

# CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS DENTAIS E SUA IMPORTÂNCIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

## THERMAL CHARACTERIZATION OF DENTAL COMPOSITES AND ITS IMPORTANCE IN THE MECHANICAL PROPERTIES

Ivone Lima Santana<sup>1</sup>, Danilo Augusto Paiva Pacheco<sup>1</sup>, Felipe Leonardo Gomes Leite de Carvalho<sup>1</sup>, Carolina Carramillo Raposo<sup>2</sup> e Aluísio Alves Cabral Júnior<sup>3</sup>

### Resumo

**Introdução:** A utilização de tratamento térmico adicional em resinas compostas para uso direto pode melhorar suas propriedades mecânicas. **Objetivo:** avaliar o comportamento térmico de resina composta para uso direto (Filtek™ Z350XT/3M ESPE), utilizando Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (CED). **Métodos:** Foram confeccionados espécimes cilíndricos (3mm diâmetro × 2mm de altura para CED; 2 mm diâmetro × 2 mm de altura para ATG), irradiados por 40s a 600mW/cm<sup>2</sup>. A análise térmica foi realizada sob a atmosfera de argônio e taxas de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e 5°C min<sup>-1</sup>. As curvas foram obtidas num intervalo de temperatura de 25-900°C. **Resultados:** A curva CED mostrou temperatura de transição vítrea de 216°C e a ATG mostrou degradação inicial de 355°C. O conteúdo inorgânico, determinado a partir da perda de massa, foi de 76%. **Conclusão:** A identificação do perfil térmico de resinas compostas é indispensável para balizar o tratamento térmico individual, utilizado para determinada resina, assim como para identificar seu real conteúdo inorgânico.

**Palavras-chave:** Resinas Compostas. Termogravimetria. Tratamento térmico.

### Abstract

**Introduction:** The use of additional heat treatment for direct use in composite resin can improve its mechanical properties. **Objective:** to evaluate the thermal behavior of a commercial composite resin for direct use (Filtek™ Z350XT/3M ESPE) by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Methods:** Cylindrical specimens were made (3 mm diameter × 2 mm height for DSC; 2 mm diameter × 2 mm height for TGA) and irradiated during 40 s at 600mW/cm<sup>2</sup>. Thermal analysis was performed under argon atmosphere and heating rates of 10°C min<sup>-1</sup> and 5°C min<sup>-1</sup>. The curves were obtained in the temperature range of 25-900°C. **Results:** DSC curves showed a glass transition temperature of 216°C and TGA curve showed an initial degradation of 355°C. The inorganic content, determined by mass loss, was 76%. **Conclusion:** Thermal characterization is necessary to carry out the heat treatment for a specific resin and to identify the real inorganic content.

**Keywords:** Composite resins. Thermogravimetry. Thermal treatment.

## Introdução

A odontologia, na atualidade, vem desenvolvendo materiais restauradores que atendam a reabilitação funcional e estética do paciente em longo prazo. Um dos materiais mais utilizados para atingir as necessidades citadas é a resina composta. Esta apresenta como vantagens preservação da estrutura dental e facilidade de trabalho<sup>1</sup>.

No entanto, as resinas compostas têm limitações como baixa resistência ao atrito mastigatório, microinfiltração marginal, causada pela contração de polimerização, assim como incompleta conversão de monômeros<sup>1,2</sup>.

A polimerização adicional por calor tem sido utilizada nas resinas compostas com o objetivo de aumentar o grau de conversão, melhorando suas propriedades mecânicas<sup>3-6</sup>. No entanto, o tratamento térmico adicional deve ser previamente balizado por análise térmica no intuito de detectar a temperatura de transição vítrea (Tg), que, uma vez atingida, viabiliza a movimentação de segmentos poliméricos<sup>7</sup>. O tratamento térmico próximo à Tg contribui para o aumento do grau de conversão da resina, proporcionando à matriz uma estrutura mais homogênea e resistente<sup>5</sup>.

A resina polimerizada apresenta macromoléculas de monômeros em ligações covalentes entre si. Ao se aumentar a temperatura da massa, aumenta-se proporcionalmente as vibrações, por agitação térmica destas moléculas. No entanto, a degradação da cadeia polimérica só ocorrerá se a energia for superior à necessária para romper as ligações covalentes<sup>8</sup>.

