

DEGRADAÇÃO ORAL DE POLÍMEROS SINTÉTICOS

Renata Lima Lorusso Sampaio, Instituto Militar de Engenharia, renata.lorusso@ime.eb.br, 0000-0002-4490-826X. **Késia Simões Ribeiro**, Instituto Militar de Engenharia, kesia.simoies@ime.eb.br, 0000-0001-9129-2237. **Tamara da Silva Tavares dos Reis**, Instituto Militar de Engenharia, tamara.silva@ime.eb.br, **Carlos Nelson Elias**, Instituto Militar de Engenharia, elias@ime.eb.br, 0000-0002-7560-6926.

RESUMO

O aumento na procura por tratamentos ortodônticos que conciliam estética e conforto torna os alinhadores transparentes uma alternativa aos aparelhos fixos tradicionais. Os alinhadores, produzidos a partir de materiais poliméricos termoplásticos, oferecem vantagens como maior conforto, facilidade de higienização e estética. Os materiais mais comumente utilizados para fabricação são o poliuretano (PU) e o politereftalato de etileno glicol (PETG). As propriedades físicas e químicas dos polímeros, influenciadas pelos processos de fabricação, são fundamentais para o desempenho clínico dos dispositivos. A degradação de polímeros é um fenômeno que envolve a modificação das propriedades químicas, físicas e mecânicas do material devido à quebra das ligações covalentes primárias de sua cadeia principal. Esse processo resulta em uma diminuição da massa molar e queda nas propriedades físico-mecânicas, podendo ocorrer por mecanismos variados que são influenciados tanto pelas condições ambientais quanto pelo tipo de polímero. No ambiente oral, os polímeros utilizados em alinhadores estão expostos a uma série de condições que afetam sua integridade e funcionalidade ao longo do tempo. Fatores como flutuações de pH, presença de enzimas salivares, variações de temperatura e atividade microbiológica, somados aos esforços mecânicos cíclicos da mastigação, contribuem para o processo de degradação das estruturas poliméricas. A compreensão dos processos de degradação é fundamental para o desenvolvimento de materiais poliméricos com maior resistência e durabilidade para uso ortodôntico. Este artigo tem como objetivo analisar os mecanismos de degradação dos polímeros mais comumente empregados na fabricação de alinhadores estéticos, considerando o aumento significativo na utilização desses dispositivos nos últimos anos.

Palavras-chave: Alinhador polimérico. Ortodontia. Degradação oral.

1 INTRODUÇÃO

Tratamentos ortodônticos que aliam estética e conforto representam uma demanda crescente entre pacientes que necessitam de movimentação dentária para a melhoria de suas funções orais. Nesse contexto, os alinhadores estéticos, produzidos a partir de materiais poliméricos termoplásticos, surgem como uma alternativa aos aparelhos ortodônticos fixos tradicionais. Os alinhadores oferecem maior conforto ao paciente, facilitam a higienização oral e satisfazem critérios estéticos (1, 2, 3). O desempenho clínico dos alinhadores é influenciado pelas propriedades físicas e químicas dos polímeros utilizados em sua fabricação e pelas técnicas de processamento. Os polímeros mais indicados são o poliuretano (PU) e o politereftalato de etileno glicol (PETG), por suas propriedades de cristalinidade, flexibilidade, resistência mecânica e biocompatibilidade (4, 5). A degradação de polímeros é um fenômeno que envolve a modificação das propriedades químicas, físicas e mecânicas do material devido à quebra das ligações covalentes primárias de sua cadeia principal. Esse

processo resulta em uma diminuição da massa molar e queda nas propriedades físico-mecânicas, podendo ocorrer por mecanismos variados que são influenciados tanto pelas condições ambientais quanto pelo tipo de polímero (6). No ambiente oral, os polímeros utilizados em alinhadores estão expostos a uma série de condições que afetam sua integridade e funcionalidade ao longo do tempo. Fatores como presença de enzimas salivares, variações de pH e temperatura, e atividade microbiológica, somados aos esforços mecânicos cíclicos da mastigação, contribuem para o processo de degradação das estruturas poliméricas (7). A compreensão dos processos de degradação é fundamental para o desenvolvimento de materiais poliméricos com maior resistência e durabilidade para uso ortodôntico. Este trabalho tem como objetivo analisar os mecanismos de degradação dos polímeros mais comumente empregados na fabricação de alinhadores estéticos, considerando o aumento significativo na utilização desses dispositivos nos últimos anos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Poliméricos

2.1.1 Definição e Classificação

Polímeros são macromoléculas compostas por inúmeras unidades de repetição denominadas meros, unidos por ligações covalentes. Apresentam propriedades que variam com seu tamanho, composição química e interações intra e intermoleculares (6). O grau de cristalinidade dos polímeros é uma característica importante. Não existem polímeros totalmente cristalinos, isso significa que os polímeros formam sólidos com fase amorfa e cristalina. As regiões amorfas garantem a elasticidade, flexibilidade, como também podem causar modificações nas propriedades físicas e na resistência do polímero a solventes. As propriedades típicas de um polímero semicristalino decorrem não somente da sua composição química e tamanho molecular, como também da sua configuração, que facilita ou não a formação de estruturas ordenadas. De acordo com essas condições, são geradas diferentes formas geométricas, de maior ou menor perfeição cristalina. A maior ou menor cristalinidade está diretamente relacionada à densidade, rigidez, resistência mecânica e às propriedades térmicas do polímero em questão. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a rigidez e a resistência do material, mas pode reduzir sua flexibilidade. Portanto, o controle do grau de cristalinidade é importante na engenharia de materiais poliméricos para atender a requisitos específicos de desempenho e aplicabilidade (8, 6). As propriedades mecânicas dos polímeros, como resistência à tração e ao impacto, variam progressivamente com a massa molar, que depende das condições de polimerização para cada monômero (8). Os polímeros podem ser classificados de diferentes maneiras, de acordo com o critério adotado. Os principais critérios são: composição química, origem, estrutura da cadeia, comportamento térmico e método de polimerização (síntese). Em relação ao método de síntese, utiliza-se a classificação em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples reação de adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros moléculas de baixa massa molar (6, 8, 9).

A estrutura e as propriedades dos polímeros podem variar significativamente com base nos tipos de monômeros envolvidos, na forma como estão ligados e na presença de ramificações ou cruzamentos na cadeia polimérica. Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague, e são denominados polímeros lineares. Polímeros ramificados apresentam ramificações, com maior ou menor grau de complexidade. Podem ainda exibir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas (*crosslinks*), formando polímeros reticulados. Como consequência, as propriedades se apresentam de forma diferente nos polímeros, decorrentes de cada tipo de cadeia (8). De

acordo com as características de fusibilidade e/ou solubilidade, os polímeros podem ser termorrígidos (termofixos) ou termoplásticos. Os polímeros termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros lineares ou ramificados pertencem a esse grupo. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados. Os polímeros termorrígidos possuem estrutura reticulada, com ligações cruzadas e são infusíveis (10). Conforme a origem, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Polímeros naturais são macromoléculas sintetizadas durante o ciclo de crescimento de organismos vivos através de reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros que são formados dentro de células por processos metabólicos. Essas macromoléculas têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de biomateriais em função da grande disponibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não-toxicidade. Já os polímeros sintéticos são produzidos artificialmente em laboratórios e sua síntese ocorre por meio de reações químicas controladas, nas quais monômeros são combinados para formar cadeias poliméricas. Esses polímeros podem ser polares ao apolares. Quando apresentam grupamentos funcionais que tem alta afinidade pela água e interagem com outros compostos são considerados polares. Já os apolares são resistentes à umidade e possuem baixa interação com outros materiais (11).

2.2 Polímeros Sintéticos com Aplicação Odontológica

Os materiais poliméricos apresentam inúmeras aplicabilidades e quando interagem com os sistemas biológicos são considerados biomateriais. Biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que desempenha uma resposta tecidual apropriada para uma aplicação específica (12). Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser polímeros, metais, cerâmicas ou materiais compósitos que são manufaturados ou processados a partir da combinação de materiais. Os biomateriais devem ter biocompatibilidade, ou seja, devem interagir com os tecidos biológicos sem produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica; o material deve ser não tóxico, não carcinogênico, não antigênico e não mutagênico (13).

