UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA

Estudo e caracterização de resinas compostas para uso odontológico

Luciana Andrade Torres
Robert Amaral Candido

Projeto de Final de Curso

Orientadores
Professora Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Professor Luis Cláudio Mendes, D.Sc.

Março/2007

Estudo e caracterização de resinas compostas para uso odontológico

Torres, Luciana Andrade

Candido, Robert Amaral

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Profª Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Profº Luis Cláudio Mendes, D.Sc.

Março de 2007

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS COMPOSTAS PARA USO ODONTOLÓGICO

Torres, Luciana Andrade

Candido, Robert Amaral

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

_____

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc. (COPPE/UFRJ)

_____

Eliana Mossé Alhadeff, D.Sc. (EQ/UFRJ)

_____

Elen B. A. Vasques Pacheco, D.Sc. (IMA/UFRJ)

Orientado por:

_____

Profª Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.(EQ/UFRJ)

_____

Profº Luis Cláudio Mendes, D.Sc. (IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2007

Torres, Luciana Andrade. Candido, Robert Amaral.

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS COMPOSTAS PARA USO ODONTOLÓGICO / Luciana Andrade Torres. Robert Amaral Candido – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

xiv, 63 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Maria José de Oliveira C. Guimarães e Luis Cláudio Mendes.

1. Resinas Compostas. 2. Compósitos dentários. 3. Resinas Microhíbridas. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José de Oliveira C. Guimarães e Luis Cláudio Mendes. I. Estudo e caracterização de resinas compostas para uso odontológico.

DEDICATÓRIA

Dedicamos este trabalho a toda a nossa família, em especial aos nossos pais e irmãos:

Aos pais de Luciana, Regina e Noel, ao querido irmão Alexandre, a querida cunhada Nádia e ao sobrinho(a) que está a caminho. Obrigada pelo amor, estímulo, orientação e dedicação dada durante minha vida.

Aos pais de Robert, Valter e Marlene, ao irmão Ronald, a cunhada Eunice e aos sobrinhos Amanda e Daniel pelas orações, carinho, apoio e estímulo durante o curso.

“A melhor de todas as coisas é aprender. O dinheiro pode ser perdido ou roubado, a saúde e força podem falhar, mas o que você dedicou à sua mente é seu para sempre." (Louis L'Amour)

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos primeiramente a Deus, que nos possibilitou chegar até aqui, nos fortalecendo a cada obstáculo superado e nos auxiliando em mais uma conquista.

Aos nossos pais, irmãos e amigos agradecemos pela paciência e apoio prestados durante toda a realização deste trabalho.

À professora Maria José e ao professor Luis Cláudio Mendes, pela orientação e dedicação dada para a elaboração do presente estudo.

Ao NUCAT (Núcleo de Catálise) do PEQ/COPPE/UFRJ, em especial a Martin Schmal pela autorização concedida para realização da análise de Fluorescência de raios-x e a Daniele que efetivamente fez a análise.

Ao pessoal técnico de apoio do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano IMA-UFRJ pelas diversas análises realizadas para o presente trabalho, em especial a Eduardo Miguez pelo tempo dedicado à aquisição dos espectros de RMN, a Márcia Regina Benzi pela realização da análise de espectroscopia de infravermelho e a Beatriz Chagas pela paciência e auxilio na utilização do software GLOBAL LAB para tratamento estatístico da microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, em especial a técnica Carla Woyames Gabriel pela realização da análise.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS COMPOSTAS PARA USO ODONTOLÓGICO

Torres, Luciana Andrade
Candido, Robert Amaral
Março, 2007

Orientadores: Profª Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Profº Luis Cláudio Mendes, D.Sc.

O presente estudo teve como objetivo caracterizar uma resina odontológica comercial TPH Spectrum™ (Dentsply) com a finalidade de determinar sua composição através de técnicas específicas de caracterização, como análise termogravimétrica (TGA), teor de cinzas, fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia no infravermelho (IR), espectrometria de ressonância magnética (NMR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A faixa predominante de tamanho de partículas da carga inorgânica no compósito (1,5 a 2,0μm) encontrou-se dentro da faixa de uma resina composta microhíbrida. O compósito analisado é composto de: 75% de carga inorgânica e 25% de matriz orgânica. A presença dos elementos Ba, Si e Al na fração inorgânica coincidiu com a informação fornecida pelo fabricante, cuja carga é constituída de sulfato de bário (37,2%) e sílica (32%) como componentes principais. A composição da fração orgânica foi 8,5% de Dimetacrilato de glicidila-bisfenol A (Bis-GMA) e 16,5% de 5 metil 7 dimetil dimetacrilato de hexametileno de di-isocianato de glicol etilênico (UDMA), demonstrando que o monômero principal é o UDMA e o comonômero é o Bis-GMA.

Neste trabalho foi realizado um estudo de prospecção tecnológica de patenteamento de compósitos dentários publicados no período de 1996 a 2006, no qual pode-se observar que os Estados Unidos e a empresa Dentsply são os principais depositantes de patentes de compósitos dentários no mundo.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA 3

2.1 – RESINAS COMPOSTAS 3
2.1.1 – COMPOSIÇÃO 3
2.1.2 – FASE ORGÂNICA 3
2.1.3 – FASE INORGÂNICA 4
2.1.4 – AGENTES INICIADORES OU ATIVADORES DE POLIMERIZAÇÃO 5
2.1.5 – AGENTES DE UNIÃO 5
2.2 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO 6
2.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS RESINAS 6
2.3.1 CLASSIFICAÇÃO PELO SISTEMA DE ATIVAÇÃO 6
2.3.2 CLASSIFICAÇÃO PELO TIPO E TAMANHO DA PARTÍCULA 6
2.4 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS 10
2.4.1 RESISTÊNCIA AO DESGASTE 11
2.4.2 CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO 11
2.4.3 ESTABILIDADE DE COR 12
2.4.4 GRAU DE CONVERSÃO 12
2.4.5 RIGIDEZ (MÓDULO DE ELASTICIDADE) 12
2.5 – ASPECTO MERCADOLÓGICO 13
2.5.1 PRINCIPAIS FABRICANTES E SUAS RESINAS 13
2.6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 16
2.6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 16
2.6.2 TEOR DE CINZAS (MÉTODO USADO: ASTM D 297) 17
2.6.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) 17
2.6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR) 18
2.6.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) 18
2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) 19

CAPÍTULO 3 – ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTEAMENTO DE COMPÓSITOS DENTÁRIOS 20

3.2 – IMPORTÂNCIA DAS PATENTES 21

3.3 – METODOLOGIA 21
3.4 – RESULTADOS 22

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA COMERCIAL 28

4.1 – MATERIAIS 28
4.2 – MÉTODOS 29
4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 29
4.2.2 TEOR DE CINZAS 30
4.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X 30
4.2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR) 31
4.2.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) 32
4.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) 33

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 35

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 35
5.2 TEOR DE CINZAS 37
5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X 37
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO 38
5.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) 40
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) 43

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES 50

CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES 52

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 53

ANEXO I 58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Tamanho médio da partícula de carga para cada tipo de resina composta.

Tabela 2.2 Comparação entre as propriedades de diferentes classes de resina composta.

Tabela 2.3 Principais características e benefícios da resina TPH Spectrum™

Tabela 3.1 Relação de países depositantes X Número de patentes depositadas.

Tabela 3.2 Relação dos aplicadores X Número de patentes.

Tabela 3.3 Relação das empresas depositantes x Número de patentes.

Tabela 4.1 Especificações do compósito TPH Spectrum™ fornecidas pela Dentsply.

Tabela 5.1 Composição da fração inorgânica da amostra TPH Spectrum.

Tabela 5.2 Principais grupamentos químicos do espectro no infravermelho da amostra de resina composta TPH Spectrum™.

Tabela 5.3 Principais classes químicas e sua correlação com 13C NMR.

Tabela 5.4 Grupamento químico selecionado, deslocamento químico e área correspondente.

Tabela 5.5 Composição da fração orgânica da amostra de resina composta TPH Spectrum em mol%.

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 Evolução do depósito de patentes de compósitos dentários por ano.

Gráfico 3.2 Distribuição Percentual de países aplicadores de patentes de compósitos dentários.

Gráfico 3.3 Distribuição Percentual de aplicadores de patentes de compósitos dentários.

Gráfico 3.4 Distribuição Percentual de aplicadores de patentes de compósitos dentários.

Gráfico 5.1 Valores percentuais das frações orgânicas e inorgânicas da resina TPH Spectrum™ obtidos pela análise TGA (% em peso).

Gráfico 5.4 Distribuição de tamanhos de partículas de resina TPH Spectrum.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura química dos monômeros mais utilizados na preparação de resinas odontológicas compostas

Figura 2.2 Curva termogravimétrica representativa de um polímero: (___) registro da decomposição térmica (TG); (___) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

Figura 4.1 Fotografia do equipamento TGA Q500 utilizado na análise de TGA.

Figura 4.2 Fotografia do equipamento Rigaku modelo Rlx 3100 utilizado para análise de fluorescência de raios-X.

Figura 4.3 Fotografia do equipamento Perkin Elmer Modelo 1720 X utilizado para análise do espectro no infravermelho.

Figura 4.4 Fotografia do equipamento Varian, modelo Mercury 300, utilizado na análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).

Figura 4.5 Fotografia do equipamento Jeol, modelo JSM-6460 LV para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 5.1 Curva de decomposição térmica obtida da amostra TPH Spectrum™: (__)registro da decomposição térmica (TG); (___) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

Figura 5.2 Espectro de Infravermelho correspondente a amostra TPH Spectrum.

Figura 5.3 (a) Espectro de 13C NMR da amostra TPH Spectrum™; (b) Deslocamentos químicos correspondentes ao grupamento carbonila referentes a Bis-GMA e UDMA expressos em ppm.

Figura 5.4 Fotomicrografias em diferentes regiões da amostra da resina composta TPH Spectrum.

Figura 5.5 Fotomicrografias digitalizadas de resina TPH Spectrum™: (a) correspondente a digitalização da Figura 5.4(f); (b) correspondente a digitalização da Figura 5.4(b); (c) correspondente a digitalização da Figura 5.4(d).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dos antigos amálgamas e ligas metálicas aos novos materiais poliméricos, os procedimentos de restauração e prótese na odontologia, bem como a qualidade dos resultados finais, evoluíram enormemente.

O desconforto dos processos eletroquímicos causados pelos metais na boca do paciente foi eliminado com o emprego de resinas poliméricas, mais precisamente das resinas compostas.

As resinas compostas são definidas como a combinação de pelo menos dois materiais quimicamente diferentes com uma interface distinta separando estes componentes, com o objetivo principal de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários.

A resina composta quando lançada no mercado nos anos sessenta, foi tida como material revolucionário, superando o que existia na época para restaurar dentes anteriores, como o cimento de silicato e a resina acrílica.

Desde a sua patente obtida em 1962 por Bowen (Bowen, 1963), muito se evoluiu em termos de resina composta. Tal evolução ampliou a gama de possibilidades de uso desse material. Atualmente, é comum encontrar no mercado odontológico diversos tipos de resinas compostas para os mais diferentes usos, como por exemplo: para restaurações diretas ou indiretas, agentes cimentantes, material para confecção de provisórios e material para colagem de peças ortodônticas (Vantine, 2001). É tido como um restaurador estético por aproximar muito das características de dentes naturais tais como cor, textura, brilho, fluorescência e translucidez. Além disso, possui facilidade de

manuseio por não exigir um limite de tempo na colocação desta resina no dente em tratamento. Isto porque a polimerização da resina é ativada por luz, após a sua instalação, através de uma fonte própria fornecida, em geral, pelos fabricantes destas resinas.

Os fabricantes dessas resinas realizam uma série de procedimentos de caracterização, testes e controle de qualidade do produto. Quando o profissional de odontologia recebe o produto, juntamente com o manual de instruções para aplicações e procedimentos de utilização, acredita ter, e possivelmente tem, o melhor resultado final para o seu cliente. No entanto, os testes realizados pelos fabricantes e as características físicas e químicas fundamentais desse produto, via de regra, não são divulgados aos profissionais.

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar uma resina comercial para uso odontológico muito utilizada no mercado brasileiro, TPH Spectrum (DENTSPLY), com a finalidade de determinar sua composição através de técnicas específicas de caracterização, como análise termogravimétrica (TGA), teor de cinzas, fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia no infravermelho (IR), espectrometria de ressonância magnética (NMR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Como também avaliar o aspecto mercadológico e realizar um estudo de prospecção tecnológica de patenteamento de compósitos dentários publicados nos últimos dez anos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – RESINAS COMPOSTAS

Conforme mencionado no item anterior, a resina odontológica composta contem dois componentes principais: monômero orgânico (agente aglutinante) e carga mineral (agente de reforço), sendo, portanto considerada um compósito. Além desses, pode conter uma série de ingredientes (iniciador e ativador de polimerização, agente de acoplamento, etc.) necessários para produzir um produto com alto desempenho.

2.1.1 – COMPOSIÇÃO

Em geral, um compósito dentário é constituído por quatro ingredientes:

- monômero orgânico (fase orgânica – aglutinante, matriz) ;
- carga mineral (fase inorgânica, dispersa, - reforço);
- agente iniciador ou ativador de polimerização;
- agente de acoplamento (reveste as partículas de carga).

2.1.2 – FASE ORGÂNICA

A matriz orgânica, componente aglutinante das resinas odontológicas compostas, é baseada em mistura de monômeros tetrafuncionais do tipo dimetacrilato (Figura 2.1). Dentre os citados, o monômero denominado dimetacrilato de glicidila-bisfenol A (BisGMA) é o mais utilizado. A sigla é originada nos dois compostos orgânicos usados para prepará-lo industrialmente, o Bisfenol A e Metacrilato de glicidila (GMA), resultando em um monômero do

tipo dimetacrilato, de massa molar moderada, com certa viscosidade. Em relação à resina de metacrilato de metila (MMA), o BisGMA se apresenta menos tóxico e com menor grau de contração na polimerização. Em geral, os demais monômeros apresentam massa molar mais baixa e podem ser adicionados para ajustar a viscosidade, principalmente o dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), além de facilitar a incorporação de alto teor de carga e propiciar um material final com melhores características de manipulação. Poucos compósitos utilizam o 5 metil 7 dimetil dimetacrilato de hexametileno de di-isocianato de glicol etilênico (UDMA) (Vantine, 2001).

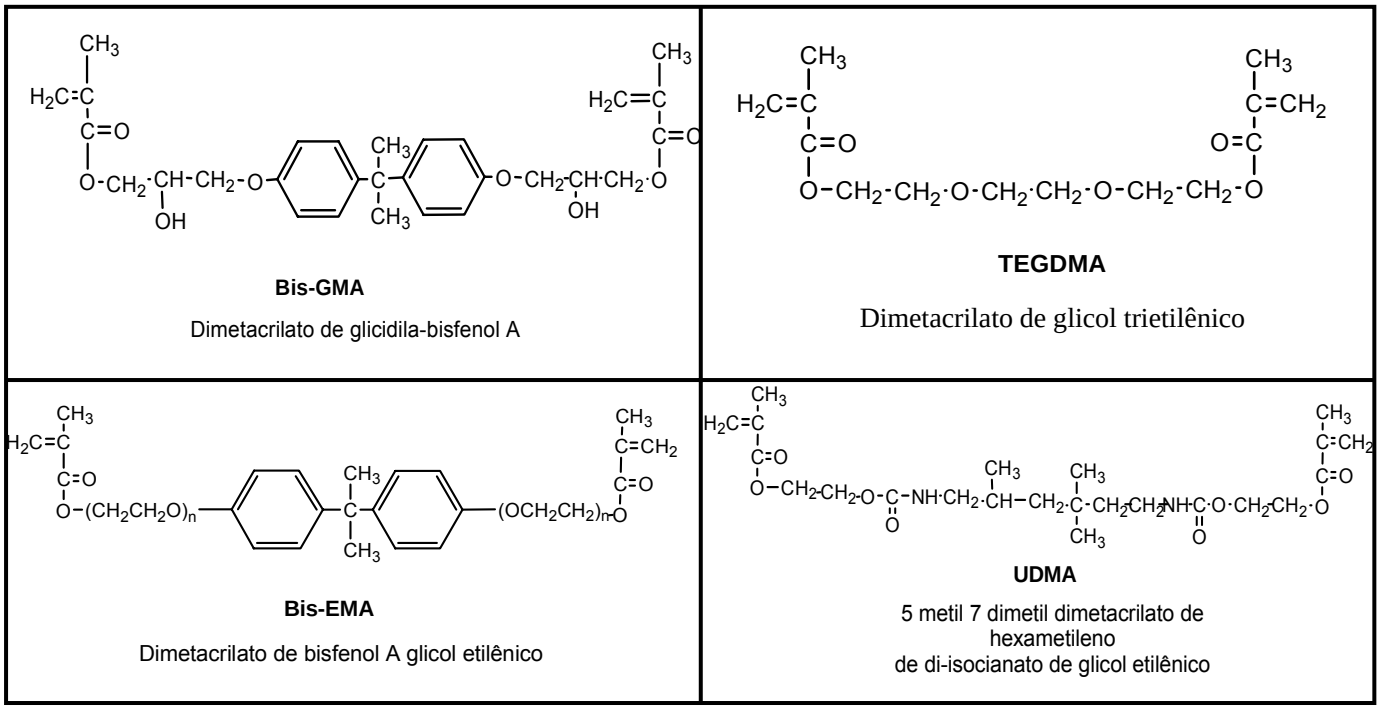


Figura 2.1 Estrutura química dos monômeros mais utilizados na preparação de resinas odontológicas compostas.

