.

“Não há nada como o sonho para criar o futuro. Utopia hoje, carne e osso amanhã”.

Victor Hugo

RESUMO

Morgado LB. Influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2022. Versão Corrigida.

Este estudo tem por objetivo avaliar a influência do tratamento térmico (TT) a seco pós-cura sobre as propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente (Dencôr e Duralay) e resinas bisacrílicas (Protemp 4 e Primma Art). Os corpos de prova (cps) foram confeccionados nas dimensões de 12mm de diâmetro e 1mm de espessura em matriz de poliacetal. Após a confecção, as resinas foram divididas em grupos experimentais onde receberam TT, pelo período de 10 minutos, 70° C (TT70), a 100° C (TT100) ou a 130° C (TT130) e as pertencentes ao grupo controle foram mantidas a 24° C (CTL) pelo mesmo período. A diferença de cor (CIEDE2000 - ΔE_{00}) e o parâmetro de translucidez (PT) foram avaliados utilizando um espectrofotômetro. A resistência ao manchamento após imersão em água, vinho tinto e café durante 30 dias também foi avaliada por meio da ΔE_{00} . A avaliação de microdureza Knoop (KHN) foi realizada no microdurômetro e a análise da resistência à flexão biaxial (RFB) teve o auxílio da máquina de ensaio universal pelo método pistão sobre três esferas. O TT não teve influência sobre a RFB. O grupo TT130 produziu valores de KHN maiores que os demais grupos. Todos os TT acarretaram um aumento significativo no ΔE_{00} , com exceção do grupo TT70 da Dencôr e da Protemp. O TT na Dencôr resultou em aumento do PT, e para a Duralay e Protemp, uma redução do PT em TT100 e TT130. No geral, as resinas acrílicas apresentaram um aumento da estabilidade de cor ao serem submetidas ao TT. Para as resinas bisacrílicas, o TT não influenciou a resistência ao manchamento. O presente trabalho concluiu que os TTs produziram aumento na KHN (TT130) e não influenciaram a RFB. O TT e a imersão em corantes levaram a uma maior diferença de cor, todavia dentro do limite de aceitabilidade. Houve aumento pontual da resistência ao manchamento das resinas.

Palavras-chave: Resina autopolimerizável. PMMA. Resina acrílica. Resina bisacrílica. Restauração provisória. Tratamento térmico. Tratamento pós polimerização. Temperatura.

ABSTRACT

Morgado LB. Post-cure heat treatments influence on mechanical and optical properties of acrylic and bis-acryl materials [dissertation]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2022. Versão Corrigida.

This study aims to evaluate the influence of post-curing dry heat treatment (HT) on the mechanical and optical properties of chemically activated acrylic resins (Dencôr and Duralay) and bisacrylic resins (Protemp 4 and Primma Art). The specimens (cps) were made in the dimensions of 12mm in diameter and 1mm in thickness in a polyacetal matrix. After preparation, the resins were divided into experimental groups where they received TT, for a period of 10 minutes, at 70° C (TT70), at 100° C (TT100) or at 130° C (TT130) and those belonging to the control group were kept at 24° C (CTL) for the same period. The color difference (CIEDE2000 - ΔE_{00}) and the translucency parameter (TP) were evaluated using a spectrophotometer. The stain resistance after immersion in water, red wine and coffee for 30 days was also evaluated using the ΔE_{00} . The evaluation of Knoop microhardness (KHN) was carried out in a microdurometer and the analysis of the biaxial flexural strength (RFB) had the aid of the universal testing machine by the piston method on three spheres. The HT had no influence on the RFB. The HT130 group produced higher KHN values than the other groups. All HTs led to an increase of ΔE_{00} , with the exception of the HT70 group from Dencôr and Protemp. The HT at Dencôr resulted in an increase in TP, and for Duralay and Protemp, a reduction in TP at HT100 and HT130. In general, acrylic resins showed an increase in color stability when subjected to HT. For bisacrylics resins, HT did not influence stain resistance. The present work concluded that HTs produced an increase in KHN (HT130) and did not influence RFB. HT and dye immersion led to a greater color difference, however within the limit of acceptability. There was a punctual increase in the staining resistance of the resins.

Keywords: Autopolymerizing resin. PMMA. Acrylic resin. Bis-acrylic resin. Provisional restoration. Heat treatment. Post-polymerization treatments. Temperature.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Parâmetros de cor L , a e b em modelo tridimensional.....	36
Quadro 4.1 - Descrição dos materiais para provisórios	41
Figura 4.1 - A: Matriz de poliacetal isolada com vaselina sólida. B: bisacrílica dispensada sobre a matriz de poliacetal. C: Cinco cps confeccionados de uma só vez, com as placas de vidro sobrepostas. D: Cp destacado da matriz de poliacetal. E: Cp com as bordas sem finalização. F: Cp finalizado. G: Paquímetro digital mostrando o diâmetro do cp. H: Paquímetro digital mostrando a espessura do cp.....	44
Figura 4.2 - Forno Experimental para realização do tratamento térmico. A: forno aberto com os cps. B: forno fechado em funcionamento.....	46
Quadro 4.2 - Quantidade de corpos de prova para cada material	46
Figura 4.3 - Delineamento experimental do estudo.....	47
Figura 4.4 - A e B: Máquina de ensaio universal de resistência à flexão biaxial. C: Estufa utilizada para manter os cps a 37 °C	49
Figura 4.5 - A: Microdurômetro utilizado para o ensaio de Microdureza de Knoop. B: imagem da indentação em forma de losango	50
Figura 4.6 - A: Fundo branco posicionado no espectrofotômetro. B: Fundo preto posicionado no espectrofotômetro	51
Figura 4.7 - A: Limpeza do cp em água corrente. B: Ultrassom utilizado para limpeza dos cps. C: Balança analítica utilizada para aferir o peso do pó de café	53
Figura 5.1 - Médias e DP de microdureza Knoop (KHN) das RAAQs (Dencôr, Duralay) e resinas bisacrílicas (Protemp, Primma Art). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$) e a análise comparativa ocorreu entre os grupos da mesma resina.....	58

- Figura 5.2 - Médias e DP para diferença de cor de RAAQs (Dencôr, Duralay) e resinas bisacrílicas (Protemp, Primma Art) nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8) 60
- Figura 5.3 - Médias e DPs para PT_{00} das RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos. Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,002$) 64
- Figura 5.4 - Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00 2}$) de RAAQs nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)..... 67
- Figura 5.5 - Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00 2}$) de resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)..... 69
- Figura 5.6 - Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00 3}$) de RAAQs nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)..... 73
- Figura 5.7 - Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00 3}$) de resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)..... 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Médias e DPs para a RFB de RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	56
Tabela 5.2 - Médias e DPs para KHN de RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	57
Tabela 5.3 - Médias e DPs de ΔE_{001} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	59
Tabela 5.4 - Médias e desvios padrões das diferenças no eixo L^* , a^* e b^* dos grupos avaliados antes e após o tratamento térmico. Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$).....	62
Tabela 5.5 - Médias e DPs de PT_{00} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	63
Tabela 5.6 - Médias e DPs de ΔE_{002} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	66
Tabela 5.7 - Médias e DPs de ΔE_{002} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	análise de variância
Bis-EMA	bisfenol-etoxi metacrilato
Bis-GMA	bisfenol-glicidil A metacrilato
BPO	peróxido de benzoíla
cp	corpos de prova
DSC	calorimetria diferencial
GC	grau de conversão
KHN	Microdureza Knoop
LA	limite de aceitabilidade
LP	limite de perceptibilidade
MMA	monômero metacrilato de metila
MR	monômeros residuais
n	número de espécimes por grupo
PMMA	polimetacrilato de metila
PT	parâmetro de translucidez
RAAQ	resina acrílica ativada quimicamente
Redox	redução da oxidação
RFB	resistência à flexão biaxial
TEGDMA	trietilenoglicol dimetacrilato
TGA	análise termogravimétrica
Tg	temperatura de transição vítrea
TT	tratamento térmico
UDMA	uretano dimetacrilato
UV	ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
s	segundos
min	minuto
%	por cento
W	watts
L*	parâmetro L*
a*	parâmetro a*
b*	parâmetro b*
ΔE	diferença de cor
cm	centímetro
h	hora
mm	milímetro
mg	miligrama
g	grama
n°	número
μm	micrômetro
°C/min	grau Celsius por minuto
°	graus
mm/min	milímetro por minuto
MPa	mega Pascal
N	Newton
r	raio
gf	grama-força
λ	comprimento de onda
nm	nanômetro
ml	mililitro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1	RESINAS ACRÍLICAS ATIVADAS QUIMICAMENTE (RAAQ) E RESINAS BISACRÍLICAS	27
2.2	TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-CURA (TT)	30
2.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	33
2.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS	35
3	PROPOSIÇÃO	39
3.1	OBJETIVO GERAL	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3.3	HIPÓTESES	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	41
4.2	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	43
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-CURA (TT)	45
4.4	DESENHO EXPERIMENTAL	46
4.5	ENSAIOS MECÂNICOS	48
4.5.1	Resistência à flexão biaxial (RFB)	48
4.5.2	Microdureza knoop (KHN)	49
4.6	ENSAIOS ÓPTICOS	50
4.5.3	Diferença de Cor	51
4.5.4	Parâmetro de translucidez (PT₀₀)	52
4.5.5	Resistência ao manchamento após imersão em corantes	52
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
5	RESULTADOS	55
5.1	ENSAIOS MECÂNICOS	55
5.1.1	Resistência à flexão biaxial (RFB)	55
5.1.2	Microdureza Knoop (KHN)	56
5.2	ENSAIOS ÓPTICOS	59

5.2.1	Influência do TT na diferença de cor ($\Delta E_{00} 1$).....	59
5.2.2	Parâmetro de Translucidez (PT_{00})	63
5.2.3	Efeito do TT na resistência ao manchamento após imersão de 30 dias.....	65
5.2.3.1	Resistência ao manchamento ($\Delta E_{00} 2$)	65
5.2.3.2	Diferença de cor decorrente do TT e da imersão em corantes ($\Delta E_{00} 3$).	70
6	DISCUSSÃO	77
6.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS (RFB E KHN)	77
6.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS	81
6.2.1	Efeito do TT na cor ($\Delta E_{00} 1$ e PT_{00})	81
6.2.2	Efeito do TT na resistência ao manchamento ($\Delta E_{00} 2$).....	83
6.2.3	Efeito associado do TT e da imersão na alteração de cor ($\Delta E_{00} 3$)	84
7	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Dentre as resinas ativadas quimicamente que diferem em sua natureza química, composição e modo de apresentação estão a resina acrílica ativada quimicamente (RAAQ) e a resina bisacrílica (Burns et al., 2003). Estas resinas são muito utilizadas para a confecção de restaurações provisórias indiretas, e, portanto, é importante que tenham um desempenho funcional e estético compatível, principalmente quando esse tratamento requer um tempo longo.

A RAAQ está no mercado desde a Segunda Guerra Mundial, e sua composição básica é dada pelo monômero metacrilato de metila (MMA) (Rueggeberg, 2002). Ela tem um maior número de indicações quando comparada à resina bisacrílica, sendo utilizada pelo cirurgião-dentista na confecção da base de prótese parciais e totais, placas mio-relaxantes, moldeiras individuais, aparelhos ortodônticos, dentre outros (Anusavice et al., 2013).

A resina bisacrílica apresenta em sua composição acrilatos bifuncionais que formam ligação cruzada, proporcionando um aumento na resistência mecânica (Haselton et al., 2002; Scherrer et al., 2003; Balkenhol et al., 2008; Astudillo-Rubio et al., 2018), combinados com uma fase inorgânica que proporciona o aumento nas propriedades mecânicas (Diaz-Arnold et al., 1999; Astudillo-Rubio et al., 2018; Dayan et al., 2019) e a redução da contração de polimerização (Kim; Watts, 2004).

Devido a fatores relacionados à cinética de polimerização, ao final deste processo, ambas as resinas apresentam altos níveis de monômeros residuais (MR). Esta maior quantidade de MR está relacionada com o menor grau de conversão (Lamb et al., 1983; Urban et al., 2007; Bural et al., 2011), e pode resultar em maior incidência de fratura, de sorção de água (Doğan et al., 1995), desgaste acelerado quando submetidos a carregamentos mecânicos complexos durante a função mastigatória (Azzarri et al., 2003), aumento da citotoxicidade (Kawahara et al., 2004; Bural et al., 2011), da rugosidade superficial e mudanças progressivas de cor quando expostos à saliva e a outros corantes provenientes da alimentação (Morita et al., 2018).

Diversos métodos visando melhorar as propriedades mecânicas dessas resinas já foram estudados, como o reforço da matriz polimérica das RAAQs com o uso de diferentes tipos de fibra (Viswambaran et al., 2011), nanopartículas de sílica (Balos et al., 2014; Topouzi et al., 2017), nanodiamante (Mangal et al., 2019) e tratamentos térmicos pós cura (Vergani et al., 2005; Bural et al., 2011; Durkan et al., 2012).

A realização de tratamentos térmicos após a polimerização é um método mais simples e prático que os citados, e que pode ser realizado em autoclave (Durkan et al., 2012), microondas, imersão em água fervente (Urban et al., 2007; Bural et al., 2011) e fornos (Jagger; Okdeh, 1995; Kawaguchi et al., 2014; Shim et al., 2015) com o propósito principal de aumentar o grau de conversão (Vergani et al., 2005; Bural et al., 2011; Durkan et al., 2012, Lourenço, 2018).

As pesquisas que avaliam o efeito de tratamentos térmicos com uso de calor seco em propriedades mecânicas e ópticas de RAAQs e resinas bisacrílicas são escassas. Estudos realizados em RAAQs e resinas bisacrílicas, assim como em resinas compostas, indicam que o tratamento térmico em calor seco pós-cura permite uma conversão adicional de monômeros em polímeros (Bural et al., 2011) e uma possível relaxação das tensões de contração internas geradas durante a polimerização (de Gee et al., 1990; Miyazaki et al., 2009). Isso é explicado pela maior movimentação da cadeia molecular quando esses materiais são submetidos a temperaturas acima de sua T_g (temperatura de transição vítrea), podendo acarretar uma polimerização adicional (Miyazaki et al., 2009), aumentar a reticulação do polímero e a volatilização de MRs (McNeill, 1968; Bağis; Rueggeberg, 1997). Neste sentido, o tratamento térmico a seco pós-cura pode reduzir a quantidade de MR, melhorando as propriedades e a biocompatibilidade desses materiais (Vankerckhoven et al., 1982; Urban et al., 2007).

Com o propósito de aumentar a resistência mecânica e a estabilidade de cor desses materiais, o presente estudo propõe a realização de um tratamento térmico a seco pós-cura de RAAQs e resinas bisacrílicas em diferentes temperaturas, e assim, avaliar os seus efeitos na microdureza, resistência à flexão biaxial, diferença de cor e parâmetro de translucidez e resistência ao manchamento após a imersão em corantes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura foi realizada acerca da composição monomérica das resinas RAAQ e bisacrílica, bem como suas indicações e limitações, do tratamento térmico e a influência deste processo sobre as propriedades mecânicas e ópticas das resinas.

2.1 RESINAS ACRÍLICAS ATIVADAS QUIMICAMENTE (RAAQ) E RESINAS BISACRÍLICAS

Resinas dentárias de ativação química – mais conhecidas como “resinas de rápida”, “auto-curadas” ou “auto-polimerizáveis” – são utilizadas com frequência pelo cirurgião-dentista. As mais comuns são as resinas acrílicas (RAAQ) e as resinas bisacrílicas, nas quais diferem quanto à composição, apresentação, forma de manipulação e indicação. As primeiras aplicações de resina quimicamente ativada para fins odontológicos foram realizadas com a RAAQ na Alemanha, em 1940, durante a Segunda Guerra Mundial onde, em virtude das circunstâncias do local e época, não havia condições favoráveis para o uso de resinas de ativação térmica. A utilização da RAAQ tornou-se então muito popular em virtude da facilidade de trabalho decorrente da rápida velocidade de polimerização e por não necessitar de um aparato especial, como acontece com a resina acrílica ativada termicamente (Phillips, 1982). Desde então, a RAAQ vem sendo utilizada com diversas finalidades, como reparo de próteses totais, parciais ou fixas, confecção de restaurações indiretas provisórias (inlays, onlays, coroas, facetas e pontes), placas miorelaxantes, acrilização de aparelho ortodôntico, entre outros.

A RAAQ se apresenta em forma de pó e líquido. Basicamente, no pó, estão presentes esferas pré-fabricas do polímero polimetacrilato de metila (PMMA) e o iniciador da reação peróxido de benzoíla fragmentado em radicais benzoíla (BPO). No líquido, estão o monômero metacrilato de metila (MMA), um agente de reticulação, o ativador químico (amina aromática terciária) e um inibidor (Ruyter, 1995; Rueggeberg, 2002; Burns et al., 2003; Anusavice et al., 2013).

As resinas bisacrílicas encontram sua origem em 1960, quando foi introduzido na odontologia o monômero bifuncional, Bisfenol-glicidil A metacrilato (conhecido como Bis-GMA ou resina de Bowen), que facilitou o desenvolvimento comercial de materiais resinosos contendo cargas inorgânicas, que são os compósitos (Peutzfeldt, 1997; Rueggeberg, 2002). A resina bisacrílica apresenta-se em duas pastas (uma das quais contém o iniciador da reação e a outra com o ativador químico) que, ao se misturarem, formam ligações cruzadas entre os monômeros, resultando em uma cadeia de alta densidade após a polimerização.

Além do Bis-GMA, outros compostos monoméricos têm sido adicionados para alterar as propriedades das resinas bisacrílicas, principalmente o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), o uretano dimetacrilato (UDMA) e o bisfenol-etoxi metacrilato (Bis-EMA). Devido ao alto peso molecular, a presença de anéis fenólicos e grupamentos hidroxila o Bis-GMA é um monômero muito viscoso e, apesar de ter uma baixa reatividade, apresenta uma menor contração e menor toxicidade se comparado aos demais monômeros. O TEGDMA é adicionado para tentar melhorar as características de trabalho das resinas, pois se trata de uma molécula menor que não apresenta anéis fenólicos ou grupamentos hidroxila e, assim, apresenta uma menor viscosidade. O UDMA é um análogo estrutural de menor viscosidade que Bis-GMA, principalmente pela ausência de anéis fenólicos e apresenta maior viscosidade que TEGDMA e Bis-EMA. Já o Bis-EMA é um composto que geralmente é utilizado para controlar a viscosidade dos compósitos. É estruturalmente semelhante ao Bis-GMA, mas sem os dois agrupamentos hidroxila pendentes, responsáveis pela alta viscosidade (Sideridou et al., 2002; Anusavice et al., 2013).

A resina bisacrílica surgiu com o intuito de tentar resolver algumas desvantagens encontradas nas resinas acrílicas convencionais, como a elevada exotermia decorrente da polimerização (Rice et al., 2012), a elevada contração de polimerização, a baixa resistência ao desgaste, o odor forte, entre outras (Burns et al., 2003). Apesar de exibirem resistência à flexão e dureza superiores, decorrentes de um polímero de estrutura rígida e reticulada combinadas com a fase inorgânica (Astudillo-Rubio et al., 2018), sua indicação se mantém limitada a restaurações provisórias indiretas, pois, além de ser um material com o custo elevado, apresenta baixa resistência ao manchamento, maior dificuldade de polimento (Mickeviciute et

al., 2016) e maior necessidade de sofrer reparos quando comparada a RAAQ (Burns et al., 2003; Balkenhol et al., 2008).

