

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA-MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DENTÍSTICA RESTAURADORA**

EVELYN PATRICIA SANTOS ARIAS

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO, DUREZA E MÓDULO DE
ELASTICIDADE DE RESINAS COMPOSTAS BULK FILL**

**PONTA GROSSA
2018**

EVELYN PATRICIA SANTOS ARIAS

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO, DUREZA E MÓDULO DE
ELASTICIDADE DE RESINAS COMPOSTAS BULK FILL**

Dissertação apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa no curso de Mestrado em Odontologia – Área de concentração em Dentística Restauradora.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Gomes
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yasmine Mendes Pupo.

**PONTA GROSSA
2018**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Santos Arias, Evelyn Patricia
S237 Avaliação do grau de conversão, dureza
 e módulo de elasticidade de resinas
 compostas Bulk Fill/ Evelyn Patricia
 Santos Arias. Ponta Grossa, 2018.
 50f.

 Dissertação (Mestrado em Odontologia -
 Área de Concentração: Dentística
 Restauradora), Universidade Estadual de
 Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. João Carlos
 Gomes.
 Coorientadora: Profª Drª Yasmine Mendes
 Pupo.

 1.Dureza. 2.Resinas compostas. 3.Módulo
 de elasticidade. 4.Nanoindentação.
 I.Gomes, João Carlos. II. Pupo, Yasmine
 Mendes. III. Universidade Estadual de
 Ponta Grossa. Mestrado em Odontologia. IV.
 T.

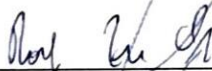
CDD: 617.6

EVELYN PATRICIA SANTOS ARIAS

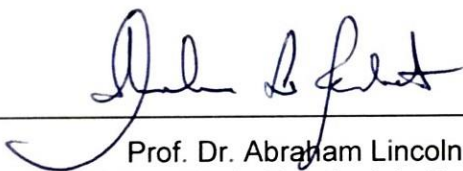
Avaliação do grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade de resinas compostas bulk fill.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto sensu em Odontologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração em Dentística Restauradora, linha de pesquisa de Propriedades Físico-Químicas e Biológicas dos Materiais.

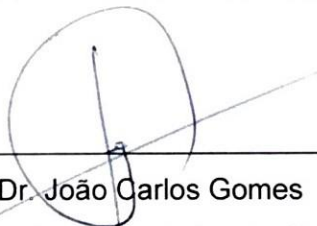
Ponta Grossa, 24 de abril de 2018.



Prof. Dr. Rodrigo Stanislawczuk Grande
CESCAGE



Prof. Dr. Abraham Lincoln Calixto
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. João Carlos Gomes
Universidade Estadual de Ponta Grossa

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais JOSÉ e ANA, que sempre me apoiaram nos estudos e ensinaram a nunca desistir dos meus sonhos.

Dedico também a minha irmã por estar presente em mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse, me dando saúde e força para superar as dificuldades.

Ao Prof. Dr. João Carlos Gomes, meu orientador, por toda colaboração, paciência, ensinamento e disposição para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Yasmine Mendes Pupo, minha co-orientadora, por me acompanhar e me ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Abraham Lincoln Calixto, que me ajudou muito nesse trabalho na parte escrita. Muito obrigada pelos ensinamentos profissionais.

Ao Prof. Dr. Alessandro Dourado Loguercio, pela oportunidade, preocupação e apoio na elaboração deste trabalho.

DADOS CURICULARES
Evelyn Patricia Santos Arias

NASCIMENTO 29.01.1982	La Oroya- Perú
FILIAÇÃO	Ana Maria Arias de Santos José Luis Santos Núñez
2004/2009	Curso de Graduação Faculdade de Odontologia Universidade Peruana Cayetano Heredia Lima-Perú
2013/2014	Curso de Aperfeiçoamento em Gestão de Saúde Universidade Peruana de Ciências Aplicadas, UPC Lima-Perú
2014/2015	Curso de Aperfeiçoamento em Odontologia Restauradora e Estética Universidade Peruana Cayetano Heredia Lima-Perú
2016/2018	Curso de Pós-Graduação em Odontologia Universidade Estadual Ponta Grossa-UEPG, nível de Mestrado em Odontologia-Área de Concentração em Dentística Restauradora

SANTOS ARIAS EP. **Avaliação do grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade de resinas compostas Bulk Fill.** [Dissertação de Mestrado em Dentística Restauradora - Faculdade de Odontologia]. Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2018.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de conversão, dureza e o módulo de elasticidade de três resinas Bulk Fill e duas resinas convencionais. Foram testadas as resinas Bulk Fill: Filtek™ Bulk Fill (FBP), Tetric N-Ceram Bulk Fill (TBF), Filtek™ Bulk Fill Flow (FBF); e adicionalmente duas resinas compostas convencionais: Empress Direct (ED) e Filtek™ Z350XT (Z350). Quarenta e cinco amostras cilíndricas (5 × 4 mm) foram confeccionadas a partir de cada um dos materiais por meio de uma matriz metálica. As matrizes foram preenchidas em incremento único para as resinas compostas Bulk Fill e em dois incrementos para as resinas compostas incrementais. As amostras foram armazenadas à seco no escuro à temperatura ambiente por 24 h antes da realização dos testes. O grau de conversão (GC) foi determinado utilizando a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O teste de nanoindentação foi realizado nas superfícies de cada espécime, para obtenção da dureza (H) e módulo de elasticidade (E). Os dados foram submetidos a ANOVA 1 fator e teste de Tukey ($\alpha=0.05$). Quanto o GC%, o maior foi obtido pelo grupo Z350 ($69,92 \pm 3,5$), e o grupo FBF ($60,68 \pm 2,1$) apresentou o valor significativamente inferior quando comparado com os outros grupos. Quanto os valores da nanodureza (GPa), os grupos FBF ($0,3 \pm 0,02$) e ED ($0,3 \pm 0,01$) apresentaram os menores valores de nanodureza e os grupos Z350 ($0,9 \pm 0,04$) e FBP ($0,8 \pm 0,05$) apresentaram os maiores valores de nanodureza. Quanto os valores do módulo de elasticidade (GPa), o grupo FBP apresentou os maiores valores de módulo de elasticidade ($17,7 \pm 0,5$) e o grupo FBF apresentou os menores valores de módulo de elasticidade ($8,6 \pm 0,4$). Conclui-se assim, que o compósito incremental (Filtek™ Z350XT) apresentou o maior desempenho do GC e o compósito Bulk Fill (Filtek™ Bulk Fill Flow) exibiu os menores valores de módulo de elasticidade e nanodureza.

Palavras-chave: Dureza, Resinas compostas, Módulo de elasticidade, Nanoindentação.

SANTOS ARIAS EP. **Evaluation of the degree of conversion, hardness and elastic modulus of composite resins Bulk Fill.** [Dissertação de Mestrado em Dentística Restauradora - Faculdade de Odontologia]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2018.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the degree of conversion, hardness and elastic modulus of three Bulk Fill composites and two incremental-fill composites. The resin-composites: Filtek™ Bulk Fill (FBP), Tetric N-Ceram Bulk Fill (TBF), Filtek™ Bulk Fill Flow (FBF); and two incremental-fill composites: Empress Direct (ED), Filtek™ Z350XT (Z350) were tested. Forty-five cylindrical specimens (5 × 4 mm) were made from each material in a metallic mold. Mold was filled in one increment for the Bulk Fill composites and in two increments for the incremental-fill composites. Specimens were stored dry in dark at room temperature for 24 h before testing. Degree of conversion (DC) was determined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Nanoindentation was performed on the surfaces of each specimen, to obtain the hardness (H) and elastic modulus (E). Data for DC and H and E were analyzed by one-way ANOVA, Tukey's test (all at $p < 0,05$). Z350 group (69.92 ± 3.5) showed the highest DC% and FBF group ($60,68 \pm 2,1$) showed the lowest values when compared with the other groups. FBF (0.3 ± 0.02) and ED ($0,3 \pm 0,01$) groups showed the lowest values for nanohardness (GPa) and Z350 ($0,9 \pm 0,04$) and FBP ($0,8 \pm 0,05$) groups showed the highest values for nanohardness. FBP group ($17,7 \pm 0,5$) showed the highest values for elastic modulus and FBF group (8.6 ± 0.4) showed the lowest values for elastic modulus (GPa). It was concluded that incremental-fill composite (Filtek™ Z350XT) showed the highest performance DC and Bulk Fill composite (Filtek™ Bulk Fill Flow) showed the lowest values for elastic modulus and nanohardness.

Keywords: Nanohardness, Resin-composites, Elastic modulus, Nanoindentation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Fluxograma dos grupos experimentais no presente estudo.....	26
Figura 2 -	Confecção das amostras de resina com matriz metálica, tira de poliéster e placas de vidro.....	28
Figura 3 -	Fotopolimerização das amostras de resina com LED (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Australia) durante 20s.....	29
Figura 4 -	Armazenamento das amostras em eppendorfs com suas respectivas rotulações para serem levadas em estufa à seco no escuro a 37 °C durante 24 h	29
Figura 5 -	Amostras em pó após a trituração.....	30
Figura 6 -	Pesagem de 0,010 mg da amostra triturada	31
Figura 7 -	A- Prensagem em forma de pastilhas com uma força de 60 kN; B- Pastilha prensada com 13 mm de diâmetro e espessura aproximada de 0,5 mm.....	31
Figura 8 -	Colocação das patilhas dentro do aparelho de FTIR.....	32
Figura 9 -	A- Preparo das amostras para o ensaio de nanoindentação; B- Análise das amostras pelo nanoindentador.....	33
Figura 10 -	Esquema ilustrando as 9 indentações dispostas em forma de matriz (3x3) na resina composta em uma região livre de imperfeições.....	34
Figura 11 -	Gráfico da carga aplicada (mN) em função do tempo (t).....	34
Figura 12 -	Gráfico da Dureza (H) em função da penetração (hc).....	37
Figura 13 -	Gráfico do Módulo de Elasticidade (E) em função da penetração (hc).....	38
Figura 14 -	Figura representativa das indentações que foram realizadas nas amostras com objetiva de 50x.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resinas compostas utilizadas, material (Lote), tipo, matriz orgânica, conteúdo inorgânico, carga e fabricante.....	27
Tabela 2 -	Média e desvio padrão do grau de conversão (%) dos diferentes grupos experimentais.....	36
Tabela 3 -	Média e desvio padrão da nanodureza (GPa) para todos os diferentes grupos experimentais.....	36
Tabela 4 -	Média e desvio padrão do módulo de elasticidade (GPa) dos diferentes grupos experimentais.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área de contato projetada
AUDMA	Dimetacrilato de uretano aromático
BisEMA	Bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato
BisGMA	Bisfenol A glicidilmetacrilato
C	Carbono
CCD	Dispositivo de carga acoplada
cm	Centímetro
E	Módulo de elasticidade
EBADMA	Bisfenol-A-etoxilato dimetacrilato
Er	Elasticidade reduzido
FBF	Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE]
FBP	Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE]
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
FTRaman	Espectroscopia de Raman
g	Gramas
GC	Grau de conversão
gf	Gramas força
GPa	Gigapascal
h	Hora
H	Dureza
<i>h</i>	Deslocamento do penetrador
<i>h_c</i>	Profundidade plástica
HPLC	Cromatografia líquida de alta pressão
ED	IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent]
KBr	Brometo de potássio
mg	Micrograma
mm	Milímetros
mN	Milnewton
mW/cm ²	Miliwatt por centímetro quadrado
n	Número
OH	Hidroxilo
p	Peso
Ph	Potencial de hidrogênio iônico
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Segundos
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
TBF	Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent]
UDMA	Uretano dimetacrilato
Z350	Filtek™ Z350XT [3M ESPE].
μm	Micrômetro