2.1.3 – FASE INORGÂNICA

Com relação carga inorgânica, componente de reforço da resina odontológica composta, existe uma variedade de tipos de tamanhos. O teor, o tipo e a quantidade variam de composição para composição resultando em diferentes tipos de resinas compostas com propriedades diferenciadas (Vantine,

2001). Sílica, silicato de alumínio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio estão entre as mais empregadas.

Além do reforço, tem papel importante na redução de contração de polimerização. Quanto maior a relação entre o teor de carga e o teor de monômero, menor será o coeficiente de expansão térmica do compósito, proporcionando aumento da rigidez avaliada pelas resistências à tração, compressão e abrasão (Vantine, 2001).

2.1.4 – AGENTES INICIADORES OU ATIVADORES DE POLIMERIZAÇÃO

Iniciador é uma substância química utilizada em torno de 1% em relação aos monômeros utilizados , que por ação física ou química é ativada e dá inicio à reação de polimerização. Na maioria das resinas atuais é usada uma substância fotossensível denominada canforoquinona. Esta molécula quando submetida à ação de luz visível, com comprimento de onda em torno de 468 nanômetros, gera radicais iniciadores que ocasionam a cisão da ligação dupla da molécula de monômero deflagrando a reação de polimerização (Sano & Mello, 1999).

2.1.5 – AGENTES DE UNIÃO

Em geral, a carga inorgânica utilizada na resina odontológica composta é recoberta por uma substância capaz de propiciar a maior adesão com a fase orgânica. Esta substância é denominada agente de união ou acoplamento e conduz à transferência de tensões entre a fase que se deforma mais facilmente (fase orgânica - matriz) para a fase mais rígida (fase inorgânica - reforço). Além disso, proporciona estabilidade hidrolítica, pois previne a penetração de água na interface entre as fases. Freqüentemente, como agente de união é usada uma substância denominada silano (organo-silano) que quando hidrolisada gera grupamentos silanóis, capazes de se unirem à superfície da partícula de carga através de ligações siloxânicas (Mandarino, 2003). Silano do tipo γ-metacriloxipropilsilano é muito reativo e bastante aplicado em resina odontológica composta (Skinner, 1986).

2.2 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O processo de polimerização de resina odontológica composta é uma poliadição, via radical livre, produzido pela foto-ativação da canforoquinona. Devido à natureza tetrafuncional do monômero, após a polimerização, é formada uma estrutura reticulada, com um teor de ligações cruzadas que confere grande resistência mecânica à restauração dentária (Loshaek & Fox, 1953) (Mano & Mendes, 1999; e Phillips, 1993). Apesar da alta velocidade da reação de polimerização, certa proporção de grupamento dimetacrilato permanece não reagida, como monômero residual (Chung & Greener, 1990), ficando disperso à matriz polimérica (Ottaviani, 1992). Ao monômero residual está associada à redução de dureza (Asmussen, 1982), de resistência mecânica (Asmussen, 1982), de estabilidade de cor (Ferracane & Greener, 1984), além da menor resistência às reações de degradação (Ruyter & Svendsen, 1977; e Menezes & Muench, 1998).

2.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS RESINAS

As resinas odontológicas compostas podem ser classificadas segundo critérios quanto ao sistema de ativação, tipo e tamanho de partícula (Campello, 2006).

2.3.1 CLASSIFICAÇÃO PELO SISTEMA DE ATIVAÇÃO

De acordo com o sistema de ativação podem ser classificadas como: quimicamente ativada, fisicamente ativada ou fotopolimerizável, física e quimicamente ativada (sistema dual) e termicamente ativada (Campello, 2006).

2.3.2 CLASSIFICAÇÃO PELO TIPO E TAMANHO DA PARTÍCULA

As resinas odontológicas compostas para restauração dentária podem ser agrupadas em quatro grandes famílias: convencional ou tradicional, partículas de cargas pequenas (finas), microparticulada e híbrida. Esta classificação tem como base o tamanho médio da partícula de carga, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tamanho médio da partícula de carga para cada tipo de resina composta.

Categoria	Média dos tamanhos das partículas (µm)
Convencionais	8-12 podendo chegar a 50
Partículas de cargas pequenas (finas)	0,5 a 8
Micropartícula	0,04-0,5
Híbrida	0,06 e 0,6-1.0

Fonte: Phillips & Anusavice, 1998.

- **Evolução das resinas compostas:**

As primeiras resinas odontológicas compostas eram quimicamente ativadas e foram chamadas de convencionais; continham cerca de 70% em peso de partículas de quartzo e foram muito comercializadas principalmente nos anos setenta. Devido ao tamanho das partículas de carga a restauração se apresentava rugosa necessitando de acabamento superficial com um esmalte sintético. Outro problema desse tipo de resina era a baixa resistência ao desgaste. O alto índice de desgaste em dentes posteriores era principalmente devido à dureza da partícula de carga. Esta transmitia os esforços mastigatórios para a matriz resinosa que se fraturava, fazendo com que a partícula de carga se desprendesse da superfície de restauração.

Para eliminar a etapa de polimento com esmalte, foi lançada no mercado, ainda nos anos 70, a resina de segunda geração ou do tipo microparticulada. Nesta, a partícula de carga sofreu uma redução substancial de tamanho, tendo como dimensão média 0.04µm, conforme pode ser mostrado na Tabela 2.1. Ao mesmo tempo em que facilitava o polimento apresentava certos aspectos indesejáveis como maior coeficiente de expansão térmica, maior translucidez e maior absorção de água, devido a menor quantidade de carga (40%).

A seguir, surgiu o primeiro sistema de resina odontológica composta ativada por radiação ultravioleta. A restauração apresentava maior longevidade

clínica porém, desvantagens como reduzida profundidade de polimerização, dificuldade da luz atravessar o esmalte dental, perda de intensidade de polimerização com o tempo e possibilidade de danos à pele e aos olhos do operador e do paciente.

Na década de 80, o aparelho de radiação ultravioleta foi substituído pelo aparelho de lâmpada halógena na cor azul, com comprimento de onda variando entre 400 e 500 nm, devido à presença da canforoquinona na composição da resina, composto iniciador ativado nesse comprimento de luz. Recentemente, surgiu no mercado a resina condensável (alta viscosidade) fotopolimerizável que substituiu o amálgama restaurador. Os compósitos condensáveis são compósitos contendo partículas micrométricas com altíssima incorporação de carga (superior a 80% em peso), além de pequenas modificações na matriz, o que os deixa com uma viscosidade maior. Condutividade térmica relativamente baixa, restauração estética que permite preservar a estrutura dental na preparação da cavidade, desgaste bastante reduzido são algumas de suas propriedades. Apresentam algumas vantagens sobre as convencionais tais como alto teor de carga inorgânica (mais de 80% em peso), embalagem em dose única, profundidade de polimerização maior que 5mm, radiopacidade, rigidez, baixa contração de polimerização, baixa taxa de desgaste (cerca de 3.5μm/ano). Quanto às desvantagens, são citadas, dificuldades de polimento, falta de familiarização com a técnica, números limitados de cores e o provável aumento da sensibilidade pós-operatória (Vantine, 2001).

Na Tabela 2.2 pode-se observar que a quantidade de carga é o fator que tem maior influência nas propriedades das resinas compostas, ou seja, quanto maior a quantidade de carga, melhores serão suas propriedades. A resina classificada como partícula de carga pequena foi a que apresentou os maiores valores de propriedades. Analogamente, a resina do tipo microparticulada possui menor % em peso (entre 35 e 60%), apresentando assim os piores resultados.

Tabela 2.2. Comparação entre as propriedades de diferentes classes de resina composta.

Propriedades	Resina sem carga	Tradicional	Micropartícula	Partícula de carga pequena	Híbrida
Carga Inorgânica %volume	0	60-65	20-55	65-77	60-65
Carga Inorgânica % peso	0	70-80	35-60	80-90	75-80
Resistência à compressão (MPa)	70	250-300	250-300	350-400	300-350
Resistência à tração (MPa)	24	50-65	30-50	75-90	70-90
Módulo de elasticidade (GPa)	2,4	8-15	3-6	15-20	7-12
Dureza Knoop	15	55	5-30	50-60	50-60

Fonte: Phillips & Anusavice, 1998.

2.3.2.1 RESINAS COMPOSTAS CONVENCIONAIS OU TRADICIONAIS

Contém geralmente entre 70 a 80% em peso de carga inorgânica sendo mais utilizadas o quartzo inorgânico ou vidro de estrôncio ou bário, podendo variar em tamanho de 8 a 12μm (Tabela 2.1). A carga de quartzo, apesar de sua excelente estética e durabilidade, foi sendo substituída por apresentar menor radiopacidade que a dentina, o que não ocorre com os vidros de estrôncio e bário que são mais radiopacos e portanto, atendem melhor esta exigência. Exemplos: Adaptic (Dentsply), ARM (Dentsply), Concise (3M), Bisfil 2B (Bisco) (Mandarino, 2003).

2.3.2.2 RESINAS COMPOSTAS DE MICROPARTÍCULAS

Este tipo de resina contem sílica pirolítica ou sílica coloidal cujo tamanho varia de 0,04 a 0,5μm (Tabela 2.1), entre 35-60% em peso (Tabela 2.2).

Exemplos de resinas compostas microparticuladas: Bisfil M (Bisco), Durafill VS(Heraeus Kulzer) , Silux-Plus (3M).

2.3.2.3 RESINAS COMPOSTAS HÍBRIDAS

Constituída de mistura de macropartícula (0,5-8µm) com micropartícula (0,04-0,5µm). Apresentam aproximadamente 50-60% de macropartícula de vidro de metais pesados e 10-20% em peso de micropartícula de sílica coloidal perfazendo um total de 75-80% em peso de carga inorgânica. Proporciona ao material propriedade superior já que melhora a transferência de tensão entre as partículas através da dissipação de tensão na matriz resinosa, além de aumentar a força coesiva da matriz e diminuir a presença e a propagação de rachaduras. Segundo Chain & Baratieri em 1998, as resinas odontológicas híbridas podem ser classificadas em:

- Resina híbrida ultrafina - O tamanho médio da partícula oscila entre 0,5-8µm; apresenta 10-15% de micropartícula o que confere bom polimento e resistência ao desgaste.
- Resina híbrida de micropartícula ou microhíbrida - o maior número de partículas da carga apresenta um tamanho inferior a 1µm (0,6-0,8µm) e no máximo 2µm, permitindo incorporar uma grande quantidade de carga (até 80% em peso), aumentando a resistência e força coesiva da matriz polimérica. Exemplos: TPH e TPH Spectrum (Dentsply), Herculite XRV (Kerr), Charisma e Charisma F (Heraeus Kulzer), Degufill (Degussa), Glacier (SDI), Tetric e Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent), Z-100 (3M) (Mandarino, 2003).

2.4 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS RESINAS COMPOSTAS

As propriedades das resinas odontológicas compostas dependem de fatores intrínsecos como composição da resina, tamanho, quantidade e distribuição das partículas de carga, teor de fração orgânica e inorgânica, grau de polimerização, agente de iniciação, agente de união, tipo de luz incidente, tempo de exposição à luz, etc. Por se tratar de um compósito, estes fatores

apresentam relação direta com a resistência à compressão, desgaste, módulo de elasticidade, dureza entre outras.

A composição da fase orgânica tem um papel importante na resistência da matriz polimérica no que concerne à rigidez, dissipação de tensões, resistência à compressão, etc. Altamente dependente da composição e constituição dos monômeros presentes na formulação, grau de polimerização, grau de reticulação, teor de monômero residual, etc.

O teor de fase inorgânica está relacionado à alteração dimensional, dureza, absorção e transferência de esforço, menor contração na polimerização do compósito. Diante da presença de inúmeras marcas comerciais de resina odontológica composta para dentes anteriores e posteriores é importante salientar que há variação percentual da quantidade de carga inorgânica. Entretanto, existe um limite de quantidade com intuito de evitar a interferência das propriedades mecânicas na fase orgânica. A composição química, a forma, o tamanho, e a distribuição da partícula permitirão a melhor compreensão das propriedades físicas e mecânicas dos materiais restauradores (Reges, 2002).

2.4.1 RESISTÊNCIA AO DESGASTE

A resina odontológica composta foi escolhida como material restaurador dentário devido ao fator estético, mas também por apresentar menor desgaste, maior facilidade de manuseio e por possuir uma grande gama de cores, possibilitando-se alcançar a semelhança com a coloração dos dentes humanos, tornando-se praticamente imperceptíveis após sua aplicação. O desgaste abrasivo da resina odontológica composta convencional é descrito como um processo onde ocorre a esfoliação das partículas do material inorgânico e a matriz orgânica é continuamente desgastada. A microabrasão da matriz ocorre sob tensão e sob a ação abrasiva do alimento, causando a exposição das partículas inorgânicas e o conseqüente aumento da tensão (Bianchi et al., 2003).

2.4.2 CONTRAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A contração de polimerização é típica de monômeros orgânicos e muito acentuada naqueles de natureza acrílica. A contração pode gerar tensões muito

grandes na interface dente/restauração e exceder a resistência da adesão do material ao esmalte e à dentina, formando fendas marginais (Asmussen, 1975), produzindo microinfiltraçao de toxinas, fluídos bucais, bactérias e íons solúveis de todo tipo, podendo levar a manchas nas margens, cáries recorrentes e aumento da sensibilidade pulpar (Cheung, 1990).

2.4.3 ESTABILIDADE DE COR

Segundo Mondeli em 1984, as resinas sofrem variação de cor num período de 2 a 3 anos. O manchamento superficial está relacionado com a penetração de corantes existentes nos alimentos, bebidas, fumo, etc., na superfície da restauração. A presença de placa amolece a resina e facilita a pigmentação.

2.4.4 GRAU DE CONVERSÃO

As propriedades físico-químicas das resinas são influenciadas pela proporção de monômero/polímero tanto nas resinas ativadas quimicamente quanto nas resinas fotoativadas (Coloiano, 2002). Um parâmetro importante para determinar se uma dada resina foi corretamente polimerizada é o grau de conversão, que é definido como a porcentagem de ligações duplas de carbono do grupo dimetacrilato convertidas em ligações simples durante a reação de polimerização (DeWald & Ferracane, 1987). O grau de conversão do monômero apresenta influência sobre a estabilidade química do compósito polimerizado. A presença de duplas ligações carbônicas não convertidas poderia tornar o material mais susceptível a reações de degradação, resultando em redução da estabilidade de cor e na liberação de subprodutos como formaldeído e ácido metacrílico (Neves, 2002).