A manipulação pelo cirurgião-dentista é realizada em atmosfera ambiente e na cavidade oral do paciente onde, no caso da RAAQ, o pó é misturado diretamente com o líquido, e no caso da resina bisacrílica, a mistura entre as pastas iniciadora e ativadora é realizada através de uma ponta misturadora auxiliada por um dispensador (Anusavice et al., 2013). Após as resinas serem manipuladas, ocorre uma reação de redução da oxidação (redox) na qual, após a transferência de um elétron entre os agentes iniciadores (reação da amina com o peróxido de benzoíla), um radical livre é formado na temperatura ambiente. Então, o processo de polimerização por adição é iniciado (Rueggeberg, 2002), sendo que com a RAAQ são formadas cadeias lineares, devido ao monômero ser monofuncional, e com a resina bisacrílica, por esta apresentar monômeros bifuncionais, um grupo metacrilato entra em uma cadeia linear e o outro grupo é livre para se unir a uma cadeia diferente (Haselton et al., 2002).

Devido a ativação química e ao ambiente de cura, clinicamente é difícil ter o controle total sob alguns fatores que podem desacelerar a reação de polimerização e ocasionar a cura incompleta dessas resinas. Dentre os fatores de inibição pode-se citar contato com o oxigênio da atmosfera ambiente, onde o ar incorporado durante a mistura forma porosidades que enfraquecem a estrutura e forma uma camada superficial não polimerizada devido a reatividade do oxigênio com um radical livre), contato com a água (não age diretamente na reação, porém provocam defeitos na matriz) e a hidroquinona (inibidor presente na composição da RAAQ que pode consumir os radicais livres causando uma menor taxa de conversão) (Keh et al., 2002; Anusavice et al., 2013). Esses monômeros residuais resultantes do processo de cura incompleta atuam como plastificantes, prejudicando as propriedades dessas resinas (Keh et al., 2002).

Por outro lado, há fatores que podem reduzir a quantidade de monômeros residuais, como: armazenamento em temperatura elevada, pois as moléculas de monômeros podem se difundir mais rapidamente para os locais ativos; maior proporção de pó e líquido, já que a menor quantidade de amina aumenta a taxa de

decomposição do peróxido; e o tratamento térmico pós-cura em temperatura superior a 55 °C (Lamb et al., 1983).

2.2 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-CURA (TT)

Existem diversos estudos que pesquisam métodos para melhorar as propriedades materiais (mecânicas e ópticas) das resinas. Dentre estes, podemos citar o reforço da matriz polimérica com o uso de diferentes tipos de fibras, nanopartículas de sílica e/ou nanodiamante, o tratamento térmico (TT), entre outros.

Reforçar a matriz polimérica através da utilização de fibras é uma estratégia trabalhosa, caso a mistura seja feita pelo cirurgião-dentista, e o direcionamento, a quantidade e o tamanho tem influência relevante nas propriedades finais. Em relação ao uso das nanopartículas de sílica, como reforço do líquido da RAAQ, é preciso investigar a citotoxicidade, pois o alto teor das nanopartículas tende a diminuir a resistência à fratura da resina. Já ao utilizar nanodiamantes, é observada uma mudança de cor e transparência do material (Viswambaran et al., 2011; Balos et al., 2014; Topouzi et al., 2017; Mangal et al., 2019).

O tratamento térmico (TT) é um método simples e bastante eficaz para melhorar as propriedades das resinas. A literatura tem mostrado que esse tratamento pode melhorar as propriedades mecânicas, as propriedades ópticas e a citotoxicidade das resinas. O TT pós-cura é uma técnica viável para ser realizada em consultório e esse método permite uma conversão adicional de monômeros (não reagidos) em polímeros. Através da redução dos níveis de monômeros residuais (Araújo et al., 2002), ocorre um aumento no grau de conversão (GC) pós-cura através de locais ativos (Ferracane; Condon, 1992; Bural et al., 2011) devido a uma possível relaxação das tensões de contração internas que foram geradas durante a polimerização ou pela volatilização dos monômeros residuais (De Gee et al., 1990; Santana, 2005; Urban et al., 2007; Miyazaki et al., 2009).

A relaxação das tensões está relacionada com o aumento no coeficiente de expansão térmica, o aumento da mobilidade molecular, a redução da viscosidade e do módulo de elasticidade que, provavelmente, ocorrem a partir da temperatura de transição vítrea do material (T_g) (Truffier-Boutry et al., 2006; Anusavice et al., 2013). O valor da T_g varia de um material para o outro devido a composição (tipo de monômero), da densidade de ligações cruzadas, a quantidade do grau de reticulação (maior presença de ligações cruzadas aumenta o peso molecular do material e causa um aumento na T_g), o aumento da concentração de plastificante (aumento da eficiência do plastificante proporciona cadeia mais longa e flexível e diminui a T_g do material) e dentre outros fatores.

A temperatura ideal para aplicação do TT depende do comportamento térmico de cada compósito, como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura inicial de degradação. Essa degradação pode existir quando a temperatura de TT ultrapassa a temperatura de degradação inicial do material. Por isso, existe uma temperatura máxima segura (entre a T_g e a temperatura inicial de degradação) na qual é possível submeter polímeros sem a perda de massa, ou melhor, sem a ocorrência de degradação acentuada dos componentes. De acordo com (Santana et al., 2011), os valores de T_g de resinas compostas para uso direto foram entre 129 e 147,5 °C e o valor da temperatura inicial de degradação foi de 270 °C.

A T_g de resinas compostas foi caracterizada por TGA (análises de termogravimetria) e DSC (Calorimetria diferencial). Os autores constataram que a T_g das resinas compostas avaliadas encontravam-se acima de 157 °C e abaixo de 170 °C. Relataram ainda que acima de 180 °C havia perda de massa compatível com uma possível degradação inicial do polímero (Santana, 2005; Miyazaki et al., 2009).

Bagis e Rueggeberg estudaram o tratamento térmico por diferentes períodos e temperaturas - aplicaram o TT durante 30 s, 1, 3, 5 ou 7 min a 50, 75, 100 e 125 °C de uma resina composta comercial imediatamente após a fotoativação. Os resultados indicaram que a temperatura utilizada foi mais influente que a duração do aquecimento, e que quanto mais a temperatura se aproximava da T_g , maior a mobilidade de um segmento de cadeia (Bağis; Rueggeberg, 1997).

Um alto nível de monômero residual de metacrilato de metila presente na superfície da resina pode estar associado ao menor valor da Tg. Jagger e Okdeh (1995) caracterizaram o conteúdo de monômero residual e temperatura de transição vítrea (Tg) com relação ao peso molecular de resinas acrílicas polimerizadas que apresentavam metacrilato de metila em sua composição. Os métodos de cromatografia gás-líquido e análise termomecânica foram utilizados e os valores de Tg obtidos foram entre 85,9 e 119,8 °C (Jagger; Okdeh, 1995).

A concentração de monômero residual foi determinada em uma RAAQ e os autores concluíram que uma polimerização adicional seria possível, pois radicais de vida longa ficam presentes em temperatura ambiente por até 40 dias após a cura inicial do material. Para isso, usaram os métodos de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (Lamb et al., 1983).

A avaliação de monômeros residuais em resinas compostas foi o foco do estudo de Bagis e Rueggeberg (2000). Os autores utilizaram tratamentos térmicos a 50, 75, 100 e 125°C por 7 min, e demonstraram que, a partir de 50°C, houve uma redução na quantidade de monômeros residuais da ordem de 80% para o monômero TEGDMA, 75% para Bis- GMA e 77% para BISEMA (Bagis; Rueggeberg, 2000).

Devido ao relato na literatura de reações alérgicas causadas por materiais à base de metacrilato, Jorge et al. (2006) investigaram o efeito do TT pós-polimerização na citotoxicidade de resinas acrílicas através do teste de incorporação de H-timidina. O TT em banho maria a 55°C por 60 min melhorou a biocompatibilidade dos materiais, o TT em micro-ondas a seco não teve efeito sobre a citotoxicidade dos materiais e os corpos de prova que não foram submetidos ao TT foram citotóxicos.

No ar, a liberação de monômeros residuais é mais lenta que na água, já que na fase aquosa essas substâncias são dissolvidas. Além disso, a difusão é potencializada com o aumento da temperatura e ocorre a polimerização adicional. Mesmo que tenha ocorrido um aumento no grau de polimerização através do TT em micro-ondas, não foi suficiente para diminuir o potencial citotóxico dessas resinas. Isso pode ser atribuído a uma variedade de substâncias potencialmente tóxicas

assim como os monômeros residuais. Essas substâncias incluem formaldeídos, ácido metacrílico, plastificantes, aditivos orgânicos, ácido benzóico e benzoato de bifênila e fenil. Também pode ser especulado que o oxigênio pode ter competido por radicais livres com o monômero residual na superfície da amostra, inibindo assim qualquer polimerização posterior (Jorge et al., 2006).

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de um polímero têm uma relação imediata, entre outros fatores, com o seu grau de conversão. Neste sentido, podemos considerar que as propriedades mecânicas do polimetacrilato de metila (PMMA) ativado quimicamente são relativamente baixas e estão relacionadas com a presença de oxigênio e da hidroquinona que inibem o processo de cura da RAAQ.

Em 2007, Urban et al. investigaram o efeito do tratamento térmico pós-cura em micro-ondas (500/550W a 4 ou 5 min) e imersão em água (55 °C por 10 min) sobre o teor de monômero residual de quatro resinas RAAQs e uma resina acrílica ativada termicamente. A imersão em água quente resultou em uma maior diminuição do teor de monômeros residuais quando comparado ao método de micro-ondas com calor seco. Uma explicação para essa diferença seria que no aquecimento em água ocorreria a polimerização adicional, hidrólise do metacrilato e a difusão em água, já no calor a seco ocorre apenas a polimerização adicional e a volatilização (Urban et al., 2007).

Bural et al. (2011) fizeram um trabalho semelhante, onde avaliaram o efeito do tratamento térmico pós-cura em micro-ondas (500W por 3 min), imersão em água (60°C por 30 min) e associação dos dois métodos. Foi analisado o grau de conversão, concentração de monômeros residuais e toxicidade de RAAQs por dois métodos de cura (temperatura ambiente e em água a 40°C). A imersão em água obteve maior grau de conversão para os dois métodos de cura e a RAAQ teve um efeito citotóxico nos fibroblastos, independente dos métodos de cura e do tratamento térmico. Assim, o tratamento térmico não influencia na citotoxicidade do material, e com isso não melhora a biocompatibilidade do mesmo (Bural et al., 2011).

Em 1978, Douglas e Bates afirmaram que a imersão em água levaria à plastificação da resina acrílica, tornando-a mais flexível portanto, quanto maior a concentração inicial de monômero residual, maior será a captação de água e mais flexível será o material (Douglas; Bates, 1978). Com isso, Vergani et al. (2005) realizou o TT no micro-ondas em condições secas, tratamento térmico influenciou de formas diferentes a resistência à flexão dos materiais estudados e isso se deve a relação do tempo de exposição com a potência do micro-ondas, já que a maioria destes micro-ondas domésticos não podem ser configurados para um programa de energia/hora (Vergani et al., 2005).

Thompson e Luo (2014) avaliaram o efeito do tratamento térmico pós-cura em um polimetacrilato de metila (Jet acrylic, Lang Dental Mfg Co) e em duas resinas bisacrílicas (Protemp 3 Garant, 3M ESPE e Integrity, Dentsply Caulk) sobre a resistência à flexão biaxial e microdureza de Vickers. Eles usaram como fonte de calor uma lâmpada halógena de tungstênio (unidade de fotopolimerização DENTSPLY triad 2000) por 90 s. O tratamento resultou em um aumento significativo da microdureza apenas para as resinas bisacrílicas (Thompson; Luo, 2014).

Ao investigar uma forma de aumentar a resistência de união entre resinas bisacrílicas (Luxatemp AM Plus, DMG), Shim et al. (2015) observaram que o tratamento térmico a seco em forno pós-cura, foi o único método capaz de aumentar a resistência ao cisalhamento entre resinas bisacrílicas quando comparado com os grupos sem tratamento, tratados por luz ou por pressão. Foram usadas as temperaturas a 60, 100 e 140 °C, mas essa melhora foi obtida apenas quando o material foi submetido a uma temperatura maior que 100 °C durante 20 min, porém o autor esclarece que não há informações disponíveis na literatura sobre a temperatura adequada para este tratamento (Shim et al., 2015).

Covey et al. (1992) investigaram as propriedades mecânicas de resinas comerciais submetidas a tratamento térmico de 120 °C por 7 e 10 min após a fotopolimerização. Os autores constataram um aumento na resistência à tração diametral de 16% e que os compósitos com um maior conteúdo de partículas inorgânicas demonstraram maior resistência à tração (Covey et al., 1992).

Esteves et al. avaliaram a influência da composição e do tratamento térmico em diversas propriedades mecânicas de 6 compósitos experimentais, utilizando o tratamento térmico a 170 °C por 10 min. Eles concluíram o TT melhorou todas as propriedades mecânicas e a resina com relação Bis-GMA:TEGDMA de 1:1 apresentou propriedades superiores à razão 7:3, devido à maior concentração de TEGDMA reduzir a viscosidade do Bis-GMA, aumentando a mobilidade molecular e facilitando a polimerização da resina (Esteves et al., 2018).

2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

O sucesso estético dos materiais restauradores é influenciado por vários fatores. Dentre eles, é possível destacar as propriedades ópticas como a cor, a translucidez/opacidade, o metamerismo e a fluorescência, entre outros (Joiner, 2004).

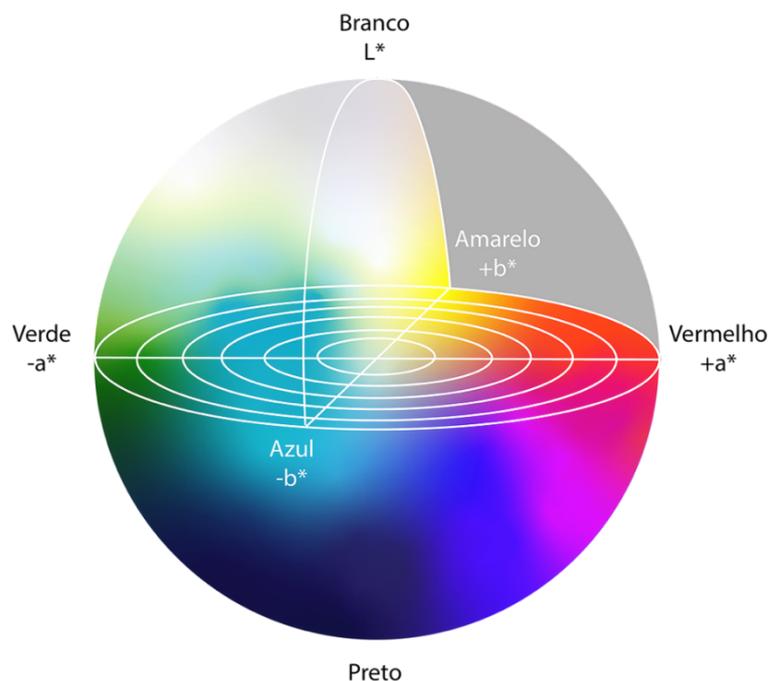
A natureza da cor está relacionada com a luz incidente e refletida. Para que a cor seja percebida, a luz precisa ser refletida de um objeto, essa reflexão estimula as células neurais na retina do olho a enviar um sinal que é interpretado no córtex visual do cérebro. Essas células são de dois tipos: cones e bastonetes, sendo os bastonetes responsáveis pela visão preto e branco e os cones pela visão em cores (Brewer et al., 2004). Alguns estudos enfatizam que o olho humano percebe maior claridade, já que o número de bastonetes é muito maior do que o de cones. Assim, qualquer perda de brilho é crítica para a estabilidade da cor e o sucesso clínico (Samra et al., 2008).

Sistemas tridimensionais tornam possível localizar uma cor específica através de coordenadas numéricas. No sistema Munsell existem três dimensões de atributos de cores: matiz, croma e valor. Matiz é o atributo da percepção da cor, refere-se a ela nominalmente (por exemplo, o dente natural fica na área amarelo-vermelho). Croma se refere à profundidade do matiz e é comumente referido como saturação, como é descritivo da intensidade, pode ser uma medida superior ou inferior, considerada de quão diferente é a cor do cinza. O valor é a quantidade de luz

(luminosidade) que é refletida para o olho, por isso pode ser maior ou menor, mais claro ou mais escuro (Munsell, 1981; Paravina et al., 2015).

Quando a cor de objetos sólidos pode ser medida por um espectrofotômetro e as diferenças de cores são identificadas. O sistema CIELAB é mais comumente usado, baseado na Comissão Internacional de 1978, IÉclairage (CIE) $L^* a^* b^*$. Esse sistema representa um espaço de cores uniforme e tridimensional (Figura 2.1), cuja três coordenadas definem a luminosidade (L^*) na faixa de 0 (preto) a 100 (branco), a cromaticidade vermelho-verde ($+a^*$ = vermelha e $-a^*$ = verde) e a cromaticidade amarelo-azulada ($+b^*$ = amarela e $-b^*$ = azul). O eixo central, ou zero, desses planos é acromático. Por fim, a diferença de cor numérica entre essas coordenadas é definida como ΔE , ou seja, são as mudanças de cor relativas que um observador pode relatar para materiais (Cie, 1978).

Figura 2.1 – Parâmetros de cor L , a e b em modelo tridimensional



Fonte: Google Imagens (<https://www.deltae.com.br/post/o-que-significa-delta-e>)

CIELAB é a fórmula mais utilizada na literatura para calcular a diferença de cor, todavia, atualmente, a fórmula CIEDE2000 é a mais consistente já que possui correções para a variação da percepção de diferença de cor dependente da luminosidade, croma, matiz e interação croma-matiz, quando comparada ao CIELAB (Lee, 2005; Sharma; Dalal, 2005; Paravina et al., 2015).

Foram definidos parâmetros para avaliar a cor na Odontologia. O limite de perceptibilidade (LP) refere-se a uma diferença de cor entre dois objetos que pode ser notada por apenas 50% dos observadores e o limite de aceitabilidade (LA), onde a diferença de cor é percebida, porém é aceitável para 50% dos observadores, ou seja, acima desse limite a diferença de cor foge do considerado estético (Paravina, 2009).

O estudo de Paravina et al. (2015) definiu valores vigentes de referência clinicamente aceitáveis para variações de cor através do sistema CIEDE2000, correspondendo 0,8 para o limiar de perceptibilidade e 1,8 para o limiar de aceitabilidade (Paravina et al., 2015).

Assim como as propriedades mecânicas, as propriedades ópticas também podem ser alteradas devido ao TT. Existe pouca informação na literatura sobre a influência do TT na cor. O que se sabe é que mesmo após o aquecimento há presença de grupos metacrilatos não reagentes que poderiam ser responsáveis por uma alteração de cor (Bagis; Rueggeberg, 2000), assim como o maior grau de conversão proporcionado pelo TT, poderia acarretar uma maior dureza superficial, capacidade de polimento bem como redução dos poros e maior resistência ao manchamento.