Os polímeros são amplamente utilizados na odontologia devido às suas propriedades versáteis como biomateriais, tanto em suas formas naturais quanto sintéticas. Dentre os principais polímeros naturais, tem-se a fibrina, o colágeno, o ácido hialurônico e o alginato, que são capazes de mimetizar os tecidos naturais do corpo humano. Já os polímeros sintéticos, como são utilizados para refazer ou recuperar a função de tecidos ou órgãos, precisam ser estáveis e apresentar durabilidade para a sua aplicação. Apresentam propriedades químicas e mecânicas específicas para sua aplicabilidade e processamentos diferenciados (13). Um polímero sintético muito utilizado é o polimetilmetacrilato (PMMA), material amplamente empregado na confecção de próteses dentárias removíveis e bases de dentaduras (14). As resinas compostas também desempenham um papel fundamental na odontologia restauradora. Estas são constituídas por uma matriz de polímero orgânico, geralmente baseada em dimetacrilatos, e partículas de carga inorgânica, como a sílica. As resinas compostas são utilizadas em restaurações diretas e indiretas, devido à sua capacidade de adesão ao esmalte e à dentina, resistência ao desgaste e estética (15). Os silicones são amplamente empregados em moldagens e impressões dentárias devido à sua alta precisão na reprodução de detalhes anatômicos e capacidade de recuperação elástica, tornando-os essenciais para o planejamento de tratamentos ortodônticos e protéticos (16). A diversidade de polímeros sintéticos na odontologia reflete o contínuo avanço na busca por materiais que atendam às exigências clínicas e estéticas dos tratamentos modernos. A crescente demanda, especialmente nos últimos anos, por dispositivos poliméricos estéticos que promovem a movimentação dentária torna relevante a análise desses materiais e sua interação com o ambiente intraoral (5).

2.3 Polímeros para Alinhadores Ortodônticos

Tratamentos para movimentação dentária que conciliam estética e conforto são a demanda atual da maioria dos pacientes. Nesse contexto, os alinhadores estéticos, formados a partir de materiais poliméricos, tornaram-se a melhor alternativa em relação aos aparelhos ortodônticos fixos convencionais, que utilizam bráquetes e fios, pois além de serem facilmente utilizados pelos pacientes, facilitam a higienização oral, promovem menor desconforto e proporcionam a estética almejada, como pode ser observado na Figura 1. O protocolo clínico recomenda o uso do alinhador por 22 (vinte e duas) horas diárias e remoção apenas para alimentação e escovação dos dentes, sendo substituído pelo alinhador subsequente em aproximadamente 14 (quatorze) dias (17, 18).



Figura 1. Exemplo de alinhador estético (*Invisalign®*)

2.3.1 Processamento

O desenvolvimento de tecnologias computacionais como o sistema CAD/CAM (*Computer –Aided Design/Computer –Aided Manufacturing*) permitiu o uso de materiais poliméricos termoplásticos para fabricação de alinhadores ortodônticos. Após a aquisição de imagens das arcadas dentárias mediante escaneamento intraoral, os alinhadores são confeccionados sobre modelos diagnósticos virtuais, impressos por estereolitografia (SLA). A partir do modelo impresso, uma série de placas são confeccionadas e programadas para serem substituídas sequencialmente à medida que a movimentação dentária evolui. Os sistemas alinhadores são placas transparentes que cobrem toda a superfície dentária e geralmente apresentam espessura inferior a 1 mm, o que os torna praticamente invisíveis (20, 21, 22). A termoformagem a vácuo é o processo mais utilizado para a produção de alinhadores. Como é mostrado na Figura 2, a técnica consiste na conformação a quente de uma lâmina do material, após a impressão dos modelos físicos. O alinhador é produzido baseado em um molde positivo das arcadas dentárias. A espessura da placa é de 0,75 mm. Os alinhadores são fabricados a partir de uma folha de material polimérico com aproximadamente 15 g. Cada folha permite a produção de um par de alinhadores, com peso médio de 4,5 g. Isso significa que cerca de 10 g do polímero, quase 70% do peso total da folha, não é utilizado durante o processo de termoformagem. O tratamento ortodôntico concluído emprega entre 50 (cinquenta) e 70 (setenta) pares de alinhadores, com duração média de 18 (dezoito) a 24 (vinte e quatro) meses (23).

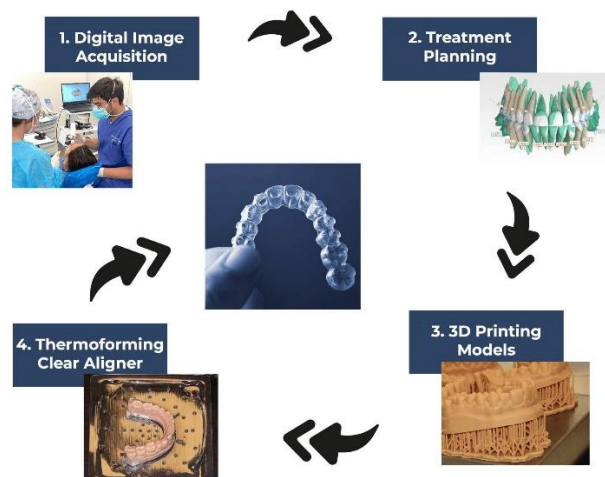


Figura 2. Processamento por Termoformagem

Outra maneira de fabricação é a impressão 3D direta de alinhadores, também chamada manufatura aditiva, que pode ser observada na Figura 3. Estudos demonstram que a impressão direta de alinhadores apresenta vantagens em relação à termoformagem, como melhor encaixe nas arcadas dentárias, espessura reduzidas das placas, menos erros advindos do processo analógico de impressão, melhor reprodutibilidade, redução de custos, garantia de um processo mais sustentável com menor desperdício de material (5). Em 2022, a FDA (*Food and Drug Administration*) certificou a utilização de uma resina transparente, biocompatível e fotopolimerizável com esse propósito. No entanto, até o presente momento não há outro material comercial disponível para impressão 3D de alinhadores, o que torna restrito o acesso comercial e clínico à técnica.

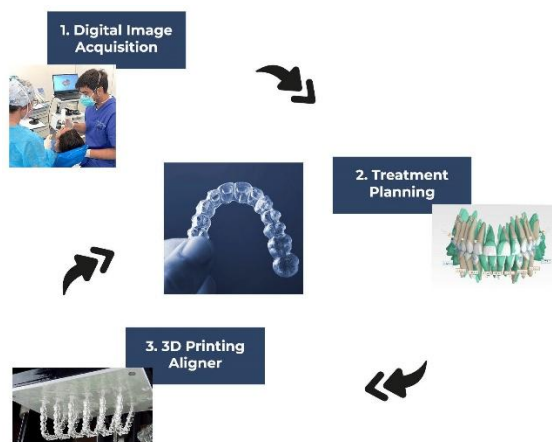


Figura 3. Processamento por Manufatura Aditiva

2.3.2 Materiais Termoplásticos para Alinhadores

As características físicas e químicas dos materiais utilizados na fabricação dos alinhadores afetam seu desempenho clínico e são influenciadas pelos métodos de processamento. Os polímeros utilizados para confecção são materiais termoplásticos, amorfos ou semicristalinos, sendo que os mais comumente utilizados são os poliuretanos (PU), os policarbonatos (PC), os polipropilenos (PP) e o copolímero polietileno tereftalato glicol (PETG) (24). Os polímeros termoplásticos podem ser amorfos ou semicristalinos baseados em sua estrutura molecular. Polímeros amorfos apresentam um arranjo molecular desordenado caracterizado por um baixo grau de empacotamento das cadeias poliméricas.