2.4.5 RIGIDEZ (MÓDULO DE ELASTICIDADE)

Em geral, o material que apresenta maior módulo de elasticidade é aquele que possui maior quantidade de carga. Ao acrescentar mais carga, com a intenção de diminuir a contração de polimerização e melhorar a resistência ao desgaste, o fabricante também aumenta as propriedades mecânicas tal como a rigidez (módulo de elasticidade). Entretanto, diminui a capacidade do material

em absorver deformações durante a polimerização, constituindo-se numa fonte de tensões residuais durante o processo.

2.5 – ASPECTO MERCADOLÓGICO

2.5.1 PRINCIPAIS FABRICANTES E SUAS RESINAS

Há inúmeros fabricantes de resina odontológica composta no mercado mundial, mas as principais disponíveis no mercado brasileiro são a 3M, Kerr, Vigodent, Wilcos e Dentsply. A resina fotopolimerizável existente no mercado para cada fabricante, com sua respectiva composição e tamanho médio de partícula está listada nas Tabelas em anexo. Pode-se observar pelas Tabelas em anexo que a maioria dos fabricantes utiliza como matriz orgânica em suas resinas fotopolimerizáveis monômeros tais como o Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA, e as cargas mais utilizadas são sílica, sulfato de bário, silicato de alumínio, etc. Nota-se também a dificuldade de obtenção de dados da composição destas resinas, sendo que algumas não apresentaram nenhuma informação de composição, somente a descrição simplificada de suas características.

Segundo informações do portal oficial de comércio de produtos odontológicos Dentalonline, pode-se extrair os seguintes preços unitários das resinas dos principais fabricantes aqui mencionados. Os preços variaram de acordo com os fornecedores encontrados no portal Dentalonline, que são: Dental Capital, Dental Master e Dental Fam. Em destaque na Tabela 5 em anexo, encontra-se a resina *TPH Spectrum* da Dentsply, pois foi a resina utilizada para caracterização e análise neste trabalho. Por isso, as principais características desta resina serão mais detalhadas a seguir.

TPH Spectrum	**R$ 34,50 a R$ 49,80**
Prisma AP.H	R$ 18,80 e R$ 19,20
Filtek Flow	R$ 64,60
Filtek P60	R$ 74,00 e R$ 77,00
Filtek Z250	R$ 64,90 a R$ 79,90
Herculite XRV	R$ 47,00 a R$ 52,00
W3D-Master	R$ 23,00
Filtek Z100	R$ 44,50 a R$ 54,00
Fill Magic	R$ 17,40 a R$ 21,00

2.5.1.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA RESINA TPH SPECTRUM (DENTSPLY):

Resina: TPH Spectrum

Marca: DENTSPLY

Tipo: COMPÓSITO

Especialidade: RESTAURADORES

TPH SPECTRUM apresenta brilho extremamente natural após o acabamento e polimento, grande estabilidade de cor, alta resistência ao desgaste e um índice extremamente baixo de monômero não polimerizado. Tudo para proporcionar restaurações com grande durabilidade e qualidade (Dentsply, 2006).

Experiências práticas e estudos clínicos internacionais mostraram que TPH Spectrum™ adquire grandes resultados e possui ótimos benefícios, tal como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Principais características e benefícios da resina TPH Spectrum™ .

Características	Benefícios
Uma variedade de opções de cores	Facilidade na escolha correta da cor e grande abrangência
Excelentes propriedades físicas	Grande integridade marginal e maior durabilidade das restaurações
Facilidade de trabalho e de acabamento	Restaurações com forma e brilho ótimos pelos profissionais e pacientes
Alto grau de polimerização	Maior estabilidade de cor
Índice de desgaste semelhante ao das estruturas dentárias	Não causa desgaste dos dentes antagonistas devido à dureza excessiva
Longo histórico de uso clínico	Sucesso clinicamente comprovado
Nova formulação: aumento do percentual de cargas para 79%; redução do diluente TEGDMA; combina as matrizes BISGMA e UDMA.	Maior resistência e menor contração; elimina a pegajosidade e o efeito-chiclete, reduzindo a quantidade de monômero residual – maior estabilidade hidrolítica. Combinação das duas matrizes mais empregadas em compósitos ao invés de uma só, propiciando sinergia de polímeros.
Cargas inorgânicas de vidro de bário e sílica microparticulada, com tamanho médio de 0,8μm.	Excelentes propriedades físicas, alta radiopacidade, fluorescência natural.

Fonte: http://www.dentsply.com.br/ ;
Catalogo DENTSPLY_2006.

A facilidade, a simplicidade de trabalho e o baixo custo combinados em um único produto, além da oferta de uma variedade de cores bem definidas e excelente contraste entre suas diferentes cores são o que caracteriza a resina TPH Spectrum. Possui grande consistência e viscosidade, ou seja, não gruda nos instrumentos ("efeito-chiclete") e não escoa do local onde foi aplicado, possibilitando uma aplicação rápida e precisa.

2.6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, processo dinâmico, ou em função do tempo, a uma temperatura constante, sendo neste caso um processo isotérmico. Nesta técnica, pode-se aquecer ou resfriar a amostra na qual a velocidade de aquecimento (ºC/min) é mantida constante ao longo do ensaio. O registro da análise é um gráfico bidimensional onde a abscissa representa a temperatura ou o tempo, enquanto a ordenada indica o percentual em massa, perdido ou ganho. Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a perda. Na curva de degradação são identificadas as temperaturas de início e término de degradação representadas como T_i e T_f , respectivamente. A T_i indica a menor temperatura na qual é detectado o ínicio da variação de massa, enquanto a T_f é a menor temperatura na qual o processo de variação de massa é concluído, considerando uma determinada condição experimental. Instrumentos equipados com sistemas de aquisição de dados permitem acompanhar as alterações na amostra durante a análise. Na atualidade, os instrumentos permitem determinar a derivada da curva, sendo possível avaliar a velocidade de variação de massa em função da temperatura e do tempo, dm/dT e dm/dt, respectivamente. Este recurso é denominado termogravimetria derivativa (DTG). A curva de DTG é importante quando o registro de TGA apresenta sobreposições decorrentes do processo de degradação da amostra ou de condições experimentais (Lucas et. al, 2001). Na Figura 2.2 está representada esquematicamente a curva de perda de massa e da derivada de um polímero.

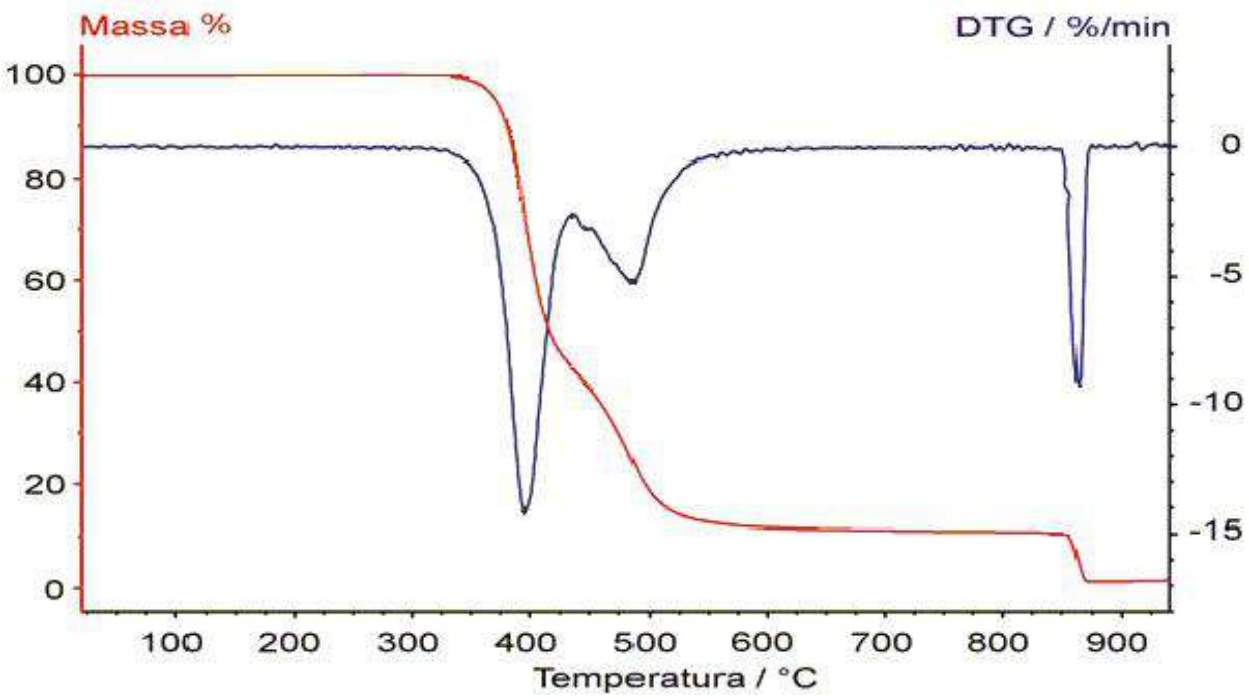


Figura 2.2. Curva termogravimétrica representativa de um polímero:

(___) registro da decomposição térmica (TG); (___) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG)(www.materiais.ufsc.br).

2.6.2 TEOR DE CINZAS (MÉTODO USADO: ASTM D 297)

O método de determinação de cinzas (ASTM D 297) pode ser usado para quantificar a fração inorgânica presente no compósito. Baseia-se em queimar pequena quantidade de amostra, em um cadinho, em forno a 550 ± 25ºC. A massa residual contida no cadinho após a queima representa o conteúdo de cinzas (American Society for Testing and Materials, 1986).

2.6.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A fluorescência de raios X (X-ray fluorescence - XRF) é uma técnica analítica multielementar, não destrutiva, usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas (Silva, 2002).

Pode ser usada em uma faixa de detecção que vai do belírio Be (4) até o urânio U (92), provendo limites de detecção em nível de ppm.

2.6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A radiação infravermelha corresponde a região do espectro eletromagnético situada na faixa do visível e de microondas. Embora o espectro no infravermelho seja característico de toda a molécula, certos grupos de átomos dão origem a absorções que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. A presença de absorções características de grupamentos químicos permite obter informações sobre a estrutura dos compostos químicos (Silverstein et al., 1994). A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica pode converter-se em energia de rotação ou de vibração molecular, dependendo da freqüência. Cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e angulares. A vibração de deformação axial é um movimento dos átomos ao longo do eixo da ligação química de tal forma que a distância interatômica aumenta ou diminui alternadamente. A vibração de deformação angular está relacionada à variação de ângulo de ligação. Somente as vibrações que resultam em alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho e são denominadas de bandas de absorção. A intensidade da absorção pode ser expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante incidente (Rocha, 2006) .

2.6.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear é uma outra forma de espectrometria de absorção, semelhante à espectrometria no infravermelho. Em condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofreqüência em uma determinada freqüência característica da estrutura da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. A energia é detectada e registrada como um pico de

absorção e pode ser avaliada qualitativamente ou quantitativamente. Isto ocorre quando o componente magnético da freqüência eletromagnética entra em ressonância com o campo magnético gerado pelo ímã do equipamento. Quanto maior o campo magnético externo maior é a resolução dos espectros, pois permite o aumento da separação dos sinais de NMR da amostra. O registro gráfico das freqüências nos picos de absorção contra as intensidades resulta em um espectro de NMR (http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/teses/9624370_03_cap_02.pdf).

2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

O princípio de operação de um microscópico eletrônico de varredura (SEM) baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Esta medida de elétrons secundários (SE) permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo imagem. Os elétrons retroespalhados *(backscattered)* e fótons emitidos pela amostra pela ação do feixe de elétrons podem também ser usados para produzir imagens. Outras classes de imagens podem ser produzidas por elétrons transmitidos (TEM) e por corrente induzida na amostra (http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf).

CAPÍTULO 3

ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTENTEAMENTO DE COMPÓSITOS DENTÁRIOS

3.1 – DEFINIÇÃO

Uma **Patente**, na sua formulação clássica, é uma concessão, conferida pelo Estado que garante ao seu titular, a propriedade de explorar comercialmente a sua criação. Em contrapartida é disponibilizado acesso ao público sobre o conhecimento dos pontos essenciais e as reivindicações que caracterizam o invento.

Os direitos exclusivos garantidos pela patente referem-se ao direito de prevenção de outros de fabricarem, usarem, venderem, oferecerem a vender ou importar a dita invenção.

Diz-se também **patente** (mas, no Brasil, com maior precisão, carta-patente) o documento legal que representa o conjunto de direitos exclusivos concedidos pelo Estado a um inventor (pt.wikipedia.org/wiki/**Patente).**

Os requisitos para patenteamento são:

- Ser novidade: Não ter sido dada a conhecer por qualquer forma de comunicação, inclusive por documentos de patentes tornados públicos.

- Resultar de atividade inventiva: Ser uma criação original de algo que para o conhecedor da matéria, não seja uma decorrência óbvia do estado da técnica.

- Obter aplicação industrial: A invenção deve poder ser utilizada industrialmente.

3.2 – IMPORTÂNCIA DAS PATENTES

A criação e o uso de conhecimento científico e tecnológico são as molas mestras da economia moderna. Novas tecnologias podem estimular a inovação e a competitividade pela melhoria na qualidade dos produtos ou por sua incorporação em produtos inteiramente novos. Elas podem, ainda, contribuir para a melhoria de processos e agir como fator de aumento da produtividade. Mais do que a acumulação quantitativa de conhecimento é a transformação qualitativa que sugere novas perspectivas para o desenvolvimento econômico e social de um país.

As patentes também envolvem importante transferência de conhecimento, tanto em termos de disseminação da informação sobre o pedido/patente, como por meio do uso de outro conhecimento científico e tecnológico necessário para produzir a tecnologia patenteada. Estatísticas baseadas em patentes refletem a performance inventiva de países, regiões, empresas, bem como outros aspectos da dinâmica do processo de inovação, a exemplo da cooperação entre atores distintos. É importante indicar que a patente aponta para existência de um esforço inovador, não necessariamente para resultados inovadores.

Assim, foi feito um levantamento dos principais depositantes de patentes na área de compósitos dentários no mundo, no período de 1996 a 2006.

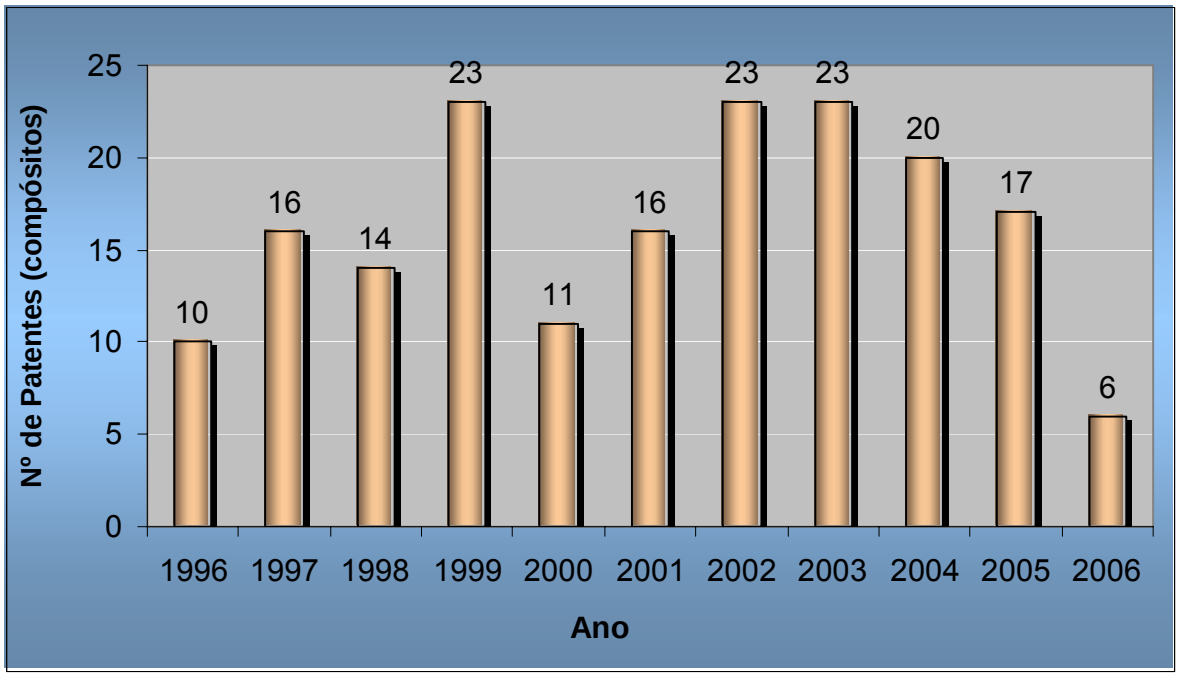
3.3 – METODOLOGIA

A metodologia foi centrada no levantamento dos pedidos de patentes de compósitos dentários depositados no mundo, nos últimos dez anos (1996 a 2006), consistindo primeiramente na escolha da base de dados a ser empregada como fonte de pesquisa de documentos de patente. Foram utilizadas duas bases de dados gratuitas: a base do Escritório Europeu de Patentes (Espacenet®) e a base do Escritório Americano de Patentes (Patentstorm). Foram pesquisadas patentes brasileiras em compósitos dentários também na base de patentes da INPI (Instituto Nacional da Propriedade

Industrial), mas não foram encontradas patentes brasileiras nesta área. A palavra-chave utilizada nas bases de dados mencionadas foi compósito dentário. Após a busca, recuperou-se, ano a ano, o número de depósitos de patentes, perfazendo um total de 179 patentes, as quais foram avaliadas quanto aos principais países depositantes, tipos de depositantes (pessoas físicas, centros de pesquisa, universidades e empresas) e a evolução dos depósitos no período.