A estabilidade cromática pode ser afetada por fatores intrínsecos como o grau de conversão, alteração da matriz resinosa ou da interface matriz/carga e polimentos diferentes que podem levar a diferentes rugosidades da superfície; ou fatores extrínsecos como a absorção ou adsorção de corantes resultantes da dieta e hábitos do paciente, como fumar e ingerir café, chá, coca ou vinho (Lourenço, 2018).

O manchamento das resinas acrílicas e resinas bisacrílicas está diretamente relacionado com a capacidade da resina absorver água. A água desempenha um papel importante nos processos de degradação química. A hidrólise e a oxidação da

matriz polimérica e/ou as duplas ligações não reagidas nos monômeros residuais fazem com que o polímero absorva pigmentos, resultando assim em diferentes graus de coloração (Bayindir et al., 2012). Alguns fatores podem afetar a sorção de água como: grau de reticulação das moléculas (diminui a solubilidade), presença de material inorgânico na composição, quantidade de inclusão de ar ou monômeros que não reagidos e superfícies mais lisas que diminuem o acúmulo de placa bacteriana podem minimizar a infiltração de água e pigmentos de alimentos e bebidas (Arima et al., 1996).

Lourenço (2018) avaliou o efeito de tratamentos pós-cura na resistência ao manchamento após imersão em café de resinas bisacrílicas. Os tratamentos utilizados foram: imersão em água a 60 °C (banho maria) por 1 e 5 min; micro-ondas de 750W por 1 min; secador de cabelo de 1800W a 60°C e 20 cm de distância do corpo de prova por 1 min. Após 24 horas de imersão, a Structor 3 apresentou maior diferença de cor nos tratamentos térmicos pós cura quando comparados ao grupo sem tratamento, enquanto em 7 dias não houve diferenças entre os grupos; com a Protemp 4, em 24 hs de imersão, os TT em micro-ondas e os grupos não tratados apresentaram a menor diferença de cor e com 7 dias o TT no banho maria por 5 min apresentou a menor diferença de cor quando comparado aos demais grupos. Todas as amostras foram consideradas clinicamente inaceitáveis quanto aos parâmetros CIELab ($\Delta E > 3,3$) (Lourenço, 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar a influência do tratamento térmico a seco pós-cura nas propriedades mecânicas e ópticas de resinas acrílicas ativadas quimicamente e resinas bisacrílicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar uma análise comparativa do efeito do tratamento térmico a seco pós-cura em diferentes temperaturas (70 °C, 100 °C e 130 °C), em comparação à condição controle (sem tratamento térmico) de duas resinas acrílicas quimicamente ativadas (Dencôr, <Clássico - Campo Limpo Paulista, Brasil> e Duralay, <Reliance - Alsip, EUA>) e de duas resinas bisacrílicas (Primma Art, <Joinville-SC, Brasil, FGM> e Protemp 4, <3M ESPE- St. Paul, EUA>), no que se refere às:

1. Propriedades mecânicas: microdureza Knoop e resistência à flexão biaxial;
2. Propriedades ópticas: diferença de cor, parâmetro de translucidez e resistência ao manchamento após a imersão por 30 dias em corantes (vinho, café e água).

3.3 HIPÓTESES

Nulas:

- a) A resistência à flexão biaxial não será alterada pelo TT;
- b) A microdureza Knoop não será alterada pelo TT;
- c) Não haverá alteração na diferença de cor após TT;
- d) A resistência ao manchamento não será influenciada pelo TT.

Alternativas:

- a) O TT produzirá aumento da resistência à flexão biaxial;
- b) O TT produzirá aumento da microdureza Knoop;
- c) O TT causará uma diminuição da diferença de cor;
- d) O TT produzirá aumento na resistência ao manchamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização do experimento, foram utilizadas duas RAAQs e duas resinas bisacrílicas, descritas com mais detalhes no quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Descrição dos materiais para provisórios

continua

Tipo	Material	Fabricante	Composição	Lote
RAAQ	Dencôr (cor 62)	CLÁSSICO, São Paulo- SP, Brasil	* Metacrilato de metila (MMA), pigmentos orgânicos e copolímero de metacrilato de metila, peróxido de benzoíla (Inibidor: Hidroquinona, Metil Éter de Hidroquinona ou Topanol).	035815 033943 027368 027885
	Duralay (cor 62)	RELIANCE, Cotia-SP, Brasil	** Pó: Polimetacrilato de metacrilato de metila (99,85%), Ftalato de Dietila (0,01% - 0,05%), Peróxido de Benzoíla (0,03% - 0,05%) e Pigmentos (0,10%). Líquido: Metacrilato de metila (99,92%), Álcool Isopropílico (0,05%), Dimetil p-toloidina (DMPT) (0,03%)	020719 011619 050217 092217 102519

Bisacrílica	Protemp 4 (cor A2)	3M-ESPE, St. Paul Minnesota, USA	*** Base: dimetacrilato de dieter de polietileno glicidila Bisfenol A (BisEMA6) (50- 60%), sílica amorfa (20- 30%), metacrilato de poliuretano (10-20%), sílica tratada com silano (5-10%). Catalisador: Etanol (70-80%), sílica tratada com Silano (<10%), benzi-fenil-ácido barbitúrico (<10%)	6538261 6538261
	Primma Art (cor A2)	FGM Dental Group, Joinville- SC, Brasil	**** Base: monômeros metacrílicos (UDMA, uretano dimetacrilato estendido e TEGDMA), coiniçadores, micropartículas de vidro de aluminossilicato de bário, partículas de dióxido de silício, pigmentos inorgânicos e estabilizantes. Catalisador: monômeros metacrílicos, peróxido de dibenzoíla, micropartículas de vidro de aluminossilicato e estabilizantes.	170321 170321

Fonte: * Fornecido pelo fabricante (dencôr); **Fornecido pelo fabricante (duralay); *** Kaneshima, 2016 (Kaneshima, 2016); **** Fornecido pelo fabricante (FGM).

conclusão

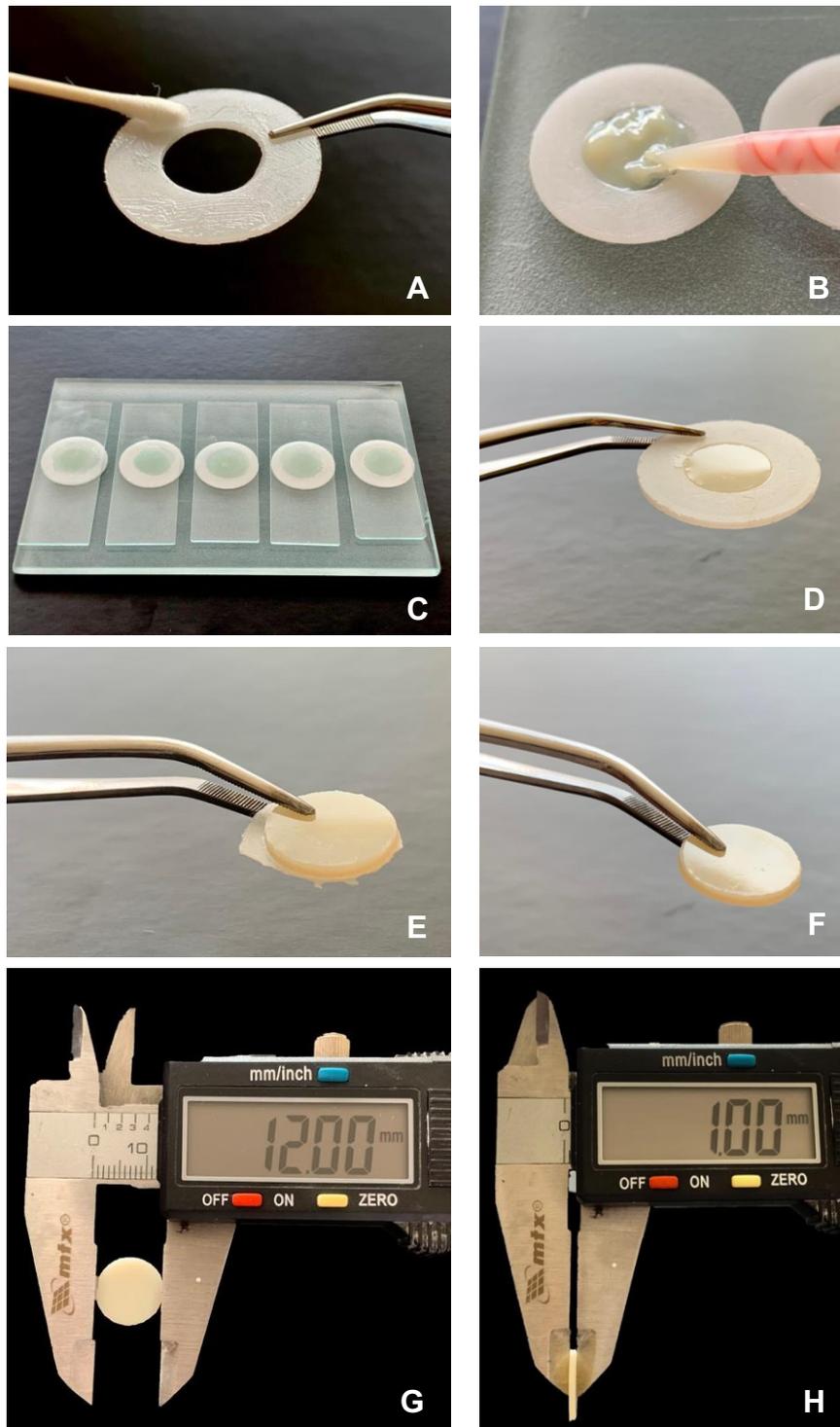
4.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova (cps) foram confeccionados nas dimensões de 12 mm de diâmetro por 1 mm de altura em uma matriz de poliacetal (Baldo et al., 2021). As resinas acrílicas quimicamente ativadas (RAAQs) foram manipuladas de acordo com as instruções dos fabricantes. O peso do pó foi aferido com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,2mg x 0,0001g (OHAUS modelo AS 120) e o volume do líquido medido com auxílio de uma seringa hipodérmica convencional. O pó foi adicionado ao líquido em um pote de vidro, e a embebição completa do pó foi realizada com auxílio de uma espátula nº 24. Em seguida, a RAAQ foi vertida, ainda na fase arenosa, para se obter um melhor preenchimento da matriz em único incremento. Cinco matrizes de poliacetal idênticas foram preenchidas em sequência. As matrizes foram apoiadas em uma placa de vidro e cobertas por outra placa de vidro que foi pressionada digitalmente durante 10 s para garantir o preenchimento completo do material no interior da matriz e a regularização da superfície. O conjunto matriz e placas de vidro foi mantido em posição até a polimerização completa do material. Após o tempo de polimerização informado pelo fabricante, os cps foram retirados da matriz. Em seguida, as superfícies foram analisadas visualmente para verificação da lisura. Foi utilizada uma espátula *Lecron* para remover os excessos.

Os cps de resina bisacrílica foram fabricados de maneira semelhante, exceto que uma pequena quantidade inicial do conteúdo misturado foi descartada antes da aplicação direta da resina bisacrílica dentro de cada matriz de poliacetal com auxílio de pontas misturadoras, em um único incremento, mantendo a extremidade aplicadora sempre imersa no material e com a injeção lenta (5 s) e contínua da resina para minimizar a incorporação de bolhas de ar. Após a remoção do cp da matriz, suas superfícies foram limpas com álcool para remover a camada de resina inibida pelo oxigênio (Chhabra et al., 2017; Dayan et al., 2019).

As medidas de espessura ($1\text{mm} \pm 0,1\text{mm}$) e do diâmetro ($12\text{mm} \pm 0,2\text{mm}$) foram aferidas com um paquímetro digital de precisão de 1 μm (Mitutoyo, EUA). Os cps que estavam com as faces irregulares ou fora da espessura foram descartados e substituídos.

Figura 4.1 – A: Matriz de poliacetal isolada com vaselina sólida. B: bisacrílica dispensada sobre a matriz de poliacetal. C: Cinco cps confeccionados de uma só vez, com as placas de vidro sobrepostas. D: CP destacado da matriz de poliacetal. E: Cp com as bordas sem finalização. F: Cp finalizado. G: Paquímetro digital mostrando o diâmetro do cp. H: Paquímetro digital mostrando a espessura do cp



Fonte: A autora.

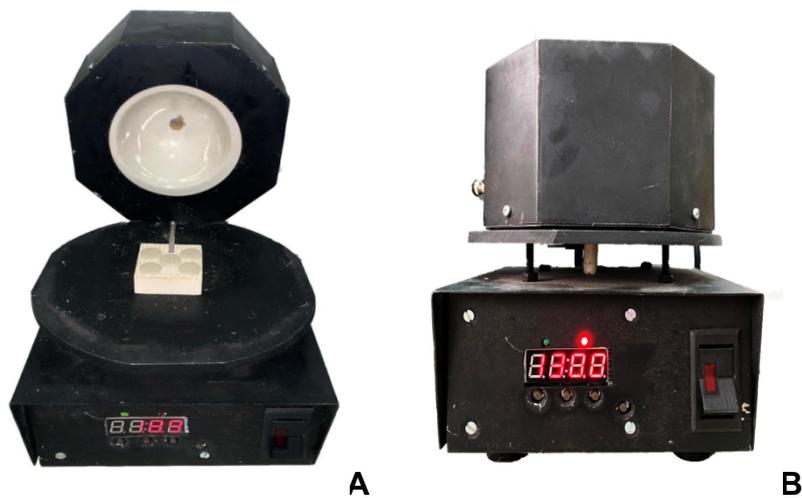
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-CURA (TT)

Após 10 min da retirada da matriz, os cps foram submetidos ao TT a seco em forno resistivo desenvolvido no Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOUSP com apoio da empresa VRC equipamentos (Guarulhos, São Paulo, Brasil) (Figura 4.2). O forno apresenta uma taxa de aquecimento de 50 °C/min e uma estabilização na temperatura desejada com variação entre 1 e 2 °C; é constituído por uma resistência elétrica embutida em uma cúpula de cerâmica e na base apresenta um apoio em refratário onde eram colocados os cps. O forno foi previamente aquecido na temperatura desejada para o TT e aguardava-se 5 minutos para a estabilização da temperatura antes da colocação dos cps no forno.

Os cps foram submetidos ao TT durante 10 min a 70 °C (TT70), 100 °C (TT100) e 130 °C (TT130). Após a inserção dos cps e o fechamento do forno, aguardava-se 1 min para a estabilização da temperatura indicada para o TT e, a partir de então, começava-se a contar o tempo de 10 min.

Após o término do TT, o forno era aberto e aguardava-se 3 min para o resfriamento dos cps. O grupo controle (CTL) foi mantido à temperatura ambiente (24 °C) pelo mesmo período do tratamento térmico (Baldo et al., 2021).

Figura 4.2 – Forno Experimental para realização do tratamento térmico. A: forno aberto com os cps. B: forno fechado em funcionamento



Fonte: A autora.

4.4 DESENHO EXPERIMENTAL

O número e a distribuição de cps para cada condição experimental estão descritos no quadro 4.2.

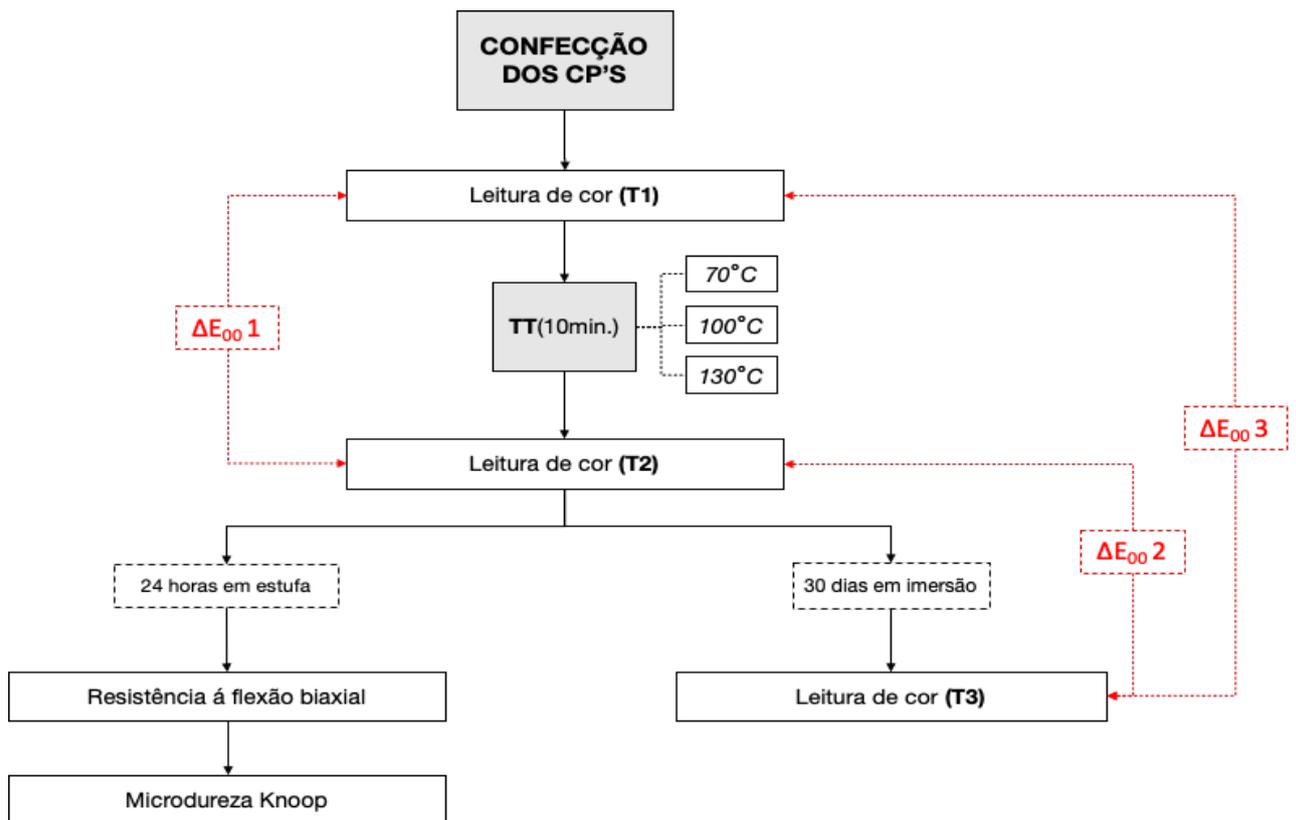
Quadro 4.2 – Quantidade de corpos de prova para cada material

Ensaio Mecânicos e Ópticos	Grupos Experimentais				Quantidade de Corpos de Prova por Ensaio
	CTL	TT70	TT100	TT130	
Resistência à flexão biaxial (n=12) Dureza, Diferença de cor (ΔE) e Parâmetro de translucidez (n=10)	12	12	12	12	48
Imersão em água, café e vinho (n=10)	30	30	30	30	120
Total de Corpos de Prova de cada material					168

Fonte: A autora.

O delineamento experimental do presente estudo está apresentado na figura esquemática (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Delineamento experimental do estudo



Fonte: A autora.