LISTA DE SÍMBOLOS

+	Mais
>	Maior
<	Menor
=	Igual
™	Marca registrada
≥	Maior ou igual
≤	Menor ou igual
±	Mais ou menos
π	Constante 3,1416
°C	Graus celsius
β	Beta
α	Alfa (nível de significância)
/	Divisão
®	Marca registrada
%	Porcentagem
X	Aumento de lente óptico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	Resinas compostas.....	16
2.2	Composição básica das resinas compostas e suas propriedades.....	17
2.3	Resinas Bulk Fill.....	19
2.4	Características das resinas Bulk Fill.....	19
2.5	Grau de conversão nas resinas compostas.....	21
2.6	Dureza e Módulo de elasticidade e princípios gerais da Técnica de nanoindentação.....	22
3	PROPOSIÇÃO.....	25
3.1	Proposição geral.....	25
3.2	Proposição específica.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1	Desenho experimental.....	26
4.2	Confecção das amostras.....	26
4.3	Grau de conversão - Espectroscopia por FTIR.....	30
4.4	Ensaio de Nanoindentação.....	32
4.5	Análise Estatística.....	35
5	RESULTADOS.....	36
5.1	Grau de Conversão (GC)	36
5.2	Ensaio de Nanoindentação.....	36
6	DISCUSSÃO.....	40
7	CONCLUSÕES.....	45
	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade, as resinas compostas têm se tornado o material de eleição para a confecção de restaurações diretas, graças aos resultados estéticos satisfatórios e às melhorais em suas propriedades mecânicas ao longo do tempo, decorrente das suas modificações em sua composição, tipo e quantidade de carga inorgânica e alterações na matriz orgânica resultando em um bom desempenho clínico odontológico (Jun et al.¹ 2013).

Apesar do constante aprimoramento as resinas compostas ainda apresentam alguns inconvenientes nas propriedades mecânicas quando comparadas com a estrutura dental (Thomaidis et al.² 2013). Grande parte desses inconvenientes estão relacionados à profundidade de polimerização e à aproximação molecular durante a formação das cadeias poliméricas dos monômeros em polímeros (Galvão et al.³ 2013).

Desde que os compósitos foram introduzidos, o grau de conversão foi reconhecido como vital para o sucesso clínico (Galvão et al.³ 2013). Porém uma grande desvantagem continua sendo a dificuldade de polimerização em restaurações posteriores profundas, especialmente em restaurações classe II (Bicalho et al.⁴ 2014). Desta forma, a utilização da técnica incremental, com incrementos inferiores a 2mm, é uma alternativa viável para realizar restauração com resina convencional (Bicalho et al.⁴ 2014). Porém, essa técnica prolonga o tempo do tratamento, além de envolver certos riscos como a incorporação de bolhas de ar e contaminantes entre os incrementos individuais nas restaurações de resinas compostas (Rosatto et al.⁵ 2015).

Com o intuito de superar estas dificuldades, nos últimos anos foi desenvolvido uma nova geração de resinas compostas, conhecidas como “resinas Bulk Fill” com o intuito de proporcionar um menor tempo de trabalho (Rosatto et al.⁵ 2015). Estas resinas foram desenvolvidas para serem inseridas em incrementos únicos de até 5mm e serem fotopolimerizadas, mantendo segundo os fabricantes uma melhora no espectro da absorção e a reação à luz dos iniciadores comparados com as resinas compostas convencionais (Zorzin et al.⁶ 2015). Sabe-se que a completa polimerização da resina está determinado pelo grau de conversão que é a quantidade em porcentagem de duplas ligações de carbono-carbono de monômero a polímero que se convertem em ligações simples ao polimerizar o material (Yu, Yap, Wang⁷ 2017).

Para conseguir uma longa durabilidade da restauração durante a polimerização, todos os monômeros devem se converter em polímero. No entanto, os polímeros de metacrilato têm uma considerável saturação residual no produto final (Zorzin et al.⁶ 2015), decorrente de vários fatores como o tempo de polimerização, espessura da camada do compósito, temperatura, cor do compósito, distância entre a lâmpada de luz e resina e qualidade do aparelho de fotoativação (Leprince et al.⁸ 2014).

Contudo, um excelente grau de conversão é um fator crucial, que se encontra relacionado com as características mecânicas, físicas e com o comportamento clínico adequado do material (Alshali, Silikas, Satterthwaite⁹ 2013). Qualquer defeito de polimerização promove uma restauração deficiente, levando assim ao insucesso clínico (Leprince et al.⁸ 2014).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas para avaliar o grau de conversão das resinas compostas, esta técnica é amplamente utilizada para analisar com maior precisão a profundidade de polimerização das resinas compostas estabelecendo assim a extensão de conversão de monômeros em polímeros (Collares et al.¹⁰ 2014). A técnica determina o grau de conversão baseando-se na absorbância de radiação no intervalo de frequência do infravermelho, devido às vibrações moleculares dos grupos funcionais contidos nas cadeias poliméricas (Rueggeberg, Hashinger, Fairhurst¹¹ 1990).

Duas outras propriedades mecânicas utilizadas para comparar os materiais restauradores é a dureza superficial e módulo de elasticidade. A dureza superficial compara a resistência à penetração utilizando um indentador aplicando cargas estáticas ou dinâmicas, resistindo à abrasão e a absorção da energia com cargas de impacto (Leprince et al.⁸ 2014). Já o módulo de elasticidade da resina descreve a rigidez relativa de um material. Quanto maior a porcentagem das partículas de carga maior será o módulo de elasticidade, no entanto se a partícula de carga for menor, o módulo de elasticidade será menor e flexível (Benetti et al.¹² 2014). Para resistir as deformações oclusais onde a função mastigatória tem maior estresse e tensão é necessário um maior módulo de elasticidade que represente a resistência máxima do material (Benetti et al.¹² 2014). Portanto, ressalta-se a importância de conhecer o comportamento dos modos elásticos de muitos materiais restauradores (Ilie et al.¹³ 2017).

Assim o objetivo do presente estudo foi avaliar o grau de conversão, dureza e o módulo de elasticidade de resinas compostas Bulk Fill compactável e resina Bulk Fill Flow em comparação com resinas compostas convencionais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resinas Compostas

As resinas compostas são formadas por dois ou mais materiais de natureza distinta, ou seja, a matriz que consiste de uma resina orgânica, pigmentos, controladores de viscosidade, iniciadores do processo de polimerização, aceleradores e inibidores. A fase dispersa é formada por material inorgânico, e um silano que constitui um agente de união da carga inorgânica à matriz (Jun et al.¹ 2013).

Os materiais restauradores são biomateriais utilizados na odontologia que tiveram sua composição melhorada ao longo do tempo visando o aperfeiçoamento estético, produzindo colorações cada vez mais semelhantes ao dente e propriedades mecânicas e físicas ideais, com resistência às forças mastigatórias semelhantes ao dente e uma boa resistência à ação de diferentes pH e temperaturas dos alimentos ingeridos (Ilie et al.¹³ 2017).

Inicialmente dentro na história das resinas restauradoras surgiram as resinas autopolimerizáveis, cujo processo de polimerização ocorre pela reação química após a mistura de componentes. Além do tempo limitado de trabalho para a realização das restaurações, este sistema apresenta desvantagens, tais quais: i) a necessidade de mistura de componentes; ii) dificuldade de caracterização da cor e iii) a ocorrência de porosidade no material pela inclusão de ar durante a mistura dos componentes (Han et al.¹⁴ 2014).

Cada resina possui vantagens e desvantagens de acordo com o tipo, tamanho e distribuição das partículas de carga da matriz orgânica (Han et al.¹⁴ 2014). As resinas de macropartículas por possuir resultados clínicos insatisfatórios caíram em desuso (Rastelli et al.¹⁵ 2012). As resinas de micropartículas possuem baixas propriedades mecânicas e não podem ser utilizadas em dentes posteriores nem Classe IV, mas apresentam melhor estética do que às de macropartículas devido ao seu melhor polimento (Rastelli et al.¹⁵ 2012). As resinas compostas híbridas apresentam tanto o requisito estético quanto resistência mecânica, sendo muito utilizadas tanto em dentes anteriores quanto posteriores (Beck et al.¹⁶ 2014). As resinas compostas microhíbridas já possuem um uso universal e apresentam ótimas propriedades mecânicas e de polimento podendo ser utilizadas em dentes posteriores e anteriores (Olabisi, Folasade, Femi-Akinlosotu¹⁷ 2017). As resinas nanopartículadas têm um uso

universal mais atual, com ótimas propriedades mecânicas e de polido podendo-se usar em dentes posteriores e anteriores (Ilie et al.¹³ 2017). Finalmente, as resinas nanohíbridas muito semelhantes às microhíbridas, porém com mistura de micropartículas e nanopartículas, também tem uso universal e ótimas propriedades mecânicas e de polimento podendo-se usar em dentes posteriores e anteriores (Olabisi, Folasade, Femi-Akinlosotu¹⁷ 2017).

A fotopolimerização desses compósitos depende de vários aspectos, tais como, a espessura do material restaurador, a intensidade e tempo de irradiação, sua composição e matriz orgânica. Além disso, é preciso considerar a direção e distância da fonte ativadora, a cor e a composição do material restaurador bem com o tamanho da partícula de carga (Dionysopoulos, Papadopoulos, Koliniotou-Koumpia¹⁸ 2015).

2.2 Composição básica das resinas compostas e suas propriedades

As resinas restauradoras apresentam vários componentes em sua formulação, sendo que os principais constituintes são a fase inorgânica e a matriz ou fase orgânica, sendo que a fase inorgânica geralmente revestida de um órgão-silano (Aydinoğlu A, Yoruç¹⁹ 2017). Na porção orgânica, alguns componentes essenciais são utilizados para aumentar a eficiência e a durabilidade desta resina como monômeros, o sistema de iniciação, estabilizadores e pigmentos (Dionysopoulos, Papadopoulos, Koliniotou-Koumpia¹⁸ 2015).

Desde a década de 60 o BisGMA vem sendo usado como base orgânica da maioria das formulações dos materiais restauradores, em função de suas propriedades físicas e químicas, pois BisGMA apresenta contração de polimerização em torno de 6% (Hosseinalipour et al.²⁰ 2010).

Outro componente também utilizado nas formulações de resina é o Bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato (BisEMA), a presença de BisEMA reduz a contração de polimerização. A presença de monômero diluente como o TEGDMA de menor massa molar, diminui a viscosidade da mistura orgânica, com a finalidade de facilitar a incorporação de partículas inorgânicas como reforço mecânico do polímero a ser formado (Cornelio et al.²¹ 2014).

O TEGDMA consiste num diluente para confecção de resina composta fotossensível, caracterizado pela cadeia alifática linear de alta flexibilidade, considerado um bom agente de ligação cruzada nas misturas com o BisGMA

(Hosseinalipour et al.²⁰ 2010). O equilíbrio das propriedades da matriz orgânica bem como o comportamento final do co-polímero BisGMA/TEGDMA será bastante influenciado pela proporção dos dois oligômeros (Wille et al.²² 2016).

A ocorrência como a contração de polimerização, o grau de conversão, a sorção e as propriedades mecânicas estarão sujeitos basicamente aos percentuais escolhidos na composição da resina composta. Resinas com maior percentual de BisGMA apresentam altos valores de propriedades mecânicas, como o módulo de Young e a resistência à compressão (Ilie et al.¹³ 2017). Porém, devido à baixa mobilidade do BisGMA durante a reação de polimerização, o grau de conversão tem a tendência a ser menor com o aumento da concentração deste. (Cornelio et al.²¹ 2014).