Já os semicristalinos, apresentam áreas de domínios amorfos, irregulares, e domínios cristalinos, com maior ordenação e empacotamento das cadeias. Geralmente, os polímeros amorfos são menos rígidos e exibem alto grau de translucidez, por isso são preferidos para confecção de alinhadores, uma vez que os semicristalinos são opacos e antiestéticos (5). A avaliação do desempenho mecânico dos materiais termoplásticos utilizados nos alinhadores é de fundamental importância para a realização da movimentação ortodôntica desejada. Sendo assim, aspectos como espessura, módulo de elasticidade, resistência à fadiga e ao desgaste e estabilidade dimensional são propriedades que precisam ser avaliadas na indicação desses materiais. Além disso, aspectos como estabilidade de cor e propriedades ópticas também devem ser consideradas no uso na Ortodontia (25, 26). As propriedades físicas e mecânicas desejáveis de um alinhador são alta resiliência, baixa dureza, alta transparência, alta flexibilidade, biocompatibilidade, baixa citotoxicidade e estabilidade no ambiente intraoral. Os polímeros termoplásticos usados para fabricação de alinhadores apresentam limitações, como instabilidade dimensional, baixa resistência mecânica e baixa resistência ao desgaste. Durante seu uso, no meio bucal, são suscetíveis a tensões mecânicas, umidade, aquecimento e ação de enzimas salivares, o que pode gerar pequenas fissuras superficiais, abrasão, deposição de biofilme e delaminação do material. Por isso, os materiais devem ser criteriosamente selecionados, uma vez que possuem propriedades mecânicas e ópticas distintas. Os materiais que têm apresentado melhores propriedades mecânicas e estéticas para serem utilizados como alinhadores são os PU e o PETG (27).

O *Invisalign®* foi o primeiro sistema de alinhadores transparentes que surgiu no mercado, em 1998. A partir de modelos impressos por estereolitografia, com utilização da tecnologia digital CAD/CAM, placas de poliuretano termoplástico eram processadas por termoformagem para produzir os alinhadores. Com o passar dos anos, o sistema foi aprimorado e novas gerações de alinhadores foram introduzidas no mercado. As mudanças foram propostas para melhorar as propriedades mecânicas e ópticas dos dispositivos. Hoje, o sistema *Invisalign®* é composto por multicamadas de poliuretano e de PETG, formando um sistema designado *SmartTrack™* (4). Estudos comparam as características físicas, químicas e mecânicas do PU e do PETG (24). O PU apresenta maior empacotamento das cadeias poliméricas, menos regiões amorfas e maior grau de cristalinidade, o que lhe confere valores mais altos das propriedades mecânicas em tração. Em contrapartida, o PETG apresenta maior transparência e menor rigidez, ou seja, maior flexibilidade. Em função das diferentes propriedades, a maioria dos sistemas alinhadores atuais emprega modelos de multicamadas que intercalam PU e PETG (28, 29).

2.4 Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros é um processo pelo qual as propriedades químicas, físicas e mecânicas do material são alteradas devido à quebra das ligações primárias covalentes da cadeia principal. Este processo geralmente implica em redução de massa molar e queda nas propriedades físico-mecânicas. Pode ser desencadeado por diferentes mecanismos, que dependem das condições ambientais e do tipo de polímero em questão (8). A estrutura do polímero, a composição química, a massa molar, a distribuição das repetições monoméricas são fatores que influenciam na degradação. Além desses fatores, características como grau de cristalinidade, polaridade e comportamento térmico dos polímeros também precisam ser analisados (8). O grau de cristalinidade está relacionado à regularidade espacial da molécula, empacotamento e organização das cadeias poliméricas. Em polímeros com maior grau de cristalinidade, as cadeias poliméricas se organizam em uma estrutura mais ordenada e compacta, formando regiões cristalinas. Esse arranjo rígido restringe significativamente a mobilidade das cadeias (10). A morfologia do polímero, incluindo a ocorrência e frequência da fase cristalina, tamanho, forma e número de cristalitos, desempenha um papel importante

na determinação da taxa de degradação do polímero. Isso porque as regiões amorfas presentes em polímeros são mais suscetíveis à degradação do que as regiões cristalinas (33). A polaridade dos polímeros tem relação direta com sua capacidade de absorção de água. Polímeros com grupamentos polares apresentam maior afinidade por moléculas de água, uma vez que a água é uma substância polar e interage por meio de ligações de hidrogênio e forças dipolo-dipolo. Polímeros que apresentam grupamentos carboxílicos, éster, uretano e amida tendem a ser mais hidrofílicos, ou seja, têm maior capacidade de absorver e reter água, diferentemente de polímeros apolares como o polietileno (PE) e o PP, que são predominantemente hidrofóbicos devido à ausência de grupamentos polares em sua estrutura (10, 34). A variação da temperatura também influencia na estabilidade dos materiais poliméricos. A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual o polímero passa de um estado vítreo (rígido e quebradiço) para um estado mais maleável e elástico, caracterizado por maior mobilidade das cadeias nas regiões amorfas do polímero (6, 8, 9). O grau de cristalinidade do material está relacionado com a sua T_g . Quando um polímero tem maior grau de cristalinidade, as cadeias nas regiões cristalinas estão fortemente organizadas e ligadas entre si, o que impede o movimento das cadeias. Embora a transição vítrea ocorra nas regiões amorfas do polímero, o aumento da cristalinidade influencia a mobilidade global das cadeias. Para que as cadeias amorfas ganhem mobilidade necessária para a transição vítrea, maior energia térmica será necessária, aumentando a T_g , ou seja, um grau de cristalinidade mais alto torna mais difícil a mobilidade das cadeias amorfas, exigindo temperaturas mais altas (33). Durante a produção, processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de intemperismos ou solicitações que iniciam as reações de degradação. Na maioria das vezes, o material é exposto simultaneamente a diferentes formas de iniciação, sendo que cada uma destas formas irá representar uma maneira de fornecer energia para o sistema de modo a quebrar ligações químicas e desencadear as reações de degradação. Os principais tipos de degradação são: hidrolítica, térmica, fotoquímica, oxidativa, biológica (enzimática) ou mecânica e são apresentados na Figura 4.

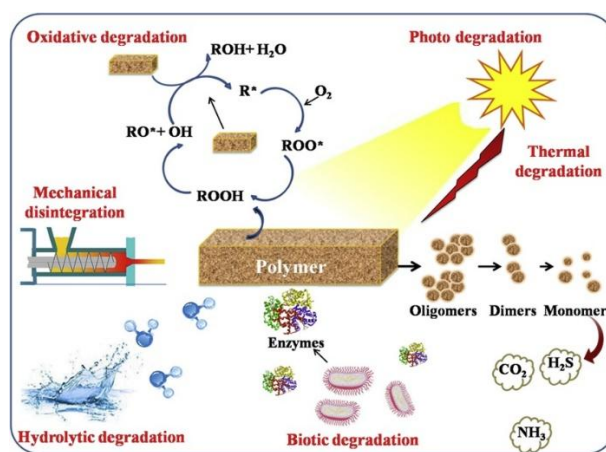


Figura 4. Mecanismos de degradação dos polímeros

3 ANÁLISE E DISCUSSÃO

3.1 Degradação Oral de Polímeros para Alinhadores

O ambiente oral é caracterizado por uma série de fatores que influenciam a estabilidade dos polímeros, incluindo variações de pH, presença de enzimas salivares, flutuações de temperatura e a atividade microbiológica. Além disso, as cargas cíclicas da mastigação e os hábitos funcionais ou parafuncionais dos pacientes podem comprometer a

integridade da superfície do material (11, 46, 36). O principal tipo de reação de degradação dos polímeros em contato com os fluidos orais é a hidrólise, ou seja, a reação das ligações da cadeia principal do polímero com a água, resultando na quebra dessas ligações e em mudanças das propriedades mecânicas do polímero. Além da hidrólise, os polímeros que interagem com o ambiente oral estão sujeitos à degradação enzimática e à mecânica. A degradação térmica não se apresenta como um mecanismo importante em função da estabilidade dos materiais utilizados na temperatura oral de 37°C (16). O comportamento térmico é um fator importante para materiais poliméricos expostos ao meio intraoral, como os alinhadores. A temperatura normal da cavidade oral varia entre 32°C e 37°C, mas pode apresentar variações até próximo de 57°C pela ingestão de bebidas quentes. Por isso é importante que a Tg do material utilizado seja superior às possíveis oscilações de temperatura intraoral para que não ocorra deformação. A Tg de PU usados para alinhadores ortodônticos está entre 90°C e 100°C e a Tg do PETG é próxima a 80°C. As Tg dos dois materiais citados garantem que apresentem estabilidade térmica no meio oral e sejam rígidos para atuarem como alinhadores à temperatura oral, mas flexíveis para serem adaptados aos esforços ortodônticos (47, 27). Além da Tg, a temperatura de degradação dos materiais também deve ser considerada. A temperatura de degradação térmica dos materiais utilizados para confecção de alinhadores geralmente fica em torno de 200°C, bem acima da temperatura oral de 37°C, o que demonstra estabilidade térmica dos materiais utilizados. Por isso, os materiais utilizados para alinhadores estéticos são estáveis termicamente às variações de temperatura e a degradação térmica não é um fator importante a ser considerado (48).