Durante a elevação da temperatura, o material pode sofrer diversos eventos de trânsito de energia caracterizados por transições de primeira ou segunda ordem. As transições de primeira ordem ocorrem devido a fenômenos endotérmicos ou exotérmicos. Os fenômenos exotérmicos químicos são combustão e decomposição e os físicos representam a passagem de estado físico e transições cristalinas.

As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica sem variações de entalpia e, portanto, não geram picos nos gráficos.<sup>8</sup> Esse é o caso da Tg<sup>3,4,7,8</sup>, que é acompanhada por mudança na capacidade calorífica (Cp)<sup>7,9,10</sup>.

Abaixo da Tg, o material não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra<sup>11</sup>. Por outro lado, o aquecimento da resina composta pode gerar perda de massa, se as temperaturas não forem controladas, bem como

<sup>1</sup> Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

<sup>3</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA. Contato: Ivone Lima Santana. E-mail: ilima@usp.br

sua degradação. Portanto, torna-se indispensável o estudo do seu perfil térmico das mesmas.

A análise térmica consiste em um grupo de técnicas na qual as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura sob uma atmosfera específica<sup>11</sup>.

Utilizando apenas a Análise Termogravimétrica (ATG) é possível, por exemplo, estudar a decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas, corrosão de metais, aquecimento e calcinação de minerais, destilação e evaporação de líquidos, etc.<sup>8</sup>.

Já na Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) é possível medir a diferença de energia fornecida ao material, comparando a outro material de referência termicamente estável, em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura<sup>8,11</sup>.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento térmico de uma resina composta para uso direto através de CED e ATG para balizamento de tratamento térmico adicional.

## Métodos

Ensaio laboratorial realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Maranhão com espécimes cilíndricos de resina composta para uso direto (Filtek™ Z350XT, 3M ESPE, Sumaré, SP, Brasil), que foram confeccionados com auxílio de matrizes de poliacetil, em diferentes dimensões, 3x2 mm para CED e 2x2 mm para ATG. Os espécimes foram fotoativados por um LED laser de intensidade de luz de 600mW/cm<sup>2</sup> por 40 s e, em seguida, submetidos aos testes de ATG e CED. Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e, posteriormente 5°C min<sup>-1</sup>, no intervalo de 25 a 900°C. Foram utilizados cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em atmosfera de argônio com vazão de 20mLmin<sup>-1</sup>.

## Resultados

Durante a análise pode-se perceber o início lento da degradação da resina a pouco menos de 150°C, bem acelerada a partir dos 355°C e estabilizando a partir dos 460°C. Houve, nesse intervalo, perda de 24% de massa, indicando que a composição da amostra tem essa mesma porcentagem de matriz orgânica, pois, durante o aquecimento, os compostos orgânicos vão sofrendo eventos de combustão, volatilização e degradação<sup>8</sup>, representados pela queda na curva da ATG. Pela análise da curva, não se pode observar a temperatura da T<sub>g</sub>, pois para as características próprias da resina, a taxa de aquecimento de 10°C, a cada minuto, se tornou "rápida demais" para evidenciar o degrau da transição vítrea (Figura 1).

Desse modo, optou-se em diminuir a velocidade do aumento de energia, utilizando, uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto, para reduzir a sobreposição de imagens na curva, observando-se o degrau da T<sub>g</sub> aos 216°C, em média. A T<sub>g</sub> pode ser usada como referência para balizar o tratamento térmico ideal para esse composto (Figura 2).

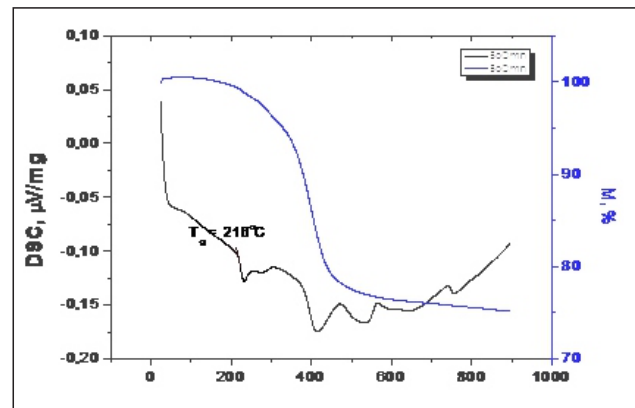


Figura 1 - Aquecimento a 10°C min<sup>-1</sup> em curva de ATG e CED da resina composta Z350 XT.