3.4 – RESULTADOS

No Gráfico 3.1 encontra-se a evolução dos pedidos de patentes na área de compósitos dentários no mundo, no período de 1996 a 2006. Foram encontradas cerca de 179 patentes. Observa-se que o número de depósitos no período é irregular, sendo observado uma estabilidade nos anos de 2002 e 2003, com 23 patentes depositadas. A partir daí, verifica-se uma queda no número de depósitos de patente. Pode-se observar que desde 1996, não foi notado um número tão pequeno de depósitos de patentes quanto ocorreu no ano de 2006.



Fonte: Elaboração Própria

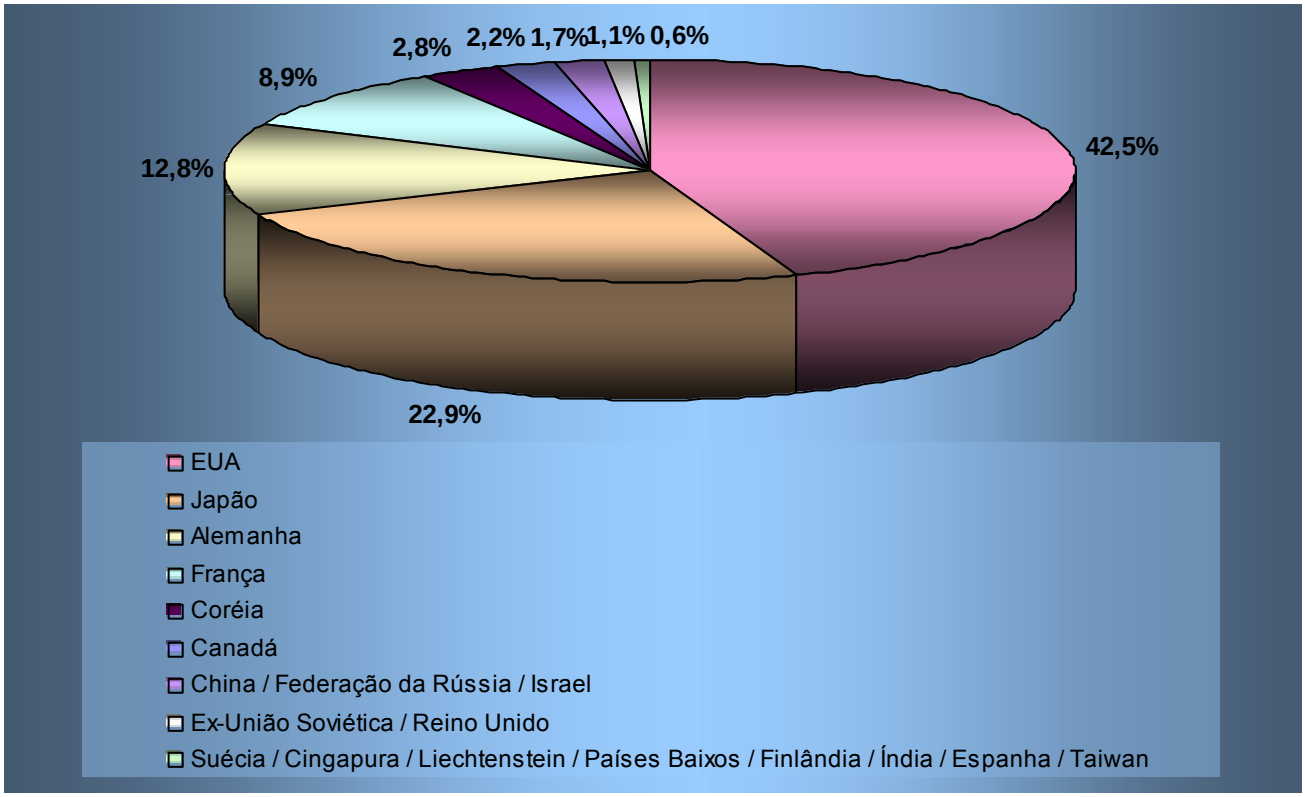
Gráfico 3.1. Evolução do depósito de patentes de compósitos dentários por ano.

Os paises que mais depositaram patentes na área estão colocados na Tabela 3.1 e no Gráfico 3.2. Seus aplicadores (pessoa física e empresas) estão dispostos na Tabela 3.2 e no Gráfico 3.3.

Tabela 3.1. Relação de países depositantes X Número de patentes depositadas.

Países Depositantes	Nº de Patentes Depositadas
EUA	76
Japão	41
Alemanha	23
França	16
Coréia	5
Canadá	4
China	3
Federação da Rússia	3
Ex-União Soviética	2
Reino Unido	2
Israel	1
Suécia	1
Cingapura	1
Liechtenstein	1
Países Baixos	1
Finlândia	1
Índia	1
Espanha	1
Taiwan	1

Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Gráfico 3.2. Distribuição Percentual de países aplicadores de patentes de compósitos dentários.

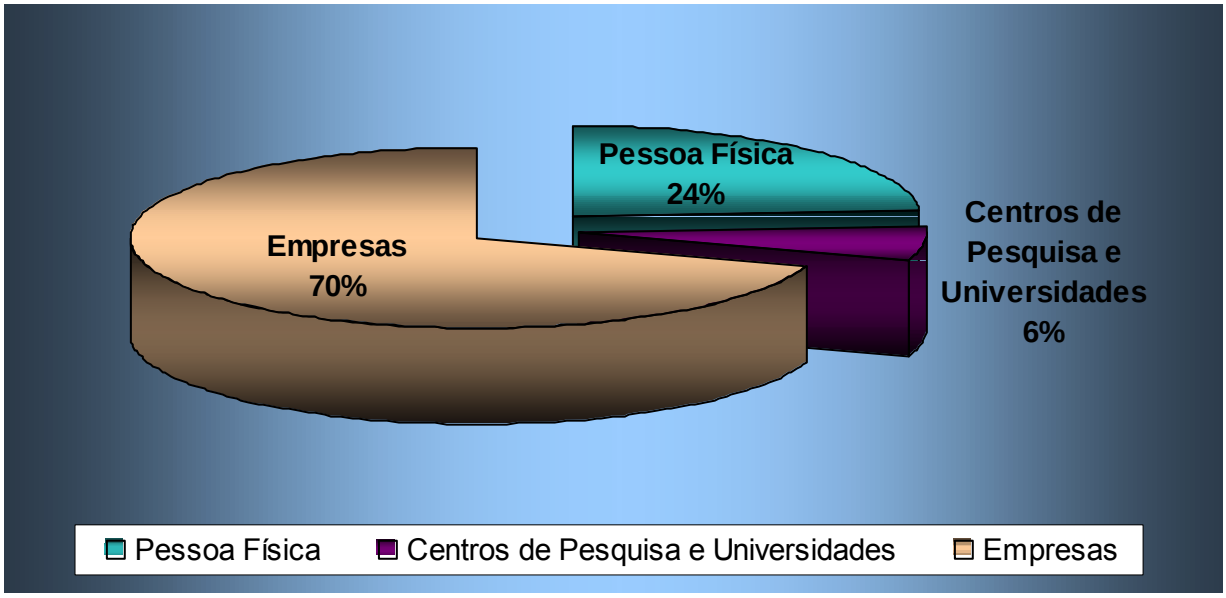
Observa-se que os Estados Unidos lideram o ranking de publicações com 42,5% das patentes seguido do Japão e da Alemanha com 22,9% e 12,8% dos depósitos, respectivamente.

A Tabela 3.2 e o Gráfico 3.3 apresentam os principais tipos de depositantes.

Tabela 3.2. Relação dos aplicadores X Número de patentes

Aplicadores	Nº de Patentes Depositadas
Pessoa Física	43
Empresas	125
Centros de Pesquisa e Universidades	11
Total	179

Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Gráfico 3.3. Distribuição Percentual de aplicadores de patentes de compósitos dentários.

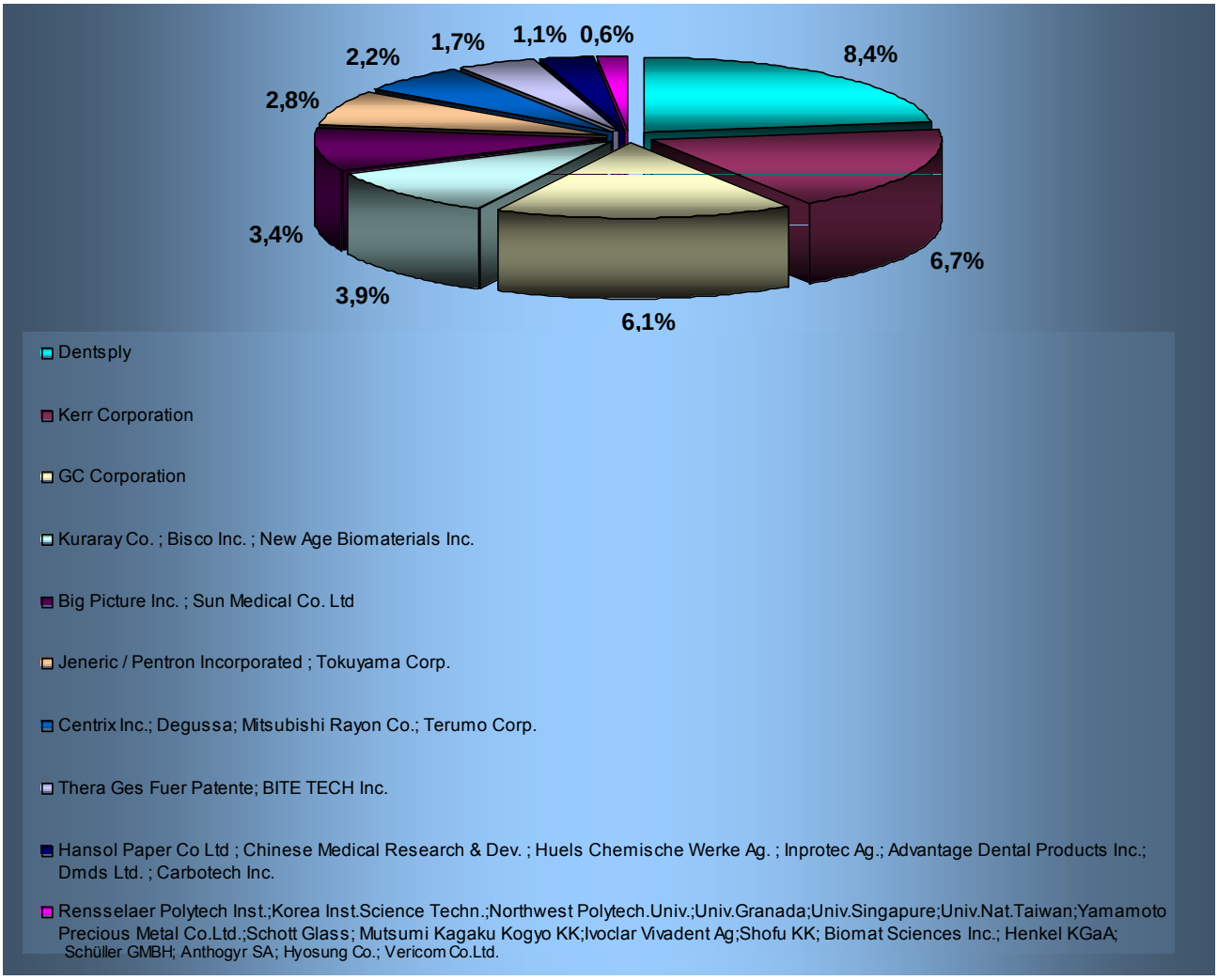
Um aspecto relevante a ser ressaltado dos dados da Tabela 3.2 e Gráfico 3.3 é a existência de nomes de pessoas físicas entre os maiores depositantes de patente de compósitos dentários no mundo. Entre estes depositantes, alguns podem ser inventores independentes ou estar vinculados a empresas. A estratégia de algumas companhias de depositarem seus pedidos de patente em nome de seus donos, acionistas, ou de qualquer pessoa física, pode ter por objetivo excluir as patentes do ativo da empresa, dificultar o monitoramento estratégico por parte de seus concorrentes e/ou reduzir em 50% os custos com as taxas de depósito e manutenção do pedido.

Com base nestes dados, foi feito um segundo levantamento estatístico, listando as empresas que mais depositaram patentes de compósitos dentários nos últimos dez anos. Os resultados estão dispostos na Tabela 3.3. O Gráfico 3.4 mostra as empresas, centros de pesquisa e universidades que mais depositaram patentes na área.

Tabela 3.3. Relação das empresas depositantes x Número de patentes.

Empresas	Nº de Patentes Depositadas
Dentsply	15
Kerr Corporation	12
GC Corporation	11
Kuraray Co. ; Bisco Inc. ; New Age Biomaterials Inc.	7
Big Picture Inc. ; Sun Medical Co. Ltd	6
Jeneric / Pentron Incorporated ; Tokuyama Corp.	5
Centrix Inc.; Degussa; Mitsubishi Rayon Co.; Terumo Corp.	4
Thera Ges Fuer Patente	3
Hansol Paper Co Ltd ; Huels Chemische Werke Ag. ; Inprotec Ag.; Advantage Dental Products Inc.; Dmds Ltd. ; Carbotech Inc.	2
Yamamoto Precious Metal Co. Ltd.; Schott Glass; Mutsumi Kagaku Kogyo KK; Ivoclar Vivadent Ag; Shofu KK; Biomat Sciences Inc.; Henkel KGaA; Schüller GMBH; Anthogyr SA; Hyosung Co.; Vericom Co.Ltd.	1

Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Gráfico 3.4. Distribuição Percentual de aplicadores de patentes de compósitos dentários.

Entre os maiores depositantes estão as empresas (Jeneric/Pentron Inc.; GC Corporation; Dentsply; Kerr Co.; Bisco Inc.; etc.) e uma pequena participação de instituições de ensino e pesquisa (Univ.Singapure; Univ.Granada; Univ Nat. Taiwan; Korea Inst. Science Technology; Rensselaer Polytech Inst.; Northwest Polytechnical Univ.; etc.) e há também a participação de pessoas físicas. Da análise da Tabela 3.3 e do Gráfico 3.4, observa-se que de todas as empresas que depositaram patentes de compósitos dentários, a empresa Dentsply foi a que mais depositou patentes de compósitos dentários nos últimos dez anos.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA COMERCIAL

Neste trabalho, caracterizou-se a composição da resina odontológica composta comercial (TPH Spectrum™) utilizando técnicas de caracterização convencionais em laboratório de polímeros.

4.1 – MATERIAIS

Na Tabela 4.1 estão listadas as especificações contidas na bula do fabricante. Resina comercial analisada: TPH Spectrum™

Tabela 4.1. Especificações do compósito TPH Spectrum™ fornecidas pela Dentsply .