O TEGDMA usado nas formulações das resinas, à medida que se aumenta seu conteúdo, aumenta o grau de conversão, devido à maior difusão desse oligômero de menor massa molar no meio reacional (Wille et al.²² 2016). Outro monômero multifuncional é o Uretano dimetacrilato (UDMA), cuja as maiores vantagens são a baixa viscosidade o qual facilita a incorporação de carga sem a necessidade de mistura com monômeros diluentes (Lempel et al.²³ 2016).

As propriedades físicas e químicas das resinas são definidas pela matriz específica usada e pelo tipo e quantidade de carga inorgânica adicionada. A efetividade do processo de polimerização é dependente das características individuais da resina composta e da eficiência do feixe de luz (Baeshen et al.²⁴ 2017). O grau de conversão está relacionado ao aumento da resistência mecânica do material restaurador, podendo mesmo assim afetar as propriedades físico-químicas (Catelan et al.²⁵ 2014).

Outros componentes muito importantes do fotoiniciador são as aminas aromáticas e alifáticas, que agem como sinergistas e aceleradores. As aminas são conhecidas por formarem subprodutos durante a fotopolimerização, as quais tendem causar descolorações em tons amarelados, vermelhos e marrons sob a influência de luz ou calor (Price et al.²⁶ 2014). O comportamento do material sob ambiente aquoso pode influenciar as propriedades da resina composta (Baeshen et al.²⁴ 2017).

Também o tipo de partícula (orgânica, inorgânica) pode ter influência nas descolorações. Por isso, o sistema fotoiniciador e outros componentes das resinas restauradoras podem não só influenciar as características de resistência e

polimerização dos materiais, mas também ter impacto na estabilidade de cor (Price et al.²⁶ 2014).

2.3 Resinas Bulk Fill

Preocupados com as limitações e deficiências relacionadas às resinas compostas de uso direto, os fabricantes de materiais restauradores têm investido cada vez mais na busca por um material que atenda aos requisitos físicos, biomecânicos e estéticos necessários para aquisição de um material restaurador ideal, que garanta a realização de restaurações satisfatórias e com adequado desempenho clínico (Alkudhairy²⁷ 2017).

O método incremental em cavidades muito profundas e extensas de inserção das resinas compostas exige um maior tempo de trabalho, aumentando o risco de contaminação por fluidos orais e de formação de bolhas de ar entre os incrementos (Goracci et al.²⁸ 2014).

A busca dos pacientes por procedimentos com menor tempo clínico, motivou os fabricantes de materiais restauradores a desenvolver um novo tipo de resinas compostas à base de metacrilato, as Bulk Fill. Para os dentistas, representou a diminuição do tempo de trabalho e para os pacientes, maior conforto. As resinas compostas Bulk Fill possibilitaram a redução do tempo de fotopolimerização da quantidade de incrementos necessários (Monterubbianesi et al.²⁹ 2016).

2.4 Características das resinas Bulk Fill

Tanto as resinas compostas Bulk Fill como as resinas convencionais são constituídas pela mistura de partículas de carga (vidro de bário, pré-polímero, trifluoreto de itérbio e óxidos mistos), uma matriz orgânica (à base de monômeros dimetacrilatos), moléculas iniciadoras de polimerização (geralmente as canforoquinonas) e agente de união (silano), que permite a ligação entre as partículas de carga e a matriz orgânica (Leprince et al.⁸ 2014).

Na composição química desses compósitos existem características similares às das resinas compostas incluindo monômeros em sua matriz orgânica como Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA. Entretanto, houve uma modificação dentro da sua estrutura química do monômero Bis-GMA e do monômero UDMA, onde foram

incluídos outros monômeros como o dimetacrilato de uretano aromático (AUDMA), Bis-GMA sem o grupo hidroxilo, metacrilatos altamente ramificados e dimetacrilato de uretano alifático (Leprince et al.⁸ 2014).

É ainda importante referir que existem outras formulações alternativas presentes na matriz orgânica nos compósitos Bulk Fill, que possuem inovadores monômeros de metacrilato que atuam para reduzir a tensão de contração de polimerização: Monômero de Fragmentação Adicional (AFM) e Uretano Dimetacrilato Aromático (AUDMA) (Monterubbianesi et al.²⁹ 2016).

A primeira, AFM, reage com a cadeia polimérica em formação, nas ligações terminais de metacrilato, como outros monômeros dimetacrilato que durante o processo de fotopolimerização o grupo central pode-se fragmentar e os fragmentos reagir com a cadeia polimérica em formação, permitindo assim diminuir as tensões sem prejudicar a resistência ao desgaste. A segunda, AUDMA, caracteriza-se por ser um monômero de maior peso molecular que os encontrados nos dimetacrilatos tradicionais, ele reduz a quantidade de zonas de contração e estresse que ocorrem durante a polimerização (Monterubbianesi et al.²⁹ 2016).

Outros constituintes adicionais são encontrados na matriz orgânica dos compósitos como o fotoiniciador patenteado pela Ivoclar Vivadent denominado Ivocerin®, que é um impulsor de polimerização incorporado ao sistema fotoiniciador padrão do Tetric N-Ceram Bulk Fill que oferece maior reatividade à luz, em comparação com a canforoquinona e ao óxido de acilfosfina. As partículas inorgânicas utilizadas para compor as resinas Bulk Fill também são semelhantes às resinas convencionais (Alkhudhairy²⁷ 2017).

As resinas Bulk Fill possuem baixas tensões, relacionadas à redução de polimerização, e ótimas características de transmissão de luz, devido à redução da dissipação da luz na conexão entre matriz-partículas inorgânicas (Kim et al.³⁰ 2015), e ainda possuem uma boa resistência de união, independente da técnica de inserção e da estrutura cavitária (Garoushi et al.³¹ 2016).

Essas resinas podem ser encontradas em duas formulações diferentes que estão relacionadas à sua consistência: de baixa viscosidade (flow) e de alta viscosidade (Hirata et al.³² 2015). A resinas Bulk Fill Flow é indicada como material restaurador de base e precisa que um incremento de 2mm de uma resina composta convencional seja adicionado sobre sua camada, para garantir uma maior resistência ao desgaste, pois apresenta uma menor dureza superficial por causa da menor

quantidade de carga inorgânica observada em sua composição. As resinas Bulk Fill que possuem alta viscosidade, podem ser inseridas unicamente, em toda a extensão da cavidade (Ilie, Durner³³ 2013).

Pesquisas têm avaliado as propriedades mecânicas das resinas Bulk Fill quando inseridas em incrementos de 4 mm de espessura comprovando que apesar do maior volume inserido, esses materiais mostram baixa contração de polimerização (El-Damanny, Platt³⁴ 2014). Para conseguir o aumento de polimerização na profundidade, os fabricantes das resinas Bulk Fill modificaram a opacidade/translucidez do compósito e diminuíram o número de partículas inorgânicas, pois a penetração de luz está intimamente relacionada com a quantidade de partículas presentes (Zorzin et al.⁶ 2016).

É fundamental ressaltar que, para alcançar a fotoativação das resinas Bulk Fill na espessura indicada pelo fabricante, devem ser usadas lâmpadas fotopolimerizadoras de excelente qualidade, com potência mínima de 800 mW/cm², sendo o ideal que a potência atinja 1000 mW/cm², já que parte da luz se perde antes de atingir as camadas mais profundas (Bicalho et al.³⁵ 2014). Como a polimerização das resinas compostas está relacionada às suas propriedades físico-químicas, essas características das resinas Bulk Fill, têm se tornado alvo de constantes investigações científicas. Entretanto, ainda permanecem incertezas relacionadas a sua contração de polimerização, propriedades térmicas e de resistência às forças mastigatórias, sendo necessária ainda a realização de estudos científicos baseados em estudos clínicos acompanhados a longo prazo (Bicalho et al.³⁵ 2014).

2.5 Grau de conversão nas resinas compostas

Para obter sucesso no processo restaurador, é preciso que a resina sofra um adequado grau de conversão; para que isso ocorra, é necessário que durante o processo de polimerização sejam sensibilizados uma boa quantidade de monômeros. Sabe-se que as resinas compostas possuem de 50% a 70% de grau de conversão, o qual depende de vários fatores como a composição da resina, tamanho do incremento de resina na cavidade, tipo de fotopolimerizador, intensidade de transmissão de luz através do material restaurador, tempo de exposição e a distância em que o fotopolimerizador encontra-se da resina, entre outros. Sendo assim, quanto maior a taxa de

conversão, melhores serão as propriedades mecânicas, refletindo na performance do material restaurador. (Yokesh et al.³⁶ 2017).

As propriedades mecânicas e físicas dos polímeros e copolímeros estão relacionadas ao grau de conversão (ligações C =C alifáticas) (Catelan et al.²⁵ 2014). O grau de conversão pode ser determinado através de testes de dureza ou através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Raman com Transformada de Fourier (FTRaman), cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), ESR e ressonância magnética nuclear (RMN) (Tonetto et al.³⁷ 2013).

2.6 Dureza e Módulo de elasticidade e princípios gerais da Técnica de nanoindentação

A dureza (H) é uma propriedade mecânica muito importante que expressa a resistência ao desgaste e a resistência mecânica do material (Cao et al.³⁸ 2013). Para obter a dureza do material pela técnica de nanoindentação é necessário fazer uma penetração de uma ponta com uma determinada carga. Após um período de tempo, quando ocorre a remoção da carga, a superfície da amostra é analisada através de microscópio óptico para verificar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima aplicada durante o teste e a área projetada do contato, sendo calculada da seguinte equação:

$$H = \frac{P_{máx}}{A} \quad (1)$$

Onde, A é a área projetada do contato. Para um penetrador Berkovich ideal tem-se que:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (2)$$

Onde, h_c na equação 2 é a profundidade de contato. Substituindo a equação 2, em a equação 1 leva a (Oliver, Pharr³⁹ 2004):

$$H = \frac{P_{máx}}{24,5 h_c^2} \quad (3)$$

É observado que utilizando-se a definição acima a definição de dureza é diferente da definição convencional, na qual é utilizada a área da impressão residual obtida após o descarregamento, a dureza é calculada utilizando a área de contato em carga máxima (Oliver, Pharr³⁹ 2004).

O módulo de elasticidade (E) é definido como a medida da rigidez elástica do material e depende da composição química, da estrutura cristalográfica e das forças de ligações interatômicas (Oliver, Pharr³⁹ 2004). Desta forma quanto maior o módulo, mais rígido será o material e menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma força. Sendo assim a elasticidade está diretamente relacionada com a capacidade do material em recuperar a sua forma original (Issa et al.⁴⁰ 2016).

Uma equação foi derivada para o módulo de elasticidade reduzido, E_r (Oliver, Pharr³⁹ 2004):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{max}}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

Onde β é uma constante que depende da geometria do penetrador utilizado ($\beta = 1,034$ para o penetrador Berkovich). $S_{max} = (dP/dh)$ é a parte superior da curva de descarregamento conhecida como o módulo de rigidez de contato. A é a área de contato projetada, P é a carga e h é o deslocamento do penetrador. E_r é o módulo de elasticidade reduzido. O qual inclui os efeitos de penetradores não rígidos, que está relacionada com o módulo de elasticidade do espécime e do penetrador através da seguinte formula:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (5)$$

Onde v é o coeficiente de Poisson e E é o módulo de elasticidade do material, o coeficiente de Poisson utilizado foi de (0.07) e o módulo de elasticidade medido foi (1141 GPa) do penetrador (Drummod⁴¹ 2006).

A nanoindentação é principalmente utilizada na obtenção de propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade de materiais que possuem pequenas dimensões, mas também é muito utilizada em materiais que possuem a superfície modificada, revestimentos ou filmes finos (Oyen, Ko⁴² 2008).