4.5 ENSAIOS MECÂNICOS

4.5.1 Resistência à flexão biaxial (RFB)

Após o tratamento térmico a seco pós-cura, os corpos de prova foram mantidos em água destilada na estufa (figura 4.4) por 24h a 37 °C antes da realização do ensaio de RFB (n=12). O teste foi realizado em um dispositivo do tipo “pistão sobre três esferas”, cuja base apresenta esferas de aço de 2,5 mm de diâmetro dispostas circunscritas em um círculo com 10 mm de diâmetro a 120° uma da outra (Alania et al., 2016; Natale et al., 2019). O dispositivo foi então posicionado em uma máquina de ensaios universal (modelo 5565, Instron Corp, Canton MA, EUA) com os cps centralizados sobre as esferas (figura 4.4). A carga foi aplicada no centro do disco com um pistão de ponta plana de 1,2 mm de diâmetro e velocidade constante do atuador de 1,5mm/min. A carga máxima de fratura foi fornecida pelo software Bluehill 2 (versão 2.5). A resistência à flexão biaxial (σ_{BI}), em MPa, foi calculada utilizando as seguintes equações:

$$\sigma_{BI} = -0,2387 P (X-Y) / b^2$$

$$X = (1+\nu) \ln (r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2](r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1+\nu)[1+\ln(r_1/r_3)^2]+(1-\nu)(r_1/r_3)^2,$$

Onde P é a carga máxima de fratura (em N); b é a espessura do disco (em mm); ν é o coeficiente de Poisson; r1 é o raio do círculo em que estão posicionadas as esferas de aço (5,0 mm); r2 é o raio da ponta do pistão ou da área de aplicação da carga (0.6 mm); r3 é o raio do disco (em mm). O coeficiente de Poisson adotado foi de 0,24 para todos os materiais (Braem et al., 1987).

Figura 4.4 – A e B: Máquina de ensaio universal de resistência à flexão biaxial. C: Estufa utilizada para manter os cps a 37 °C



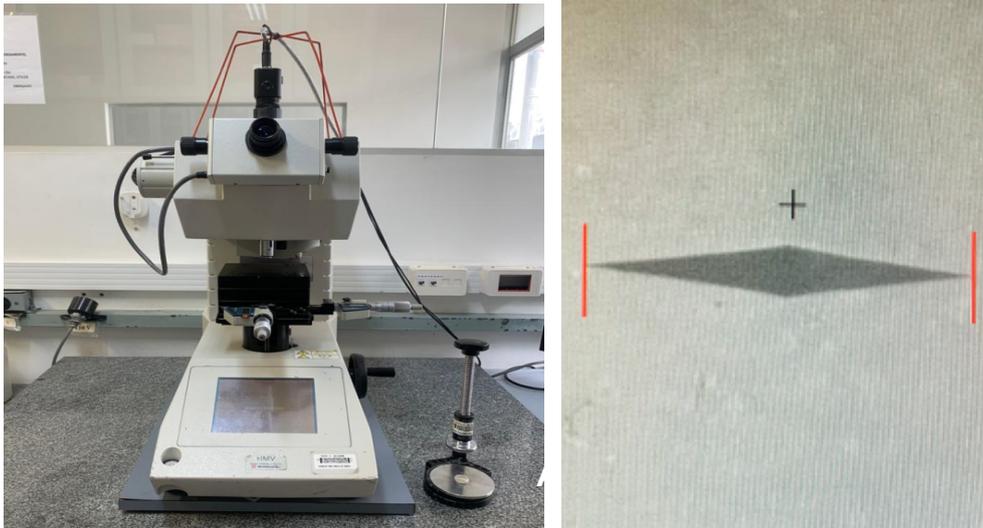
Fonte: A autora.

4.5.2 Microdureza knoop (KHN)

Os testes de KHN no microdurômetro (modelo HMV-2/2 T, Shimadzu Corporation, Tóquio, Japão) (figura 4.5) foram efetuados nos fragmentos obtidos após o ensaio à flexão biaxial (n=10) com uma carga equivalente a 50gf por 15s (Digholkar et al., 2016). Para cada cp, o valor da KHN foi a média de 5 medições (na imagem da indentação em forma de losango, foi mensurada a diagonal horizontal), respeitada a distância mínima de 200 µm entre cada medida. O software utilizado

para a mensuração do resultado foi o CAMSWIN (computer assisted measurement system for windows) (Thompson; Luo, 2014; Grazioli et al., 2019).

Figura 4.5 – A: Microdurômetro utilizado para o ensaio de Microdureza de Knoop. B: imagem da indentação em forma de losango

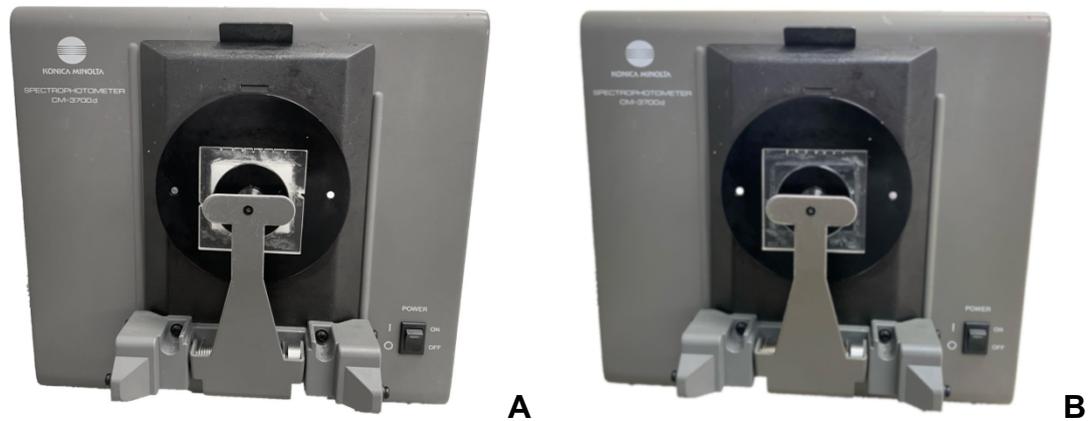


Fonte: A autora.

4.6 ENSAIOS ÓPTICOS

Os cps foram analisados em um espectrofotômetro CM-3770 (Konica Minolta, Japão) que opera na faixa da luz visível ($\lambda=360$ a 740 nm). O dispositivo foi ajustado com luz D65 usando o segundo ângulo de observação, 100% de energia UV e tamanho de abertura pequeno e o software utilizado para a obtenção dos dados foi o *on color*. Para todos os cps, foram realizadas leituras de reflectância sobre o fundo branco (para as análises de alteração de cor e parâmetro de translucidez) e fundo preto (para a análise do parâmetro de translucidez), com glicerina como agente acoplante (Figura 4.6).

Figura 4.6 – A: Fundo branco posicionado no espectrofotômetro. B: Fundo preto posicionado no espectrofotômetro



Fonte: A autora.

4.5.3 Diferença de Cor

Para todos os cps ($n=10$), a diferença de cor foi calculada a partir dos resultados obtidos de reflectância fundo branco segundo a fórmula CIEDE2000 (ΔE_{00}). Este sistema inclui luminosidade, croma, matiz e a interação entre as diferenças de croma e matiz. A fórmula para o cálculo do ΔE_{00} é representada abaixo:

$$\Delta E_{00} = \left\{ \left[\frac{\Delta L'}{(K_L S_L)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta C'}{(K_C S_C)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta H'}{(K_H S_H)} \right]^2 + R_T \left[\frac{\Delta C'}{(K_C S_C)} \right] \times \left[\frac{\Delta H'}{(K_C S_C)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Onde $\Delta L'$, $\Delta C'$ e $\Delta H'$ são as diferenças entre luminosidade (L'), croma (C') e valor (H'), respectivamente, entre os espécimes comparados. S_L , S_C e S_H são funções de ponderação que ajustam a diferença total de cor para variação na localização das coordenadas L' , a' , b' . K_L , K_C e K_H são termos de correção (Ghinea et al., 2010).

4.5.4 Parâmetro de translucidez (PT₀₀)

O PT₀₀ dos materiais e condições estudadas na escala CIEDE2000 foram determinados a partir da fórmula (n=10):

$$PT_{00} = \left[\left(\frac{L'_B - L'_W}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{C'_B - C'_W}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{H'_B - H'_W}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{C'_B - C'_W}{K_C S_C} \right) \left(\frac{H'_B - H'_W}{K_H S_H} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Onde *B* e *W* subscritos referem-se à luminosidade (*L'*), croma (*C'*) e matiz (*H'*) dos espécimes em fundo preto e branco, respectivamente. *R_T*, *S_L*, *S_C*, *S_H*, *K_L*, *K_C* e *K_H* são os mesmos parâmetros utilizados no cálculo da diferença de cor (Salas et al., 2018). O PT₀₀ foi analisado apenas para a verificação do efeito do TT nos materiais.

Para análise do efeito do tratamento térmico na cor e na translucidez (PT) das resinas, considerou-se a diferença de cor indicada no ΔE₀₀1 (Figura 4.3).

4.5.5 Resistência ao manchamento após imersão em corantes

Os cps (n=10) foram divididos em 3 grupos: água destilada (controle), café e vinho tinto, armazenados pelo período de 30 dias, mantidos em uma estufa a 37 °C. As soluções corantes utilizadas foram: café (Nescafé Original, Nestlé, SP, Brasil) e vinho tinto (13% vol. álcool - Varietal Aurora Cabernet Sauvignon, safra 2020, Brasil). As soluções utilizadas no estudo (café e vinho) foram escolhidas devido à alta frequência de ingestão pela população e pela capacidade de manchamento (Costa e Lima, 2018). Para obtenção da solução de café, foram utilizados 3g de café, para cada 100ml de água destilada em temperatura ambiente. O peso do pó de café aferido com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,2mg x 0,0001g (OHAUS modelo AS 120) (figura 4.7.A).

As soluções de café, vinho tinto e água destilada foram dispensadas até o preenchimento completo dos recipientes (9ml) em que os cps foram armazenados individualmente. As soluções foram trocadas a cada semana durante o período de imersão. Após o período de 30 dias de imersão, cada lado do cp foi lavado em água corrente durante 30 s (figura 4.7.B). Em seguida, cada cp passou por limpeza com água destilada em ultrassom por seis minutos (figura 4.7.C) e foram secos para terem sua cor novamente aferida.

As medidas de cor foram realizadas em três momentos: 10 min após a polimerização do material (T1), 5 min após o TT (T2) e após 30 dias de imersão em corantes (T3).

Figura 4.7 – A: Limpeza do cp em água corrente. B: Ultrassom utilizado para limpeza dos cps. C: Balança analítica utilizada para aferir o peso do pó de café



Fonte: A autora.

Para efeito das análises dos resultados das propriedades ópticas, foram considerados: $\Delta E_{00} 1$ (T2 com T1), $\Delta E_{00} 2$ (T3 com T2) e $\Delta E_{00} 3$ (T1 com T3), conforme o delineamento experimental (Figura 4.3):

- o ΔE_{001} representou o efeito do TT na alteração de cor do material;
- o ΔE_{002} foi o resultado da resistência ao manchamento após imersão em corantes;
- o ΔE_{003} foi a alteração conjunta do TT e da imersão em corantes.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos a partir dos ensaios realizados foram submetidos à análise estatística. A distribuição normal dos dados foi verificada por meio do teste de Shapiro-Wilk e o teste de Levene foi utilizado para avaliar a homocedasticidade das variâncias ($p > 0,05$). Por se tratar de dados paramétricos, a média foi analisada por análise de variância (ANOVA) e 1 fator e complementada pelo teste auxiliar de Tukey para contraste entre as médias ($\alpha = 0,05$).

Para o ΔE_{001} , as variações positivas e negativas de cada eixo (L , a , b) foram avaliadas estatisticamente e as comparações entre as médias pré TT e pós TT submetidas ao teste Student-T, para cada material e TT.

O nível global de significância de 5% ($p > 0,05$) foi adotado para determinar as diferenças entre os grupos estudados. Os dados são apresentados como média \pm desvio padrão. As análises estatísticas foram realizadas usando GraphPad Prism 7.00 (GraphPad Software, Inc., CA, US).

5 RESULTADOS

Os resultados dos ensaios mecânicos (resistência à flexão biaxial e microdureza Knoop) e ópticos (diferença de cor e parâmetro de translucidez) das resinas acrílicas ativadas quimicamente (RAAQs) e das resinas bisacrílicas estão apresentados em tabelas e gráficos.

5.1 ENSAIOS MECÂNICOS

5.1.1 Resistência à flexão biaxial (RFB)

Os dados foram normais e homocedásticos e quando submetidos a análise de variância de um fator (ANOVA One-way), as médias não apresentaram diferenças estatisticamente significantes ($p > 0,05$) entre os TT. As médias e desvios padrão (DP) estão presentes na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Médias e DPs para a RFB de RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

RESINAS	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKEY*	
RAAQs	DENCÔR	CTL	111,5	16,7	A
		TT70	125,2	33,6	A
		TT100	124,2	32,3	A
		TT130	135,0	28,7	A
	DURALAY	CTL	109,9	14,4	a
		TT70	124,4	21,7	a
		TT100	128,5	13,4	a
		TT130	130,2	16,3	a
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	CTL	160,3	15,0	Ä
		TT70	171,4	25,4	Ä
		TT100	171,6	26,3	Ä
		TT130	154,8	18,6	Ä
	PRIMMA ART	CTL	139,3	26,0	α
		TT70	128,8	24,2	α
		TT100	123,7	25,7	α
		TT130	127,8	19,5	α

*A estatística foi realizada separadamente para cada resina.

Fonte: A autora.

Para todas as resinas, o tratamento térmico não influenciou a resistência à flexão biaxial.

5.1.2 Microdureza Knoop (KHN)

Os dados foram normais e não homocedásticos. Para todas as resinas, a análise de variância de um fator (ANOVA One-way) apresentou diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) e as diferenças das médias entre os grupos

de cada resina foram identificadas através do teste de Tukey. As médias e os desvio padrão (DP) estão presentes na tabela 5.2 e Figura 5.1.

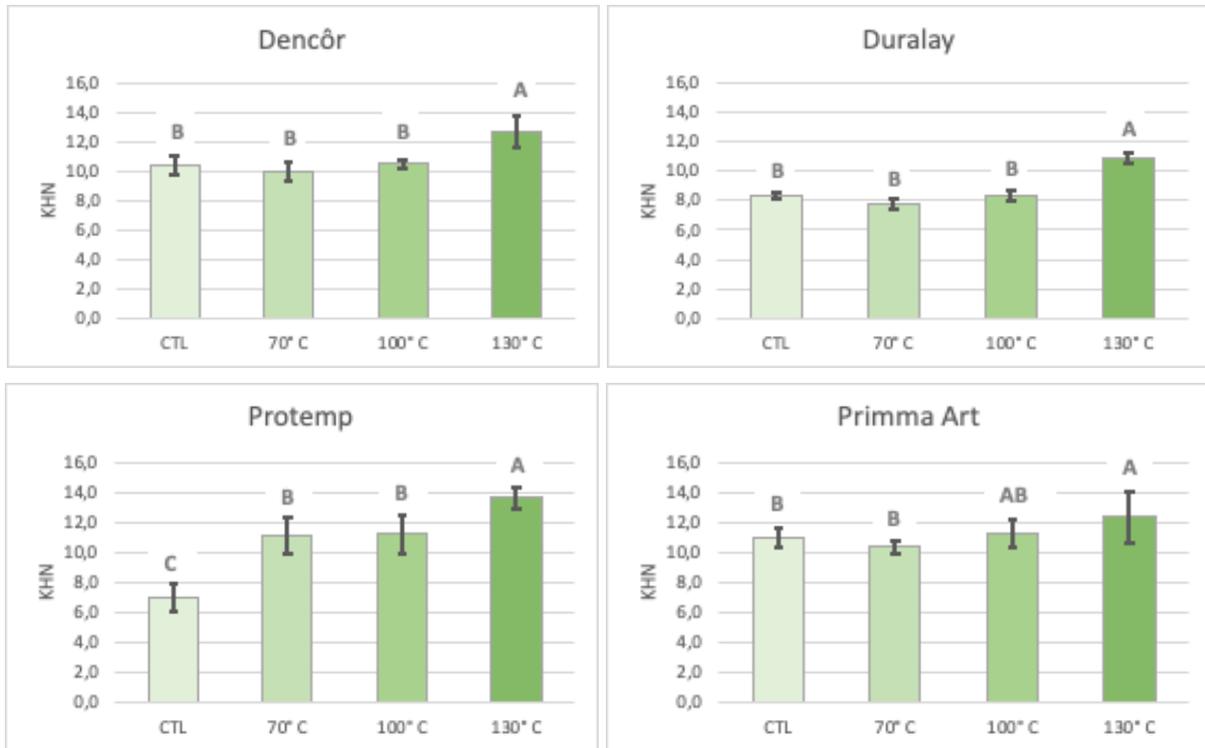
Tabela 5.2 – Médias e DPs para KHN de RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

RESINAS	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKEY	
RAAQs	DENCÔR	CTL	10,4	0,6	B
		TT70	10,0	0,7	B
		TT100	10,5	0,3	B
		TT130	12,7	1,1	A
	DURALAY	CTL	8,3	0,2	b
		TT70	7,7	0,4	b
		TT100	8,3	0,4	b
		TT130	10,8	0,3	a
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	CTL	7,0	0,9	C
		TT70	11,1	1,2	B
		TT100	11,2	1,3	B
		TT130	13,7	0,7	A
	PRIMMA ART	CTL	11,0	0,7	b
		TT70	10,3	0,4	b
		TT100	11,2	0,9	ab
		TT130	12,4	1,7	a

* a análise estatística foi realizada separadamente para cada resina

Fonte: A autora.

Figura 5.1 – Médias e DP de microdureza Knoop (KHN) das RAAQs (Dencôr, Duralay) e resinas bisacrílicas (Protemp, Primma Art). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$) e a análise comparativa ocorreu entre os grupos da mesma resina



Fonte: A autora.

Para todas as resinas, o TT130 resultou em valores de KHN maiores que os demais grupos, exceto para a Primma Art que apresentou o KHN do TT130 semelhante ao do TT100 e superior aos demais grupos. Para as resinas acrílicas, o TT70 e o TT100 não influenciaram a KHN se comparados ao grupo controle. Para a Protemp, o TT70 e o TT100 provocaram um aumento na KHN e, para a Primma Art, o TT70 não influenciou na KHN (Figura 5.1).

5.2 ENSAIOS ÓPTICOS

5.2.1 Influência do TT na diferença de cor ($\Delta E_{00\ 1}$)

A diferença de cor ($\Delta E_{00\ 1}$) foi aferida pela diferença entre os parâmetros L, a, b do T1 (antes do tratamento térmico) e do T2 (após o tratamento térmico).

Os dados da diferença de cor (ΔE , L*, a* e b*) dos materiais comparando antes e após o TT (70, 100 e 130 °C) foram normais e não homocedásticos. Para todas as resinas, a análise de variância de um fator (ANOVA One-way) apresentou diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$) e as diferenças das médias entre os grupos de cada resina foram identificadas através do teste de Tukey. As médias, desvios padrão (DP) e as diferenças estatísticas estão presentes na tabela 5.3 e figura 5.2.