O processo de sorção de água pode ocorrer devido à natureza hidrofílica das unidades poliméricas, sua estrutura amorfa e/ou semicristalina, além dos espaços intermoleculares e porosidades. A expansão higroscópica dos materiais poliméricos pode afetar a adaptação dos alinhadores ortodônticos, resultando em alterações nas forças ortodônticas aplicadas. A hidrólise pode ser acelerada por variações de pH, especialmente em condições ácidas, que são comuns na cavidade oral devido à atividade bacteriana (15, 11, 49). A água e outros líquidos podem penetrar no polímero pelo processo de difusão de suas moléculas entre as cadeias moleculares. Isso ocorre quando as moléculas de água ou outro solvente migram das regiões de maior concentração (exterior do polímero) para regiões de menor concentração (interior do polímero). As características de permeabilidade e de absorção estão relacionadas com o coeficiente de difusão de cada material e dependem da temperatura, do tipo de polímero e da interação entre o solvente e a cadeia polimérica. A taxa de difusão se refere à velocidade com que as moléculas de água ou outros líquidos penetram no material (50). A penetração dessas substâncias externas pode levar ao inchamento do polímero ou reações químicas (hidrólise) e deterioração das propriedades físicas e mecânicas. As taxas de difusão são maiores nas regiões amorfas, devido ao menor empacotamento e maior espaçamento entre as cadeias. O tamanho das moléculas externas também influencia na taxa da difusão, ou seja, moléculas com massa molar menor se difundem mais rapidamente (15, 51). A água penetra na estrutura amorfa do polímero e pode atuar como um espaçador (plastificante) entre as cadeias, resultando em expansão higroscópica. O efeito plastificante é explicado pela adição de molécula de baixa massa molar, no caso específico a molécula de água, que ocupa fisicamente um espaço entre as cadeias poliméricas, afastando-as e reduzindo as forças secundárias intermoleculares (47). Estudos indicam que polímeros amorfos apresentam maiores taxas de absorção de água em relação aos semicristalinos. A absorção de água pelos materiais depende do volume livre, ou seja, polímeros semicristalinos com altas densidades moleculares apresentaram menores taxas de absorção de água, enquanto os amorfos sem regiões cristalinas apresentaram maiores taxas de absorção de água devido ao grande volume livre (38). A sorção de água está relacionada à massa molar do polímero,

densidade, composição química e cristalinidade. De acordo com as especificações da ISO (*International Organization for Standardization*) 20795-2, a sorção de água de materiais utilizados para alinhadores transparentes não deve exceder 32 µg/mm³. O limite foi estabelecido para garantir que os materiais mantenham suas propriedades mecânicas e estéticas, uma vez que a absorção excessiva de água pode afetar o desempenho e a transparência dos alinhadores (52). Trabalhos (53, 54, 55) analisaram a absorção de água pelos alinhadores de PU. A presença do grupamento -NH-CO-O- , altamente polar, permite a interação, por meio de pontes de hidrogênio, dos grupamentos -C=O- e -NH- do polímero com o hidrogênio da molécula da água. A difusão da água na matriz orgânica pode causar expansão higroscópica, resultando em aumento de volume e/ou peso. Essa consequência pode promover alterações nas propriedades mecânicas e físicas do material. O PU absorve água gradualmente ao longo do tempo de exposição aos fluidos intraorais. O material começa a sofrer mudanças dimensionais após 24 horas de exposição aos fluidos e as mudanças de volume entre 168 e 336 horas são estatisticamente insignificantes. Assim, o material parece atingir estabilidade dimensional após 168 horas (1 semana) de uso dos alinhadores.

Os alinhadores compostos por PU apresentaram uma taxa de absorção de água mais elevada quando imersos em água destilada, em comparação com alinhadores fabricados de PETG. Os alinhadores de PU possuem alta adaptabilidade às superfícies dentárias e transmitem forças leves e contínuas para a movimentação dentária. No entanto, a estabilidade de cor do PU é baixa. Isso se deve aos grupamentos funcionais de maior polaridade (-NHCOO-) presentes no PU em comparação com o PETG, tornando-o mais propenso a formar ligações de hidrogênio com grupos funcionais hidrofílicos. Em contraste, o PETG possui menor polaridade, com grupamentos -COO- , o que o torna mais estável à hidrólise (37). Diferentes marcas comerciais de alinhadores fabricados de PETG foram submetidas à termociclagem para avaliar seu comportamento físico e mecânico em condições orais simuladas. A termociclagem é um procedimento utilizado para simular condições extremas do ambiente oral, como variações excessivas de temperatura e alta umidade por um determinado período. Os estudos mostraram que temperaturas mais altas facilitam a difusão de moléculas de água no interior do material. Portanto, quanto maior a temperatura intraoral, maior será a absorção de água. A temperatura na cavidade oral pode atingir 57°C após o consumo de bebidas ou alimentos quentes, e pode levar vários minutos para retornar aos seus valores originais. Outros fatores influenciam a degradação do material, como a presença de enzimas salivares e as forças mastigatórias (27). Trabalhos da literatura correlacionam as alterações de cor dos alinhadores com o envelhecimento intraoral (*aging*) e com a ingestão de diferentes líquidos. Estudos foram realizados para comparar o uso de alinhadores de PU (sistema Invisalign®), expostos ao ambiente intraoral, com um grupo controle que não foi exposto. Observou-se mudança óptica significativa após 14 (quatorze) dias de uso e os alinhadores ficaram mais escuros e menos transparentes. Esse processo é denominado envelhecimento (53, 16, 40). A absorção de água resulta em uma expansão higroscópica, o que provoca alteração dimensional e perda de propriedades ópticas e mecânicas do material, como pode ser observado na Figura 5.

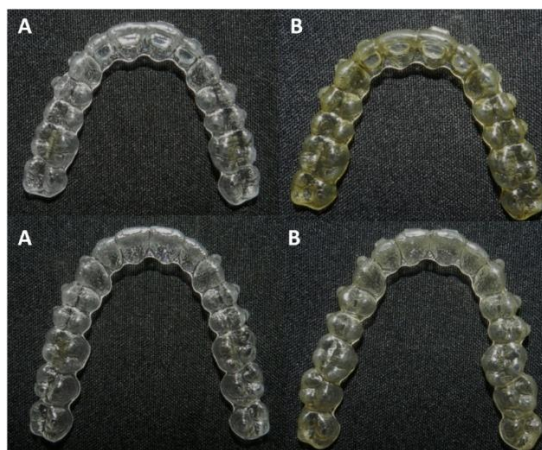


Figura 5. Processo de envelhecimento dos alinhadores

A ingestão de determinadas bebidas pode alterar a composição química dos alinhadores poliméricos e causar alterações em suas propriedades físicas e ópticas. Bebidas ácidas podem causar erosão, deteriorando a superfície do material e tornando-a propensa à formação de manchas e ao enfraquecimento estrutural. Substâncias como vinho tinto, café e chá contêm compostos cromogênicos que aderem ou penetram nas placas por difusão, resultando em descoloração. As bebidas também contêm aditivos, como ácidos e corantes, que podem interagir quimicamente com os polímeros, agravando ainda mais a degradação e o manchamento. Resíduos da fumaça do cigarro, como o tabaco, também podem impactar a estabilidade de cor dos dispositivos, aumentando a descoloração e a deterioração (56). Estudos compararam os materiais termoplásticos mais utilizados na produção de alinhadores, o PU e o PETG, em termos de estabilidade de cor e propriedades físicas (4, 57, 21). Alinhadores à base de PU absorvem mais água, apresentam maior alteração dimensional e inchamento, o que compromete suas propriedades estéticas e mecânicas. Além disso, o grau de cristalinidade dos materiais influencia diretamente na sua transparência, sendo que os alinhadores à base de PETG tendem a ter maior transparência em comparação aos feitos de PU. Os dois materiais mostraram variações significativas após a exposição a agentes de manchamento, como café, vinho tinto e nicotina, por 48 horas. Porém os sistemas à base de PU apresentaram as maiores mudanças de cor, especialmente quando imersos em café e vinho. No caso do PU, foi detectada uma grande quantidade de impurezas e depósitos na superfície, o que acentuou ainda mais a perda estética. Os sistemas a base de PU mostraram maior suscetibilidade a mudanças de cor e perda de transparência em comparação aos alinhadores à base de PETG (43, 53).