ESPECIFICAÇÕES	
Nome Comercial	**TPH Spectrum™**
Fabricante	DENTSPLY
Validade	01/2008
Cor / Lote	A3 / 273115
Classificação/ Aplicação	Compósito microhíbrido / Usado em dentes anteriores e posteriores
Composição	BIS-GMA Uretano modificada Boro silicato de alumínio Bário silanizado Sílica pirolítica silanizada Canforoquinona EDAB Hidroxitolueno butilado Corantes minerais

A resina TPH Spectrum™ da Dentsply foi escolhida para o estudo de caracterização por ser uma resina muito utilizada no mercado brasileiro.

4.2 – MÉTODOS

Para a caracterização do material foram realizadas as seguintes análises:

- Análise termogravimétrica (TGA) → quantificação de frações orgânica e inorgânica;
- Teor de cinzas → quantificação de frações orgânica e inorgânica;
- Fluorescência de raios-X → informação qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes da fração inorgânica;
- Espectroscopia no infravermelho (IR) → análise da estrutura química dos monômeros orgânicos;
- Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}CNMR) → análise qualitativa e quantitativa dos monômeros orgânicos;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) → análise qualitativa e quantitativamente da dispersão, tamanho e distribuição da carga inorgânica.

4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras foi conduzida em equipamento TGA Q500 (TA instruments Série Q modelo Q500), com varredura de temperatura de 30-700ºC, a 10ºC/min, sob atmosfera de nitrogênio. A Figura 4.1 apresenta a fotografia do equipamento.

Figura 4.1 Fotografia do equipamento TGA Q500 utilizado na análise de TGA.

4.2.2 TEOR DE CINZAS

A amostra foi submetida à combustão, sob atmosfera de oxigênio, visando obter a queima completa da fração orgânica. A determinação foi conduzida segundo o método ASTM D 297. Cerca de 2 gramas do material foi colocada em cadinho de porcelana, queimadas previamente em bico de Bunsen e em seguida colocadas em um forno a 650 ºC, durante 3 horas. Após esse tempo, o cadinho foi retirado do forno e resfriado em dessecador. A massa de material residual no cadinho foi levada a peso constante. Para o cálculo do teor percentual de resíduo inorgânico foi feita a divisão entre a massa remanescente no cadinho e a massa inicial multiplicada por 100.

4.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A determinação qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes da fração inorgânica da amostra foi feita em equipamento Rigaku modelo Rlx 3100 utilizando o resíduo incombustível obtido da combustão em forno de 650 ºC,

conforme descrito anteriormente. O corpo de prova na forma de disco, contendo cerca de 500mg de resíduo, foi utilizado na análise sendo observado os elementos leves e pesados. Os teores foram corrigidos para o peso da fração inorgânica na amostra. A Figura 4.2 apresenta a fotografia do equipamento.

Figura 4.2. Fotografia do equipamento Rigaku modelo Rlx 3100 utilizado para análise de fluorescência de raios-X.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi conduzida num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1720 X como mostra a Figura 4.3. A amostra não-polimerizada foi solubilizada em clorofórmio. A solução foi vertida sobre uma célula de KBr, evaporada e o conjunto posto num suporte. O espectro foi obtido considerando 40 varreduras e resolução de 2 cm^{-1}.

Figura 4.3.Fotografia do equipamento Perkin Elmer Modelo 1720 X utilizado para análise do espectro no infravermelho.

4.2.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

A análise quantitativa de 13C NMR das amostras foi conduzida em equipamento Varian, modelo Mercury 300, na freqüência de 75,4MHz como mostra a Figura 4.4.

Figura 4.4. Fotografia do equipamento Varian, modelo Mercury 300, utilizado na análise de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).

As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, analisadas a temperatura de 25ºC, obtendo-se espectros quantitativos. Segundo a carta técnica fornecida pelo fabricante, as composições continham monômeros especiais e monômeros convencionais, do tipo ésteres aromáticos e alifáticos. Considerando as informações dos fabricantes e com o auxílio de literatura (Silverstein et. al, 1994; Silverstein & Webster, 2000) sobre o assunto, foram selecionados para o cálculo quantitativo das composições alguns deslocamentos químicos característicos de cada um dos componentes, a partir do espectro de ^{13}C NMR de cada amostra.

4.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A avaliação da dispersão, tamanho e distribuição da carga inorgânica na amostra foi realizada por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em equipamento Jeol, modelo JSM-6460 LV (Figura 4.5). O ensaio foi realizado com a amostra não-polimerizada, colocada diretamente em suporte para ser introduzida no equipamento.

Figura 4.5. Fotografia do equipamento Jeol, modelo JSM-6460 LV para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A maioria das partículas encontrada nas fotomicrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura foi destacada em papel manteiga, em seguida digitalizada e a imagem nela obtida foi visualizada e analisada através de um software de Análise de Imagens (“Global Lab”). Com este *software* foi possível realizar medições lineares das partículas envolvidas, mas tudo isto foi realizado a partir de uma calibração prévia que converte em unidades de medida o número de “pixels” envolvidos em uma dada dimensão. O Analisador de Imagens foi uma ferramenta que permitiu ilustração real e instantânea desses conceitos, auxiliando em uma melhor interpretação dos aspectos microscópicos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos presentes na resina TPH Spectrum foi avaliada através da técnica de análise termogravimétrica (*TGA*). A termogravimetria (*TG*) mede a variação na massa enquanto a amostra é aquecida à uma velocidade de aquecimento constante e dentro de uma faixa de temperatura programada, em atmosfera adequada. As curvas termogravimétricas juntamente com a derivada das curvas termogravimétricas (*DTG*) foram obtidas partindo da temperatura ambiente até alcançar a temperatura de 700 ºC, a uma razão de aquecimento de 10 ºC/min em atmosfera inerte de N_2.

Analisando a curva de *TG-DTG* da amostra de resina, Figura 5.1, pode-se observar que a amostra é estável e há isenção de umidade em temperaturas inferiores a 150ºC, pois não há indício de perda de massa nesta faixa de temperatura.

O início da degradação (perda de massa) se dá em uma temperatura de 240ºC e o término da mesma se dá em uma temperatura de 525ºC.

A curva de derivada (DTG) apresentou mais de um evento (picos) onde a velocidade de decomposição é máxima, podendo indicar um processo de queima em duas etapas. Sendo assim há duas possibilidades: dois componentes que queimam em diferentes etapas ou um componente queimando em duas etapas. O pico inicial pode ser atribuído a eliminação do MMA terminal correspondente ao Bis-GMA e UDMA, já que o MMA se decompõe em temperaturas maiores que 100ºC.

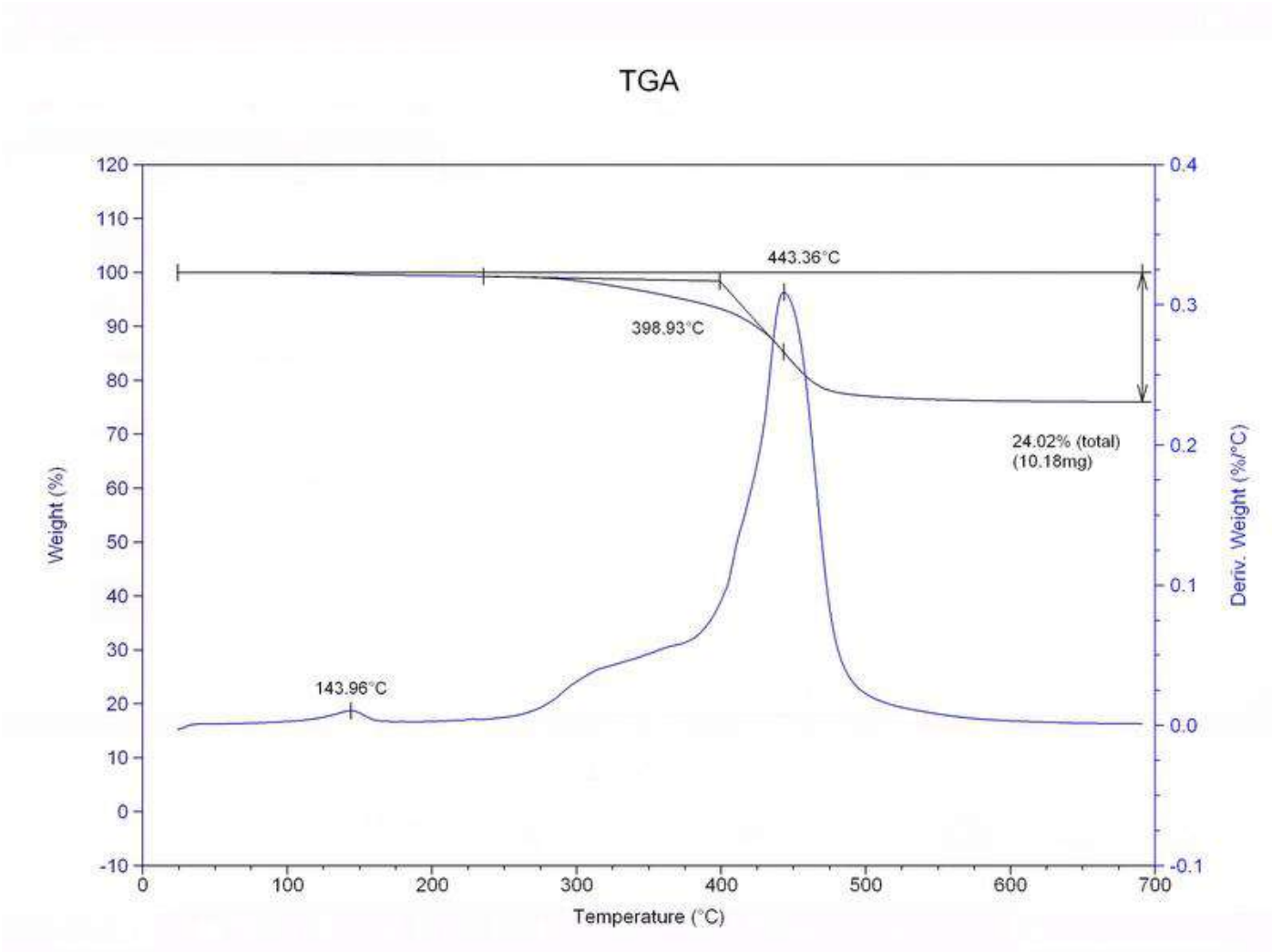


Figura 5.1 – Curva de decomposição térmica obtida da amostra TPH Spectrum$^{TM:}$ (__)registro da decomposição térmica (TG); (___) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

Na Figura 5.1, a linha em preto representa a decomposição térmica da amostra enquanto a linha em azul representa a curva derivada, onde o máximo do pico indica a temperatura onde ocorre o máximo de decomposição da amostra (443 ºC).

A perda de massa no final do processo de queima foi de cerca de 24%, deixando um resíduo de 76%, que corresponde a fração inorgânica da resina analisada, como pode ser observado no Gráfico 5.1. A carga de 76% em peso está dentro da faixa de uma resina composta microhíbrida (apesar de o fabricante não disponibilizar nenhuma informação quanto a porcentagem em peso de carga na bula da resina analisada).

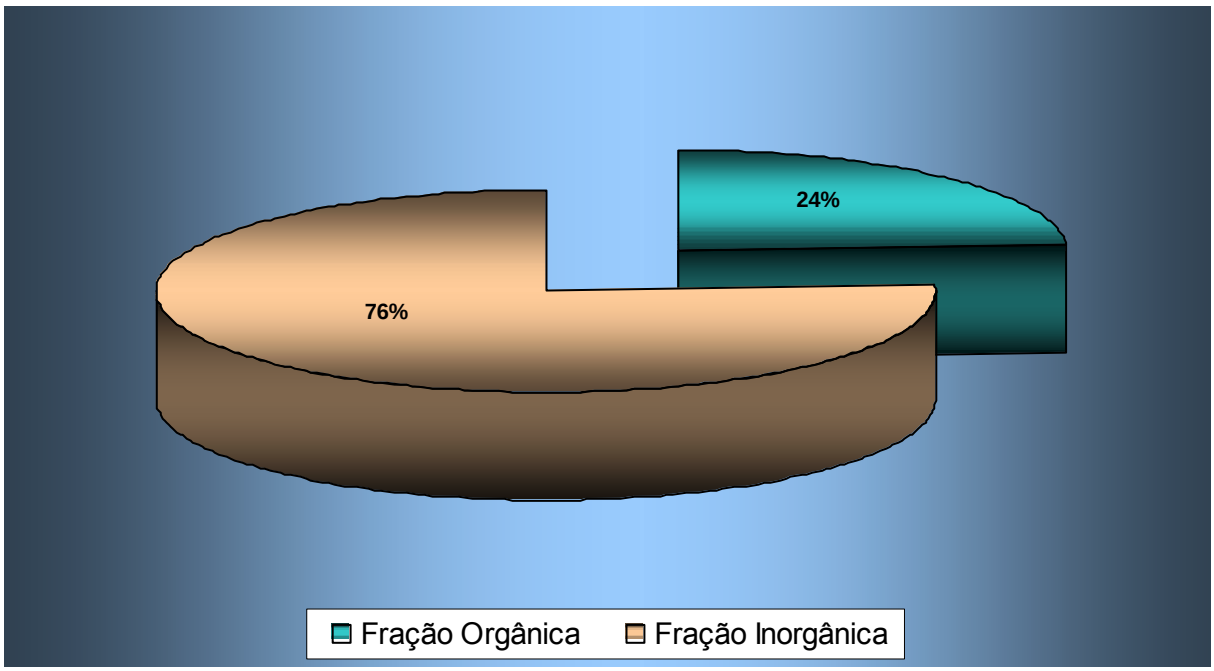


Gráfico 5.1. Valores percentuais das frações orgânicas e inorgânicas da resina TPH Spectrum TM obtidos pela análise TGA (% em peso).

5.2 TEOR DE CINZAS

Todo material orgânico em uma reação de combustão é degradado gerando CO_2 e água. Portanto, logo após a queima, o que sobra é a fração inorgânica. Este teor de resíduo inorgânico obtido foi de 75%, e corrobora com o encontrado na análise termogravimétrica (TGA). As cinzas foram então analisadas por fluorescência de raios-X para a determinação dos metais presentes na amostra.

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A composição e o teor da fração inorgânica da amostra TPH Spectrum™ apresentam-se expressos em porcentagem na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Composição da fração inorgânica da amostra TPH Spectrum.

Óxidos	%	Carga utilizada (%)		Carga corrigida para totalizar 100% (%)	% da carga corrigida a partir de TGA *
SiO_2	51,5	SiO_2	51,5	42,7	32,0
BaO	39,4	$BaSO_4$	59,97	49,7	37,2
Al_2O_3	7,5	Al_2O_3	7,5	6,2	4,7
Outros (Na_2O;P_2O_5;SO_3; K_2O;CaO;Cr_2O_3; Fe_2O_3;ZrO_2; SrO)	1,6	Outros (Na_2O;P_2O_5;SO_3; K_2O;CaO;Cr_2O_3; Fe_2O_3;ZrO_2; SrO)	1,6	1,3	1,0
TOTAL	100		120,57	100	75

* O cálculo das porcentagens de carga foram baseados no resultado da análise de TGA e teor de cinzas (75% de fração inorgânica)

De acordo com a Tabela 5.1, constatou-se uma maior percentagem de bário na forma de sulfato (37,2%), ou seja, é o elemento principal, seguido de sílica (32%), o elemento secundário e alumínio, o elemento terciário. A presença dos elementos Ba, Si e Al coincidiram com a informação fornecida pelo fabricante, cuja carga é constituída de sulfato de bário e sílica como componentes principais.

Dentro dos limites da análise de fluorescência de raios-X, não foi detectado o elemento boro; para eventual comprovação da existência do elemento deve-se utilizar um método mais específico.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A análise qualitativa do espectro da amostra TPH Spectrum^{TM} revelou que os constituintes possuem como principais grupamentos químicos absorções relativas essencialmente de ésteres, de natureza alifática e aromática (Figura 5.2).

A Figura 5.2 mostra o espectro no infravermelho obtido para a amostra de resina composta TPH Spectrum.