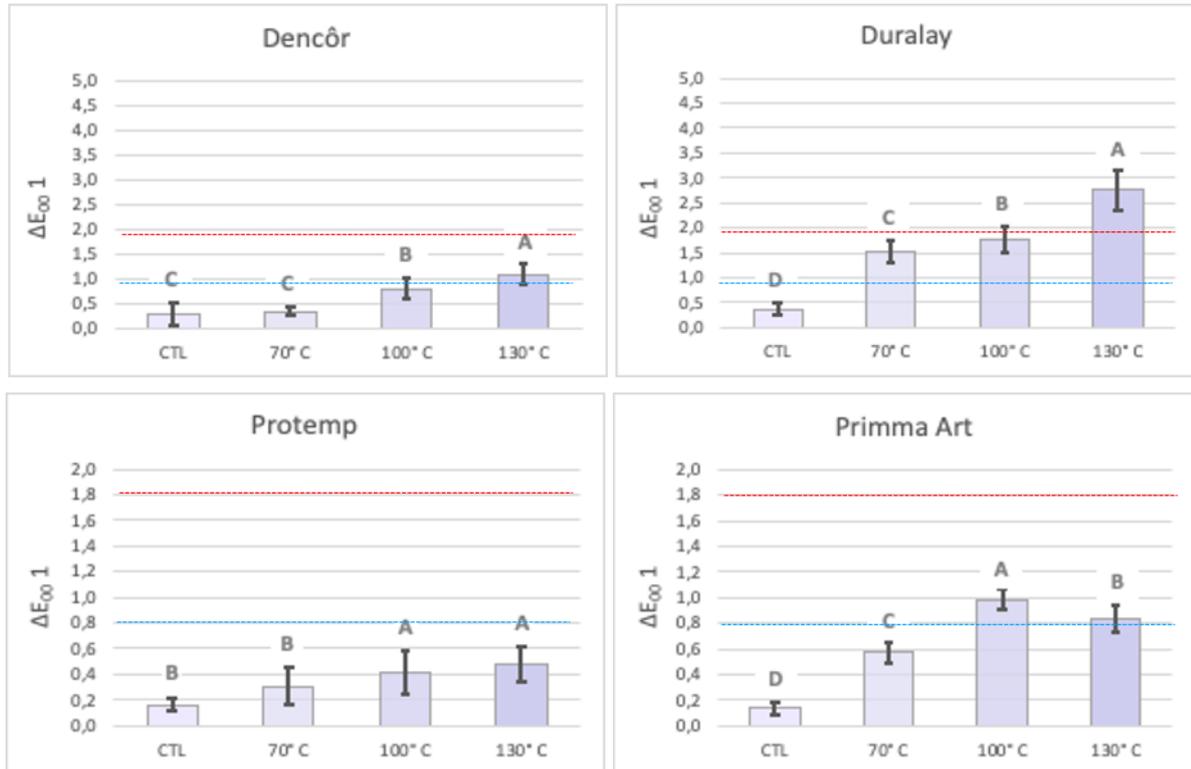
Tabela 5.3 – Médias e DPs de $\Delta E_{00\ 1}$ para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

RESINAS	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKEY	
RAAQs	DENCÔR	CTL	0,3	0,2	C
		TT70	0,3	0,1	C
		TT100	0,8	0,2	B
		TT130	1,1	0,2	A
	DURALAY	CTL	0,4	0,1	d
		TT70	1,5	0,2	c
		TT100	1,8	0,3	b
		TT130	2,8	0,4	a
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	CTL	0,2	0,0	B
		TT70	0,3	0,1	B
		TT100	0,4	0,2	A
		TT130	0,5	0,1	A
	PRIMMA ART	CTL	0,1	0,0	d
		TT70	0,6	0,1	c
		TT100	1,0	0,1	a
		TT130	0,8	0,1	b

* a análise estatística foi realizada separadamente para cada resina

Fonte: A autora.

Figura 5.2 – Médias e DP para diferença de cor de RAAQs (Dencôr, Duralay) e resinas bisacrílicas (Protemp, Primma Art) nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)



Fonte: A autora.

Todos os TT acarretaram um aumento significativo na diferença de cor se comparados ao controle, com exceção ao grupo TT70 da Dencôr e da Protemp que foram semelhantes ao controle. A diferença de cor para a resina Duralay foi crescente com o aumento da temperatura do TT. O $\Delta E_{00} 1$ para os grupos TT100 e TT130 da resina Protemp foram estatisticamente semelhantes. Para todas as resinas, o grupo que apresentou maior $\Delta E_{00} 1$ foi o TT130, com exceção do grupo TT100 da Primma Art.

As comparações entre as médias pré TT e pós TT submetidas ao teste Student-T, considerando os mesmo material e grupos de TT foram apresentadas na Tabela 5.4. Na análise da diferença do eixo L^* , que dita a luminosidade/valor do material, a Duralay apresentou maior escurecimento nos grupos TT100 e TT130, enquanto uma maior claridade foi apresentada pela protemp nos grupos TT100 e TT130, e pela Primma Art em todas as temperaturas de TT.

Para o parâmetro a^* , os grupos TT70 e TT130 da Dencôr tiveram um aumento na cromaticidade, sendo assim, houve uma tendência para o vermelho. Para todas as temperaturas de TT da Duralay, o parâmetro a^* apresentou diferença estatisticamente significativa com a seguinte notação: no TT70 houve um aumento na cor verde e nos grupos TT100 e TT130 houve uma alteração no sentido da cor vermelha. Para a Protemp, o grupo TT130 apresentou alteração no sentido da cor verde.

Quando se avaliou o eixo b , para resinas acrílicas houve um aumento no sentido do amarelo para os grupos TT100 e TT130 da Dencôr e para todos os grupos da Duralay. Ao contrário das resinas bisacrílicas, para as quais houve um direcionamento ao azul.

Tabela 5.4 – Médias e desvios padrões das diferenças no eixo L*, a* e b* dos grupos avaliados antes e após o tratamento térmico. Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas (p<0,001)

RESINAS	GRUPOS	MOMENTO	L *	DP _L	a *	DP _a	b *	DP _b		
RAAQs	DENCÔR	CTL	Pré TT	78,12	0,71	0,15	0,44	20,46	1,11	
			Pós TT	77,85	0,94	0,17	0,37	20,57	1	
		TT70	Pré TT	77,39	0,58	0,03^a	0,11	18,52	0,44	
			Pós TT	77,25	0,65	0,16^b	0,1	19	0,46	
		TT100	Pré TT	77,67	0,78	-0,23	0,26	18,55^a	1,15	
			Pós TT	77,46	0,77	-0,1	0,29	19,9^b	1,11	
		TT130	Pré TT	78,11	0,64	-0,05^a	0,14	19,2^a	0,52	
			Pós TT	77,67	0,61	0,59^b	0,26	20,34^b	0,66	
		DURALAY	CTL	Pré TT	78,94	0,73	1,78	0,42	16,50^a	0,28
				Pós TT	78,74	0,69	1,81	0,43	16,93^b	0,25
			TT70	Pré TT	78,59	0,59	2,19^a	0,49	16,35^a	0,23
				Pós TT	78,18	0,42	1,63^b	0,17	18,21^b	0,42
		TT100	Pré TT	78,66^a	0,26	1,91^a	0,12	16,27^a	0,58	
			Pós TT	77,76^b	0,29	2,46^b	0,22	19,10^b	0,80	
		TT130	Pré TT	78,49^a	0,62	1,89^a	0,20	16,29^a	0,21	
			Pós TT	76,38^b	0,28	3,46^b	0,13	19,48^b	0,38	
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	CTL	Pré TT	80,25	0,26	-2,22	0,26	16,57	0,53	
			Pós TT	80,20	0,25	-2,17	0,23	16,49	0,49	
		TT70	Pré TT	80,32	0,39	-2,14	0,26	16,24	0,35	
			Pós TT	80,28	0,39	-2,03	0,27	15,94	0,56	
		TT100	Pré TT	80,28^a	0,18	-2,22	0,25	15,97^a	0,24	
			Pós TT	80,56^b	0,17	-2,03	0,26	15,72^b	0,19	
		TT130	Pré TT	80,46^a	0,19	-1,97^a	0,22	15,82	0,18	
			Pós TT	80,80^b	0,23	- 1,65^b	0,20	15,71	0,25	
		PRIMMA ART	CTL	Pré TT	78,26	0,18	0,18	0,25	17,33	0,36
				Pós TT	78,21	0,20	0,23	0,25	19,29	0,29
			TT70	Pré TT	78,33^a	0,18	0,30	0,14	17,63^a	0,32
				Pós TT	78,70^b	0,13	0,35	0,12	16,77^b	0,26
		TT100	Pré TT	78,19^a	0,24	0,42	0,13	17,35^a	0,17	
			Pós TT	78,84^b	0,18	0,34	0,14	15,85^b	0,21	
		TT130	Pré TT	78,47^a	0,23	0,40	0,24	17,52^a	0,36	
			Pós TT	79,03^b	0,29	0,45	0,21	16,28^b	0,23	

Fonte: A autora.

5.2.2 Parâmetro de Translucidez (PT₀₀)

O PT₀₀ foi analisado apenas para a verificação do efeito do TT nos materiais. Os dados foram normais e homocedásticos. Para todas as resinas, a análise de variância de um fator (ANOVA One-way) apresentou diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$) e as diferenças das médias entre os grupos de cada resina foram identificadas através do teste de Tukey. As médias, desvio padrão (DP) e as diferenças estatísticas estão presentes na tabela 5.5 e figura 5.3.

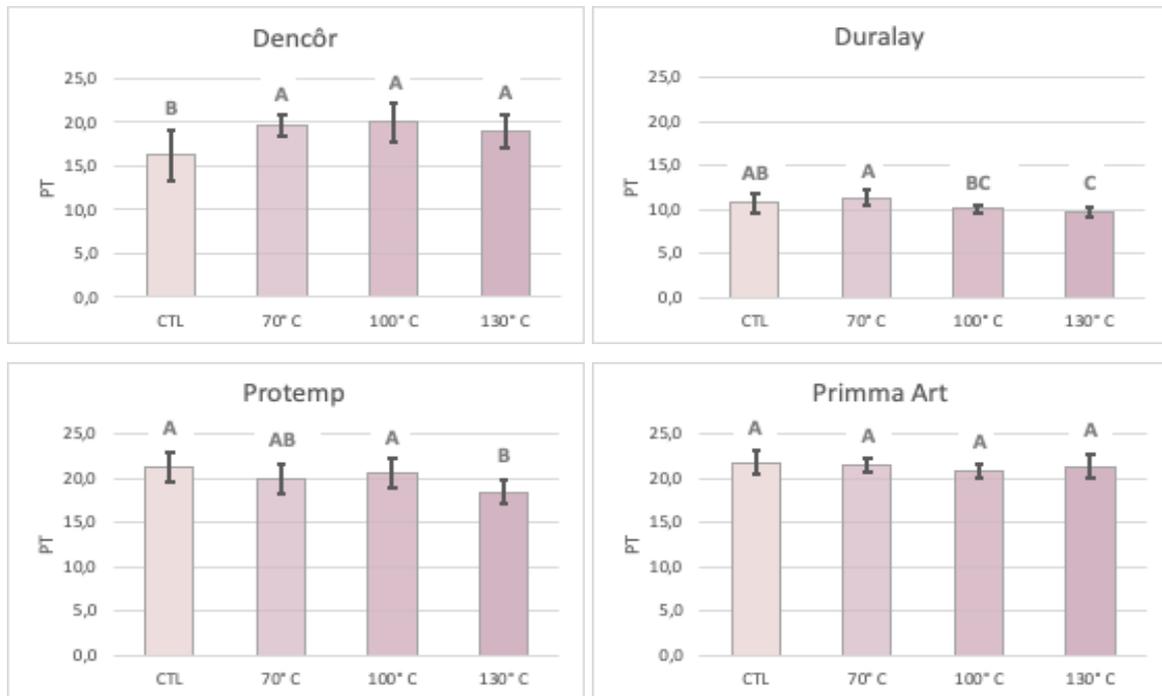
Tabela 5.5 - Médias e DPs de PT₀₀ para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

RESINAS	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKEY	
RAAQs	DENCÔR	CTL	16,3	2,9	B
		TT70	19,6	1,2	A
		TT100	20,0	2,3	A
		TT130	19,0	2,0	A
	DURALAY	CTL	10,7	1,1	ab
		TT70	11,3	0,8	a
		TT100	10,1	0,5	bc
		TT130	9,7	0,6	c
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	CTL	21,3	1,6	A
		TT70	19,9	1,7	AB
		TT100	20,6	1,6	A
		TT130	18,4	1,3	B
	PRIMMA ART	CTL	21,7	1,4	a
		TT70	21,4	0,8	a
		TT100	20,8	0,7	a
		TT130	21,3	1,3	a

* a análise estatística foi realizada separadamente para cada resina

Fonte: A autora.

Figura 5.3 – Médias e DPs para PT_{00} das RAAQs e resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos. Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,002$)



Fonte: A autora.

Para a resina Dencôr, todas as temperaturas de tratamento térmico apresentaram PT_{00} estatisticamente superior ao CTL. Para a resina Duralay, houve diminuição do PT_{00} nos grupos TT100 e TT130.

Para a Protemp, o grupo TT130 foi o único que apresentou diminuição do PT_{00} quando comparado ao CTL e, para a Primma Art, não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos.

5.2.3 Efeito do TT na resistência ao manchamento após imersão de 30 dias

5.2.3.1 Resistência ao manchamento ($\Delta E_{00} 2$)

No presente estudo, a diferença de cor produzida pela imersão nos corantes e água destilada ($\Delta E_{00} 2$) foi denominada resistência ao manchamento, obtida pela diferença entre os parâmetros L, a, b entre o tempo T2 (depois do tratamento térmico) e o tempo T3 (após 30 dias de imersão) (vide Figura 4.4).

Os dados de $\Delta E_{00} 2$ foram normais e homocedásticos. Para todas as resinas, a análise de variância de um fator (ANOVA One-way) apresentou diferenças estatisticamente significativas, com exceção da Dencôr imersa em vinho e as diferenças das médias entre os grupos de cada resina foram identificadas através do teste de Tukey. As médias, desvio padrão (DP) e as diferenças estatísticas estão presentes na Tabela 5.6 e Figura 5.4 e 5.5.

Tabela 5.6 – Médias e DPs de ΔE_{002} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

continua

RESINAS	CORANTES	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKEY Y	
RAAQs	DENCÔR	Água	CTL	0,7	0,1	A
			TT70	0,6	0,1	A
			TT100	0,3	0,3	B
			TT130	0,2	0,1	B
		Café	CTL	0,8	0,4	ab
			TT70	0,7	0,3	bc
			TT100	1,0	0,2	a
			TT130	0,4	0,1	c
		Vinho	CTL	1,2	0,1	A
			TT70	1,1	0,1	A
			TT100	1,0	0,2	A
			TT130	1,3	0,4	A
	DURALAY	Água	CTL	2,0	0,2	a
			TT70	1,4	0,2	b
			TT100	0,8	0,2	c
			TT130	1,0	0,2	c
		Café	CTL	2,1	0,3	A
			TT70	1,9	0,3	A
			TT100	0,9	0,2	B
			TT130	1,0	0,1	B
Vinho		CTL	5,3	0,7	a	
		TT70	5,4	0,4	a	
		TT100	4,0	0,6	b	
		TT130	2,9	0,5	c	
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	Água	CTL	6,1	0,9	A
			TT70	6,1	0,9	A
			TT100	5,4	1,1	A
			TT130	5,4	1,0	A
		Café	CTL	10,6	0,8	a
			TT70	10,0	0,7	ab
			TT100	10,3	0,6	ab
			TT130	9,6	0,6	b
	Vinho	CTL	8,4	1,8	B	
		TT70	8,3	0,8	B	

PRIMMA ART	Água	TT100	9,0	1,3	AB
		TT130	10,0	0,8	A
		CTL	0,8	0,1	a
		TT70	0,4	0,2	b
	Café	TT100	0,2	0,1	c
		TT130	0,3	0,1	bc
		CTL	13,7	1,5	AB
		TT70	13,6	1,1	AB
	Vinho	TT100	14,8	2,7	A
		TT130	12,7	1,1	B
		CTL	15,2	0,9	a
		TT70	14,5	1,4	a
		TT100	15,5	1,3	a
		TT130	15,5	1,0	a

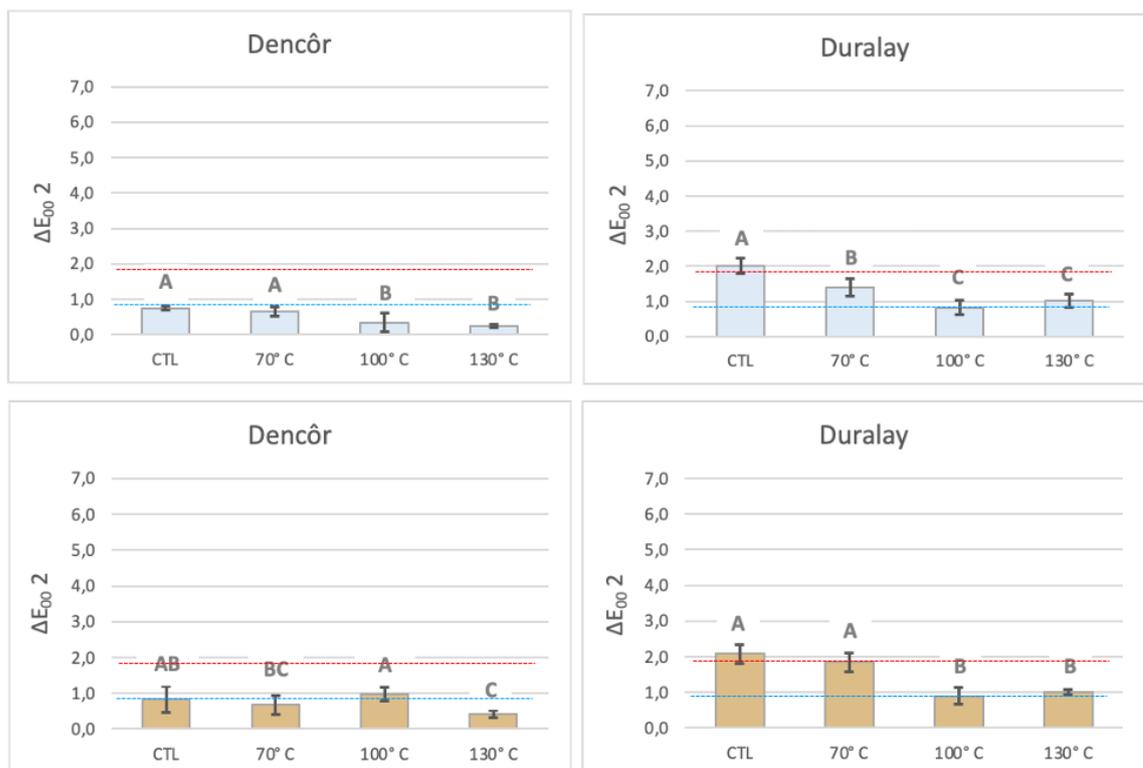
* a análise estatística foi realizada separadamente para cada resina

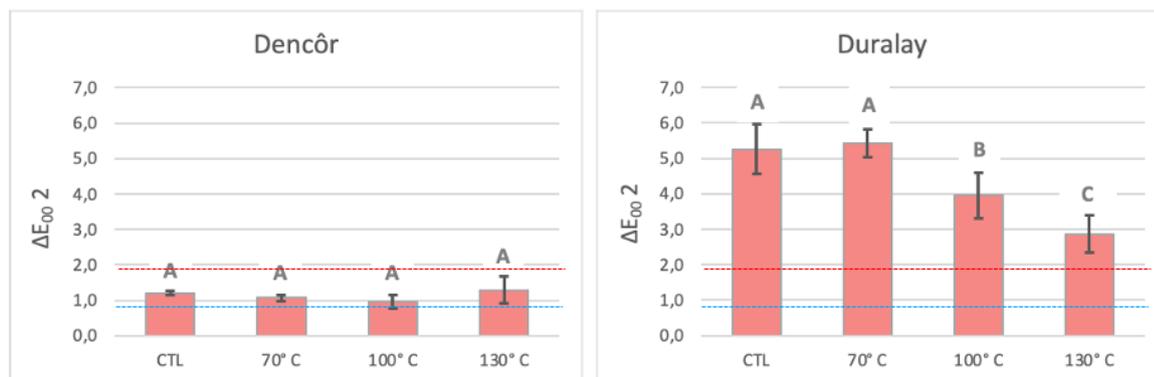
conclusão

Fonte: A autora.