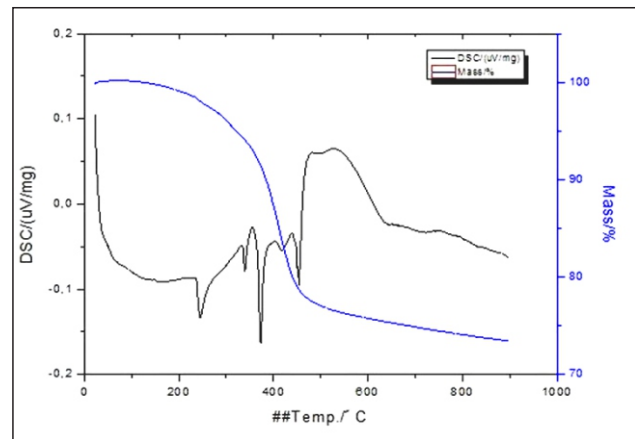


Figura 2 - Aquecimento a 5°C min<sup>-1</sup> em curva de ATG e CED da resina composta Z350 XT.

O tipo de CED utilizada no presente trabalho foi a de fluxo de calor. A curva da CED mostra os eventos endotérmicos, exotérmicos e de alteração de linha de base (as transições de segunda ordem), todos em função da temperatura. Sua ordenada mostra a variação de calorimetria, devido ao fluxo de calor, em função da abscissa, que é a temperatura em graus Celsius.

## Discussão

A análise térmica não é apenas um método qualitativo, pois proporciona resultados quantitativos termodinâmicos e cinéticos quanto às propriedades dos materiais. Com a vantagem de menor tempo de ensaio e utilização de poucas amostras, pode ser empregada em polímeros, substâncias sintéticas e naturais, alimentos, fármacos e produtos cosméticos em geral<sup>9,12</sup>.

A ATG é eficaz na obtenção de informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob condições atmosféricas pré-estabelecidas [2]. Na curva de ATG, tem-se a ordenada graduada em porcentagem de massa da amostra e a abscissa graduada em graus Celsius (°C).

A Análise Termogravimétrica (ATG), mostra as informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas (N<sub>2</sub>, ar ou outros). Porém, vários fatores podem influenciar a natureza da precisão e

exatidão dos resultados experimentais como: a vazão do ar, composição do cadinho, massa da amostra e granulometria<sup>8</sup>.

Identificado o conteúdo orgânico da amostra, observado pela massa perdida, é possível relacioná-lo com a resistência mecânica, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste. O aumento do conteúdo inorgânico da matriz de resina pode melhorar a propriedade mecânica, aumentar a radiopacidade, diminuir o coeficiente de expansão térmica e minimizar a contração de polimerização<sup>2</sup>.

Segundo a classificação proposta por Willems *et al.*,<sup>13</sup> somente os compósitos que tiverem percentual de conteúdo inorgânico superior a 60%, em volume, deverão ser utilizados em dentes posteriores.

O fluxo de calor é dividido pela massa. Dessa maneira, a curva não é afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada ou absorvida na reação. Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro<sup>8</sup>. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T<sub>g</sub>), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de "degraus". Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica<sup>8,11</sup>.

A literatura tem mostrado a eficácia do tratamento com calor, em uma temperatura superior a de transição vítrea, através de parâmetros mecânicos como resistência à tração diametral e resistência flexural<sup>3,15</sup>.

Acima da T<sub>g</sub>, as interações moleculares secundárias são enfraquecidas e, como consequência, as propriedades dos materiais são otimizadas, já que radicais presos têm a oportunidade de reagir com o ganho de energia<sup>14</sup>.