Geralmente, isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo. Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é removida, provocando uma impressão no substrato, a qual, depois de analisada por parâmetros específicos, fornece informações sobre as propriedades do sólido, a partir de medidas de força e deslocamento (Schuh⁴³ 2006).

A ponta normalmente utilizada é tipo Berkovich, a qual possui uma geometria piramidal de três lados e base triangular. Os dados produzidos são colocados num diagrama contendo uma curva com o ciclo de carregamento-descarregamento. A curva de carregamento refere-se à penetração do indentador na amostra até uma carga máxima pré-estabelecida e a curva de descarregamento refere-se à remoção da carga e diminuição da profundidade de indentação em função do tempo (Oliver, Pharr³⁹ 2004).

Utilizando a técnica de nanoindentação, é possível conseguir informações como dureza e módulo de elasticidade, sendo assim, é possível comparar tais fatores entre as amostras e verificar a resposta de cada uma delas, a fim de conseguir um resultado satisfatório (El-Safty et al.⁴⁴ 2012).

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Proposição geral

Avaliar o grau de conversão, a dureza e o módulo de elasticidade de resinas compostas indicados para serem inseridas em incrementos únicos (Bulk Fill) em comparação com as resinas compostas convencionais.

3.2 Proposição específica

Avaliar o grau de conversão de diferentes resinas Bulk Fill e convencionais por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Avaliar a dureza e módulo de elasticidade de diferentes resinas Bulk Fill e convencionais por meio do teste de nanoindentação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Desenho experimental

No presente estudo *in vitro* foram investigadas 5 resinas compostas: duas resinas compostas Bulk Fill compactáveis: Filtek™ Bulk Fill (FBP) - [3M ESPE, St Paul, MN, USA] e Tetric N-Ceram Bulk Fill (TBF) - [Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein]; uma resina composta Bulk Fill Flow: Filtek™ Bulk Fill Flow (FBF) - [3M ESPE, St Paul, MN, USA]; comparadas com duas resinas compostas convencionais: IPS Empress Direct (ED) - [Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein] e Filtek™ Z350XT (Z350) - [3M ESPE, St Paul, MN, USA]. A descrição dos materiais e as informações do fabricante estão listadas na Tabela 1.

4.2 Confeção das amostras

Foram confeccionadas 45 amostras cilíndricas, as quais foram separadas em 2 grupos, tendo 25 amostras para o teste de FTIR (5 amostras de cada resina) e 20 amostras para o ensaio de nanoindentação (4 amostras de cada resina) (Figura 1).

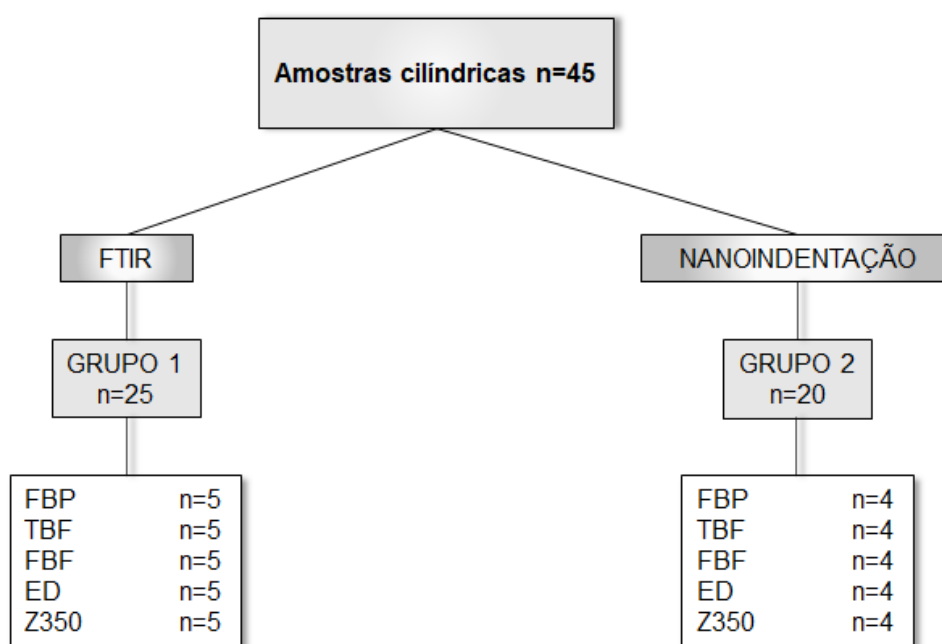


Figura 1 - Fluxograma dos grupos experimentais no presente estudo.

Tabela 1 - Resinas compostas utilizadas, material (Lote), tipo, matriz orgânica, conteúdo inorgânico, carga e fabricante.

Material (Lote)	Tipo ^a	Matriz orgânica ^a	Conteúdo inorgânico ^a	Carga (W%) ^a	Fabricante
Filtek™ (Bulk Fill) (N809417) 	Nanohíbrida	AUDMA e AFM, UDMA e 1, 12- dodecano-DMA	Combinação de não-aglomerado/não-agregado 20 nm sílica, a não-aglomerado/ não-agregado 4-11 nm zircônia e agregado zircônia/sílica clúster (composto de 20 nm sílica e 4 -11 nm partículas de zircônia) e trifluoreto de itérbio consistindo em aglomeração 100nm de partículas.	76.50%	3M ESPE, St Paul, MN, USA
Tetric N-Ceram (Bulk Fill) (W13963) 	Nanohíbrida	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA	Vidrio de bário, pré-polímero, tri-fluoreto de itérbio e óxidos mistos. Aditivos, catalisadores, estabilizadores e pigmentos são conteúdos adicionais (<1.0% peso). O tamanho da partícula de carga inorgânica (0,04 - 3 µm).	75-77%	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein
Filtek™ Flow (Bulk Fill) (N830818) 	Microhíbrida	Bis-GMA, UDMA, Bis- EMA 6, Procrilat	Trifluoreto de itérbio de 0,1 a 5,0 microns e zircônia/sílica de 0,01 a 3,5 µm.	64.50%	3M ESPE, St Paul, MN, USA
IPS Empress Direct (Incremental fill) (V13312) 	Nanohíbrida	Dimetacrilatos, Bis-GMA, UDMA, TCDMMA	Vidro de bário, trifluoreto de itérbio, óxidos mistos, dióxido de silício e copolímero. Conteúdo adicional: aditivos, iniciadores, estabilizadores e pigmentos (< 1,0% em peso). O tamanho das partículas inorgânicas está situado entre 40 nm e 3µm, com um tamanho médio de partícula de 550 nm.	77.5-79 %	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein
Filtek™ Z350XT (Incremental fill) (474003) 	Nanoparticulada	Bis-GMA, UDMA, BIS- EMA e TEGDMA	Combinação de sílica não aglomeradas/não agregadas (20nm), zircônia não aglomeradas/não agregadas (4-11 nm) e clúster agregado de zircônia/sílica (combinação de sílica com 20nm e zircônia 4-11nm).	78.50%	3M ESPE, St Paul, MN, USA

Bis-GMA: Bisfenol glicidil metacrilato; TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato; UDMA: Dimetacrilato de uretano; TCDMMA: Triciclodocandimetanoldimetacrilato; Bis-EMA: Bisfenol A etil metacrilato; DMA: Dodecanodiol dimetacrilato; AUDMA: Uretano Dimetacrilato Aromático; AFM: Monômero de Fragmentação Adicional.

^a Informação fornecida pelo fabricantes.

Todas as amostras foram confeccionadas utilizando uma matriz metálica bipartida, de formato retangular, contendo um orifício cilíndrico (5 mm de diâmetro x 4 mm de espessura). A matriz metálica foi posicionada sobre uma placa de vidro de 10 mm de espessura, e entre ambas foi posicionada uma tira de poliéster, em seguida as resinas foram inseridas segundo recomendações do fabricante dentro da matriz metálica (Bulk Fill em incremento único 4 mm e convencional dois incrementos de 2 mm) até o preenchimento da matriz metálica. Na sequência, foi colocada uma segunda tira de poliéster sobre a resina e outra placa de vidro, de 1 mm de espessura, foi levemente comprimida para que o excesso do material fosse removido e obtivesse uma superfície plana (Figura 2).

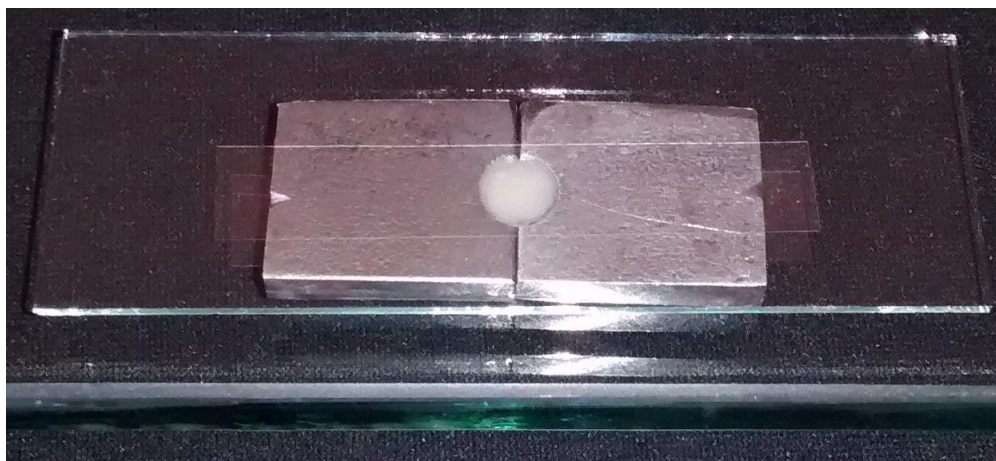


Figura 2 - Confeção das amostras de resina com matriz metálica, tira de poliéster e placas de vidro.

A fotoativação foi realizada com a ponta do aparelho fotopolimerizador tocando a lâmina de vidro (1 mm de espessura) sobre a superfície superior. Cada amostra foi fotoativada com lâmpada de luz LED (Radii Plus, irradiância: 1200 mW/cm², SDI, Bayswater, Victoria, Australia), pelo tempo indicado pelo fabricante durante 20s (Figura 3). A potência da luz do fotopolimerizador foi aferida a cada cinco exposições usando um radiômetro (Curing Radiometer Model 100, Demetron Research Corporation, Danbury, CT, EUA) que indicou a irradiância em mW/cm².

A standardização da distância entre a fonte de luz e a amostra foi obtida pela espessura da lâmina de vidro e as tiras de poliéster que forneceram superfícies lisas as amostras.

Vale ressaltar que as amostras para as resinas compostas incrementais foram preparadas com o mesmo método, porém o material foi inserido em dois incrementos dentro da matriz metálica (2 mm cada) conforme as instruções do fabricante.

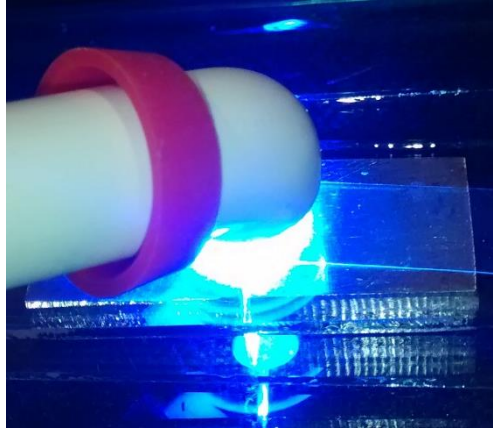


Figura 3 - Fotopolimerização das amostras de resina com LED (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Australia) durante 20s.