Resultados semelhantes foram encontrados por autores que investigaram as mudanças químicas e físicas dos alinhadores Invisalign® quando expostos a diferentes tratamentos de envelhecimento *in vitro*. A análise foi realizada utilizando espectroscopia por infravermelho (FTIR) e análise colorimétrica após os alinhadores serem submetidos a soluções de café, chá e Coca-Cola® por 24 e 48 horas e à exposição UV. O estudo revelou que o café e o chá preto causaram alterações na cor dos alinhadores, enquanto a Coca-Cola® apresentou efeitos menos intensos (Figura 6). Os alinhadores Invisalign® se mostraram resistentes a alterações químicas, mas suscetíveis a mudanças estéticas quando expostos a certos agentes de coloração. (34). A descoloração dos materiais é resultado da interação de fatores intrínsecos e extrínsecos. O consumo de alimentos e bebidas pigmentáveis, uso de enxaguantes, hábito de fumar, higiene oral deficiente e presença de biofilme ou placa dentária são considerados fatores extrínsecos. A descoloração intrínseca é decorrente do grau de polimerização, composição química do material e da taxa de difusão e absorção de água e outras soluções (58, 59).



Figura 6. Grupo controle e agentes de manchamento

A degradação enzimática dos alinhadores ortodônticos ocorre devido à interação entre o material com as enzimas presentes na saliva e com microrganismos pertencentes à microflora oral. Enzimas presentes na saliva, como esterases, lipases e amilases, podem catalisar a quebra das ligações de grupamentos poliméricos, acelerando sua degradação. Esse mecanismo é particularmente relevante em polímeros biodegradáveis que são projetados para se degradar de maneira controlada no corpo. No entanto, em aplicações odontológicas que requerem durabilidade dos dispositivos, como os alinhadores ortodônticos, essa degradação pode comprometer a integridade ao longo do tempo (35). A microbiota bucal, composta por diferentes microrganismos, pode formar biofilmes sobre os alinhadores, iniciando um processo de degradação biológica ao longo do tempo. A adesão de microrganismos na superfície do material ocorre por meio de interações eletrostáticas e forças de Van der Waals, que levam à formação de biofilme. As bactérias produzem ácidos e enzimas que, ao entrarem em contato com os polímeros, podem quebrar as cadeias moleculares ou alterar a composição química da superfície do material, reduzindo suas propriedades mecânicas e estéticas. A produção de ácidos orgânicos e peróxidos pelas bactérias pode alterar o pH local e introduzir espécies reativas que aceleram a degradação do polímero (60). Além da ação microbiana, o ambiente bucal favorece a degradação dos alinhadores por meio de interações com compostos orgânicos presentes na saliva, como proteínas e lipídeos. Essas substâncias podem se aderir à superfície dos alinhadores, criando condições favoráveis para a adesão e proliferação de microrganismos. Com o tempo, o acúmulo de biofilme e a liberação de subprodutos metabólicos microbianos podem comprometer a integridade superficial dos alinhadores, causando alterações como aumento da rugosidade, manchamentos, descoloração e a perda de transparência. O biofilme, composto por resíduos bacterianos e minerais pode interagir com o polímero e quebrar as cadeias moleculares ou alterar a composição química da superfície do material, provocando microfissuras e distorções na superfície do material (36). Muitos estudos relacionam o processo de fabricação, seja por termoformagem ou manufatura aditiva, com a adesão de biofilme na superfície do alinhador. O processamento pode alterar a textura superficial e a rugosidade, além de produzir porosidades no material e favorecer a penetração de agentes externos de manchamento, que podem acelerar a degradação e a deterioração estética dos alinhadores (27, 33, 44). Alinhadores termoformados apresentam menor suscetibilidade a mudanças de cor em comparação aos impressos. A termoformagem tende a preservar melhor a integridade da cor original do material pela distribuição uniforme do polímero durante o processo, produzindo placas mais lisas e densas. Já a impressão 3D, que envolve a adição de material camada por camada pode introduzir microtrincas ou variações no material que aumentam sua propensão a absorver pigmentos de alimentos, bebidas e outros agentes externos, levando a uma maior mudança de cor ao longo do tempo (Figura 7). Além disso, a composição química dos materiais usados na impressão 3D pode conter aditivos que favorecem a descoloração (56, 27).



Figura 7. Agentes de manchamento, marcas comerciais e processamentos

A degradação mecânica dos alinhadores geralmente é decorrente da hidrólise das cadeias poliméricas e expansão higroscópica, o que interfere no encaixe da placa nas arcadas dentárias e diminui a transmissão da força aos dentes (58, 54). Estudos analisaram as propriedades mecânicas de materiais termoplásticos para alinhadores em um ambiente intraoral simulado. Foram testados oito polímeros termoplásticos, incluindo PU e PETG por meio de experimentos de absorção de água, mudanças na espessura após termoformagem e testes de tração a diferentes temperaturas. A absorção de água aumentou com o tempo, variando entre os diferentes materiais, com o PU apresentando a maior taxa de absorção. Além disso, a termoformagem causou mudanças significativas na espessura dos materiais, e o ambiente simulado afetou suas propriedades mecânicas. Durante os testes de tração, foi observado que o módulo de elasticidade dos materiais decresce com o uso das placas e a tensão de escoamento dos materiais diminuiu em comparação com o estado original após a exposição ao ambiente intraoral simulado. Isso sugere que as propriedades mecânicas dos materiais termoplásticos são fortemente influenciadas pelo ambiente, especialmente pela estrutura molecular dos materiais (38). Alguns pesquisadores acreditam que as metodologias tradicionais dos ensaios mecânicos (tração, compressão e flexão) dificultam a obtenção das propriedades dos alinhadores, uma vez que exigem corpos de prova volumosos e com dimensões pré-definidas. A solução apresentada para essa limitação é o uso do ensaio de nanoindentação instrumentada que permite obter diversas propriedades mecânicas a partir da medição de dureza (62). Foram testadas amostras de referência, logo após a termoformagem, e outras envelhecidas na cavidade oral por 15 (quinze) dias. O módulo de elasticidade e a dureza das amostras diminuí em função do envelhecimento como pode ser observado na Figura 8. A curva deslocada para profundidades maiores de indentação confirma a diminuição da dureza, enquanto a curva de descarregamento menos íngreme indica uma menor capacidade de recuperar a deformação elástica (módulo de elasticidade). Esses fatores demonstram que, com o tempo, o material dos alinhadores pode perder eficácia em termos de resistência e elasticidade, influenciando sua capacidade de movimentação dentária. O material envelhecido intraoralmente tornou-se menos rígido e mais susceptível à deformação sob a mesma carga. A diminuição da rigidez e a menor resistência ao desgaste podem comprometer a durabilidade e a eficácia do alinhador.