Estudos têm demonstrado que, por meio de modificações técnicas simples<sup>21</sup>, as resinas para uso direto podem alcançar patamares de resistência mecânica semelhante ao de sistemas indiretos, mesmo sem utilização de equipamentos especiais, em virtude da semelhança de composição entre os dois materiais<sup>16,17</sup>.

Resultado semelhante foi encontrado por McKinney e Wu<sup>18</sup>, quando estudaram a resistência ao desgaste e dureza *Knoop* de resinas compostas polimerizadas a diferentes temperaturas e observaram que os materiais submetidos à temperaturas mais elevadas exibiram os melhores resultados.

Trabalhos nesta linha de pesquisa têm buscado oferecer alternativa clínica para melhoria das propriedades de resinas compostas para uso direto, permitindo sua utilização de forma indireta e, com isso, possibilitar benefícios à prática profissional e ao paciente, devido à eliminação da fase laboratorial.

A análise térmica de resinas compostas representa um instrumento para avaliação do comportamento térmico desses materiais, permitindo o tratamento adicional por calor visando melhorias em suas propriedades mecânicas. No caso da resina testada, a temperatura ideal para tratamento térmico deve ser superior a 216°C.

O conteúdo inorgânico da resina analisada foi maior que o informado pelo fabricante. A constatação de 76% de carga assegura sua utilização em dentes posteriores.

## Referências

- American Dental Association Programs. Statement on posterior resin-based composites. *J Am Dent Assoc*, 1998; 129(11): 1627-1628.
- Neves AD, Discacciati JAC, Oréfiçe RL, Jansen WC. Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos. *Pesq Odontol Bras*, 2002; 16(4): 349-354.
- Miyazaki CL, Medeiros IS, Santana IL, Matos JR, Rodrigues Filho LE. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. *Braz Oral Res*, 2009; 23(3): 241-247.
- Santana IL, Lodovici E, Matos JR, Medeiros IS, Miyazaki CL, Rodrigues Filho LE. Effect of experimental heat treatment on mechanical properties of resin composites. *Braz Dent J*, 2009; 20(3): 205-210.
- Bagis Y, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. *Dent Mater*, 1997; 13: 228-232.
- Loza-Herrero MA, Rueggeberg EA, Caughman WF, Schuster GS, Lefebvre, Gardner FM. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. *J Dent Res*, 1998; 77(2): 426-431.
- Anusavice KJ. *Phillips - science of dental materials*. 10 ed. Philadelphia: WB Saunders Company; 2005.
- Machado LDB, Matos JR. *Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. In: Canevarollo Jr SV. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1ª Ed. São Paulo: Artliber; 2004.
- Cammenga HK, Epple M. Basic principle of thermo-analytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Angew Chem Int Ed. Engl*, 1995; 34(11): 1171-1187.
- Eldiwany M, Powers JM, George LA. Mechanical properties of direct and post-cured composites. *Am J Rest*, 1993; 6(5): 232-234.
- Canevarollo Jr SV. *Técnicas de caracterização de polímero*. 1ª Ed. São Paulo: Artliber; 2004.
- Oliveira FF, Paola MVR, Matos JR. Análise térmica aplicada aos produtos cosméticos. *Cosmet Toiletries Carol Stream*, 2004; 16(3): 52-54.
- Willems G. Composite resins in the 21<sup>st</sup> century. *Quintessence Int*, 1993; 24: 641-658.
- Dionysopoulos P, Watts DC. Dynamic mechanical properties of an inlay composite. *J Dent*, 1989; 17(3): 140-144.

15. Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bond, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent Res*, 2000; 28(6): 447-452.
16. Ruyter IE. Types of resin-based inlay materials and their properties. *Int Dent J*, 1992; 42(3): 139-144.
17. Santos GBD, Muench A, Rodrigues Filho LE, Monte Alto RV, Guimarães JGA, Vasconcelos AB et al. Resistência flexural de um compósito em função do tempo de confinamento durante a TG. *Pesqui Odontol Bras*, 2003; 17(2): 231.
18. McKinney JE, Wu W. Effect of degree of cure on hardness and wear of three commercial dental composites. *J Dent Res*, 1983; 62: 285.