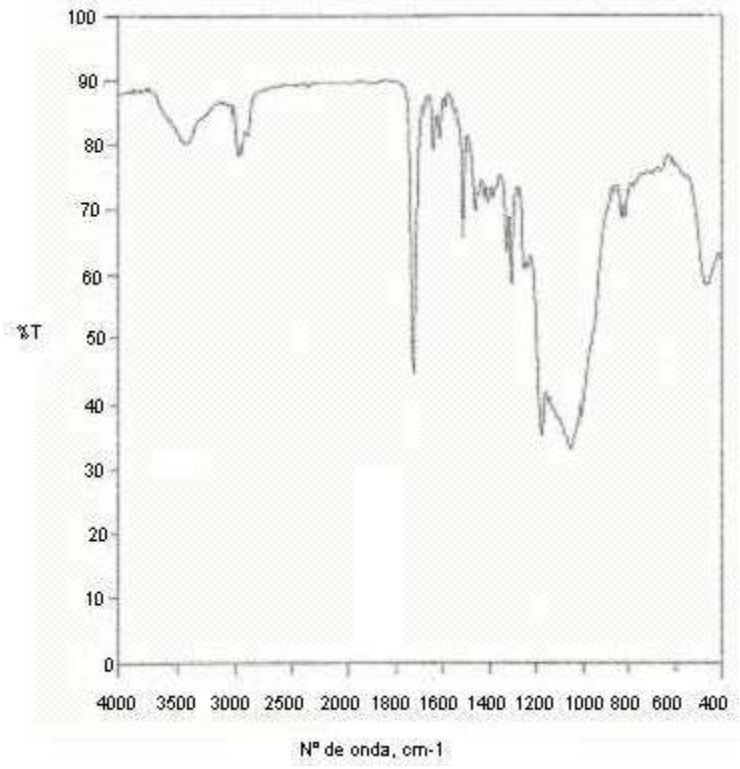


Figura 5.2. Espectro de Infravermelho correspondente a amostra TPH Spectrum.

Na Tabela 5.2 são apresentados os assinalamentos e as atribuições das bandas comuns ao espectro da amostra. É conveniente observar que, na região entre 1000-1200 cm^{-1} ocorreu o alargamento do pico devido à presença da carga de sílica.

Tabela 5.2. Principais grupamentos químicos do espectro no infravermelho da amostra de resina composta TPH Spectrum™.

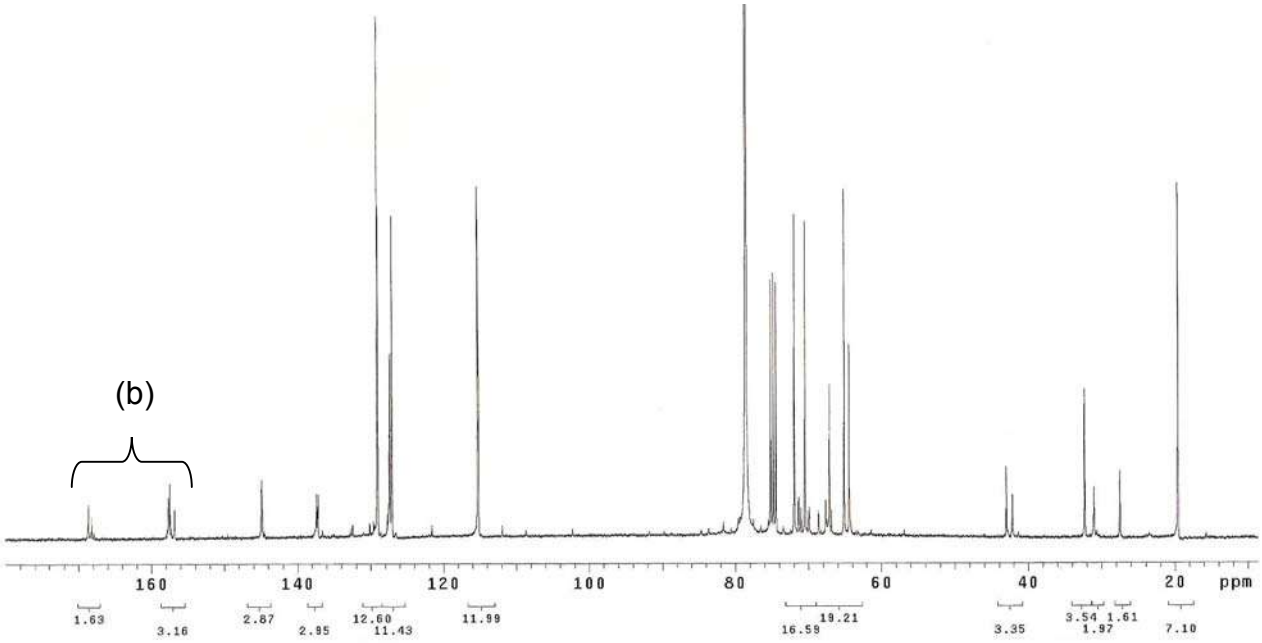
Assinalamento (cm^{-1})	Atribuição
3391 (N-H e O-H)	Deformação axial N-H e O-H (alifático)
2961 (CH_3)	Deformação axial C-H (alifático)
1718 (C=O)	Deformação axial C=O (alifático)
1637 (C=O); (C=C)	Deformação axial C=O; C=C (alifático)
1609 (C=C)	Deformação axial C=C (aromático)
1582(C=C)	Deformação axial C=C (aromático)
1511(C=C)	Deformação axial C=C (aromático)
1454 (CH_2)	Deformação angular C-H (alifático)
1297/1045 (C-O)	Deformação axial C-O (alifático/aromático)
1168 (C-O)	Deformação axial C-O (aromático)
831 (C-H)	Deformação angular C-H (aromático)

5.5 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

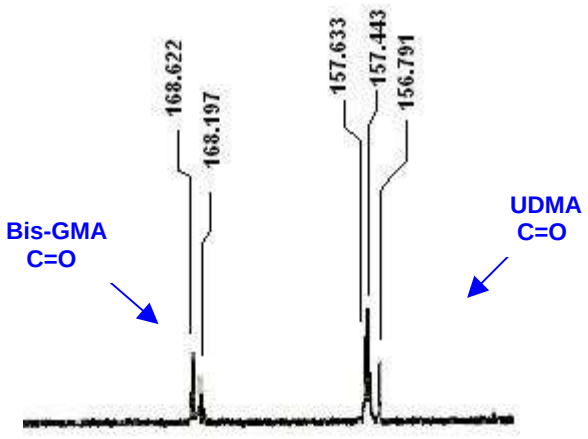
Baseado nas informações dos fabricantes e na literatura especializada (Silverstein et. al, 1994; Silverstein & Webster, 2000) foram selecionados para o cálculo quantitativo das composições alguns deslocamentos químicos característicos de cada um dos componentes, a partir do espectro de ^{13}C NMR, conforme mostra Figura 5.3(a). As classes químicas e sua correlação principal com ^{13}C NMR e o grupamento químico selecionado, deslocamento químico e área correspondente estão nas Tabelas 5.3 e 5.4. O grupamento carbonila foi selecionado, pois dentre todos os grupamentos presentes na matriz orgânica, a carbonila é o grupamento em comum aos componentes Bis-GMA e UDMA, facilitando sua comparação. Seus deslocamentos químicos no espectro de NMR podem ser visualizados na Figura 5.3(b).

Tabela 5.3. Principais classes químicas e sua correlação com ^{13}C NMR.

Classe química	Faixa de deslocamento químico (ppm)
Hidrocarboneto linear CH_3 ; CH_2 ; CH ; $C_{quaternário}$	10-60
Hidrocarboneto alicíclico	20-30
Alqueno C=C	80-170
Hidrocarbonetos aromáticos	100-160
Álcoois	40-80
Éteres	60-80
Ésteres saturados	180-200
Ésteres α, β insaturados	170-190
Amidas	150-180
Carbamatos	150-160



(a)



(b)

Figura 5.3. (a) Espectro de ^{13}C NMR da amostra TPH Spectrum™; (b) Deslocamentos químicos correspondentes ao grupamento carbonila referentes a Bis-GMA e UDMA expressos em ppm.

Tabela 5.4. Grupamento químico selecionado, deslocamento químico e área correspondente.

Amostra	Grupamento químico e atribuição	Deslocamento químico (ppm)	Área do pico
Resina composta (TPH Spectrum)	C=O (carbonila do Bis-GMA)	168,622 168,197	1,63
	C=O (carbonila do UDMA)	157,633 157,443 156,791	3,16
Soma das áreas dos picos			4,79

Na Tabela 5.5 apresenta-se a composição percentual em mol de cada componente na amostra.

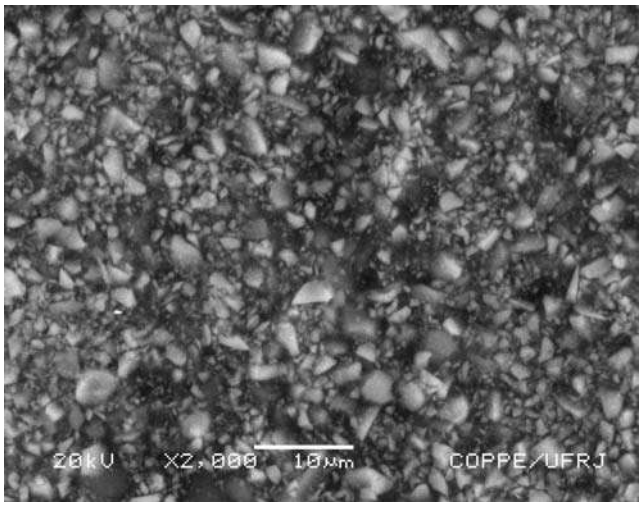
Tabela 5.5. Composição da fração orgânica da amostra de resina composta TPH Spectrum em mol%.

Amostra	Grupamento químico e atribuição	Área do pico	Mol% correspondente a área do pico	Mol% da fração orgânica
Resina composta (TPH Spectrum)	C=O (carbonila do Bis-GMA)	1,63	34,0	8,5
	C=O (carbonila do UDMA)	3,16	66,0	16,5
Total		4,79	100	25,0

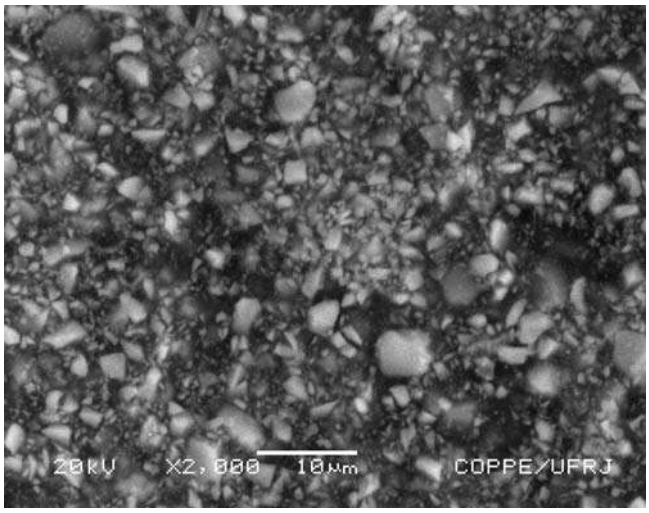
A composição da fração orgânica foi 34,0% de Bis-GMA e 66,0% de UDMA. As porcentagens foram normalizadas com relação ao peso da fração orgânica no compósito, correspondendo a 8,5% de Bis-GMA e 16,5% de UDMA. Portanto, o monômero principal é o UDMA e o comonômero é o Bis-GMA.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

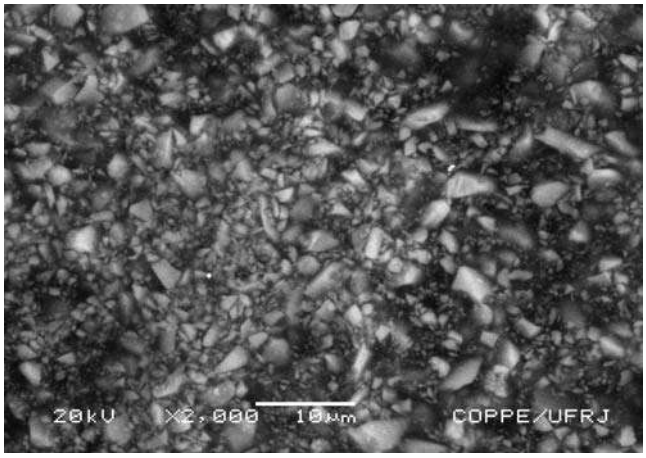
As fotomicrografias da resina TPH Spectrum podem ser visualizadas na Figura 5.4 (a-f). A análise da distribuição do tamanho e forma das partículas em diferentes regiões da amostra pode ser realizada comparando as fotomicrografias com 2000X de aumento.



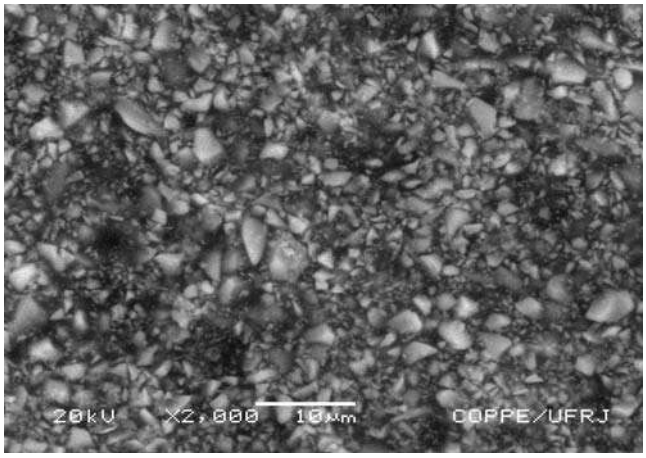
(a)



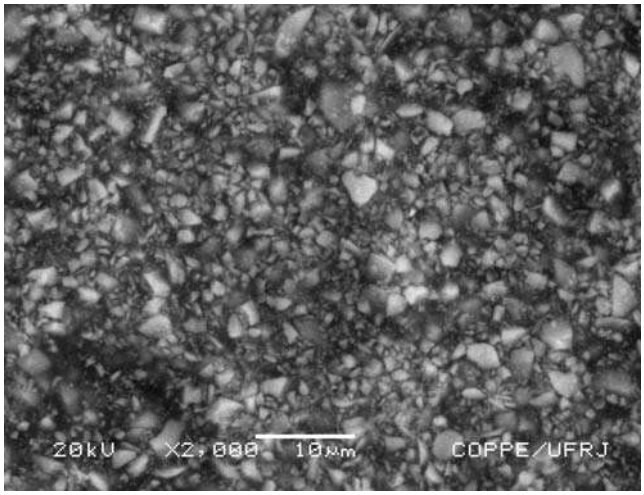
(b)



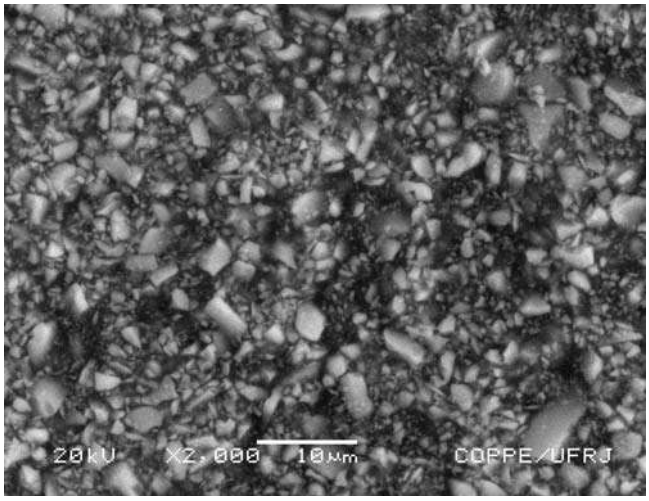
(c)



(d)



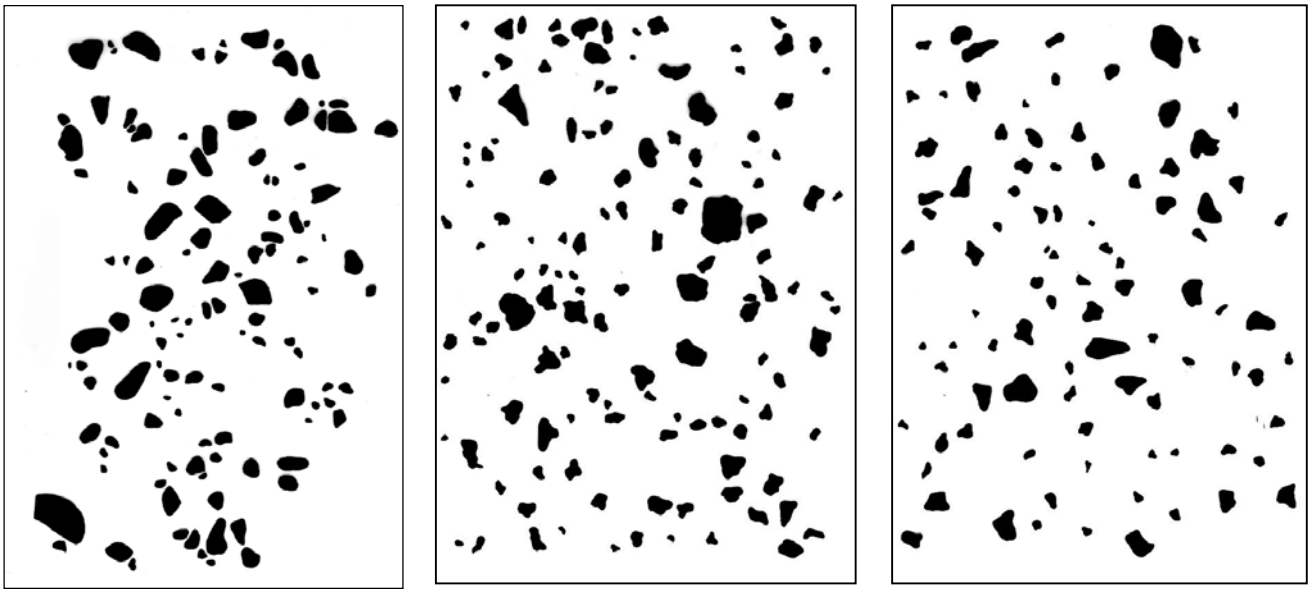
(e)



(f)

Figura 5.4. Fotomicrografias em diferentes regiões da amostra da resina composta TPH Spectrum.

