



Universidade Estadual Paulista - UNESP
Faculdade de Odontologia de Araraquara

HUGO HENRIQUES ALVIM

ESTUDO DOS FOTOINICIADORES
UTILIZADOS EM RESINAS COMPOSTAS

Orientador: José Roberto Cury Saad

Araraquara
2008

HUGO HENRIQUES ALVIM

*Estudo dos fotoiniciadores utilizados em resinas
compostas*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas – Área de Dentística Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do título de Doutor em Dentística Restauradora.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Cury Saad

ARARAQUARA
2008

Hugo Henriques Alvim

*Estudo dos fotoiniciadores utilizados em resinas
compostas*

Comissão Julgadora

Tese para obtenção do grau de Doutor

Presidente e Orientador: Prof. Dr. José Roberto Cury Saad

2° Examinador: Prof. Dr. Rodrigo de Castro Albuquerque

3° Examinador: Prof. Dr. Walison Arthuso Vasconcellos

4° Examinadora: Profa. Dra. Maria Salete Machado Cândido

5° Examinador: Prof. Dr. Osmir Batista de Oliveira Júnior

Araraquara, 26 de março de 2008

Hugo Henriques Alvim

Dados Curriculares

Nascimento: 03/02/1977 – Belo Horizonte – Minas Gerais

Filiação: Daute Henriques
Maria Helena Alvim

1997/2000: Curso de Graduação
Faculdade de Odontologia da Universidade
de Itaúna

2001-2003: Curso de Especialização em Dentística
Restauradora pela Faculdade de Odontologia de
Araraquara – UNESP

2003-2005: Curso de pós-graduação em Dentística
Restauradora, nível Mestrado – Faculdade de
Odontologia de Araraquara – UNESP

2005-2008: Curso de pós-graduação em Dentística
Restauradora, nível Doutorado – Faculdade de
Odontologia de Araraquara – UNESP

Dedicatória

Aos meus pais, Daute e Maria Helena, que me ensinaram os primeiros passos e me encorajaram nos primeiros vôos. Obrigado por me mostrarem que os desafios fortalecem e que é necessário encará-los com coragem. E que os fracassos existem para que exercitemos a humildade e saibamos sempre recomeçar. Sinto vocês tão perto, mesmo quando estão distantes... Foi necessário que eu tomasse o mundo, buscasse os meus sonhos.

Aos meus irmãos, Lívia e Daute, que sempre estiveram ao meu lado, motivando e torcendo pelo meu sucesso. Sem sua presença e apoio nada seria tão valioso e possível. Palavras, atos, fidelidade e companheirismo são para sempre.

À minha esposa Kíl. Sem teu amor minha vida seria nublada e opaca, repleta de obstáculos intransponíveis. Tua presença, no entanto, ilumina-me e revigora-me, fortalece meu desejo de seguir adiante, com a confiança de que estarás caminhando a meu lado onde quer que eu esteja.

Agradecimentos

À Faculdade de Odontologia de Araraquara – Unesp, na pessoa da sua diretora Prof.^a Dr.^a Rosemary Adriana Chierici Marcantônio e do vice diretor Prof. Dr. José Cláudio Martins Segalla.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. José Roberto Cury Saad, que sempre me motivou a executar meu projeto, apoiando-me nos momentos difíceis e compartilhando comigo as alegrias de cada etapa vencida. Ao longo do curso, o Prof. Saad se mostrou não apenas um excelente Mestre, mas também um grande amigo.

Aos professores do Departamento de Dentística Restauradora, Marcelo Ferrarezi de Andrade, Maria Salete Machado Cândido, Osmir Batista de Oliveira, Sizenando de Toledo Porto Neto, Welington Dinelli e Sillas Loureiro Duarte Júnior.

Ao meu também amigo e Professor Dr. Rodrigo de Castro Albuquerque, que me conduziu ao caminho de Araraquara e acompanhou de perto minha formação profissional, sempre me incentivando a alcançar meus objetivos. Rodrigo, você é o exemplo a ser seguido, e me espelho em você para realizar meus sonhos.

Ao meu amigo e colega Professor Dr. Walison Arthuso Vasconcellos, que percorreu comigo as trilhas da Pós-Graduação em Araraquara, companheiro em nossas inúmeras viagens e sempre presente nos momentos de dificuldade.

Ao Instituto de Química de Araraquara, em especial a Alexandre Gatti e aos Professores Sidney e Younnes, pelo desenvolvimento e execução da parte experimental. Obrigado por toda a tolerância e boa vontade durante minhas visitas ao Instituto.