Após serem fotoativadas, as amostras foram armazenadas em eppendorfs com água destilada e identificadas, em seguida colocadas em um pote escuro fechado para serem levadas em estufa à seco sob ausência de luz por 24 h a 37°C antes do ensaio (Figura 4). Foram utilizadas 5 amostras de cada resina composta para realizar o ensaio de grau de conversão ($n=5$) e 4 amostras de cada resina para medir a nanoindentação superficial ($n=4$).



Figura 4 - Armazenamento das amostras em eppendorfs com suas respectivas rotulações para serem levadas em estufa à seco no escuro a 37 °C durante 24 h.

4.3 Grau de conversão – Espectroscopia por FTIR

O grau de conversão foi analisado a partir de duas leituras do espectro, das amostras polimerizadas e não polimerizadas utilizando a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Após 24 h de armazenamento, as amostras (n=5) de cada resina polimerizada foram trituradas com duas placas cilíndricas de metal (30 mm de diâmetro e 11 mm de espessura) na prensa hidráulica (Shimadzu SSP-10A, São Paulo, Brasil) com uma força de 80kN até serem transformadas em pó fino (Figura 5).



Figura 5 - Amostras em pó após a trituração.

Após a obtenção do pó, foi pesado na balança analítica (Shimadzu AY220, Kyoto, Japão) 0,010 mg da amostra (Figura 6) e adicionado em 0,100 mg de KBr (brometo de potássio). Após a homogeneização por meio de maceração em gral com pistilo de ágata, foram prensadas com uma força de 60 kN durante 1 minuto, o que resultou em uma pastilha com 13 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura aproximadamente (Figura 7 A-B) e em seguida, analisada em espectroscopia por FTIR (IRPrestige-21, DRS-8000/ Shimadzu, Tokyo, Japão) (Figura 8). A seguir, os picos de absorbância foram registrados utilizando o modo de reflexão difusa de FTIR nas seguintes condições: 16 scans, com comprimento de onda de 400-4000 cm^{-1} e uma resolução de 0,5 cm^{-1} acoplado a um microcomputador.

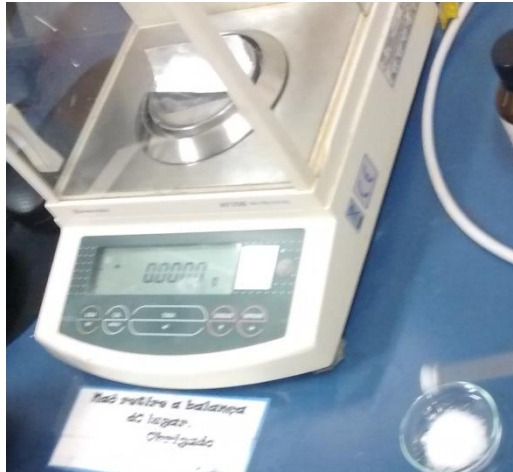


Figura 6 - Pesagem de 0,010 mg da amostra triturada.



Figura 7 - **A**- Prensagem em forma de pastilhas com uma força de 60 kN; **B**- Pastilha prensada com 13 mm de diâmetro e espessura aproximada de 0,5 mm.

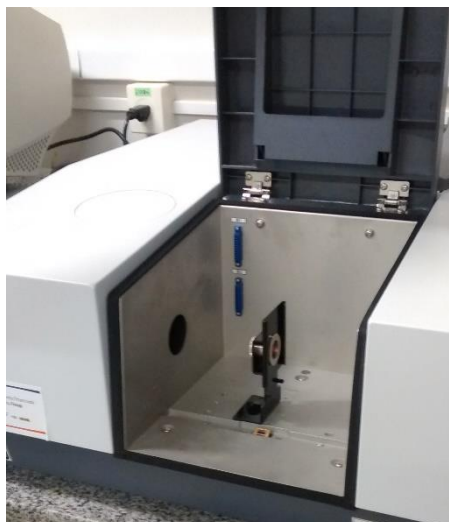


Figura 8 - Colocação das patilhas dentro do aparelho de FTIR.

Para determinação do cálculo do percentual do grau de conversão (GC), realizou-se a espectroscopia por FTIR das amostras não polimerizadas ($n=3$), sendo utilizada uma porção de resina de aproximadamente 1mg (quantidade referente a 5mm de diâmetro e 2 mm de espessura) retirada com espátula e espalhada sobre uma pastilha de KBr para serem analisadas no espectrofotômetro. Estas amostras foram analisadas com os mesmos parâmetros que para as de resinas polimerizadas.

Após a obtenção dos picos de absorbância, o grau de conversão foi determinado pelo percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas (%C=C) determinado pela taxa da intensidade de absorção entre as ligações C=C em 1638 cm^{-1} (pico correspondente as cadeias alifáticas) e ligações C=C em 1608 cm^{-1} (pico correspondente as cadeias aromáticas), das resinas polimerizadas e não polimerizadas, utilizando a seguinte equação:

$$GC\% = \left[1 - \frac{(1638\text{cm}^{-1} / 1608\text{cm}^{-1}) \text{ polimerizado}}{(1638\text{cm}^{-1} / 1608\text{cm}^{-1}) \text{ no polimerizado}} \right] \times 100\% \quad (5)$$

4.4 Ensaio de Nanoindentação

Após 24 h de armazenamento, quatro amostras de cada tipo de resina composta, foram levadas para a nanoindentação. Os ensaios foram realizados em atmosfera e temperatura de aproximadamente (25°C) utilizando o Universal Nanomechanical Tester (UNAT, ASMEC GmbH, Germany) localizado no C-LAMBU

da UEPG, equipado com uma ponta Berkovich piramidal de base triangular, com carga aplicada de 40 g (400mN) (Figura 9 A-B).

As amostras foram fixadas em um porta-amostras em aço inox 304, e presas com cera de abelha após aquecimento em aproximadamente 80°C, aguardou-se aproximadamente 30 minutos até a temperatura de ambiente. Depois foram situadas sobre uma mesa móvel (sistema X-Y) em relação ao penetrador.

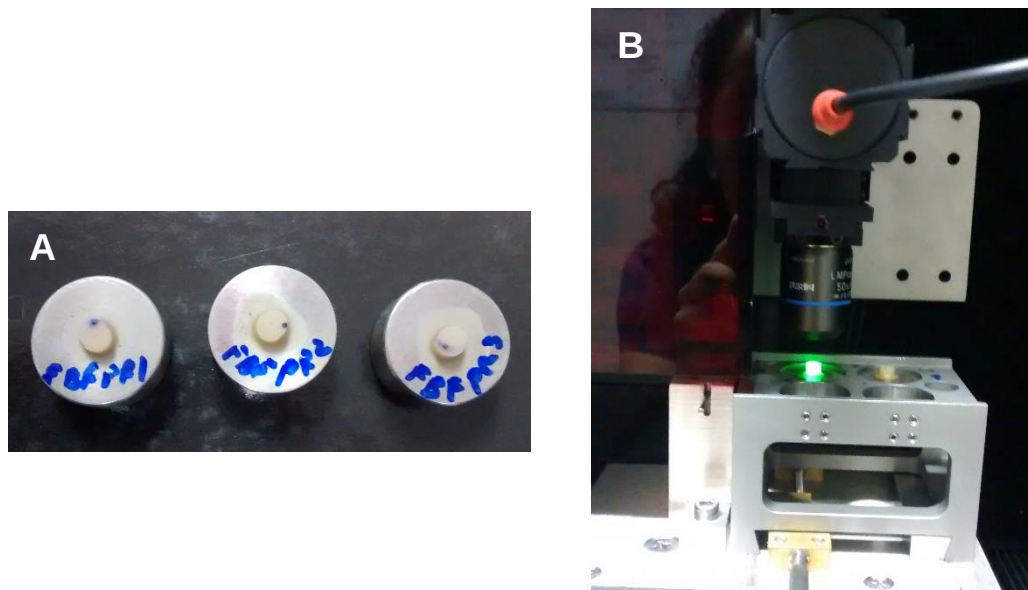


Figura 9 - A- Preparo das amostras para o ensaio de nanoindentação; **B-** Análise das amostras pelo nanoindentador.

Foram realizadas nove indentações, em cada uma das amostras. Antes de iniciar, as mensurações foram programadas utilizando uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada) que foi montada no topo do microscópio a qual permite visualizar as regiões livres de imperfeições da amostra para o teste de nanoindentação. Para cada amostra foi programada uma matriz de indentações com arranjo de três linhas por três colunas e separação entre indentações de 150 μm (Figura 10). O microscópio possui objetivas de 5 e 50X na tela do monitor. Todo o conjunto se situou em uma cabine isoladora para que as medições fossem realizadas em alta precisão. A ponta se aproximou de maneira gradual até a superfície. Após o contato, o tempo até atingir o carregamento total foi de 110s, a ponta permaneceu por 20s, depois em 6s descarregou até 10% da carga, então ela permaneceu por 60s para analisar a

dilatação da amostra em relação a ponta causada pela pressão e depois descarregou em 1,6s (Figura 11).

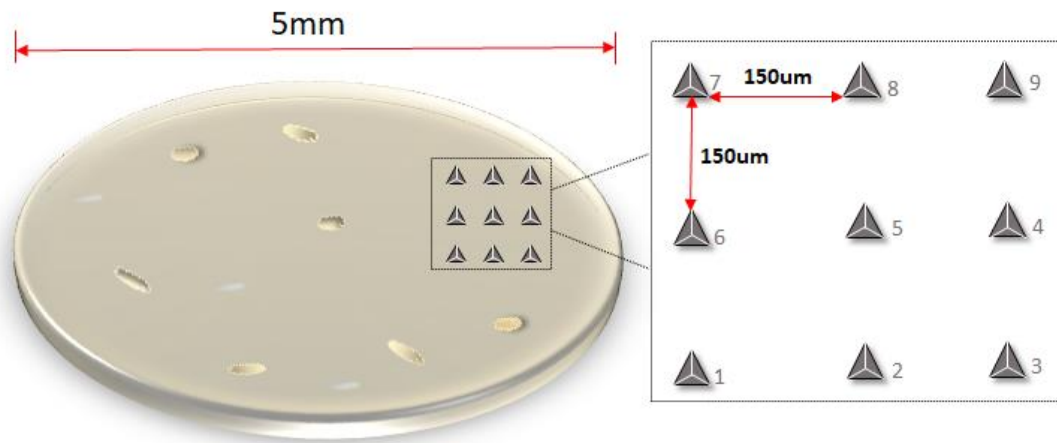


Figura 10 - Esquema ilustrando as 9 indentações dispostas em forma de matriz (3x3) na resina composta em uma região livre de imperfeições.

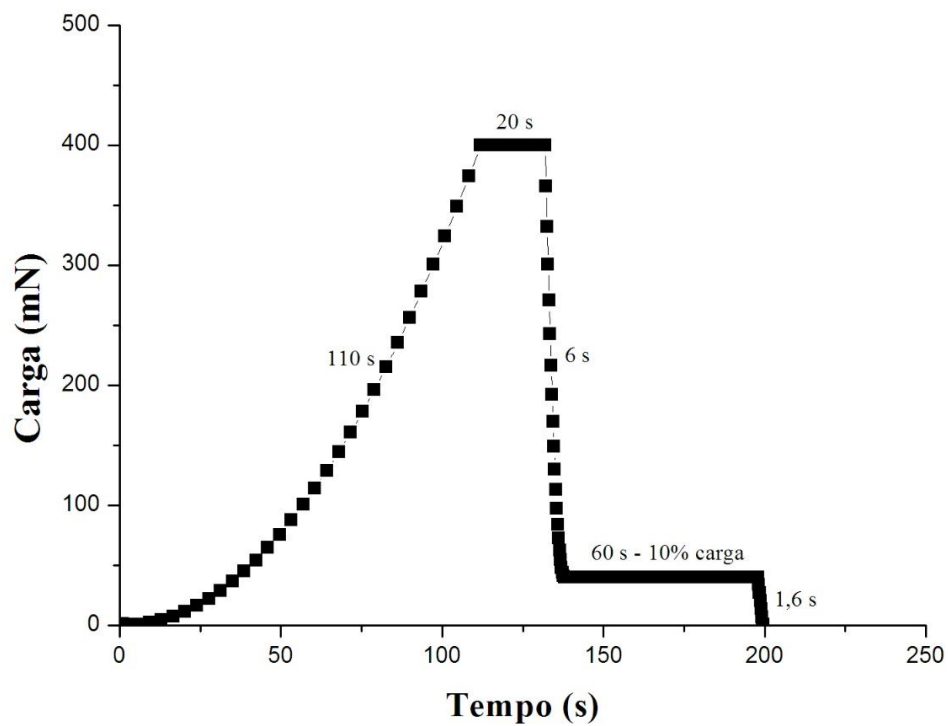


Figura 11 - Gráfico da carga aplicada (mN) em função do tempo (t).