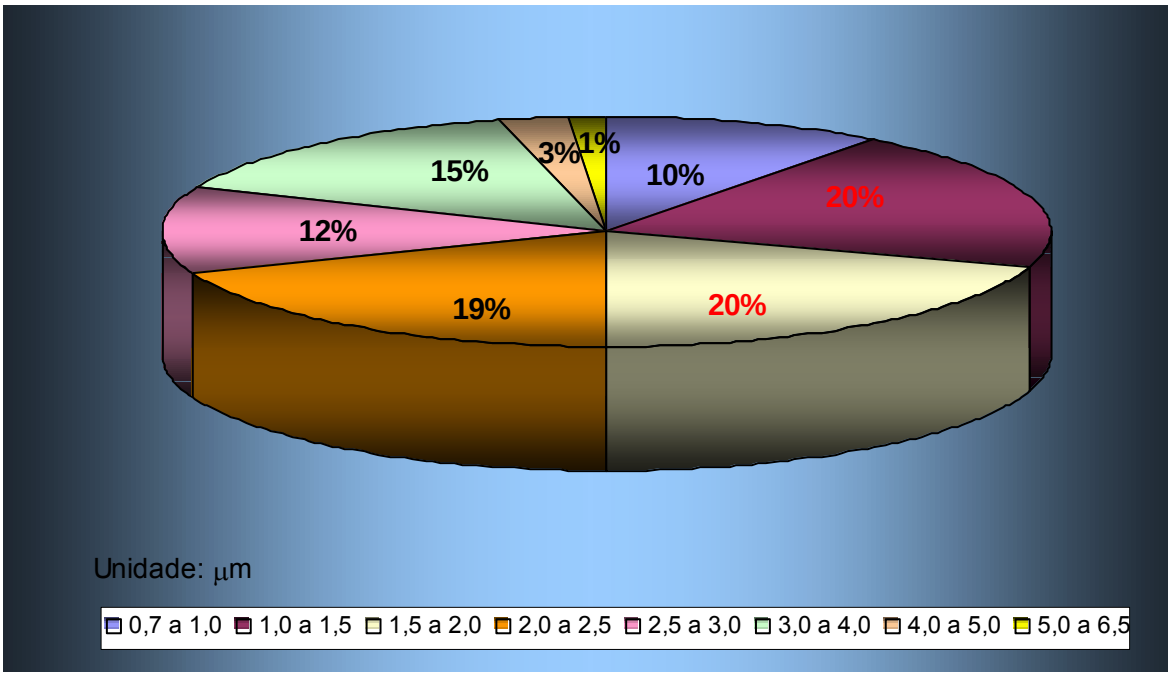
Na Figura 5.5 (a-c) são apresentadas fotomicrografias digitalizadas em diferentes regiões para a obtenção da distribuição de tamanhos das partículas de carga. Os valores calculados estão compilados no Gráfico 5.4 (a-f).



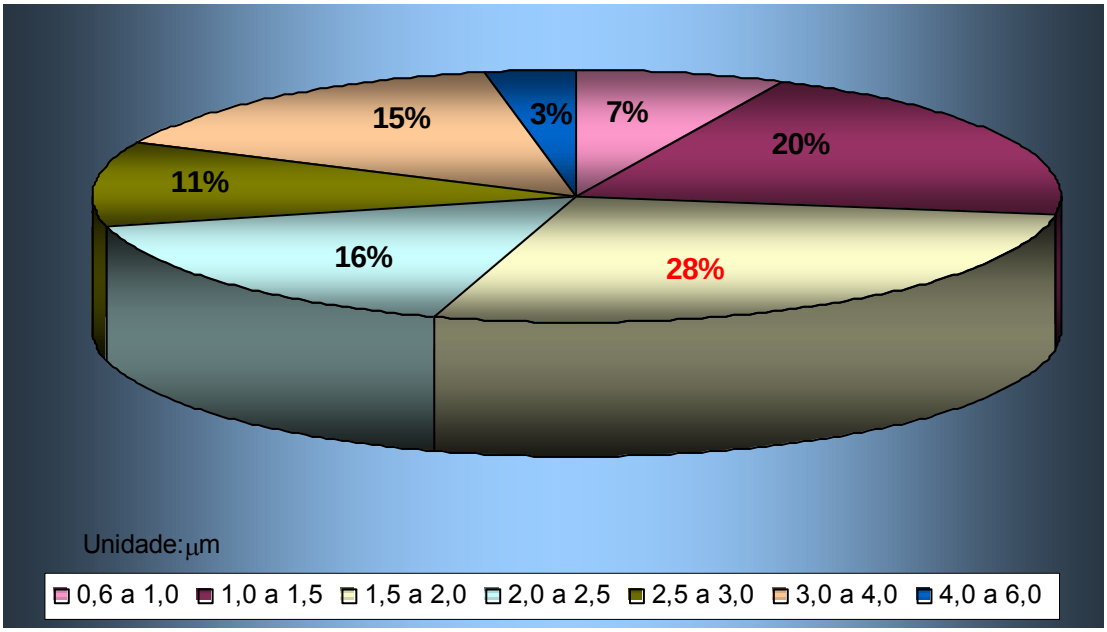
(a) (b) (c)

Figura 5.5. Fotomicrografias digitalizadas de resina TPH Spectrum^{TM}: (a) correspondente a digitalização da Figura 5.4(f); (b) correspondente a digitalização da Figura 5.4(b); (c) correspondente a digitalização da Figura 5.4(d).

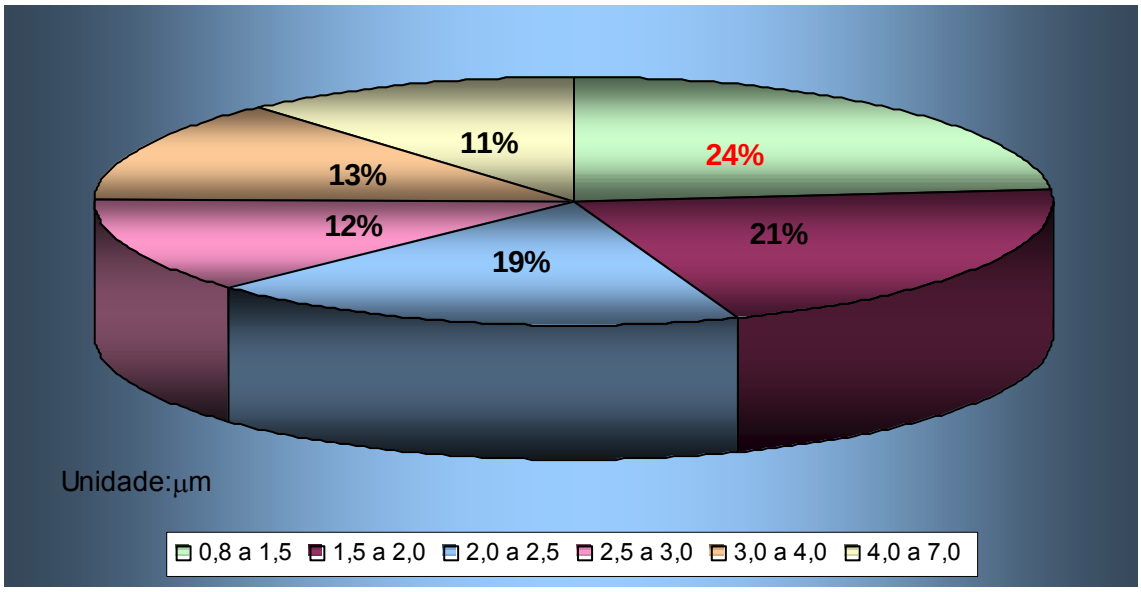
O Gráfico 5.4 (a-f) corresponde, respectivamente, ao da Figura 5.4(a-f). As porcentagens destacadas representam as maiores quantidades de tamanho de partículas encontradas em diferentes regiões de resina TPH Spectrum.


15%
3%
1%
10%
20%
12%
19%
20%
Unidade: µm
0,7 a 1,0
1,0 a 1,5
1,5 a 2,0
2,0 a 2,5
2,5 a 3,0
3,0 a 4,0
4,0 a 5,0
5,0 a 6,5

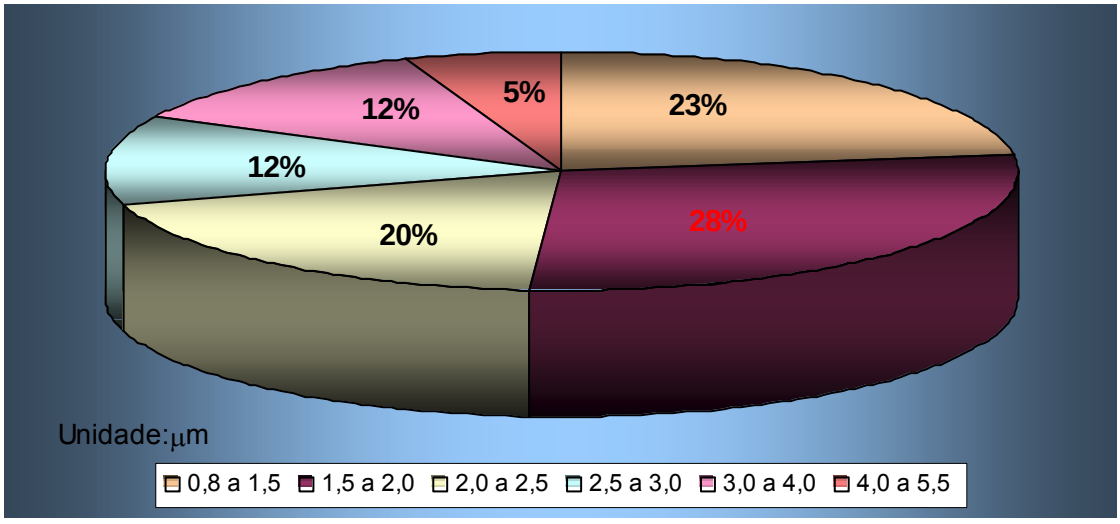
(a)


15%
3%
7%
20%
11%
16%
28%
Unidade:µm
0,6 a 1,0
1,0 a 1,5
1,5 a 2,0
2,0 a 2,5
2,5 a 3,0
3,0 a 4,0
4,0 a 6,0

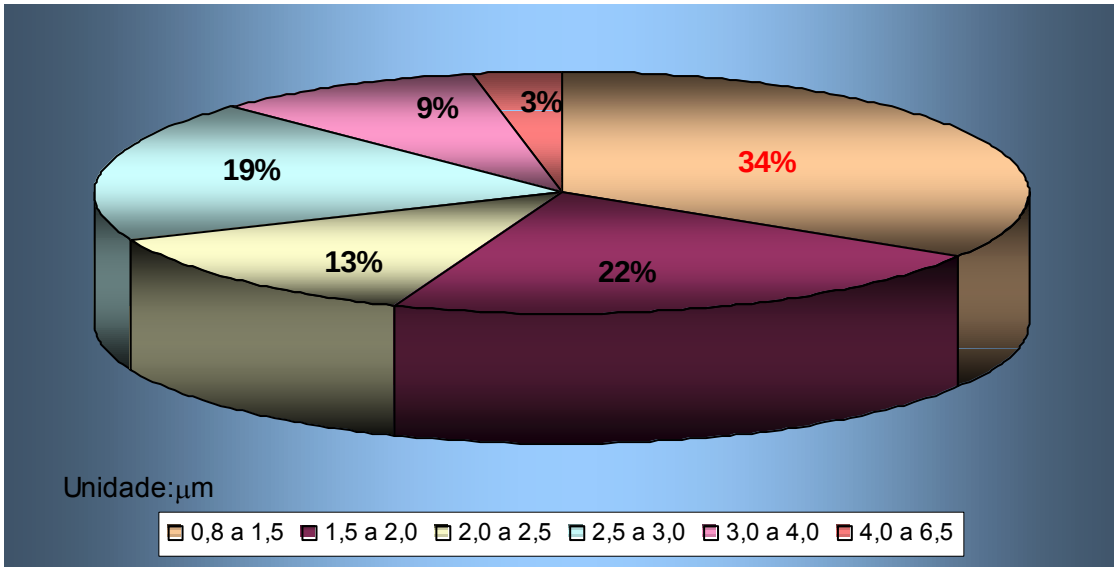
(b)


11%
24%
13%
12%
21%
19%
Unidade:µm
0,8 a 1,5
1,5 a 2,0
2,0 a 2,5
2,5 a 3,0
3,0 a 4,0
4,0 a 7,0

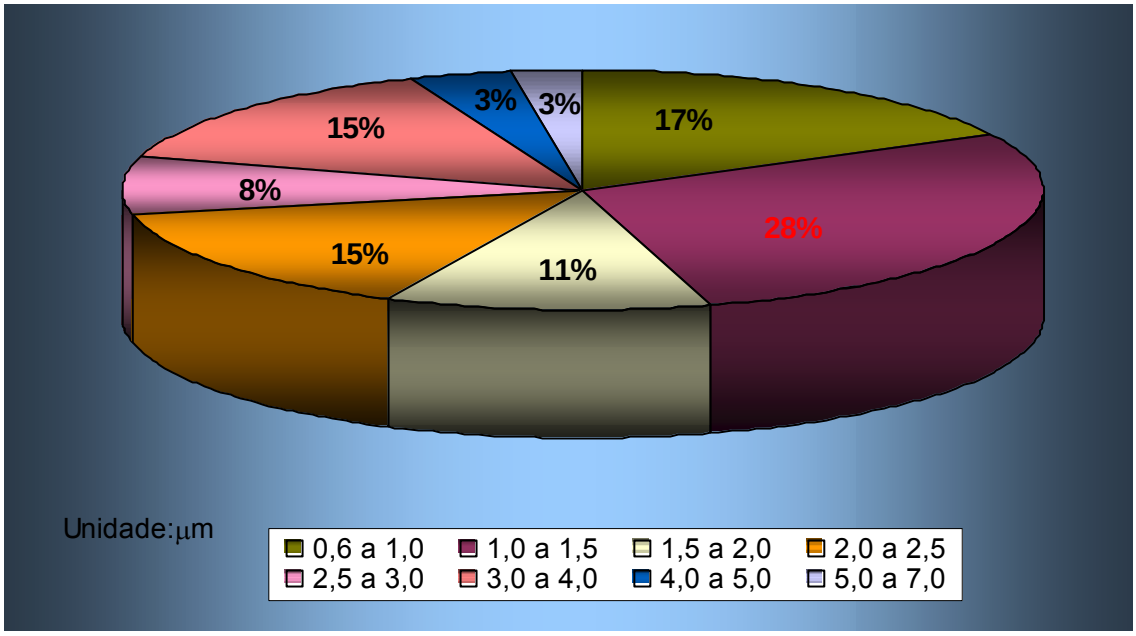
(c)


5%
12%
23%
12%
28%
20%
Unidade:µm
0,8 a 1,5
1,5 a 2,0
2,0 a 2,5
2,5 a 3,0
3,0 a 4,0
4,0 a 5,5

(d)



(e)



(f)

Gráfico 5.4. Distribuição de tamanhos de partículas de resina TPH Spectrum.