Ao Instituto de Física da USP de São Carlos, em especial à Professora Alessandra Rastelli e ao Professor Vanderlei.

Aos meus colegas do curso de Doutorado: Adriana, André, Adriano, Caroline, Cristiane, Darlon, Elídio, Martin e Patrícia. Os momentos que passamos juntos serão lembrados pelo resto de minha vida.

Aos colegas da Pós Graduação: Renato Queiroz, Victor, Nielli, Willian, Benícia, Ubiraci, Milko, e a todos que dividiram alegrias comigo em minha passagem por Araraquara.

Aos funcionários do Departamento de Odontologia Restauradora: Marinho, Vanderley, Donas Cidas, Adriana e Creuza, pelo convívio diário, sempre nos recebendo com um sorriso.

Aos funcionários da Biblioteca, em especial à Maria Helena, por toda orientação durante minha Tese.

Aos amigos que acompanharam de longe esta caminhada: Wilson, Rodrigo Aliprandi, Rodrigo Caillaux, André, Denis e Maurício.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos, que possibilitou a execução deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta ajudaram na realização deste trabalho para que hoje pudesse alcançar o título de Doutor.

Muito Obrigado.

Agradecimentos Especial

Gostaria de agradecer especialmente à Biodinâmica Ltda, em especial ao Sr. Edilson Sanches Calvo, pela fabricação e fornecimento das resinas compostas utilizadas nestes estudos.

Sumário

Resumo	11
Abstract.....	14
Introdução.....	16
Proposição.....	18
Capítulo 1.....	19
Capítulo 2.....	40
Capítulo 3.....	64
Considerações finais.....	86
Referências.....	87

Alvim HH. Estudo dos fotoiniciadores utilizados em resinas compostas [tese doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2008.

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar as características de diferentes fotoiniciadores com potencial para serem utilizados em resinas compostas. Foram utilizadas as resinas compostas: Filtek Z250 A3 (FZA3); Filtek Z-250 Incisal (FZI); Pyramid Enamel A1 (PEA1); Piramyd Enamel Translucent (PET); Filtek Supreme A3E (FSA3) e Filtek Supreme GT (FSGT). Foram pesados 500mg de cada resina e dissolvidos em 1,0 ml de metanol. As amostras foram centrifugadas para acelerar a sedimentação das partículas inorgânicas. Foram pipetados 0,8 ml da solução sobrenadante e analisados por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS). Os resultados foram comparados a soluções de canforoquinona pura, utilizadas como padrão. O teste de T Student, ($p=0,05$), comparou os resultados entre as cores de cada marca comercial. Observou-se menor quantidade de canforoquinona na cor incisal da resina Filtek Z-250 (FZI) quando comparada a cor A3 (FZA3). Por outro lado, a resina Filtek Supreme apresentou quantidade de canforoquinona estatisticamente superior na cor Incisal. Na resina Pyramid Enamel foi encontrada canforoquinona apenas na cor A1, sendo que o fotoiniciador utilizado na cor Translucent não foi identificado. Baseado nos dados obtidos pode-se concluir que uma mesma marca comercial de resina composta pode apresentar diferenças na quantidade e no tipo de fotoiniciador utilizado. Em seguida investigamos a reação de polimerização de quatro compósitos experimentais por fotocalorimetria, utilizando diferentes fotoiniciadores. Esta técnica permite estimar o grau de conversão (GC) e parâmetros da cinética da reação como a aceleração da reação

em tempo real. Foi elaborada uma resina composta experimental, a base de Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m) e partículas de carga silanizadas (79% m/m). Este compósito foi dividido em quatro grupos, que receberam os seguintes fotoiniciadores: canforoquinona (CQ), 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD), óxido mono-acilfosfínico (Lucirin TPO) e óxido bis-acilfosfínico (Irgacure 819). A reação de polimerização destes quatro compósitos experimentais foi analisada em um scanner de calorimetria diferencial (DSC Q100 TA Instruments) com um acessório de fotocalorimetria acoplado (PCA TA Instruments). O Irgacure 819 obteve os maiores resultados, tanto em calor liberado quanto em velocidade de reação, seguido do Lucirin TPO. A CQ obteve os menores resultados de calor liberado, e o PPD demonstrou uma velocidade de reação significativamente menor que os outros fotoiniciadores testados. Na terceira parte o objetivo foi avaliar a microinfiltração marginal de cavidades classe V restauradas com resinas compostas contendo diferentes fotoiniciadores. Foi formulada uma resina composta experimental, a base de Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m) e partículas de carga silanizadas (79% m/m). Esta resina foi dividida em quatro grupos, que receberam diferentes fotoiniciadores: Canforoquinona (CQ); fenil propanodiona (PPD); óxido mono-acil fosfínico (Lucirin TPO); e óxido bisacilfosfínico (Irgacure 819). A resina contendo CQ recebeu também o co-iniciador ácido benzoico 4-(dimetilamino) etil éster (DMABEE). Foram selecionados dezesseis terceiros molares humanos hígidos e divididos em 4 grupos. Os dentes receberam preparos cavitários classe V em suas faces vestibular e lingual, e foram submetidos a infiltração por corante. Os dados foram avaliados de forma independente para esmalte e dentina, e os resultados analisados pelo teste de Kruskal-Wallis. Para esmalte o Lucirin TPO apresentou os maiores escores de microinfiltração, sendo que os demais fotoiniciadores