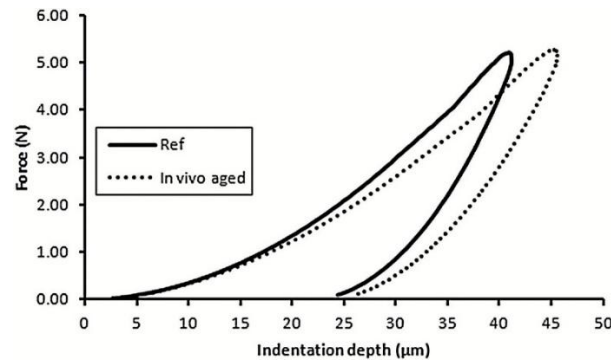


Figura 8. Curvas da relação força e profundidade de indentação

A literatura apresenta resultados que correlacionam as propriedades mecânicas dos alinhadores com o envelhecimento intraoral. O grupo dos alinhadores envelhecidos intraoralmente apresentou módulo de elasticidade 63% menor comparado ao grupo de referência. Isso significa que, após 14 dias de uso clínico, o material se torna mais flexível ou maleável, ou seja, ele se deforma mais com a mesma carga aplicada. Observou-se também redução nos valores de dureza do material. Isso significa que, além de se deformar mais, o material se desgasta mais facilmente, o que pode impactar sua durabilidade e eficácia a longo prazo (53). As propriedades mecânicas do PU, como o módulo de elasticidade e a dureza, são significativamente reduzidas com a exposição das placas no meio intraoral. Isso implica que os alinhadores sofrem degradação mecânica ao longo do tempo, o que afeta sua capacidade de aplicar forças contínuas para movimentação dentária. A exposição ao ambiente oral afeta as propriedades físicas e mecânicas dos alinhadores de PU, resultando em degradação estrutural, aumento da absorção de água e alterações estéticas, como o escurecimento e a formação de biofilme. A degradação do PU nos alinhadores ocorre por uma combinação de fatores mecânicos, químicos e biológicos que, ao longo do tempo, comprometem a integridade estrutural e funcional do material. Esses fatores podem comprometer a eficácia do tratamento ortodôntico e indicam a necessidade de aprimoramento na formulação de novos materiais para melhorar a durabilidade e a estabilidade durante o uso (55, 54, 63, 64).

Alinhadores são submetidos às cargas orais de maneira contínua e cíclica sejam funcionais, como mastigação, fonação, digestão ou parafuncionais, como hábito de cerrar ou apertar (bruxismo) os dentes. Por isso, devem apresentar boas propriedades mecânicas para evitar microtrincas, áreas delaminadas e rugosas que permitem depósitos de biofilme calcificados e perda da transparência como pode ser observado na Figura 9 (58, 36).

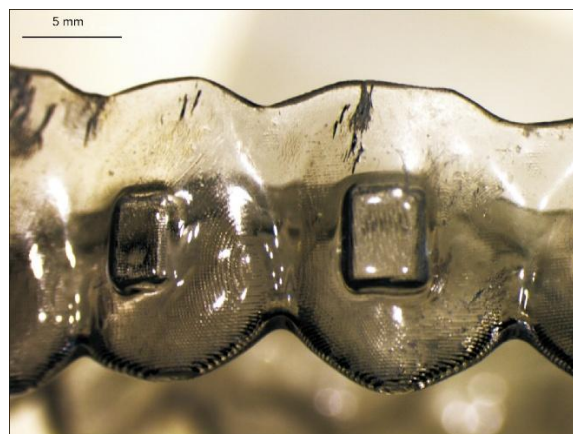


Figura 9. Exemplo de trincas no alinhador

5 CONCLUSÃO

Os materiais termoplásticos mais utilizados na fabricação de alinhadores ortodônticos são o PU e o PETG por apresentarem propriedades, como flexibilidade, transparência e biocompatibilidade. No entanto, apresentam limitações, como absorção de umidade, instabilidade dimensional e redução da resistência mecânica ao longo do uso. Alinhadores à base de PU tendem a absorver mais água em comparação aos de PETG, devido à presença de grupamentos químicos altamente hidrofílicos em sua estrutura, apesar do maior grau de cristalinidade. O PETG, sendo um material amorfo, apresenta maior transparência e a menor absorção de água está relacionada a presença de grupamentos menos polares em sua estrutura química. Os alinhadores mais recentes utilizam camadas dos dois polímeros, uma abordagem que combina as propriedades vantajosas de ambos os materiais e supera suas limitações individuais, resultando em alinhadores mais duráveis, resistentes e estéticos clinicamente. Os alinhadores ortodônticos são submetidos a diversos mecanismos de degradação, influenciados pelas condições complexas e dinâmicas da cavidade oral. A hidrólise é o principal mecanismo, intensificada pela presença de enzimas e pelo desgaste mecânico resultante do uso diário. Para melhorar a durabilidade e o desempenho dos alinhadores, sugere-se desenvolver alterações nas superfícies das placas, por meio de modificações das composições químicas que aumentem a resistência dos polímeros à hidrólise e à degradação mecânica. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis e resinas fotopolimerizáveis compatíveis com a manufatura aditiva pode oferecer alternativas mais duráveis e sustentáveis, alinhadas às demandas clínicas e ambientais.

A manufatura aditiva, ou impressão 3D, representa uma inovação promissora para a fabricação de alinhadores estéticos. A termoformagem apresenta limitações na precisão e encaixe das placas, além de resultar em um elevado desperdício de material polimérico, uma vez que aproximadamente 70% da lâmina original não é aproveitada durante a fabricação dos alinhadores. Esse método, ao moldar o polímero sobre um modelo específico, gera recortes e sobras substanciais, reduzindo a eficiência no uso do material e aumentando o volume de resíduos plásticos. Ao utilizar tecnologias de manufatura aditiva, especialmente as baseadas em estereolitografia e fotopolimerização, é possível obter dispositivos personalizados com maior precisão geométrica e menor espessura que se adaptam melhor à anatomia dental individualizada. Além disso, a impressão direta de alinhadores aumentará consideravelmente a eficiência do processo de produção e reduzirá o impacto ambiental da produção de alinhadores transparentes, proporcionando maior sustentabilidade com menos desperdício de material. No entanto, a pesquisa sobre a produção de alinhadores transparentes por manufatura aditiva é limitada, e a aparência e a qualidade superficial dos alinhadores fabricados diretamente por essa tecnologia ainda não atendem aos requisitos estéticos e clínicos. Esses desafios podem ser atribuídos a processos inadequados de impressão e pós-processamento, evidenciando a necessidade de aprimoramentos técnicos específicos. Além disso, a literatura disponível sobre a segurança de uso dos materiais de impressão e suas propriedades é escassa, destacando a falta de biomateriais poliméricos adequados que apresentem boas propriedades mecânicas e baixa citotoxicidade. O futuro dos alinhadores 3D depende do desenvolvimento de novos biomateriais com propriedades mecânicas e estéticas aprimoradas. Paralelamente, estudos clínicos são necessários para estabelecer protocolos de uso seguros e eficientes, validando essa tecnologia como uma alternativa viável e superior à termoformagem, com benefícios tanto para os profissionais quanto para os pacientes.