Figura 5.4 – Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00\ 2}$) de RAAQs nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)

Continua





Água
 Café
 Vinho

conclusão

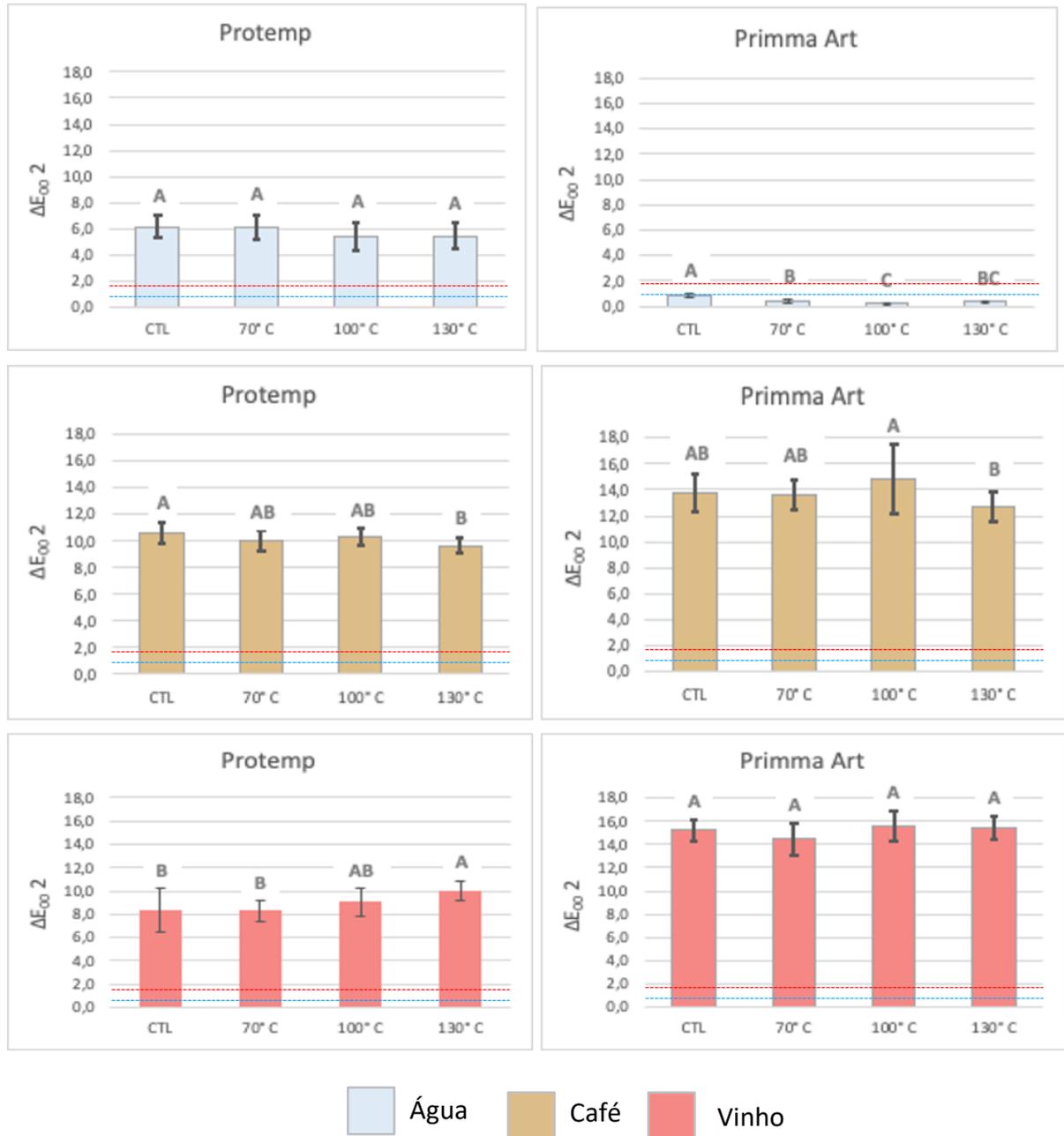
Fonte: A autora.

Para as resinas acrílicas, o TT130 conduziu a uma maior resistência ao manchamento (menor diferença de cor) em todos os meios de armazenamento, com exceção ao vinho da Dencôr que não apresentou diferença estatisticamente significativa quando comparado ao CTL.

Quando a imersão foi em café, o TT130 da resina Dencôr apresentou maior resistência ao manchamento se comparada ao CTL. Para a resina Duralay, os grupos TT100 e TT130 apresentaram maior resistência ao manchamento se comparados ao CTL.

Quando a imersão foi feita em vinho, a resina Dencôr apresentou valores de resistência ao manchamento estatisticamente semelhantes para todos os grupos. Para a resina Duralay, os grupos TT100 e TT130 apresentaram maior resistência ao manchamento se comparados ao CTL.

Figura 5.5 – Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00,2}$) de resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)



Fonte: A autora.

Para as resinas bisacrílicas, quando os cps foram armazenados em água, os TT não produziram alteração da resistência ao manchamento para a resina Protemp. A resina Primma Art apresentou maior resistência ao manchamento para todos os grupos tratados termicamente quando comparados ao CTL.

Na imersão em café, houve maior resistência ao manchamento para os grupos TT130 em relação aos respectivos CTL das resinas Protemp e Primma Art.

Na imersão em vinho, o grupo TT130 apresentou menor resistência ao manchamento que o CTL para a resina Protemp. Já para a Primma Art, a imersão em vinho não produziu alteração estatisticamente significativa na resistência ao manchamento.

5.2.3.2 Diferença de cor decorrente do TT e da imersão em corantes ($\Delta E_{00\ 3}$)

A diferença de cor ($\Delta E_{00\ 3}$) foi aferida pela diferença entre a cor T1 (antes do tratamento térmico) e cor T3 (após o TT e imersão por 30 dias).

Os dados de diferença de cor ($\Delta E_{00\ 3}$) foram normais e homocedásticos. Para todas as resinas, a análise de variância de um fator (ANOVA One-way) apresentou diferenças estatisticamente significativas e o contraste das médias entre os grupos de cada resina foram identificadas por meio do teste de Tukey. As médias, desvio padrão (DP) e as diferenças estatísticas estão presentes na tabela 5.7 e figuras 5.6 e 5.7.

Tabela 5.7 – Médias e DPs de ΔE_{002} para as RAAQs e as resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos*

						continua
RESINAS	CORANTES	GRUPOS	MÉDIA	DP	TUKE Y	
RAAQs	DENCÔR	Água	CTL	0,7	0,2	B
			TT70	0,9	0,5	B
			TT100	1,7	0,3	A
			TT130	1,6	0,4	A
		Café	CTL	1,6	0,3	b
			TT70	1,7	0,2	b
			TT100	2,2	0,3	a
			TT130	1,7	0,2	b
		Vinho	CTL	2,0	0,3	B
			TT70	2,1	0,2	B
			TT100	2,3	0,3	B
			TT130	3,1	1,1	A
	DURALAY	Água	CTL	3,7	0,2	a
			TT70	2,5	0,1	d
			TT100	3,1	0,1	c
			TT130	3,4	0,2	b
		Café	CTL	4,1	0,2	A
			TT70	3,3	0,2	B
			TT100	3,4	0,2	B
			TT130	2,8	0,1	C
Vinho		CTL	4,5	0,4	a	
		TT70	4,1	0,3	ab	
		TT100	3,8	0,7	b	
		TT130	3,0	0,4	c	
Resinas bisacrílicas	PROTEMP	Água	CTL	6,0	0,9	A
			TT70	6,0	1,0	A
			TT100	5,4	1,0	A
			TT130	5,3	1,0	A
		Café	CTL	10,5	0,8	a
			TT70	10,1	0,6	a
			TT100	10,4	0,7	a
			TT130	10,0	0,6	a
	Vinho	CTL	8,9	1,7	AB	
		TT70	8,6	0,8	B	
		TT100	9,3	1,4	AB	

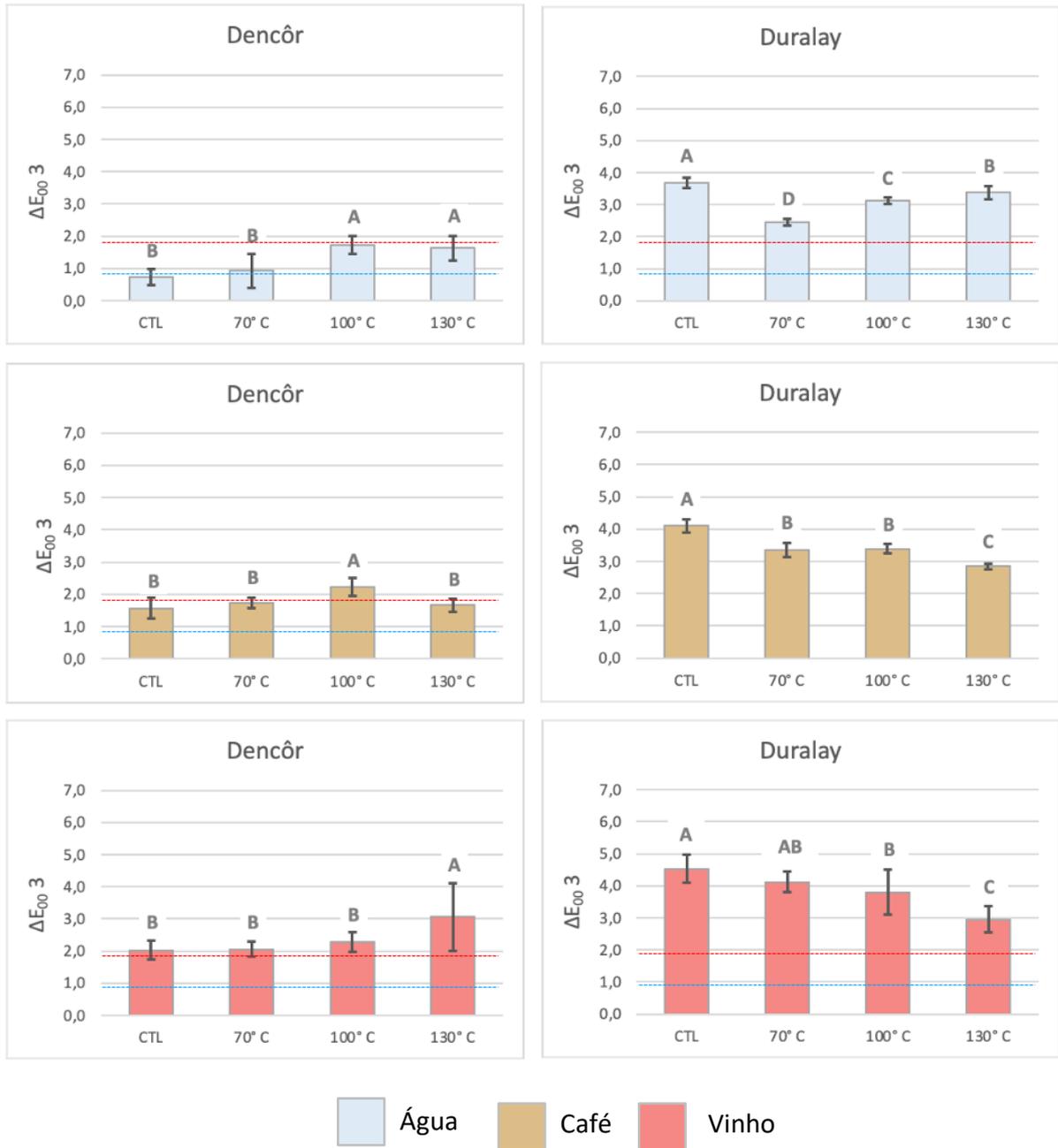
			TT130	10,3	0,9	A
	PRIMMA ART	Água	CTL	1,0	0,4	a
			TT70	0,7	0,1	b
			TT100	0,9	0,1	a
			TT130	1,0	0,1	a
		Café	CTL	13,8	1,4	A
			TT70	13,1	1,0	A
			TT100	13,8	2,6	A
			TT130	12,0	1,2	A
		Vinho	CTL	16,7	1,0	a
			TT70	15,3	1,6	a
			TT100	16,0	1,6	a
			TT130	16,1	1,4	a

* a análise estatística foi realizada separadamente para cada resina.

conclusão

Fonte: A autora.

Figura 5.6 – Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00,3}$) de RAAQs nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)

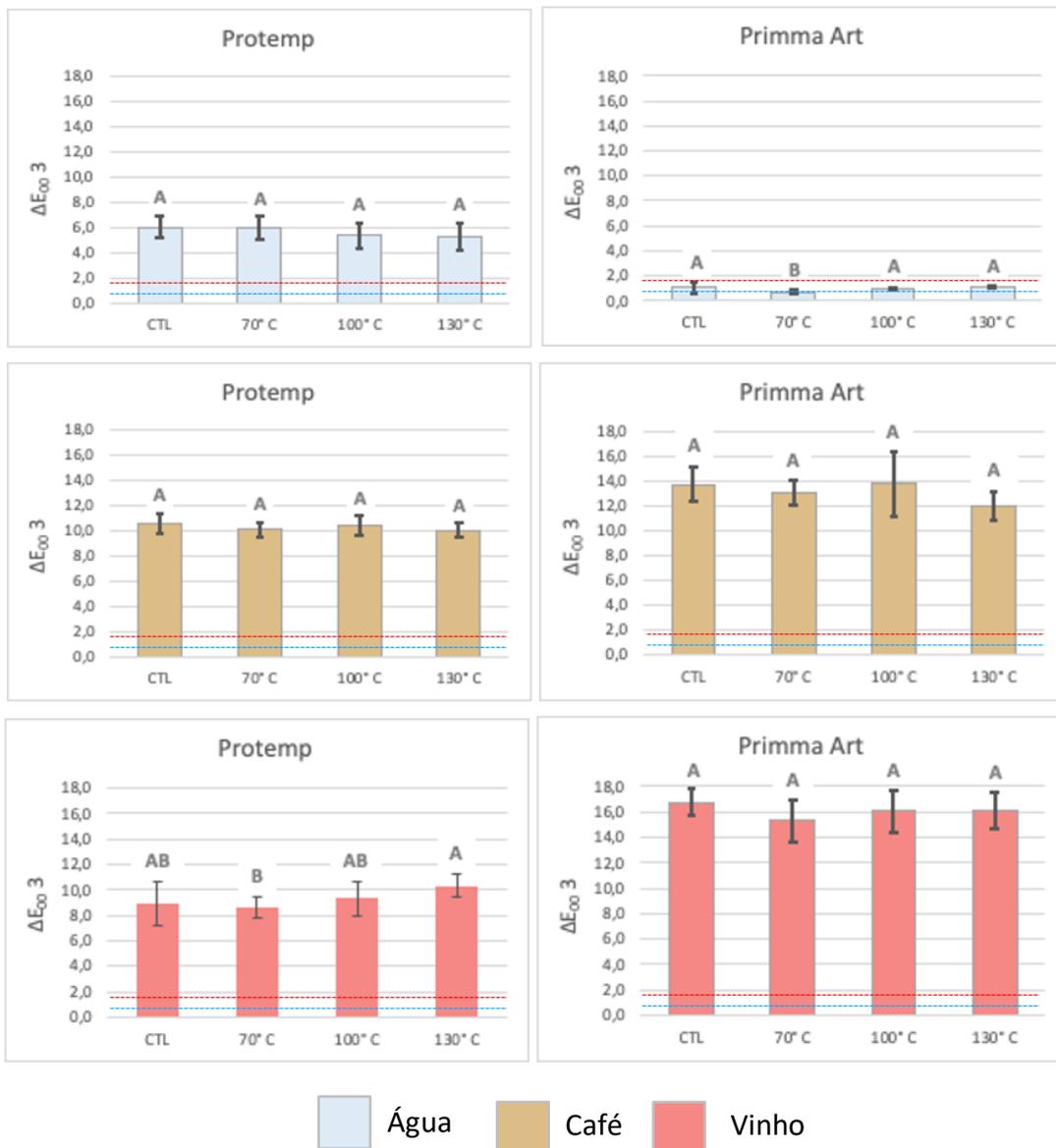


Fonte: A autora.

Para a Dencôr, os grupos TT100 e TT130 imersos em água, TT100 em café e TT130 em vinho apresentaram valores de $\Delta E_{00,3}$ estatisticamente superiores aos dos respectivos CTL. Os demais grupos TT nos diversos meios de imersão apresentaram $\Delta E_{00,3}$ estatisticamente semelhante aos respectivos grupos CTL.

Para a Duralay, todas as temperaturas de TT levaram a menores valores de $\Delta E_{00,3}$ quando comparadas aos dos respectivos CTL, exceto para o grupo TT70 imerso em vinho que apresentou valor estatisticamente semelhante ao do CTL.

Figura 5.7 – Médias e DP para diferença de cor ($\Delta E_{00,3}$) de resinas bisacrílicas nos respectivos tratamentos térmicos pelo sistema CIEDE2000 (C_{IF}). Letras diferentes representam médias estatisticamente distintas ($p < 0,001$). Linha tracejada azul indica o limite de perceptibilidade (0,8) e linha tracejada vermelha indica o limite de aceitabilidade (1,8)



Fonte: A autora.

Com relação ao $\Delta E_{00,3}$ das resinas bisacrílicas, todos os grupos apresentaram semelhança estatística em relação aos respectivos grupos CTL, com exceção ao grupo TT70 da Primmar Art em água, que apresentou menor $\Delta E_{00,3}$ quando comparado ao CTL.

6 DISCUSSÃO

6.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS (RFB E KHN)

A hipótese nula de que o tratamento térmico não afetaria a RFB foi aceita e a hipótese nula de que o tratamento térmico não afetaria a KHN foi rejeitada.