não apresentaram diferença estatística entre si. Para dentina os menores escores foram obtidos pelo PPD. Os maiores escores foram obtidos pelo Irgacure 819 e pelo Lucirim TPO. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que fotoiniciadores com diferentes cinéticas de reação podem alterar os escores de microinfiltração marginal de uma resina composta.

Palavras-chave: Resinas compostas; luz; cromatografia gasosa; polímeros; espectrometria de massas.

Alvim HH. Study of photoinitiators used in composite resins [tese doutorado].

Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2008.

Abstract

To identify and quantify the camphorquinone (CQ) used in different brands of composite resins as a function of the shade analyzed. Filtek Z250 A3 (FZA3), Filtek Z-250 Incisal (FZI), Pyramid Enamel A1(PEA1), Pyramid Enamel Translucent (PET), Filtek Supreme A3E (FSA3) and Filtek Supreme GT (FSGT) were used. Five hundred milligrams of each resin were weighed and then dissolved in 1.0 ml of methanol. The samples were centrifuged to accelerate the sedimentation of the inorganic particles. 0.8 ml of the supernatant solution was collected with a pipette and assessed under gas chromatography coupled to the mass spectrometer (GC-MS). The results were compared to pure CQ solutions, used as a standard. Student's *t*-test, ($p = 0.05$) significant at the level of 5%, compared the results of each brand shade. A smaller amount of camphorquinone was found in Filtek Z-250 (FZI) resin incisal shade when compared to (FZA3) A3 shade. On the other hand, Filtek Supreme resin featured a statistically larger camphorquinone amount in the incisal shade. In Pyramid Enamel resin camphorquinone was found only in shade A1, while the photoinitiator used in the Translucent shade was not identified. Then we investigate the reaction of polymerization of four experimental composites by fotocalorimetria, using different photoinitiators. This technique allows estimating the degree of conversion (GC) and kinetic parameters of the reaction as the acceleration of the reaction in real time. It was drawn up a composite resin experimental, the basis of Bis-GMA (14.5% m / m), UDMA (6.5% m / m) and particulate load silanizadas (79% m / m). This composite was divided

into four groups, which received the following fotoiniciadores: camphorquinone (CQ), 1-phenyl-1,2-propanodione (PPD), MAPO (Lucirin TPO) and BAPO (Irgacure 819). The reaction of polymerization of these four experimental composite was analyzed in a differential scanner calorimetry (DSC Q100 TA Instruments) with an enhancement of photocalorimetry coupled (PCA TA Instruments). Irgacure 819 got the greatest results in both heat released as a speed of reaction, followed by Lucirim TPO. The CQ returned minors results of heat released, and PPD showed a speed of reaction significantly lower than other fotoiniciadores tested. The next study was to evaluate marginal microleakage in class V cavities restored with composite resin containing different photoinitiators. An experimental composite resin was formulated, base don Bis-GMA (14.5 wt%), UDMA (6,5 wt%) and silanized load particles (79 wt%). This resin was divided into four groups that had different photoinitiators incorporated within: Camphorquinone (CQ); phenylpropanedione (PPD); monoacylphosphine oxide (lucirim TPO); and bisacylphosphine oxide (Irgacure 819). The resin containing CQ also received the co-initiator benzoic acid, 4-(dimethylamino)-, ethyl ester (DMABEE). Sixteen intact human third molars were selected, and then divided into 4 groups. The teeth received class V cavity preparations in their buccal and lingual surfaces, and were submitted to dye leakage. Data were analyzed independently for both enamel and dentin, and results were assessed by Kruskal-Walis' test. Lucirim TPO presented the highest microleakage scores for enamel, whereas the other photoinitiators have not demonstrated statistical difference among them. The lowest scores were obtained by PPD for dentin. The highest scores were achieved by Irgacure 819 and Lucirim TPO. Photoinitiators with different reaction kinetics can alter marginal microleakage scores in a composite resin.