4.5 Análise Estatística

Os valores para grau de conversão (GC) foram submetidos a uma análise de variância ANOVA de 1 fator e ao teste de comparações múltiplas de Tukey com um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$).

Os valores para módulo de elasticidade (E) e dureza (H) foram submetidos a uma análise de variância ANOVA de 1 fator e ao teste de comparações múltiplas de Tukey com um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADOS

5.1 Grau de Conversão (GC)

Os resultados do grau de conversão (%) estão descritos na Tabela 2. O maior grau de conversão foi obtido pelo grupo Z350. Já o grupo FBF apresentou valor significativamente inferior quando comparado com os outros grupos.

Tabela 2 - Média e desvio padrão do grau de conversão (%) dos diferentes grupos experimentais.

Grupos	Grau de conversão (%)
FBF	60,68 ± 2,1 d
FBP	65,05 ± 4,1 b,c
ED	67,81 ± 3,1 b
TBF	63,9 ± 4,0 c
Z350	69,92 ± 3,5 a

(*) Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes (ANOVA 1 fator e pós-test de Tukey; $p < 0,05$)

(**) FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

5.2 Ensaio de Nanoindentação

Os valores da nanodureza (GPa) estão descritos na Tabela 3. Os grupos FBF e ED apresentaram os menores valores de nanodureza ($0,3 \pm 0,02$) e ($0,3 \pm 0,01$). Os grupos Z350 e FBP apresentaram os maiores valores de nanodureza.

Tabela 3 - Média e desvio padrão da nanodureza (GPa) para todos os diferentes grupos experimentais.

Grupos	Nanodureza (GPa)
FBF	0,3 ± 0,02 d
FBP	0,8 ± 0,05 b
ED	0,3 ± 0,01 d
TBF	0,5 ± 0,04 c
Z350	0,9 ± 0,04 a

(*) Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes (ANOVA 1 fator e pós-test de Tukey; $p < 0,05$)

(**) FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

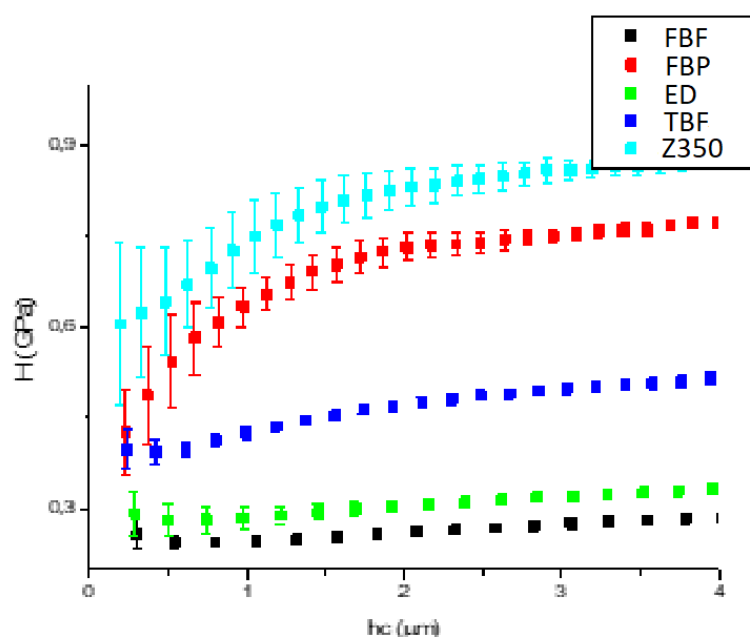


Figura 12 - Gráfico da Dureza (H) em função da penetração (hc).

* FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

Os valores do módulo de elasticidade (GPa) dos diferentes grupos experimentais estão descritos na Tabela 4. O grupo FBP apresentou os maiores valores de módulo de elasticidade ($p < 0,05$). O grupo FBF apresentou os menores valores de módulo de elasticidade ($8,6 \pm 0,4$).

Tabela 4 - Média e desvio padrão do módulo de elasticidade (GPa) dos diferentes grupos experimentais.

Grupos	Módulo de elasticidade (GPa)
FBF	$8,6 \pm 0,4$ e
FBP	$17,7 \pm 0,5$ a
ED	$10,1 \pm 0,2$ d
TBF	$13,2 \pm 0,7$ c
Z350	$16,7 \pm 0,5$ b

(*) Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes (ANOVA 1 fator e pós-test de Tukey; $p < 0,05$)

(**) FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

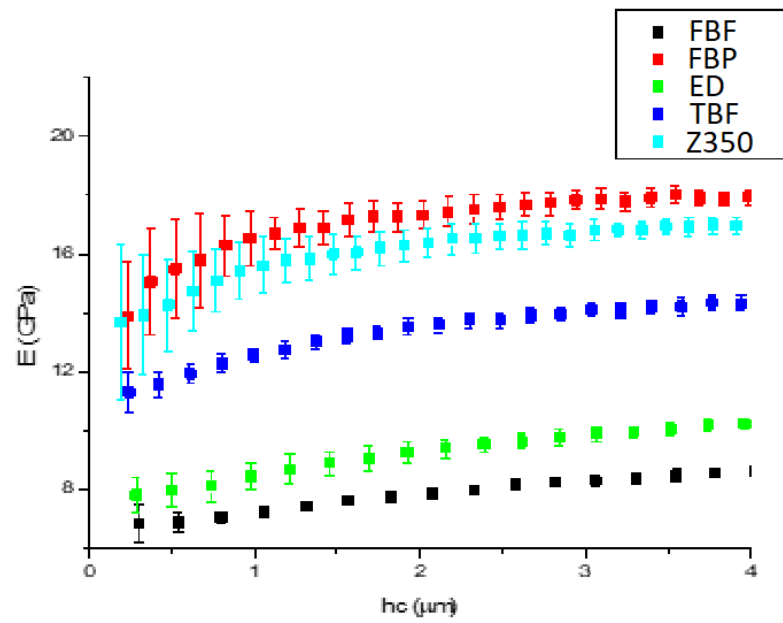


Figura 13 - Gráfico do Módulo de Elasticidade (E) em função da penetração (hc).

* FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

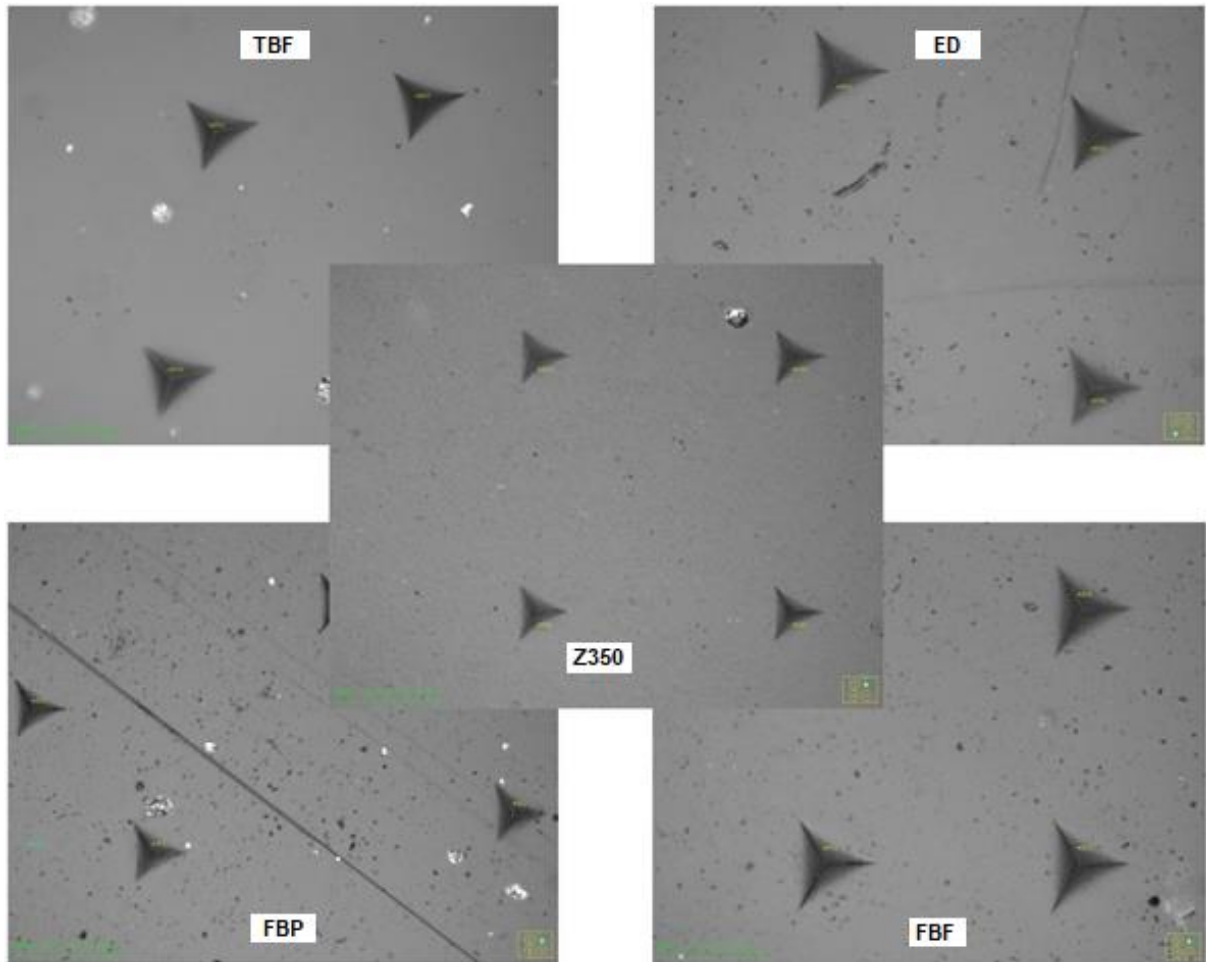


Figura 14 - Figura representativa das indentações que foram realizadas nas amostras com objetiva de 50x.

* FBF: Filtek™ Bulk Fill Flow [3M ESPE], FBP: Filtek™ Bulk Fill [3M ESPE], ED: IPS Empress Direct [Ivoclar Vivadent], TBF: Tetric N-Ceram Bulk Fill [Ivoclar Vivadent], Z350: Filtek™ Z350XT [3M ESPE].

6 DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas dos materiais dentários é um parâmetro essencial para avaliar o seu comportamento. Dentre essas propriedades, uma das mais importantes é o grau de conversão das resinas composta, que é a porcentagem de duplas ligações de carbono que foram transformadas em simples ligações após o processo químico de fotoativação (Shin et al.⁴⁵ 1993). Esta propriedade está relacionada com o aumento da resistência mecânica do material restaurador, o que pode afetar as propriedades físico-químicas da mesma (Catelan et al.²⁵ 2014).