A literatura sugere que o desempenho mecânico das RAAQs e resinas bisacrílicas é influenciado pela quantidade de monômero residual, grau de conversão, microestrutura, composição (tipo e tamanho do monômero, presença de agente de reticulação, conteúdo inorgânico etc.), proporcionamento e método de manipulação (manual ou ponta misturadora) (Arioli Filho et al., 2011; Astudillo-Rubio et al., 2018; Dayan et al., 2019). Diante dessa variedade de condições pode-se considerar que os ensaios mecânicos utilizados neste estudo são resultado de combinações complexas entre os fatores de influência e que suas avaliações não podem ser consideradas de forma isolada.

As resinas acrílicas ativadas quimicamente (RAAQs) e as resinas bisacrílicas são os principais materiais usados na confecção de próteses e restaurações indiretas provisórias. Apesar desta indicação comum, estes materiais apresentam muitas diferenças.

As RAAQs são compostas por monômeros de metacrilato de metila, polímeros de polimetacrilato de metila e um sistema de ativação com base em moléculas de peróxido e amina. As resinas bisacrílicas, por sua vez, apresentam monômeros bifuncionais, semelhantes àqueles presentes nas resinas compostas (e.g. BisGMA, UDMA, BisEMA, TEGDMA - colocar por extenso, entre outros), cargas inorgânicas (geralmente cerâmicas ou vidros silanizados) e um sistema de ativação químico. Estas diferenças apresentam repercussões nas propriedades finais destes materiais (Rueggeberg, 2002).

As cadeias poliméricas mais longas e reticuladas, formadas a partir de monômeros bifuncionais maiores, associadas a um percentual relativamente alto de conteúdo inorgânico confere às resinas bisacrílicas dureza, resistência à flexão, resistência ao desgaste superior se comparadas às RAAQs. Além da composição química, o sistema de automistura das pastas base e ativadora das resinas bisacrílicas levam a uma menor incorporação de poros e maior homogeneidade, favorecendo novamente a aquisição de propriedades físicas superiores às das RAAQs (Burns et al., 2003; Astudillo-Rubio et al., 2018).

Muitas são as estratégias descritas na literatura para aumentar as propriedades mecânicas de resinas acrílicas e resinas bisacrílicas, com destaque para a realização de tratamentos térmicos durante ou após a polimerização (De Gee et al., 1990; Vergani et al., 2005; Jorge et al., 2006; Bural et al., 2011; Durkan et al., 2012; Thompson; Luo, 2014; Mei et al., 2015; Shim et al., 2015; Chhabra et al., 2017).

De modo geral, o tratamento térmico após a polimerização aumenta a agitação das moléculas e a probabilidade de colisão entre as cadeias poliméricas, com conseqüente aumento no grau de conversão. Estudos em compósitos restauradores apontam que o aumento da temperatura pode conduzir a uma redução das tensões internas induzidas durante o processo de polimerização, em razão da movimentação das cadeias e reposicionamento de grupos laterais e ligações secundárias para uma condição de menor energia (Ferracane; Condon, 1992; Miyazaki et al., 2009; Santana et al., 2011).

Os resultados do presente estudo mostram que o tratamento térmico não influenciou a RFB das RAAQs e resinas bisacrílicas. Algumas explicações relacionadas ao tempo e a temperatura do tratamento térmico podem auxiliar na compreensão deste resultado.

Os tratamentos térmicos, geralmente utilizados nas resinas acrílicas ativadas termicamente (RAAT), estabelecem longos períodos de tempo (1h a 8h) em patamar elevado de temperatura (entre 74 °C e 100 °C), que variam a depender do ciclo térmico (Kenneth et al., 2013). Neste sentido, possivelmente o tempo de 10 min utilizado no presente trabalho pode ter sido insuficiente para produzir uma polimerização adicional no interior do CP.

No que se refere às resinas bisacrílicas, mesmo a temperatura mais elevada do tratamento térmico (130 °C) pode ter sido insuficiente para levar a um aumento significativo da RFB. Estudos térmicos de resinas compostas restauradoras, que apresentam a composição mais próxima à das resinas bisacrílicas, revelaram que a Tg se encontra entre 150 °C e 170 °C, a depender do tipo e quantidade de carga e monômero, grau de polimerização, histórico térmico, entre outras. Muitos estudos apontam que, para o compósito apresentar um aumento no grau de conversão e uma relaxação das tensões internas e consequente aumento das propriedades mecânicas, o tratamento térmico deve ser conduzido em temperatura superior a sua Tg (Santana et al., 2011; Miyazaki., 2010).

Apesar do TT não ter influenciado na RFB, ele aumentou a KHN para todas as resinas. A KHN é realizada com um penetrador que produz uma marcação (deformação permanente) na superfície do material. Neste sentido, os TTs propostos no presente estudo, ainda que não tenham atingido um equilíbrio térmico no interior dos cps, produziram alterações na superfície de modo a aumentar a dureza superficial em várias temperaturas do TT. A KHN aumentou para todas as resinas quando foram submetidas ao TT130. Os grupos TT70 e TT100 apresentaram KHN estatisticamente semelhante ao grupo CTL para todas as resinas, com exceção da Protemp, que apresentou aumento da KHN para todos os grupos de TT.

O aumento da KHN encontrado no presente estudo foi corroborado com os achados da literatura (Faltermeier et al., 2007; Kawaguchi et al., 2014; Thompson; Luo, 2014). A explicação pode estar relacionada a um possível aumento do grau de conversão e reticulação do polímero. Durante o tratamento térmico há um aumento da energia cinética que aumenta a vibração dos segmentos das cadeias que pode romper as ligações, aumentar a expansão térmica e facilitar o desalinhamento da cadeia, permitindo que radicais vizinhos próximos e os grupos metacrilato colidam, aumentando assim a conversão de monômeros e a reticulação da cadeia (Anusavice et al., 2013).

Um outro mecanismo que favorece o aumento da dureza está relacionado às relaxações das tensões internas. As contrações de polimerização geram tensões internas, reveladas por ligações interatômicas fora da distância de equilíbrio que podem levar a distorções no formato da cadeia, principalmente no caso das resinas

bisacrílicas onde existem ligações entre matriz polimérica e cargas que são componentes rígidos e inertes. O tratamento térmico pode produzir a relaxação das tensões internas através do deslizamento, acomodação e rotação de cadeias, sendo dependentes do tempo e da temperatura, (Miyazaki et al., 2009; Santana et al., 2005).

A volatilização de monômeros residuais ou componentes de baixo peso molecular é outro fator que pode aumentar a KHN das resinas, em consequência da perda de componentes de baixo peso molecular que funcionam como plastificante (Vankerckhoven et al., 1982). Foi observado que a presença de componentes não reagidos são atribuídos a plastificação interna de polímeros levando a menores propriedades físicas (Bagis; Rueggeberg, 1097).

A Protemp teve um aumento na KHN mais pronunciado possivelmente em razão de seu componente principal, o Bis-EMA, que difere da Primma Art que é composta predominantemente por UDMA e TEGDMA. As resinas que possuem o monômero TEGDMA em sua matriz polimérica, embora possam apresentar maiores valores de grau de conversão, podem apresentar ciclização favorecida pelo seu reduzido peso molecular (molécula pequena e flexível) e alta mobilidade durante a polimerização (Elliott et al., 2001).

A ciclização é uma das etapas da cinética da polimerização do dimetacrilato (Lovell et al., 1999; Sideridou et al., 2002). As moléculas de monômeros vão sendo incorporadas à rede polimérica pela ação dos radicais livres sobre as ligações duplas pendentes. Essas ligações duplas pendentes podem reagir por dois mecanismos: reação com radicais para formar ligações cruzadas ou ligação com o radical da própria cadeia formando um ciclo primário (Lovell et al., 2001). As ligações duplas pendentes que reagem formando ciclos primários, aumentam o grau de conversão, mas não contribuem para a formação da rede. A heterogeneidade da rede formada e a redução na densidade efetiva de reticulação de uma resina curada leva a uma diminuição de sua resistência mecânica, resistência a solventes e temperatura de transição vítrea (Elliott et al., 2001; Floyd; Dickens, 2006).

6.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

6.2.1 Efeito do TT na cor ($\Delta E_{00} 1$ e PT_{00})

O $\Delta E_{00} 1$ e o Parâmetro de translucidez (PT_{00}) foram analisados antes e após o TT para observarmos o efeito que o TT pode causar na cor dos materiais. De modo geral, o TT influenciou na cor e translucidez das RAAQs e das resinas bisacrílicas. Dito isto, a hipótese nula de que o TT, independentemente da temperatura, não alteraria a cor e o PT_{00} das resinas foi rejeitada.

As diferenças de cor obtidas foram comparadas com os limites de perceptibilidade (LP) e aceitabilidade (LA) propostos por Paravina et al. (2015). Os valores de limiar são de 0,8 para LP e 1,8 para LA. De acordo com esses parâmetros, pode-se considerar que os valores de $\Delta E_{00} 1$ dos grupos TT100 e TT130 da Duralay foram os únicos superiores ao limite de aceitabilidade. Os valores de $\Delta E_{00} 1$ dos grupos TT70 da Duralay, TT100 e TT130 da Dencôr e da Primma Art passaram do LP, mas foram inferiores ao LA.

Nesse estudo, o tratamento térmico produziu um aumento significativo na diferença de cor. A alteração do $\Delta E_{00} 1$ foi crescente com o aumento da temperatura do tratamento térmico, com exceção dos grupos TT70 da Dencôr e da Protemp, que não tiveram alteração do $\Delta E_{00} 1$ se comparados aos respectivos CTL.

A exposição desses materiais a temperaturas elevadas durante o tratamento térmico pode levar a uma oxidação de componentes da cadeia devido a clivagem acelerada dos grupos funcionais que apresentam ligação tipo C = C. Há relatos na literatura de uma correlação entre o amarelecimento e a redução na concentração de C = C não reagido (Ferracane; Condon, 1992; Sham et al., 2004). O estudo de Ferracane et al. (1985) mostrou que a maior mudança de cor está diretamente ligada a concentrações menores de ligações duplas de carbono residual presentes nas resinas; isso porque o iniciador de peróxido de benzoíla (BPO) em resinas curadas quimicamente é instável, especialmente em temperaturas elevadas. Esta instabilidade leva a uma polimerização durante o tratamento térmico, mesmo na

ausência de ativadores de amina terciária. Além disso, a quebra da amina terciária e as reações entre o peróxido de benzoíla e a molécula do inibidor podem gerar produtos de reação coloridos nessas resinas dentais (Ferracane; Condon, 1992; Sham et al., 2004).

Ao serem analisados os parâmetros a^* e b^* , notou-se uma tendência ao vermelho no eixo a^* e ao amarelo no eixo b^* . Essa mudança condiz com o amarelamento que as aminas produzem nas resinas com o tempo, decorrente da formação dos subprodutos de coloração amarelada ou amarronzada (Shin; Rawls, 2009).

Outra propriedade óptica analisada neste estudo foi a translucidez, através da análise do parâmetro de translucidez (PT_{00}). Ela é determinada pela densidade óptica do material restaurador, ou seja, é atribuída a quantidade de luz que atravessa um material, de tal forma, que, quanto maior a densidade óptica maior será a opacidade do material e, portanto, menor a translucidez (Santos et al., 2003).

Como dito anteriormente, o TT influenciou na mudança de translucidez das resinas. No caso das RAAQs, a Dencôr apresentou um aumento no PT_{00} em todas as temperaturas de TT. A Duralay se comportou de forma oposta a Dencôr, houve uma diminuição do PT_{00} para TT100 e TT130. Nas resinas bisacrílicas, a Protemp teve uma diminuição da translucidez no TT130, e para a Primma Art não houve influência do TT no PT_{00} . As variações no PT_{00} decorrentes do tratamento térmico podem ser explicadas, dentre outros aspectos, pelas alterações produzidas na matriz polimérica com o tratamento térmico e consequente alteração no seu índice de refração, pois estudos mostram que, em materiais que apresentam mais de uma fase ou heterogeneidade na densidade de ligações ou formatos de cadeias, a concordância dos índices de refração das diferentes fases ou regiões aumenta a translucidez do material (Bucuta; Ilie, 2014).

6.2.2 Efeito do TT na resistência ao manchamento ($\Delta E_{00} 2$)

O $\Delta E_{00} 2$ foi realizado pela diferença de cor observada após o TT e após 30 dias de imersão em corantes, para avaliarmos o efeito do TT na resistência ao manchamento. A hipótese nula de que o TT não influencia a resistência ao manchamento foi parcialmente aceita.

Ao verificar o efeito do TT na resistência ao manchamento ($\Delta E_{00} 2$), as resinas acrílicas apresentaram um aumento da resistência ao manchamento nos grupos submetidos ao TT em todos os corantes, com exceção dos grupos TT imersos em vinho da Dencôr que não apresentaram diferença de cor quando comparado ao grupo CTL.

O manchamento de materiais poliméricos é atribuído na literatura à adsorção e absorção de corantes (Jalali et al., 2012). O aumento da resistência ao manchamento pode estar relacionado ao maior grau de conversão e maior reticulação superficial proporcionados pelo TT, reduzindo os espaços entre as cadeias (Lourenço, 2018). Neste sentido, o aumento da resistência ao manchamento pode estar associado com o aumento na dureza das resinas evidenciado no presente estudo.

De maneira geral, as resinas bisacrílicas tratadas termicamente apresentaram pouca ou nenhuma mudança na resistência ao manchamento se comparadas aos respectivos grupos CTL. A temperatura do tratamento térmico pode ter sido insuficiente para produzir alterações significativas no grau de conversão e relaxação das tensões (Santana et al., 2011), tornando o efeito da pós-cura menos perceptível, assim como ocorreu com a RFB.

6.2.3 Efeito associado do TT e da imersão na alteração de cor ($\Delta E_{00} 3$)

Fatores como teor de carga, presença de monômeros residuais, inclusão de bolhas de ar, grau de reticulação das cadeias, distribuição de tamanho das partículas do polimetacrilato de metila, polaridade dos monômeros, estabilidade do pigmento e eficiência do sistema iniciador podem levar a alterações no grau de polimerização, sorção de água e, conseqüentemente, influenciar na estabilidade de cor. Em particular, a polimerização incompleta pode causar uma deterioração nas propriedades físicas do material de resina induzindo assim a maiores mudanças de cor (Haselton et al., 2005; Jalali et al., 2012).

O $\Delta E_{00} 3$ foi obtido pela diferença de cor das resinas antes do TT e após 30 dias de imersão em corantes para se verificar a alteração de cor devido à associação do TT e da imersão nos corantes.

A Dencôr apresentou maior diferença de cor no TT100 e TT130 em todos os meios de imersão, com exceção do café. Para a Duralay, o $\Delta E_{00} 3$ apresentou comportamento semelhante ao observado no $\Delta E_{00} 2$, com aumento da resistência ao manchamento.

Para a resina Dencôr, a menor quantidade de agentes de ligação pode levar a maior quantidade de monômeros residuais ou cadeias de baixo peso molecular que se evaporam com o tratamento térmico e deixam mais espaços vazios que favorecem a absorção de corantes e água (Garlet, 2014). O menor $\Delta E_{00} 3$ para os grupos tratados termicamente na Duralay pode estar relacionada a ativação pelo calor de uma maior quantidade de agentes de ligação cruzada, que tornam a resina mais reticulada e menos suscetível à sorção de água e corantes, e por consequência, menor manchamento (Gupta; Gupta, 2011).

Embora o TT tenha aumentado a diferença de cor da Dencôr, os valores de $\Delta E_{00} 3$ permaneceram aquém do limite de aceitabilidade, com exceção do TT100 em café e TT130 no vinho. Considerando que o tempo médio de consumo de 1 xícara de bebida é de 15 min e, entre os bebedores de café, a média do consumo é de 3,2 xícaras por dia, Guler et al. (2005) mostra que a imersão 7 dias corresponde a sete meses de tratamento. Se assim considerarmos, a imersão nos corantes por 30 dias,

avaliada no presente estudo, corresponderia a uma avaliação clínica de 2 anos e 6 meses, período muito superior ao tempo de uso de próteses ou restaurações provisórias (Costa; Lima, 2018).

De maneira geral, as resinas bisacrílicas apresentaram pouca ou nenhuma diferença estatística dos grupos de tratamento térmico quando foram comparados aos respectivos grupos controles. Provavelmente, a diferença de cor proporcionada pelo TT no $\Delta E_{00} 1$ foi ocultada pelo manchamento e, por isso, o $\Delta E_{00} 3$ não apresentou diferença de cor. Além disso, o $\Delta E_{00} 3$ continuou com o mesmo comportamento que no $\Delta E_{00} 2$, onde o TT não influenciou na resistência ao manchamento.

Esse comportamento das resinas bisacrílicas condiz com a literatura, pois ela mostra que a heterogeneidade das resinas bisacrílicas prejudica a estabilidade de cor, já que no material heterogêneo existe mais espaço para a solução pigmentante depositar-se de forma mais fácil entre as pequenas partículas do material. Ao mesmo tempo, a polaridade aumenta a afinidade com a água e outros líquidos polares (Haselton et al. 2005, Sorares et al. 2019).

7 CONCLUSÃO

De maneira geral, os tratamentos térmicos produziram aumento na KHN (TT130) e não influenciaram a RFB das resinas acrílicas e resinas bisacrílicas. O tratamento térmico e a imersão em corantes levaram a uma maior diferença de cor, todavia dentro do limite de aceitabilidade. Houve aumento pontual da resistência ao manchamento: resina acrílicas e bisacrílicas do grupo TT130 imersas em café; resina Duralay dos grupos TT100 e TT130 imersas em vinho; resinas acrílicas e Primma art dos grupos TT70 (com exceção da Dencôr), TT100 e TT130 imersas em água.

REFERÊNCIAS¹

Alania Y, Chiari MD, Rodrigues MC, Arana-Chavez VE, Bressiani AH, Vichi FM, et al. Bioactive composites containing TEGDMA-functionalized calcium phosphate particles: Degree of conversion, fracture strength; ion release evaluation. *Dent Mater.* 2016 Dec;32(12):e374-e381. doi: 10.1016/j.dental.2016.09.021.

Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. *Phillips materiais dentários*. 12a ed. Rio de Janeiro: Saraiva; 2013.

Araújo PHH, Sayer C, Giudici R, Poço JGR. Techniques for reducing residual monomer content in polymers: a review. *Polymer Eng Sci.* 2002 Jul; 42(7):1442-68. doi: 10.1002/pen.11043.

Arima T, Murata H, Hamada T. The effects of cross-linking agents on the water sorption; solubility characteristics of denture base resin. *J Oral Rehabil.* 1996 Jul;23(7):476-80. doi: 10.1111/j.1365-2842.1996.tb00882.x.

Arioli Filho JN, Butignon LE, Pereira R de P, Lucas MG, Mollo F de A Jr. Flexural strength of acrylic resin repairs processed by different methods: water bath, microwave energy; chemical polymerization. *J Appl Oral Sci.* 2011 May-Jun;19(3):249-53. doi: 10.1590/s1678-77572011000300013.

Astudillo-Rubio D, Delgado-Gaete A, Bellot-Arcís C, Montiel-Company JM, Pascual-Moscardó A, Almerich-Silla JM. Correction: Mechanical properties of provisional dental materials: A systematic review; meta-analysis. *PLoS One.* 2018 Apr 17;13(4):e0196264. doi: 10.1371/journal.pone.0196264. Erratum for: *PLoS One.* 2018 Feb 28;13(2): e0193162.