Keywords: Composite resins; light; gas chromatography; polymers; mass spectrometry.

Introdução

Os profissionais da área odontológica sempre encontraram desafios na restauração direta dos dentes anteriores. No início da década de 60, o cimento de silicato e as resinas acrílicas eram os únicos materiais disponíveis para essa finalidade, uma vez que apresentavam cor próxima às estruturas dentais e proporcionavam uma relativa estética. No entanto, o cimento de silicato apresentava alta solubilidade e baixa resistência mecânica, o que contra-indicava seu uso para restaurações extensas, que envolviam áreas de maior esforço. Já a resina acrílica apresentava grande contração de polimerização, que mesmo associada à técnica de condicionamento ácido do esmalte, proporcionava altos índices de infiltração marginal².

Este cenário começou a mudar em 1963, quando Bowen¹ associou partículas de sílica tratadas com vinil-silano a uma matriz resinosa de Bisfenil-Glicidil Metacrilato (Bis-GMA). Esse novo material apresentava melhores propriedades mecânicas e estéticas, além da contração de polimerização em média de 2% em volume, bem menor quando comparado aos 6% das resinas acrílicas.

Desde então, as melhorias neste novo compósito contribuíram para que o material restaurador direto se tornasse mais utilizado na clínica odontológica, uma vez que é insolúvel, estético, resistente à desidratação, de baixo custo, de fácil manipulação e biocompatível^{2,4}. Dentre as mudanças ocorridas ao longo dos anos as mais significativas foram nas partículas de carga e nos monômeros utilizados. Já os fotoiniciadores não tiveram alterações significativas, sendo a canforoquinona o

fotossensibilizante mais utilizado desde a introdução dos sistemas ativados por luz visível, na década de 80.

Nos últimos anos novos fotoiniciadores foram propostas para o uso em resinas compostas. No entanto existem poucos estudos a respeito de seu desempenho. Foram lançadas algumas marcas de compósitos utilizando outros fotoiniciadores, associados ou não à canforoquinona, como será demonstrado no capítulo 1 desta Tese. Entretanto, devido às variações na constituição das resinas compostas de marcas diferentes, fica praticamente impossível avaliar as alterações relativas apenas ao uso de um novo fotoiniciador. Por este motivo, os capítulos 2 e 3 deste trabalho utilizam uma resina composta experimental, com mesma composição monomérica e tipo de carga, variando apenas o fotoiniciador. Isto possibilita a obtenção de resultados mais confiáveis, favorecendo a comparação apenas entre os fotoiniciadores testados, e não entre marcas comerciais de resinas compostas.

Proposição

Neste estudo nos propomos a:

- 1- Verificar o uso da canforoquinona em resinas compostas comerciais, avaliando as diferentes concentrações utilizadas em função da cor testada, assim como o uso de diferentes fotoiniciadores
- 2- Comparar o desempenho de resinas compostas utilizando diferentes fotoiniciadores quanto a cinética de reação e ao grau final de conversão.
- 3- Avaliar a influência dos fotoiniciadores na micronfiltração marginal de restaurações de resinas compostas.

Capítulo 1

Análise da canforoquinona em resinas compostas em função da cor

Artigo publicado no periódico Dental Materials

Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, de Oliveira JE, Saad JR. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. Dent Mater. 2007;23:1245-9.

Resumo

O objetivo deste estudo foi identificar e quantificar os fotoiniciadores utilizados em diferentes marcas comerciais de resinas compostas em função da cor analisada. Foram utilizadas as resinas compostas: Filtek Z250 A3 (FZA3); Filtek Z-250 Incisal (FZI); Pyramid Enamel A1 (PEA1); Piramyd Enamel Translucent (PET); Filtek Supreme A3E (FSA3) e Filtek Supreme GT (FSGT). Foram pesados 500mg de cada resina e dissolvidos em 1,0 ml de metanol. As amostras foram centrifugadas para acelerar a sedimentação das partículas inorgânicas. Foram pipetados 0,8 ml da solução sobrenadante e analisados por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS). Os resultados foram comparados a soluções de canforoquinona pura, utilizadas como padrão. O teste de T Student, ($p=0,05$), comparou os resultados entre as cores de cada marca comercial. Observou-se menor quantidade de canforoquinona na cor incisal da resina Filtek Z-250 (FZI) quando comparada a cor A3 (FZA3). Por outro lado, a resina Filtek Supreme apresentou quantidade de canforoquinona estatisticamente superior na cor Incisal. Na resina Pyramid Enamel foi encontrada canforoquinona apenas na cor A1, sendo que o fotoiniciador utilizado na cor Translucent não foi identificado. Baseado nos dados obtidos pode-se concluir que uma mesma marca comercial de resina composta pode apresentar diferenças na quantidade e no tipo de fotoiniciador utilizado.