As faixas de tamanho de partículas em ordem decrescente de predominância são de 1,5 a 2,0μm, de 1,0 a 1,5μm e 0,8 a 1,5μm. Este resultado indica que a faixa predominante é de 1,5 a 2,0 μm, sendo diferente da fornecida pelo fabricante (0,8 μm) conforme consta na Tabela 5 em anexo. A carga inorgânica do material TPH Spectrum™ analisada contém partículas relativamente grandes e apresenta poucas partículas de 0,8 μm de tamanho. Porém, estes valores correspondem com o tamanho médio das partículas de uma resina microhíbrida (no máximo 2μm), se for comparado com o que é informado na literatura (Capítulo 2).

O processo de fotopolimerização da resina é dependente da distribuição de tamanho de partícula das cargas adicionadas à resina. Quando o tamanho da partícula da carga é maior ou igual ao comprimento de onda da luz incidente (0,46μm), há o aumento do espalhamento de luz e conseqüente redução da transmitância de luz na amostra, reduzindo a conversão na resina.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- As técnicas de caracterização mostraram-se eficientes na identificação dos componentes da fração orgânica e inorgânica da resina TPH Spectrum™ analisada.

- A análise de fluorescência de raios-X constatou uma maior percentagem de bário na forma de sulfato (37,2%), ou seja, é o elemento principal, seguido de sílica (32%), o elemento secundário e alumínio, o elemento terciário. A análise de fluorescência de raios-X não detectou a presença do elemento boro, o qual deve estar presente, segundo especificação técnica da resina.

- A curva de derivada (DTG) obtida na análise termogravimétrica apresentou mais de um evento (picos), indicando um processo de queima em duas etapas, ou seja, dois componentes que queimam em diferentes etapas ou um componente queimando em duas etapas. A perda de massa no final do processo de queima foi de cerca de 24%, deixando um resíduo de 76%, que corresponde a fração inorgânica da resina analisada. A carga de 76% em peso está dentro da faixa de uma resina composta microhíbrida.

- O teor de cinzas obtido foi de 75% e corroborou com o obtido na análise termogravimétrica.

- A análise qualitativa do espectro de infravermelho revelou que os constituintes possuem vários grupamentos químicos tais como ésteres, de natureza alifática e aromática, isocianato e glicóis.

- Segundo a espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C NMR), a composição da fração orgânica foi de 8,5% de Bis-GMA e 16,5% de

UDMA. Portanto, o monômero principal é o UDMA e o comonômero é o Bis-GMA.

- O tamanho médio das partículas determinado por SEM situou-se na faixa de 1,5 a 2,0 μm, estando portanto dentro da faixa para uma resina composta microhíbrida.

- No estudo de prospecção tecnológica foram encontrados cerca de 179 patentes nos últimos dez anos. A Dentsply lidera o ranking de depósitos na área, confirmando seu investimento em inovação tecnológica como estratégia para liderar o mercado, objetivando maior lucro e competitividade.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES

Para a continuidade do trabalho, são propostos os seguintes tópicos:

- Realizar análise de absorção atômica para detectar e verificar a presença do elemento boro, que não foi encontrado na análise de fluorescência de raios-X.

- Fazer estudo do grau de conversão da resina utilizando espectrometria de infravermelho.

- Caracterizar outras resinas comerciais utilizadas no mercado brasileiro para fins de comparação com a TPH Spectrum^{TM} já caracterizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1986 Annual book of ASTM Standards; Rubber, Natural and Synthetic – General Test Methods, Carbon Black; Section 9, volume 09.01 (July); American Society for Testing and Materials; p.17 (Fillers Analysis - ASTM D 297), 1986.

ASMUSSEN, E.; Composite restorative resins. Composition versus wall-to-wall polymerization contraction. ; Acta Odontol. Scand., Oslo, v. 33, n. 6, p. 337-344; Jun.1975.

BIANCHI, E. C. et al.; Estudo do Desgaste Abrasivo das Resinas Compostas Disponíveis no Mercado Brasileiro, Materials Research,Vol. 6, No. 2, pg 255-264, 2003.

BOWEN, R.L.; Properties of a silica-reinforced polymer for a dental restoration; *J Am Dent Assoc*, v. 66, p. 57-64, Jan. 1963.

CAMPELLO, A. F.; Influência da Técnica de Inserção nas propriedades dos compósitos restauradores odontológicas; Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2006.

CHAIN, M.; BARATIERI, L. Restaurações estéticas com resina composta em dentes posteriores. São Paulo: Artes Médicas, 1998.

CHEUNG, G. S. P. ; Reducing marginal leakage of posterior composite resin restorations: a review of clinical techniques; J. Prosthet. Dent., St. Louis, v. 63, n. 3,p. 286-288; Mar. 1990.

COLOIANO,ELAINE C. DOS R.; Técnicas Fotoacústicas Aplicadas ao Estudo da Cinética de Polimerização de Resinas Odontológicas; Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba; São José dos Campos, SP; 2002.

DEWALD JP, FERRACANE JL: A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. J Dent Res 66: 727-730, 1987.

FERRACANE, J.L.; GREENER, E.H. : Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins-Methods Comparison, / *Dent Res* 63: 1093-1095; 1984.

http://ep.espacenet.com/ (Acessado em Jan/2007).

http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/pt_BR/WW/Country/?WT.mc_id=www.3m.com/intl/br (Acessado em Nov/2006).

http://www.3m.com/intl/br/espe/links2372.html?link=catalogos (Acessado em Fev/2007).

http://www.dentsply.com.br/ (Acessado em Fev/2007).

http://www.kerrdental.com/ (Acessado em Jan/2007).

http://www.labordental.com.br/ (Acessado em Jan/2007).

http://www.patentstorm.us/patents/ (Acessado em Jan/2007).

http://www.vigodent.com.br (Acessado em: Jan/2007).

http://www.wilcos.com.br (Acessado em Jan/2007).

http://decs.nhgl.med.navy.mil/3QTR05/PRODUCTEVALUATIONS/compositeattachment.pdf (Acessado em Fev/2007).

http://www.fop.unicamp.br/lovadino/sld015.htm (Acessado em: Set/2006).

pt.wikipedia.org/wiki/**Patente** (Acessado em: Jan/2007).

http://www.dairix.com.br/xrf.htm (Acessado em : Jan/2007).

http://www.dentsply.es/Noticias/clinica1402.htm (Acessado em Nov/2006).

http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf (Acessado em Nov/2006).

http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/teses/9624370_03_cap_02.pdf (Acessado em Jan/2007).

http://www.materiais.ufsc.br (Acessado em Nov/2006).

I. SIDERIDOU, V. TSERKI AND G. PAPANASTASIOU; Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins; Biomaterials Volume 23, Issue 8, April 2002, Pages 1819-1829.

JOSÉ, NÁDIA M.; PRADO, LUÍS A. S. DE A.; Materiais híbridos orgânico-inorgânicos:Preparação e algumas aplicações; *Quim. Nova,* Vol. 28, No. 2, 281-288, 2005.

KLEVERLAAN, C. J. , FEILZER A. J.; Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites; Dental Materials Science (2005); 21, 1150–1157.

LOSHAEK S; FOX, TG ; J Am Chem Soc, 75: 3544; 1953.

LOSSIO, J. Resinas Compostas uso clínico dos diversos tipos de resinas compostas. Rev. Assoc. Paul. Cirurg. Dent., v.5, p.247-249, 1990.

LUCAS, E. F. ; SOARES, B. G. ; MONTEIRO, E.; Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica; Série Instituto de Macromoléculas; Rio de Janeiro : E-papers, 2001.

MANDARINO, F.; Restaurações Estéticas em Dentes Anteriores; Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto (FORP); Jul. 2003. Disponível em : http://www.forp.usp.br/restauradora/dentistica/temas/res_est_ant/res_est_ant.pdf (Acessado em: Fev/2007).

MANO, E. B. ; MENDES, L. C. ; Introdução a Polímeros 2a. edição, Edgard Blucher, 1999.

MENEZES, M.A.; MUENCH, A. Dureza Knoop de resinas compostas em função do número relativo de radicais livres. Rev Odontol Univ São Paulo, v. 12, n. 3, p. 281-285, Jul./Set. 1998. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-06631998000300015&lng=en&nrm=iso . (Acessado em: Fev,2007).

MERAT, P. P.; Avaliação do comportamento molecular do policarbonato de bisfenol A por ressonância magnética nuclear; Tese (Mestrado em Ciências – Ciência e Tecnologia de Polímeros); Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do rio de Janeiro- IMA/UFRJ; Rio de Janeiro, 2005.

MONDELLI, J. et al. Restaurações Estéticas. São Paulo, Sarvier., p.39-54, 1984.

NEVES, A. D. et al.; Correlação entre grau de conversão, microdureza e conteúdo inorgânico em compósitos; Pesqui. Odontol. Bras. vol.16 nº.4, São Paulo, Dez. 2002.

OTTAVIANI, M.F., FIORINI, A., MASON, P.N. AND CORVAJA, C.; "Electron Spin Resonance Studies of Dental Composites: Effects of Irradiation Time, Decay over Time, Pulverization, and Temperature Variations"; *Dental Materials*, v. 8, n. 2, p. 118-124; 1992.

PHILLIPS, R. W.; ANUSAVICE, H. J.; Materiais Dentários. Rio De Janeiro. Ed. Guanabara Koogan, 1998. 10º Edição.

REGES, R. V. et al.; Análise quantitativa do conteúdo de carga inorgânica das resinas compostas; PGRO-Pós-Grad Rev Odontol, v.5, n.2; Maio/Ago, 2002.

ROCHA, R. S. F.; Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica; Tese (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Física e Química; Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira,SP; 2006.

RUYTER, E., SVENDSEN, S. A. Remaining Methacrylate Grups in Composite Restorative Materials. Acta Odontol Scand, v.36, p.75-82, 1977.

SANO, W.; MELLO,C. B. M.; Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR; Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, v. 15, n. 1-2, p.17-20, Jan/Ago 1999.

SILVA, R.M. da C.; Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microssonda (m-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico; Tese(Doutorado em Ciências-Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Ago/2002.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.; MORRIL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1994. 387 p.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000. p.67-135.

SKINNER, EW Resinas restauradoras. In: Materiais Dentários de Skinner. 8ª edição – Rio de Janeiro: Guanabara, 1986, p. 155-77.

VANTINE,FERNANDA F.;Avaliação *in vitro* da dureza superficial e da microfiltração da resina composta condensável polimerizada por lâmpada halógena e laser de Argônio(modo multilinhas e 488nm); Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP,2001.

ANEXO I

Tabela 1. Composição das principais resinas fotopolimerizáveis fabricadas pela 3M.

Fabricante	**3M**				
Produto	**3M ESPE Filtek A110**	**3M ESPE Filtek Flow**	**3M ESPE Filtek P60**	**3M ESPE Z100**	**3M ESPE Z250**
Tipo ou Classificação	Micropartícula	Fluida	Compactavel	Microhíbrida	Híbrido Universal
Tamanho médio das Partículas (μm)	0,04	1,5	0,6	0,6	0,6
Matriz Orgânica	Bis-GMA TEGDMA	Bis-GMA, TEGDMA, Polímero dimetacrilato	Bis-GMA UDMA Bis-EMA	Bis-GMA TEGDMA	Bis-GMA UDMA Bis-EMA
Carga	Sílica (56% em peso ou 40% em volume)	Zircônia/Sílica (68% em peso ou 47% em volume)	Zircônia/Sílica (83% em peso ou 61% em volume)	Zircônia/Sílica (84,5% em peso ou 66% em volume)	Zircônia/Sílica (82% em peso ou 60% em volume)

Fonte: http://www.3m.com/intl/br/espe/links2372.html?link=catalogos

Tabela 2. Composição das principais resinas fotopolimerizáveis fabricadas pela KERR.

Fabricante	KERR				
Produto	Herculite XRV	Revolution	Prodigy Condensável	Prodigy	Point 4
Tipo ou Classificação	Híbrido Universal	Híbrido	Microhíbrido	Híbrido	Híbrido Universal
Tamanho médio das Partículas (μm)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
Matriz Orgânica	Bis-GMA TEGDMA	Bis-GMA, Resinas de dimetacrilato, Glicidildimetacrilato tipo Bisfenol A diluído	Bis-GMA TEGDMA Bis-EMA *	Bis-GMA TEGDMA Bis-EMA *	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA
Carga	Vidro de borossilicato de alumínio e sílica coloidal (79% em peso ou 59% em volume)	Carga inerte inorgânica (55%)	Vidro de borosilicato de alumínio e bário*, sílica* (79% em peso ou 59% do volume)	Vidro de borosilicato de alumínio e bário*, sílica* (79% em peso ou 59% em volume)*	Dióxido de silício, alumínio boro silicato de bário (77% em peso ou 59% em volume)**

Fonte: http://www.labordental.com.br
*Composição obtida em: http://decs.nhgl.med.navy.mil/3QTR05/PRODUCTEVALUATIONS/compositeattachment.pdf
**% em peso e volume obtidos em http://www.kerrdental.com/index/kerrdental-products-composites-point4

Tabela 3. Composição das principais resinas fotopolimerizáveis fabricadas pela Vigodent.

Fabricante	VIGODENT		
Produto	Fill Magic	Fill Magic TEMPO	Fill Magic Condensável
Tipo ou Classificação	Microhíbrido	------	Condensável
Tamanho médio das Partículas (μm)	0,5	NI***	NI***
Matriz Orgânica	Matriz Modificada	UDMA, TEGDMA	NI***
Carga	80% Vidro de bário	Dióxido de Silício altamente disperso silanizado	NI***

Fonte: http://www.vigodent.com.br
*** NI = Não Informado

Tabela 4. Composição das principais resinas fotopolimerizáveis fabricadas pela Wilcos.

Fabricante	WILCOS	
Produto	**W3D-Master**	**Resilab-Master**
Tipo ou Classificação	Microhíbrida	#
Tamanho médio das Partículas (μm)	NI*	0,05
Matriz Orgânica	NI*	Bis-GMA Bis-EMA, UDMA, TEGMA
Carga	NI*	Alumínio borosilicato, Ácido silício de alta dispersão

Fonte: http://www.wilcos.com.br/

* NI = Não Informado

 # Primeira resina fotopolimerizável para laboratórios, desenvolvida no Brasil segundo padrões internacionais de qualidade.

Tabela 5. Composição das principais resinas fotopolimerizáveis fabricadas pela Dentsply.

Fabricante	**DENTSPLY**	
Produto	**TPH Spectrum****	**Prisma AP.H**
Tipo ou Classificação	Microhíbrido	Híbrido Universal
Tamanho médio das Partículas (μm)	0,8	NI*
Matriz Orgânica	Bis-GMA Uretano Modificada	Bis-GMA Uretano Modificada
Carga	Vidro de bário, sílica pirolítica	Boro silicato de alumínio e bário silanizados, sílica pirolítica silanizada

Fonte: http://www.dentsply.com.br/
* NI = Não Informado
** O catálogo da Dentsply não comenta nenhuma das informações situadas na tabela em questão.