O resultado do presente estudo, indica que a resina Z350 apresentou os maiores valores de grau de conversão quando comparada com as outras resinas compostas utilizadas. Alguns materiais apresentam propriedades físico-mecânicas superiores que outros provavelmente devido ao tipo, disposição e tamanho das partículas de carga, estrutura química do monômero, intensidade de luz recebida e composição de cada material resinoso (El-Safty et al.⁴⁴ 2012).

Especificamente o grau de conversão da resina convencional pode variar dependendo do modo de preenchimento, tipo de monômeros e iniciadores da resina composta (Casselli et al.⁴⁶ 2006). Neste estudo, o GC das resinas compostas foi analisado por espectroscopia FTIR, por ter sido amplamente utilizada como método adequado e confiável, pois estabelece a extensão de conversão de monômeros em polímeros dos compósitos. Abed, Sabry, Alrobeigy⁴⁷ (2015) relataram que, para as camadas restauradoras oclusais, os valores de GC devem ser pelo menos de 55%, o que foi atribuído aos resultados do presente estudo com as resinas testadas.

Em outros trabalhos, os valores registrados do GC foram para Z350 52,96% (Aleixo et al.⁴⁸ 2014), para ED 54,2% (Sousa-Lima et al.⁴⁹ 2017) e para FBP 64,2% (Gonçalves et al.⁵⁰ 2018), respectivamente, os quais são diferentes dos obtidos para os mesmos materiais no presente estudo, em que foram 69,92%, 67,81% e 65,05%, respectivamente. Estas diferenças podem estar relacionadas às variações no método de análise, espessuras das amostras e intensidade da radiação diante das análises por espectroscopia (FTIR) (Abed, Sabry, Alrobeigy⁴⁷ 2015).

As duas principais características de um monômero que influenciam o GC são a viscosidade inicial do monômero e a flexibilidade de sua estrutura química (Alshali, Silikas, Satterthwaite⁹ 2013). No presente trabalho, Z350 (69,92%) (resina incremental) apresentou o maior GC quando comparada com ED (67,81%) (resina

incremental) e FBP (65,05%) (resina Bulk Fill), embora as resinas tenham praticamente o mesmo peso % de matriz orgânica. Isso pode ser atribuído à diferença química de sua matriz orgânica e inorgânica. A resina Z350 possui uma matriz orgânica à base de Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA e TEGDMA e partículas inorgânicas de sílica e zircônia, enquanto que ED tem sua matriz orgânica constituída basicamente por Bis-GMA, UDMA e TCDMMA e partículas inorgânicas de vidro de bário, trifluoreto de itérbio, óxidos mistos, dióxidos de silício e copolímero; e FBP possui uma matriz orgânica à base de UDMA e DMA com dois novos monômeros de metacrilato: AUDMA e AFM e partículas inorgânicas de zircônica e sílica e trifluoreto de itérbio. O Bis-GMA é um monômero com elevada viscosidade e menor flexibilidade devido apresentar dois grupos -OH em sua estrutura formando pontes de hidrogênio entre os monômeros. O Bis-EMA é um monômero estruturalmente semelhante ao Bis-GMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula, sem apresentar dois radicais hidroxil pendentes, o qual segundo o fabricante aumenta sua viscosidade. O UDMA é também um monômero viscoso muito mais baixo que Bis-GMA, devido à interação intramolecular de pontes de hidrogênio entre seus grupos Amina (-NH-) e carbonila (-C=O). No entanto, a viscosidade do UDMA é muito menor e a flexibilidade é maior em relação a Bis-GMA, devido à fraca ligação de hidrogênio do seu grupo Amina em comparação com os grupos hidroxila (Lempel et al.²³ 2016). Além disso, a presença de grupos amina na estrutura de UDMA são responsáveis pelas reações de conversão que aumentam durante o processo de polimerização, o que pode explicar o aumento da reatividade e maior GC de UDMA presente na matriz orgânica em Z350 quando comparado com o Bis-GMA na matriz orgânica em ED.

Embora, FBP apresente em sua composição o UDMA, seu GC foi significativamente menor quando comparado com Z350 e ED. Isto acontece provavelmente porque as características de polimerização são influenciadas pela variedade da química da matriz orgânica e pela concentração de cada monômero na matriz (Zorzin et al.⁶ 2015). O TEGDMA possui a menor viscosidade e o maior GC entre os diferentes sistemas de monômeros mencionados anteriormente (Lempel et al.²³ 2016). A diluição do Bis-GMA com o monómero de baixa viscosidade TEGDMA, facilita a incorporação de maior quantidade de carga e surge um efeito simultâneo sobre o GC e a polimerização. Isso pode explicar também o maior GC de Z350 quando comparado com ED, já que pode conter uma maior concentração do monômero TEGDMA. Hosseinalipour et al.²⁰ (2010), mostraram que as resinas compostas que

possuem Bis-GMA e TEGDMA como matriz orgânica em sua composição podem conter maior quantidade de TEGDMA, que foi considerado o principal contribuinte para a polimerização após a radiação.

Outro fator que pode afetar o GC dos compósitos é o tamanho das partículas de carga. O GC diminuiu no grupo FBF cujo tamanho de partículas de carga foi similar ao comprimento de onda da luz de fotoativação. Isto é devido ao efeito de dispersão das partículas de carga desse tamanho que reduz a quantidade de luz penetrante através do compósito de resina (Zorzin et al.⁶ 2015). Foi também estabelecido que quando o tamanho da partícula de carga for metade do comprimento de onda da luz emitida, a dispersão é maior (Abed, Sabry, Alrobeigy⁴⁷ 2015). Portanto, a dispersão de luz produzida através das partículas pode afetar negativamente as propriedades físicas das resinas (Alshali, Silikas, Satterthwaite⁹ 2013). Isso pode explicar, até certo ponto, o maior GC de Z350 quando comparado com FBF no presente estudo.

O maior tamanho das partículas de carga da resina FBF comparado com Z350, favorece que a dispersão de luz na interface das partículas de carga e matriz seja reduzida, sem permitir que mais luz penetre no material e tenha melhor polimerização na profundidade do compósito (Zorzin et al.⁶ 2015). Isso poderia ser outro motivo do menor GC relacionado ao preenchimento de FBF em comparação com Z350 no presente estudo.

Além do grau de conversão o estresse-deformação é uma das mais importantes propriedades porque exhibe a resposta de deformação do material (He, Swain⁵¹ 2007). Muitas técnicas foram desenvolvidas para explorar as características mecânicas dos materiais na escala submicrométrica (Guillonneau et al.⁵² 2012, Masouras et al.⁵³ 2008), especialmente por instrumentos que podem medir continuamente a força e o deslocamento durante a indentação (Newey, Wilkins, Pollock⁵⁴ 1982, Oliver, Pharr³⁹ 2004).

A nanoindentação é um procedimento aceito para determinar propriedades mecânicas de superfície de um material resinoso (Issa et al.⁴⁰ 2016). Schuh⁴³ (2006) identificou assim as três etapas que representam o uso de nanoindentação que serve para estudar as propriedades mecânicas dos materiais. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo. Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é removida, provocando uma impressão no substrato, a qual, depois de analisada por parâmetros específicos,

fornece informações sobre as propriedades do sólido, a partir de medidas de força e deslocamento.

O presente estudo foi conduzido para determinar a nanodureza e módulo de elasticidade para um grupo de cinco compósitos com a mesma matriz e diferentes quantidades de partículas de carga, sendo que houve uma correlação entre a nanodureza e a quantidade de partículas de carga, bem como com o módulo de elasticidade. Isso é explicado de acordo com a literatura, em que as propriedades mecânicas aumentam conforme aumenta a porcentagem de carga, especialmente as propriedades de resistência, dureza e módulo elástico (El-Safty et al.⁴⁴ 2012).

A nanodureza por nanoindentação tem algumas vantagens, que propiciam em termos de análises simples, reprodutível e relativamente não destrutiva. No entanto, existem requerimentos rigorosos no nivelamento das superfícies das amostras e análises. A técnica de nanoindentação exige que a amostra tenha uma superfície lisa e plana. Se houver muitas irregularidades na superfície, o penetrador terá apenas pontos de contato esporádicos com o material até que ele penetre abaixo da superfície. A área de contato real será menor do que a assumida pela mensuração da profundidade e a geometria do indentador (El-Safty et al.⁴⁴ 2012).

Com o conhecimento da geometria do nanoindentador, a área de contato é calculada automaticamente para cada carga de nanodureza aplicada. Assim, não é necessário calcular a área de indentação para obtenção da grandeza dureza (Schuh⁴³ 2006). Em contraste, a nanodureza é obtida a partir da profundidade plástica em vez da profundidade final (Drummod⁴¹ 2006).

Os resultados no presente estudo indicaram que FBF exibiu significativamente o menor módulo de elasticidade e nanodureza quando comparada com Z350 e FBP. Isto ocorre provavelmente porque alguns materiais apresentaram diferenças de composição: variações na quantidade de partículas de carga, tipo de componente de resina em cada material e diferenças na extensão de fotopolimerização (Drummod⁴¹ 2006).

Drummod⁴¹ (2006) verificou que a adição de partículas de carga dentro das composições dos compósitos aumenta e melhora as propriedades mecânicas. Sabe-se que Z350 possui a maior quantidade 78.50% de partículas de carga, a qual mostrou o maior valor de nanodureza quando comparada com FBP que possui 76.50% de partículas de carga. No entanto, FBF também contém partículas de carga, mas em menor porcentagem 64.50%, a qual mostrou significativamente a menor nanodureza

e módulo de elasticidade quando comparada com FBP. De acordo com o autor, estes resultados podem ter ocorrido devido à formulação da resina composta ou, mais especificamente, à quantidade de partículas de carga.

Para contrastar com os resultados da literatura e assegurar a validade da metodologia empregada, realizaram-se indentações no presente estudo e exibiram-se os seguintes valores: para Z350 ($H=0,9 \pm 0,04$ e $E=16,7 \pm 0,5$), para FBP ($H=0,8 \pm 0,05$ e $E=17,7 \pm 0,5$) e para FBF ($H=0,3 \pm 0,02$ e $E=8,6 \pm 0,4$). Embora os valores de nanodureza e módulo de elasticidade variarem entre os estudos, concordaram com os resultados publicados para Z350 ($H=0,64 \pm 0,14$ e $E=8,02 \pm 0,42$) (Jin et al.⁵⁵ 2015), para FBP ($H=0,69 \pm 0,06$ e $E=15,6 \pm 1,0$) (Alrobeigy⁵⁶ 2017) e para FBF ($H=0,29 \pm 0,11$ e $E=7,60 \pm 1,71$) (Issa et al.⁴⁰ 2016). Esta diferença está relacionada às variações no método de análise e intensidade da radiação, sendo que no presente estudo a nanodureza e módulo de elasticidade foram analisados usando um nanoindentador.

Embora a nanodureza e o módulo de elasticidade são propriedades mecânicas importantes, a seleção do material para restaurar os dentes, particularmente na região posterior, não depende apenas da nanodureza e do módulo de elasticidade. Outras propriedades físicas e mecânicas, como resistência, resistência ao desgaste, degradação ambiental e estética, também devem ser consideradas (Leprince et al.⁸ 2014).

7 CONCLUSÕES

De acordo com a proposição do estudo e com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os compósitos convencionais exibiram maiores GC do que os compósitos Bulk Fill; sendo que a convencional Z350 apresentou o maior GC e nanodureza.
- Para os compósitos resinosos estudados, nenhuma correlação significativa houve entre o GC e nanodureza, assim como módulo de elasticidade e a nanodureza.
- A profundidade de polimerização de 4 mm para os compósitos Bulk Fill foram estabelecidas a partir das análises de dados de nanoindentação.
- O grupo do compósito Bulk Fill Flow (FBF) exibiu menor módulo de elasticidade do que os grupos de resinas convencionais.