REFERÊNCIAS

- 1 ROSVALL, M. D.; FIELDS, H. W.; ZIUCHKOVSKI, J.; ROSENSTIEL, S. F.; JOHNS TON, W. M. Attractiveness, acceptability, and value of orthodontic appliances. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, Elsevier, v. 135, n. 3, p. 276–e1, 2009.
- 2 ROSSINI, G.; PARRINI, S.; CASTROFLORIO, T.; DEREGIBUS, A.; DEBERNARDI, C. L. Efficacy of clear aligners in controlling orthodontic tooth movement: a systematic review. *The Angle Orthodontist*, Edward H. Angle Society of Orthodontists, v. 85, n. 5, p. 881–889, 2015.
- 3 THUKRAL, R.; GUPTA, A. Invisalign: invisible orthodontic treatment-a review. *Journal of Advanced Medical and Dental Sciences Research*, Journal of Advanced Medical and Dental Sciences Research (JAMDSR), v. 3, n. 5, p. S42, 2015.
- 4 GOLD, B.P.; SIVA, S.; DURAISAMY, S.; IDAAYATH, A.; KANNAN, R. Properties of orthodontic clear aligner materials-a review. *J evol med dent sci*, v. 10, n. 37, p. 3288–3294, 2021.
- 5 BICHU, Y. M.; ALWAFI, A.; LIU, X.; ANDREWS, J.; LUDWIG, B.; BICHU, A. Y.; ZOU, B. Advances in orthodontic clear aligner materials. *Bioactive Materials*, Elsevier, v. 22, p. 384–403, 2023.
- 6 MANO, L. C. M. E. B. Introdução a polímeros. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2004. 208 p.
- 7 ANJU, S.; PRAJITHA, N.; SUKANYA, V.; MOHANAN, P. Complicity of degradable polymers in health-care applications. *Materials Today Chemistry*, Elsevier, v. 16, p. 100236, 2020.
- 8 CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 282 p.
- 9 CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2017. 340 p.
- 10 MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Blucher, 2019. 197 p.
- 11 JIA, B.; ZHANG, B.; LI, J.; QIN, J.; HUANG, Y.; HUANG, M. Emerging polymeric materials for treatment of oral diseases: design strategy towards a unique oral environment. *Chem Soc Rev*, Elsevier, v. 53, p. 3273, 2024.
- 12 RATNER, B. S.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Biomaterials Science- an Introduction to Materials in Medicine. 3. ed. Oxford: Elsevier, 2013. 1600 p.
- 13 KHURSHED, Z.; NAJEEB, S. Advanced Dental Biomaterials. 1. ed. Cambridge: Elsevier, 2019. 728 p.
- 14 GUPTA, D. K.; TULI, A.; JAIN, A. 3d printed material application in orthodontics. *Materials Today: Proceedings*, v. 28, p. 1635–1642, 2020. ISSN 2214-7853. International Conference on Aspects of Materials Science and Engineering.
- 15 POMES, B.; DERUE, I.; LUCAS, A.; NGUYEN, J.-F.; RICHAUD, E. Water ageing of urethane dimethacrylate networks. *Polymer Degradation and Stability*, v. 154, p. 195–202, 2018. ISSN 0141-3910.
- 16 KREITZCICK, J.; SCHMOHL, L.; HAHNEL, S.; VEJASILPA, K.; SCHULZ SIEGMUND, M.; KOENIG, A. Aging processes in dental thermoplastics– thermoanalytical investigations and effects on vickers as well as martens hardness. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 154, p. 106501, 2024. ISSN 1751-6161.
- 17 BELLOCCHIO, A. M.; PORTELLI, M.; CIRAOLO, L.; CIANCIO, E.; MILITI, A.; PEDITTO, M.; BARBERA, S.; NUCERA, R. Evaluation of the clinical variables affecting attachment reproduction accuracy during clear aligner therapy. *Materials*, MDPI, v. 16, n. 20, p. 6811, 2023.
- 18 CASTROFLORIO, T.; PARRINI, S.; ROSSINI, G. Aligner biomechanics: Where we are now and where we are heading for. *Journal of the World Federation of Orthodontists*, Elsevier, 2024.
- 19 INVISALIGN. Planejamento digital com attachments. 2024. Acesso em: 27 abr 2024.
- 20 PAZZINI, L.; CERRONI, L.; PASQUANTONIO, G.; PECORA, A.; MUSSI, V.; RINALDI, A.; MECHERI, B.; LICOCCIA, S.; MAIOLO, L. et al. Mechanical properties of “two generations” of teeth aligners: Change analysis during oral permanence. *Dental Materials Journal*, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 37, n. 5, p. 835–842, 2018.
- 21 KIRCELLI, B. H.; KILINC, D. D.; KARAMAN, A.; SADRY, S.; GONUL, E. Y.; GÖGEN, H. Comparison of the bond strength of five different composites used in the production of clear aligner attachments. *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery*, Elsevier, v. 124, n. 6, p. 101481, 2023.
- 22 RYU, J.-H.; KWON, J.-S.; JIANG, H. B.; CHA, J.-Y.; KIM, K.-M. Effects of thermoforming on the physical and mechanical properties of thermoplastic materials for transparent orthodontic aligners. *Korean Journal of Orthodontics*, Korean Association of Orthodontists, v. 48, n. 5, p. 316, 2018.
- 23 JINDAL, P.; JUNEJA, M.; SIENA, F. L.; BAJAJ, D.; BREEDON, P. Mechanical and geometric properties of thermoformed and 3d printed clear dental aligners. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 156, n. 5, p. 694–701, 2019. ISSN 0889-5406.
- 24 MACRÌ, M.; D’ALBIS, V.; MARCIANI, R.; NARDELLA, M.; FESTA, F. Towards sustainable orthodontics: Environmental implications and strategies for clear aligner therapy. *Materials*, MDPI, v. 17, n. 17, p. 4171, 2024.
- 25 PAPADIMITRIOU, A.; MOUSOULEA, S.; GKANTIDIS, N.; KLOUKOS, D. Clinical effectiveness of invisalign® orthodontic treatment: a systematic review. *Progress in orthodontics*, Springer, v. 19, p. 1–24, 2018.

- 26 PUTRINO, A.; BARBATO, E.; GALLUCCIO, G. Clear aligners: Between evolution and efficiency—a scoping review. *International journal of environmental research and public health*, MDPI, v. 18, n. 6, p. 2870, 2021.
- 27 ŠIMUNOVIĆ, L.; BLAGEC, T.; MEŠTROVIĆ, S. Resistance of petg materials on thermocycling and brushing. *Dentistry journal*, MDPI, v. 11, n. 5, p. 135, 2023.
- 28 HARTSHORNE, J.; WERTHEIMER, M. B. Emerging insights and new developments in clear aligner therapy: a review of the literature. *AJO-DO Clinical Companion*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 311–324, 2022.
- 29 KHURSHID, Z.; NAJEEB, S.; SEFAT, F. *Advanced Dental Biomaterials*. 1. ed. Chennai: Elsevier, 2019. 728 p.
- 30 SHIREY, N.; MENDONCA, G.; GROTH, C.; KIM-BERMAN, H. Comparison of mechanical properties of 3-dimensional printed and thermoformed orthodontic aligners. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, Elsevier, v. 163, n. 5, p. 720–728, 2023.
- 31 ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A.; PAOLI, M.-A. D. Poli (tereftalato de etileno), pet: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 19, p. 121–132, 2009.
- 32 COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. d. C. de; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M. d. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 38, p. 259–267, 2015.
- 33 PAOLI, M. A. de. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.
- 34 MEMÈ, L.; NOTARSTEFANO, V.; SAMPALMIERI, F.; ORILISI, G.; QUINZI, V. Atr-ftir analysis of orthodontic invisalign® aligners subjected to various in vitro aging treatments. *Materials*, MDPI, v. 14, n. 4, p. 818, 2021.
- 35 MOHANAN, N.; MONTAZER, Z.; SHARMA, P. K.; LEVIN, D. B. Microbial and enzymatic degradation of synthetic plastics. *Frontiers in Microbiology*, Frontiers Media SA, v. 11, p. 580709, 2020.
- 36 ELIADES, T.; ELIADES, G. Intraoral ageing of aligners and attachments: Adverse effects on clinical efficiency and release of biologically-active compounds. *Korean Journal of Orthodontics*, Korean Association of Orthodontists, v. 54, n. 4, p. 199–209, 2024.
- 37 CHEN, S.-M.; HUANG, T.-H.; HO, C.-T.; KAO, C.-T. Force degradation study on aligner plates immersed in various solutions. *Journal of Dental Sciences*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 1845–1849, 2023.
- 38 RYOKAWA, H.; MIYAZAKI, Y.; FUJISHIMA, A.; MIYAZAKI, T.; MAKI, K. The mechanical properties of dental thermoplastic materials in a simulated intraoral environment. *Orthodontic waves*, Elsevier, v. 65, n. 2, p. 64–72, 2006.
- 39 KOLETSI, D.; PANAYI, N.; LASPOS, C.; ATHANASIOU, A. E.; ZINELIS, S.; ELIADES, T. In vivo aging-induced surface roughness alterations of invisalign® and 3d printed aligners. *Journal of Orthodontics*, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 50, n. 4, p. 352–360, 2023.
- 40 ELSHAZLY, T. M.; BOURAUUEL, C.; ISMAIL, A. M.; GHORABA, O.; CHAVANNE, P.; ELATTAR, H.; ALHOTAN, A. Effect of thermomechanical ageing on force transmission by orthodontic aligners made of different thermoformed materials: An experimental study. *Orthodontics & Craniofacial Research*, Wiley Online Library, 2024.
- 41 CONDÒ, R.; MAMPIERI, G.; GIANCOTTI, A.; CERRONI, L.; PASQUANTONIO, G.; DIVIZIA, A.; CONVERTINO, A.; MECHERI, B.; MAIOLO, L. Sem characterization and ageing analysis on two generation of invisible aligners. *BMC Oral Health*, Springer, v. 21, n. 1, p. 316, 2021.
- 42 PRATTO, I.; BUSATO, M. C. A.; BITTENCOURT, P. R. S. Thermal and mechanical characterization of thermoplastic orthodontic aligners discs after molding process. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 126, p. 104991, 2022. ISSN 1751-6161.
- 43 DANIELE, V.; MACERA, L.; TAGLIERI, G.; SPERA, L.; MARZO, G.; QUINZI, V. Color stability, chemico-physical and optical features of the most common petg and pu based orthodontic aligners for clear aligner therapy. *Polymers*, v. 14, n. 1, 2022. ISSN 2073-4360.
- 44 DANIELE, V.; MACERA, L.; TAGLIERI, G.; GIAMBATTISTA, A. D.; SPAGNOLI, G.; MASSARIA, A.; MESSORI, M.; QUAGLIARINI, E.; CHIAPPINI, G.; CAMPANELLA, V.; MUMMOLO, S.; MARCHETTI, E.; MARZO, G.; QUINZI, V. Thermoplastic disks used for commercial orthodontic aligners: Complete physicochemical and mechanical characterization. *Materials*, v. 13, n. 10, 2020. ISSN 1996-1944.
- 45 ZHANG, N.; BAI, Y.; DING, X.; ZHANG, Y. Preparation and characterization of thermoplastic materials for invisible orthodontics. *Dental materials journal*, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 30, n. 6, p. 954–959, 2011.
- 46 SELVARAJ, M.; MOHAIDEEN, K.; SENNIMALAI, K.; GOTHANKAR, G. S.; ARORA, G. Effect of oral environment on contemporary orthodontic materials and its clinical implications. *Journal of Orthodontic Science*, Medknow, v. 12, n. 1, p. 1, 2023.
- 47 YAN, C.; KLEINER, C.; TABIGUE, A.; SHAH, V.; SACKS, G.; SHAH, D.; DES TEFANO, V. *Petg: applications in modern medicine*. Engineered Regeneration, Elsevier, 2023.