Azzarri MJ, Cortizo MS, Alessandrini JL. Effect of the curing conditions on the properties of an acrylic denture base resin microwave-polymerised. *J Dent.* 2003 Sep;31(7):463-8. doi: 10.1016/s0300-5712(03)00090-3.

Bağis YH, Rueggeberg FA. Mass loss in urethane/TEGDMA-; Bis-GMA/TEGDMA-based resin composites during post-cure heating. *Dent Mater.* 1997 Nov;13(6):377-80. doi: 10.1016/s0109-5641(97)80110-8.

¹ De acordo com estilo Vancouver.

Bağis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater.* 2000 Jul;16(4):244-7. doi: 10.1016/s0109-5641(00)00006-3.

Baldo VO, Pedrosa MDS, Medeiros IS. Post-cure heat treatments influence on mechanical; optical properties of resin composites. *Braz Dent J.* 2021 Jul-Aug;32(4):96-105. doi: 10.1590/0103-6440202104333.

Balkenhol M, Meyer M, Michel K, Ferger P, Wöstmann B. Effect of surface condition; storage time on the reparability of temporary crown; fixed partial denture materials. *J Dent.* 2008 Nov;36(11):861-72. doi: 10.1016/j.jdent.2008.06.006.

Balos S, Pilic B, Markovic D, Pavlicevic J, Luzanin O. Poly(methyl-methacrylate) nanocomposites with low silica addition. *J Prosthet Dent.* 2014 Apr;111(4):327-34. doi: 10.1016/j.prosdent.2013.06.021.

Bayindir F, Kürklü D, Yanikoğlu ND. The effect of staining solutions on the color stability of provisional prosthodontic materials. *J Dent.* 2012 Dec;40 Suppl 2:e41-6. doi: 10.1016/j.jdent.2012.07.014.

Braem M, Van Doren VE, Lambrechts, P, Vanherle G. Determination of Young's modulus of dental composites: a phenomenological model. *J Mater Sci.* 1987 Jun; 22:2037-42. doi: 10.1007/BF01132936.

Brewer JD, Wee A, Seghi R. Advances in color matching. *Dent Clin North Am.* 2004 Apr;48(2):341-58. doi: 10.1016/j.cden.2004.01.004.

Bucuta S, Ilie N. Light transmittance; micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Investig.* 2014 Nov;18(8):1991-2000. doi: 10.1007/s00784-013-1177-y.

Bural C, Aktaş E, Deniz G, Ünlüçerçi Y, Kızılcın N, Bayraktar G. Effect of post-polymerization heat-treatments on degree of conversion, leaching residual MMA; in vitro cytotoxicity of autopolymerizing acrylic repair resin. *Dent Mater.* 2011 Nov;27(11):1135-43. doi: 10.1016/j.dental.2011.08.007.

Burns DR, Beck DA, Nelson SK; Committee on Research in Fixed Prosthodontics of the Academy of Fixed Prosthodontics. A review of selected dental literature on contemporary provisional fixed prosthodontic treatment: report of the Committee on Research in Fixed Prosthodontics of the Academy of Fixed Prosthodontics. *J Prosthet Dent.* 2003 Nov;90(5):474-97. doi: 10.1016/s0022-3913(03)00259-2.

Chhabra A, Rudraprasad IV, Nandeeshwar DB, Nidhi C. A comparative study to determine strength of autopolymerizing acrylic resin and autopolymerizing composite resin influenced by temperature during polymerization: An *In Vitro* study. *Indian J Dent Res.* 2017 Jul-Aug;28(4):442-449. doi: 10.4103/ijdr.IJDR_564_10.

CIE Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometric color terms. *Color Res Appl.* 1977 Spring;2(1):5-6. doi: <https://doi.org/10.1002/j.1520-6378.1977.tb00102.x>.

Costa ÍAF, Lima EMCX. Effect of colorant solutions on the color stability of provisional prosthetic materials. *Braz J Oral Sci.* 2018;17:e18153. doi: <https://doi.org/10.20396/bjos.v17i0.8652654>

Covey DA, Tahaney SR, Davenport JM. Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials. *J Prosthet Dent.* 1992 Sep;68(3):458-61. doi: 10.1016/0022-3913(92)90410-c.

Dayan C, Kiseri B, Gencil B, Kurt H, Tuncer N. Wear resistance; microhardness of various interim fixed prosthesis materials. *J Oral Sci.* 2019 Aug 28;61(3):447-453. doi: 10.2334/josnusd.18-0323.

de Gee AJ, Pallav P, Werner A, Davidson CL. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. *Dent Mater.* 1990 Oct;6(4):266-70. doi: 10.1016/S0109-5641(05)80008-9.

Diaz-Arnold AM, Dunne JT, Jones AH. Microhardness of provisional fixed prosthodontic materials. *J Prosthet Dent.* 1999 Nov;82(5):525-8. doi: 10.1016/s0022-3913(99)70050-8.

Digholkar S, Madhav VN, Palaskar J. Evaluation of the flexural strength and microhardness of provisional crown and bridge materials fabricated by different methods. *J Indian Prosthodont Soc.* 2016 Oct-Dec;16(4):328-34. doi: 10.4103/0972-4052.191288.

Doğan A, Bek B, Cevik NN, Usanmaz A. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties; water absorption. *J Dent.* 1995 Oct;23(5):313-8. doi: 10.1016/0300-5712(94)00002-w.

Douglas W, Bates J. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture-base resins. *J Mater Sci.* 1978; 13:2600-4. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02402746>.

Durkan R, Gürbüz A, Yilmaz B, Özel MB, Bağış B. Effect of autoclave postpolymerization treatments on the fracture toughness of autopolymerizing dental acrylic resins. *J Appl Biomater Funct Mater.* 2012 Jun 26;10(1):37-42. doi: 10.5301/JABFM.2012.9271.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA; TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater.* 2001 May;17(3):221-9. doi: 10.1016/s0109-5641(00)00075-0.

Esteves RA, Boaro LCC, Gonçalves F, Campos LMP, Silva CM, Rodrigues-Filho LE. Chemical; mechanical properties of experimental dental composites as a function of formulation; postcuring thermal treatment. *Biomed Res Int.* 2018 Mar; 2018:9845427. doi: 10.1155/2018/9845427.

Faltermeier A, Rosentritt M, Müssig D. Acrylic removable appliances: comparative evaluation of different postpolymerization methods. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2007 Mar;131(3):301.e16-22. doi: 10.1016/j.ajodo.2006.07.019.

Ferracane JL, Condon JR. Post-cure heat treatments for composites: properties; fractography. *Dent Mater.* 1992 Sep;8(5):290-5. doi: 10.1016/0109-5641(92)90102-i.

Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent.* 1985 Oct;54(4):483-7. doi: 10.1016/0022-3913(85)90418-4.

Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006 Dec;22(12):1143-9. doi: 10.1016/j.dental.2005.10.009.

Garlet K. Efeito do acabamento de superfície na estabilidade de cor de resinas para provisório submetidas a desafio corante [dissertação]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências da Saúde; 2014

Ghinea R, Pérez MM, Herrera LJ, Rivas MJ, Yebra A, Paravina RD. Color difference thresholds in dental ceramics. *J Dent.* 2010;38 Suppl 2:e57-64. doi: 10.1016/j.jdent.2010.07.008.

Grazioli G, Francia A, Cuevas-Suárez CE, Zanchi CH, Moraes RR. Simple; Low-cost thermal treatments on direct resin composites for indirect use. *Braz Dent J*. 2019 Jun;30(3):279-84. doi: 10.1590/0103-6440201902473.

Guler AU, Yilmaz F, Kulunk T, Guler E, Kurt S. Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials. *J Prosthet Dent*. 2005 Aug;94(2):118-24. doi: 10.1016/j.prosdent.2005.05.004.

Gupta G, Gupta T. Evaluation of the effect of various beverages; food material on the color stability of provisional materials - An in vitro study. *J Conserv Dent*. 2011 Jul;14(3):287-92. doi: 10.4103/0972-0707.85818.

Haselton DR, Diaz-Arnold AM, Dawson DV. Color stability of provisional crown and fixed partial denture resins. *J Prosthet Dent*. 2005 Jan;93(1):70-5. doi: 10.1016/j.prosdent.2004.09.025.

Haselton DR, Diaz-Arnold AM, Vargas MA. Flexural strength of provisional crown; fixed partial denture resins. *J Prosthet Dent*. 2002 Feb;87(2):225-8. doi: 10.1067/mpr.2002.121406.

Haselton DR, Diaz-Arnold AM, Dawson DV. Color stability of provisional crown and fixed partial denture resins. *J Prosthet Dent*. 2005 Jan;93(1):70-5. doi: 10.1016/j.prosdent.2004.09.025. PMID: 15624001.

Jagger RG, Okdeh A. Thermoforming polymethyl methacrylate. *J Prosthet Dent*. 1995 Nov;74(5):542-5. doi: 10.1016/s0022-3913(05)80359-2.

Jalali H, Dorriz H, Hoseinkhezri F, Emadian Razavi SF. In vitro color stability of provisional restorative materials. *Indian J Dent Res*. 2012 May-Jun;23(3):388-92. doi: 10.4103/0970-9290.102238.

Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent*. 2004;32 Suppl 1:3-12. doi: 10.1016/j.jdent.2003.10.013.

Jorge JH, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC, Carlos IZ. Effect of post-polymerization heat treatments on the cytotoxicity of two denture base acrylic resins. *J Appl Oral Sci*. 2006 Jun;14(3):203-7. doi: 10.1590/s1678-77572006000300011.

Kaneshima HR. Estudo in vitro das propriedades físico-mecânicas de resinas resinas bisacrílicas [dissertação]. Londrina: Universidade Norte do Paraná – UNOPAR; 2016.

Kawaguchi T, Lassila LV, Sasaki H, Takahashi Y, Vallittu PK. Effect of heat treatment of polymethyl methacrylate powder on mechanical properties of denture base resin. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014 Nov; 39:73-8. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.07.012.

Kawahara T, Nomura Y, Tanaka N, Teshima W, Okazaki M, Shintani H. Leachability of plasticizer and residual monomer from commercial temporary restorative resins. *J Dent*. 2004 May;32(4):277-83. doi: 10.1016/j.jdent.2003.12.004.

Keh ES, Hayakawa I, Takahashi H, Watanabe A, Iwasaki Y, Akiyoshi K, et al. Improving a self-curing dental resin by eliminating oxygen, hydroquinone; water from its curing process. *Dent Mater J*. 2002 Dec;21(4):373-82. doi: 10.4012/dmj.21.373.

Kim SH, Watts DC. Exotherm behavior of the polymer-based provisional crown; fixed partial denture materials. *Dent Mater*. 2004 May;20(4):383-7. doi: 10.1016/j.dental.2003.11.001.

Lamb DJ, Ellis B, Priestley D. The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin. *J Dent*. 1983 Mar;11(1):80-8. doi: 10.1016/0300-5712(83)90051-9.

Lee Y-K. Comparison of CIELAB DeltaE (*) and CIEDE2000 color-differences after polymerization and thermocycling of resin composites. *Dent Mater*. 2005 Jul;21(7):678-82. doi: 10.1016/j.dental.2004.09.005.

Lourenço DFV. Effect of thermal treatments on optical properties of bis-acryl resins [dissertação]. Lisboa: Universidade de Lisboa, Faculdade de Medicina Dentária; 2018.

Lovell LG, Berchtold KA, Elliott JE, Lu H, Bowman CN. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polym Adv Technol*. 2001 Jun;12(6):335-45. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.115>.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res*. 1999 Aug;78(8):1469-76. doi: 10.1177/00220345990780081301.

- Mangal U, Kim JY, Seo JY, Kwon JS, Choi SH. Novel Poly (Methyl Methacrylate) Containing Nanodiamond to Improve the Mechanical Properties; Fungal Resistance. *Materials (Basel)*. 2019 Oct;12(20):3438. doi: 10.3390/ma12203438.
- Mc Neill IC. A study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis. *Eur Polym J*. 1968 Feb;4(1):21-30. doi: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(68\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(68)90004-9)
- Mei ML, So SYC, Li H, Chu CH. Effect of heat treatment on the physical properties of provisional crowns during polymerization: an in vitro study. *Materials (Basel)*. 2015 Apr 15;8(4):1766-77. doi: 10.3390/ma8041766.
- Mickeviciute E, Ivanauskiene E, Noreikiene V. In vitro color and roughness stability of different temporary restorative materials. *Stomatologija*. 2016;18(2):66-72.
- Miyazaki CL. Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.
- Miyazaki CL, Medeiros IS, Santana IL, Matos J do R, Rodrigues Filho LE. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. *Braz Oral Res*. 2009 Jul-Sep;23(3):241-7. doi: 10.1590/s1806-83242009000300004.
- Morita K, Tsuka H, Kato K, Tsuga K. Effect of polymerization temperature on the properties of autopolymerizing resin. *J Prosthet Dent*. 2018 May;119(5):840-844. doi: 10.1016/j.prosdent.2017.07.022.
- Munsell A. A color notation. Baltimore, Maryland: Munsell Color; 1981.
- Natale LC, Rodrigues MC, Alania Y, Chiari MDS, Vilela HS, Vieira DN, et al. Development of calcium phosphate/ethylene glycol dimethacrylate particles for dental applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2019 Apr;107(3):708-15. doi: 10.1002/jbm.b.34164.
- Paravina RD. Critical appraisal. Color in dentistry: improving the odds of correct shade selection. *J Esthet Restor Dent*. 2009;21(3):202-8. doi: 10.1111/j.1708-8240.2009.00255. x.

Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Bona AD, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Mar-Apr;27 Suppl 1:S1-9. doi: 10.1111/jerd.12149.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997 Apr;105(2):97-116. doi: 10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x.
Phillips RW, editor. *Materiais dentários de Skinner*. 8a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1982.

Rice CA, Riehl J, Broman K, Soukup JW, Gengler WR. Comparing the degree of exothermic polymerization in commonly used acrylic and provisional composite resins for intraoral appliances. *J Vet Dent*. 2012 Summer;29(2):78-83. doi: 10.1177/089875641202900202.

Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent*. 2002 Apr;87(4):364-79. doi: 10.1067/mpr.2002.123400.

Ruyter IE. Aspectos físicos e químicos relacionados às substâncias liberadas de materiais polímeros em ambiente aquoso. *Av Pesq Odontol*. 1995;9(4):344-7. doi: 10.1177/08959374950090040101.

Salas M, Lucena C, Herrera LJ, Yebra A, Della Bona A, Pérez MM. Translucency thresholds for dental materials. *Dent Mater*. 2018 Aug;34(8):1168-74. doi: 10.1016/j.dental.2018.05.001.

Samra AP, Pereira SK, Delgado LC, Borges CP. Color stability evaluation of aesthetic restorative materials. *Braz Oral Res*. 2008 Jul-Sep;22(3):205-10. doi: 10.1590/s1806-83242008000300003.

Santana I. Estudo da influência do tratamento por calor em propriedades mecânicas de resinas compostas [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2005.

Santana IL, Gonçalves LM, Ribeiro JJS, Mochel Filho JR, Cabral Júnior AA. Thermal behavior of direct resin composites: glass transition temperature and initial degradation analyses. *Rev Odonto Cienc*. 2011;26(1): 50-5. doi: <https://doi.org/10.1590/S1980-65232011000100012>.

Santos P, Dibb RGP, Corona SAM, Catirse ABE, Garcia PPNS. Influence of fluoride-containing solutions on the translucency of flowable composite resins. *J Mater Science*. 2003;38(18):3765-8.

Scherrer SS, Wiskott AH, Coto-Hunziker V, Belser UC. Monotonic flexure and fatigue strength of composites for provisional and definitive restorations. *J Prosthet Dent*. 2003 Jun;89(6):579-88. doi: 10.1016/s0022-3913(03)00174-4.

Sham AS, Chu FC, Chai J, Chow TW. Color stability of provisional prosthodontic materials. *J Prosthet Dent*. 2004 May;91(5):447-52. doi: 10.1016/S0022391304001283.

Sharma G, Wencheng W, Dalal EN. The CIEDE2000 color-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. *Color Res Appl*. 2005 Feb;30(1): 21-30. doi: 10.1002/col.20070_

Shim JS, Lee JY, Choi YJ, Shin SW, Ryu JJ. Effect of light-curing, pressure, oxygen inhibition, and heat on shear bond strength between bis-acryl provisional restoration and bis-acryl repair materials. *J Adv Prosthodont*. 2015 Feb;7(1):47-50. doi: 10.4047/jap.2015.7.1.47.

Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent Mater*. 2009 Aug;25(8):1030-8. doi: 10.1016/j.dental.2009.03.004.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002 Apr;23(8):1819-29. doi: 10.1016/s0142-9612(01)00308-8.

Soares IA, Leite PKBDS, Farias OR, Lemos GA, Batista AUD, Montenegro RV. Polishing Methods' Influence on Color Stability and Roughness of 2 Provisional Prosthodontic Materials. *J Prosthodont*. 2019 Jun;28(5):564-571. doi: 10.1111/jopr.13062. Epub 2019 Apr 13. PMID: 30933395.

Thompson GA, Luo Q. Contribution of postpolymerization conditioning and storage environments to the mechanical properties of three interim restorative materials. *J Prosthet Dent*. 2014 Sep;112(3):638-48. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.04.008.

Topouzi M, Kontonasaki E, Bikiaris D, Papadopoulou L, Paraskevopoulos KM, Koidis P. Reinforcement of a PMMA resin for interim fixed prostheses with silica nanoparticles. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2017 May; 69:213-22. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.01.013.

Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, et al. A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. *Dent Mater*. 2006 May;22(5):405-12. doi: 10.1016/j.dental.2005.04.030.

Turgut S, Bagis B, Ayaz EA, Ulusoy KU, Altintas SH, Korkmaz FM, et al. Discoloration of provisional restorations after oral rinses. *Int J Med Sci*. 2013 Aug 30;10(11):1503-9. doi: 10.7150/ijms.6647.

Urban VM, Machado AL, Oliveira RV, Vergani CE, Pavarina AC, Cass QB. Residual monomer of reline acrylic resins. Effect of water-bath; microwave post-polymerization treatments. *Dent Mater*. 2007 Mar;23(3):363-8. doi: 10.1016/j.dental.2006.01.021.

Vankerckhoven H, Lambrechts P, van Beylen M, Davidson CL, Vanherle G. Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. *J Dent Res*. 1982 Jun;61(6):791-5. doi: 10.1177/00220345820610062801.

Vergani CE, Seo RS, Pavarina AC, dos Santos Nunes Reis JM. Flexural strength of autopolymerizing denture reline resins with microwave postpolymerization treatment. *J Prosthet Dent*. 2005 Jun;93(6):577-83. doi: 10.1016/j.prosdent.2005.03.014.

Viswambaran M, Kapri A, D'Souza D, Kumar M Retd. An evaluation of fracture resistance of interim fixed partial denture fabricated using polymethylmethacrylate and reinforced by different fibres for its optimal placement: an in vitro study. *Med J Armed Forces India*. 2011 Oct;67(4):343-7. doi: 10.1016/S0377-1237(11)60081-6.