REFERÊNCIAS*

1. Jun SK, Kim DA, Goo HJ, Lee HH. Investigation of the correlation between the different mechanical properties of resin composites. *Dent Mater J*. 2013;32(1):48-57.
2. Thomaidis S, Kakaboura A, Mueller WD, Zinelis S. Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations. *Dent Mater*. 2013 Aug;29(8):e132-41.
3. Galvão MR, Caldas SG, Bagnato VS, Souza Rastelli AN, Andrade MF. Evaluation of degree of conversion and hardness of dental composites photo-activated with different light guide tips. *Eur J Dent*. 2013 Jan;7(1):86-93.
4. Bicalho AA, Pereira RD, Zanatta RF, Franco SD, Tantbirojn D, Versluis A, Soares CJ. Incremental filling technique and composite material-part I: cuspal deformation, bond strength, and physical properties. *Oper Dent*. 2014 Mar-Apr;39(2):E71-82.
5. Rosatto CM, Bicalho AA, Veríssimo C, Bragança GF, Rodrigues MP, Tantbirojn D, Versluis A, Soares CJ. Mechanical properties, shrinkage stress, cuspal strain and fracture resistance of molars restored with bulk-fill composites and incremental filling technique. *J Dent*. 2015 Dec;43(12):1519-28.
6. Zorzin J, Maier E, Harre S, Fey T, Belli R, Lohbauer U, Petschelt A, Taschner M. Bulk-fill resin composites: polymerization properties and extended light curing. *Dent Mater*. 2015 Mar;31(3):293-301.
7. Yu P, Yap A, Wang XY. Degree of Conversion and Polymerization Shrinkage of Bulk-Fill Resin-Based Composites. *Oper Dent*. 2017 Jan/Feb;42(1):82-89.
8. Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, Leloup G. Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. *J Dent*. 2014 Aug;42(8):993-1000.
9. Alshali RZ, Silikas N, Satterthwaite JD. Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dent Mater*. 2013 Sep;29(9):e213-7.
10. Collares FM, Portella FF, Leitune VC, Samuel SM. Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR. *Braz Oral Res*. 2014;28:9-15.
11. Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater*. 1990 Oct;6(4):241-9.

* De acordo com a norma do Programa de Pós-graduação em Odontologia Stricto-sensu da UEPG, baseado no modelo Vancouver. Abreviaturas dos periódicos em conformidade com o *Medline*.

12. Benetti AR, Peutzfeldt A, Lussi A, Flury S. Resin composites: Modulus of elasticity and marginal quality. *J Dent*. 2014 Sep;42(9):1185-92.
13. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, Ferracane JL. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dent Mater*. 2017 Aug;33(8):880-894.
14. Han JM, Zhang H, Choe HS, Lin H, Zheng G, Hong G. Abrasive wear and surface roughness of contemporary dental composite resin. *Dent Mater J*. 2014;33(6):725-32.
15. Rastelli AN, Jacomassi DP, Faloni AP, Queiroz TP, Rojas SS, Bernardi MI, Bagnato VS, Hernandez AC. The filler content of the dental composite resins and their influence on different properties. *Microsc Res Tech*. 2012 Jun;75(6):758-65.
16. Beck F, Dumitrescu N, König F, Graf A, Bauer P, Sperr W, Moritz A, Schedle A. One-year evaluation of two hybrid composites placed in a randomized-controlled clinical trial. *Dent Mater*. 2014 Aug;30(8):824-38.
17. Olabisi Arigbede A, Folasade Adeyemi B, Femi-Akinlosotu O. Relative biocompatibility of micro-hybrid and nano-hybrid light-activated composite resins. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects*. 2017;11(1):1-6.
18. Dionysopoulos D, Papadopoulos C, Koliniotou-Koumpia E. Effect of temperature, curing time, and filler composition on surface microhardness of composite resins. *J Conserv Dent*. 2015 Mar-Apr;18(2):114-8.
19. Aydınoglu A, Yoruç ABH. Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2017 Oct 1;79:382-389.
20. Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AN. Investigation of properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J Prosthodont*. 2010 Feb;19(2):112-7.
21. Cornelio RB, Wikant A, Mjsund H, Kopperud HM, Haasum J, Gedde UW, Örtengren UT. The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials. *Acta Odontol Scand*. 2014 Aug;72(6):440-7.
22. Wille S, Hölken I, Haidarschin G, Adelung R, Kern M. Biaxial flexural strength of new Bis-GMA/TEGDMA based composites with different fillers for dental applications. *Dent Mater*. 2016 Sep;32(9):1073-8.
23. Lempel E, Czibulya Z, Kovács B, Szalma J, Tóth Á, Kunsági-Máté S, Varga Z, Böddi K. Degree of Conversion and BisGMA, TEGDMA, UDMA Elution from Flowable Bulk Fill Composites. *Int J Mol Sci*. 2016 May 20;17(5). pii: E732.

24. Baeshen H, Alturki BN, Albishi WW, Alsadi FM, El-Tubaigy KM. Mechanical and Physical Properties of Two Different Resin-based Materials: A Comparative Study. *J Contemp Dent Pract*. 2017 Oct 1;18(10):905-910.
25. Catelan A, Mainardi MC, Soares GP, Lima AF, Ambrosano GM, Lima DA, Marchi GM, Aguiar FH. Effect of light curing protocol on degree of conversion of composites. *Acta Odontol Scand*. 2014 Nov;72(8):898-902.
26. Price RB, Labrie D, Rueggeberg FA, Sullivan B, Kostylev I, Fahey J. Correlation between the beam profile from a curing light and the microhardness of four resins. *Dent Mater*. 2014 Dec;30(12):1345-57.
27. Alkhudhairy FI. The effect of curing intensity on mechanical properties of different bulk-fill composite resins. *Clin Cosmet Investig Dent*. 2017 Feb 23;9:1-6.
28. Goracci C, Cadenaro M, Fontanive L, Giangrosso G, Juloski J, Vichi A, Ferrari M. Polymerization efficiency and flexural strength of low-stress restorative composites. *Dent Mater*. 2014 Jun;30(6):688-94.
29. Monterubbianesi R, Orsini G, Tosi G, Conti C, Librando V, Procaccini M, Putignano A. Spectroscopic and Mechanical Properties of a New Generation of Bulk Fill Composites. *Front Physiol*. 2016 Dec 27;7:652.
30. Kim RJ, Kim YJ, Choi NS, Lee IB. Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites. *J Dent*. 2015 Apr;43(4):430-9.
31. Garoushi S, Vallittu P, Shinya A, Lassila L. Influence of increment thickness on light transmission, degree of conversion and micro hardness of bulk fill composites. *Odontology*. 2016 Sep;104(3):291-7.
32. Hirata R, Kabbach W, Andrade OS, Bonfante EA, Giannini M, Coelho PG. Bulk Fill Composites: An Anatomic Sculpting Technique. *J Esthet Restor Dent*. 2015 Nov-Dec;27(6):335-43.
33. Ilie N, Kebler A, Durner J. Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites. *J Dent*. 2013; 41(8):695-702.
34. El-Damanhoury H, Platt J. Polymerization shrinkage stress kinetics and related properties of bulk-fill resin composites. *Oper Dent*. 2014 Jul-Aug;39(4):374-82.
35. Bicalho AA, Valdívia AD, Barreto BC, Tantbirojn D, Versluis A, Soares CJ. Incremental filling technique and composite material--part II: shrinkage and shrinkage stresses. *Oper Dent*. 2014 Mar-Apr;39(2):E83-92.
36. Yokesk CA, Hemalatha P, Muthalagu M, Justin MR. Comparative Evaluation of the Depth of Cure and Degree of Conversion of Two Bulk Fill Flowable Composites. *J Clin Diagn Res*. 2017 Aug;11(8):ZC86-ZC89.

37. Tonetto MR, Pinto SC, Rastelli Ade N, Borges AH, Saad JR, Pedro FL, de Andrade MF, Bandéca MC. Degree of conversion of polymer-matrix composite assessed by FTIR analysis. *Contemp Dent Pract*. 2013 Jan 1;14(1):76-9.
38. Cao L, Zhao X, Gong X, Zhao S. An in vitro investigation wear resistance and hardness of composite resins. *Int J Clin Exp Med*. 2013 Jun 26;6(6):423-30.
39. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J Mat Res*. 2004;19:3–20.
40. Issa Y, Watts DC, Boyd D, Price RB. Effect of curing light emission spectrum on the nanohardness and elastic modulus of two bulk-fill resin composites. *Dent Mater*. 2016 Apr;32(4):535-50.
41. Drummond JL. Nanoindentation of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006 Jul;78(1):27-34.
42. Oyen ML, Ko CC. Indentation variability of natural nanocomposite materials. *J of Mat Res*. 2008;23:760–7.
43. Schuh CA. Nanoindentation studies of materials. *Mater Today*. 2006;9:32–40.
44. El-Safty S, Akhtar R, Silikas N, Watts DC. Nanomechanical properties of dental resin-composites. *Dent Mater*. 2012 Dec;28(12):1292-300.
45. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dent Mater*. 1993 Sep;9(5):317-24.
46. Casselli DS, Worschech CC, Paulillo LA, Dias CT. Diametral tensile strength of composite resins submitted to diferente activation techniques. . *Braz Oral Res*. 2006 Jul-Sep;20(3):214-8.
47. Abed YA, Sabry HA, Alrobeigy NA. Degree of conversion and surface hardness of bulk-fill composite versus incremental-fill composite. *Tanta Dent J*. 2015 Jun;12(2):71-80.
48. Aleixo AR, Guiraldo RD, Fugolin AP, Berger SB, Consani RL, Correr AB, Gonini-Júnior A, Lopes MB. Evaluation of contraction stress, conversion degree, and cross-link density in low-shrinkage composites. *Photomed Laser Surg*. 2014 May;32(5):267-73.
49. Sousa-Lima RX, Silva L, Chaves L, Geraldeli S, Alonso R, Borges B. Extensive Assessment of the Physical, Mechanical, and Adhesion Behavior of a Low-viscosity Bulk Fill Composite and a Traditional Resin Composite in Tooth Cavities. *Oper Dent*. 2017 Sep/Oct;42(5):E159-E166.
50. Gonçalves F, Campos LMP, Rodrigues-Júnior EC, Costa FV, Marques PA, Francci CE, Braga RR, Boaro LCC. A comparative study of bulk-fill composites: degree of

conversion, post-gel shrinkage and cytotoxicity. *Braz Oral Res.* 2018 Mar 8;32:e17.

51. He LH, Swain MV. Nanoindentation derived stress–strain properties of dental materials. *Dent Mater.* 2007 Jul;23(7):814-21.
52. Guillon G, Kermouche G, Bec S, Loubet JL. Determination of mechanical properties by nanoindentation independently of indentation depth measurement. *J Mater Res.* 2012 Oct;27(19):2551-2560.
53. Masouras K, Akhtar R, Watts DC, Silikas N. Effect of filler size and shape on local nanoindentation modulus of resin-composites. *J Mater Sci Mater Med.* 2008 Dec;19(12):3561-6.
54. Newey D, Wilkins MA, Pollock HM. An ultra-low-load penetration hardness tester. *J Phys E: Sci Instrum.* 1982;15:119–22.
55. Jin J; Wei G; Hao A; Zhang W; Zhang Y; Wang Q; Chen Q. ZnO–AlBw-reinforced dental resin composites: the effect of pH level on mechanical properties. *RSC Adv.* 2015;5(33):26430-26437.
56. Alrobeigy NA. Mechanical properties of contemporary resin composites determined by nanoindentation. *Tanta Dent J.* 2017;14(3):129-138.