- 48 BENLI, M.; GüMüş, B. E.; KAHRAMAN, Y.; YAğCı Özlem; ERDOğAN, D.; HUCK, O.; ÖZCAN, M. Thermal, structural and morphological characterization of dental polymers for clinical applications. *Journal of Prosthodontic Research*, v. 65, n. 2, p. 176–185, 2021.
- 49 JIA, B.; ZHANG, B.; LI, J.; QIN, J.; HUANG, Y.; HUANG, M.; MING, Y.; JIANG, J.; CHEN, R.; XIAO, Y. et al. Emerging polymeric materials for treatment of oral diseases: design strategy towards a unique oral environment. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2024.
- 50 PLOTA, A.; MASEK, A. Lifetime prediction methods for degradable polymeric materials—a short review. *Materials*, v. 13, n. 20, 2020. ISSN 1996-1944.
- 51 ÖZSOY, S.; PAMUKÇU, H.; POLAT-ÖZSOY, Ö.; ATEŞ, E. M. Color changes of nanocomposites used for clear aligner attachments: an in vitro study. *Journal of Orofacial Orthopedics/Fortschritte der Kieferorthopädie*, Springer, v. 84, n. Suppl 3, p. 266–275, 2023.
- 52 POROJAN, L.; TOMA, F. R.; GHERBAN, M. I.; VASILIU, R. D.; MATICHESCU, A. Surface topography of thermoplastic appliance materials related to sorption and solubility in artificial saliva. *Biomimetics*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 379, 2024.
- 53 LIRA, L. F.; Otero Amaral Vargas, E.; Moreira da Silva, E.; Nunes da Silva Meirelles Dória Maia, J.; ELZUBAIR, A.; Siqueira de Moraes, L.; Alvaro de Souza Camargo Jr, S.; SERRA, G.; Gomes de Souza, M. M. Effect of oral exposure on chemical, physical, mechanical, and morphologic properties of clear orthodontic aligners. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 164, n. 2, p. e51–e63, 2023. ISSN 0889-5406.
- 54 DALAIE, K.; FATEMI, S. M.; GHAFARI, S. Dynamic mechanical and thermal properties of clear aligners after thermoforming and aging. *Progress in Orthodontics*, Springer, v. 22, p. 1–11, 2021.
- 55 BAKDACH, W. M. M.; HAIBA, M.; HADAD, R. Changes in surface morphology, chemical and mechanical properties of clear aligners during intraoral usage: A systematic review and meta-analysis. *International Orthodontics*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 100610, 2022.
- 56 ŠIMUNOVIĆ, L.; AGOVIĆ, S. Čekalović; MARIĆ, A. J.; BAČIĆ, I.; KLARIĆ, E.; URIBE, F.; MEŠTROVIĆ, S. Color and chemical stability of 3d-printed and thermoformed polyurethane-based aligners. *Polymers*, v. 16, n. 8, 2024. ISSN 2073-4360.
- 57 IJIMA, M.; KOHDA, N.; KAWAGUCHI, K.; MUGURUMA, T.; OHTA, M.; NAGANISHI, A.; MURAKAMI, T.; MIZOGUCHI, I. Effects of temperature changes and stress loading on the mechanical and shape memory properties of thermoplastic materials with different glass transition behaviours and crystal structures. *European Journal of Orthodontics*, European Orthodontic Society, v. 37, n. 6, p. 665–670, 2015.
- 58 GRACCO, A.; MAZZOLI, A.; FAVONI, O.; CONTI, C.; FERRARIS, P.; TOSI, G.; GUARNERI, M. P. Short-term chemical and physical changes in invisalign appliances. *Australasian Orthodontic Journal*, v. 25, n. 1, p. 34–40, 2009.
- 59 TAMBURRINO, F.; D'ANTÒ, V.; BUCCI, R.; ALESSANDRI-BONETTI, G.; BARONE, S.; RAZIONALE, A. V. Mechanical properties of thermoplastic polymers for aligner manufacturing: in vitro study. *Dentistry Journal*, MDPI, v. 8, n. 2, p. 47, 2020.
- 60 TEKTAS, S.; THURNHEER, T.; ELIADES, T.; ATTIN, T.; KARYGIANNI, L. Initial bacterial adhesion and biofilm formation on aligner materials. *Antibiotics*, MDPI, v. 9, n. 12, p. 908, 2020.
- 61 NARONGDEJ, P.; HASSANPOUR, M.; ALTERMAN, N.; RAWLINS-BUCHANAN, F.; BARJASTEH, E. Advancements in clear aligner fabrication: A comprehensive review of direct-3d printing technologies. *Polymers*, v. 16, n. 3, 2024. ISSN 2073-4360.
- 62 BRADLEY, T. G.; TESKE, L.; ELIADES, G.; ZINELIS, S.; ELIADES, T. Do the mechanical and chemical properties of Invisalign TM appliances change after use? A retrieval analysis. *European Journal of Orthodontics*, v. 38, n. 1, p. 27–31, 03 2015.
- 63 CHEN, S.-M.; HO, C.-T.; HUANG, T.-H.; KAO, C.-T. An in vitro evaluation of aligner force decay in artificial saliva. *Journal of Dental Sciences*, v. 18, n. 3, p. 1347–1353, 2023. ISSN 1991-7902.
- 64 ATTA, I.; BOURAUDEL, C.; ALKABANI, Y.; MOHAMED, N.; KIM, H.; ALHOTAN, A.; GHONEIMA, A.; ELSHAZLY, T. Physicochemical and mechanical characterisation of orthodontic 3d printed aligner material made of shape memory polymers (4d aligner material). *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 150, p. 106337, 2024.