Palavras-chave: Resinas compostas, luz, cromatografia gasosa, polímeros; espectrometria de massa .

Abstract

To identify and quantify the camphorquinone (CQ) used in different brands of composite resins as a function of the shade analyzed. Filtek Z250 A3 (FZA3), Filtek Z-250 Incisal (FZI), Pyramid Enamel A1(PEA1), Pyramid Enamel Translucent (PET), Filtek Supreme A3E (FSA3) and Filtek Supreme GT (FSGT) were used. Five hundred milligrams of each resin were weighed and then dissolved in 1.0 ml of methanol. The samples were centrifuged to accelerate the sedimentation of the inorganic particles. 0.8 ml of the supernatant solution was collected with a pipette and assessed under gas chromatography coupled to the mass spectrometer (GC-MS). The results were compared to pure CQ solutions, used as a standard. Student's *t*-test, ($p = 0.05$) significant at the level of 5%, compared the results of each brand shade. A smaller amount of camphorquinone was found in Filtek Z-250 (FZI) resin incisal shade when compared to (FZA3) A3 shade. On the other hand, Filtek Supreme resin featured a statistically larger camphorquinone amount in the incisal shade. In Pyramid Enamel resin camphorquinone was found only in shade A1, while the photoinitiator used in the Translucent shade was not identified.

Keywords: Composite resins; light; gas chromatography; polymers; mass spectrometry.

Introdução

As primeiras resinas compostas lançadas no mercado apresentavam um processo de polimerização química, e geralmente, eram compostas por um sistema pasta-pasta ou pó-líquido, que deveriam ser misturados para que o processo de cura se desenvolvesse.

As resinas de presa química dominaram a Odontologia até a década de 70, quando surgiram os sistemas polimerizados por luz ultravioleta. Devido às vantagens como o total controle do tempo de trabalho e a menor inclusão de bolhas no corpo da restauração, as resinas fotoativadas ganharam grande aceitação por parte dos profissionais. No entanto, a baixa profundidade de polimerização da luz ultravioleta, associada aos riscos que este tipo de radiação acarretam aos tecidos vivos, fizeram com que este sistema cedesse lugar às resinas fotoativadas por luz visível, que dominam o mercado até os dias de hoje [1,2].

Estes materiais possuem um agente iniciador sensível à luz, geralmente, uma alfa-dicetona. Dentre as dicetonas disponíveis, a mais utilizada é a canforoquinona (CQ). Esse fotossensibilizante absorve luz com comprimento de onda entre 460 e 480 nm, atingindo um estado de excitação triplete. Somente a canforoquinona é capaz de gerar radicais livres, entretanto, podemos potencializar essa reação com a adição de uma amina terciária, que funcionaria como agente redutor, caracterizando um sistema fotoiniciador dicetona / amina [1,3,4,5,6,7,8,9,10].

As características de cura de um compósito são altamente dependentes do tipo e quantidade de fotoiniciadores presentes. A CQ é o agente fotossensibilizante utilizado na maioria das marcas comerciais disponíveis no mercado. O aumento na

quantidade de canforoquinona das resinas compostas leva a um maior grau de conversão dos monômeros, melhorando as propriedades mecânicas e biológicas destes materiais [8,10]. Estudos demonstraram que há um patamar ideal para a concentração de CQ. Acima desta concentração não há benefícios para o grau final de conversão. [6,7]. A CQ se apresenta como um pó de cor amarelo intenso. Adicionalmente ela possui um pobre efeito de “photobleaching”, o que faz com que sua cor amarela permaneça após a irradiação com luz, o que dificulta sua incorporação quando se deseja resinas compostas de cores claras [5,6,11]. Já nas cores escuras há uma perda de sua reatividade devido à absorção da luz por pigmentos e corantes do compósito, levando a diminuição da intensidade da luz efetiva.

Um maior grau de conversão confere ao material restaurador melhores propriedades mecânicas, como: resistência ao desgaste, à compressão, ao cisalhamento e também maior dureza [4,5,6]. Por outro lado, uma polimerização insuficiente do compósito favorece a liberação dos seus componentes, sendo os maiores responsáveis pela prevalência de alergia dérmica por contato com materiais poliméricos. Assim, uma melhor polimerização do material melhora também sua biocompatibilidade, uma vez que esta está associada, principalmente, à natureza e quantidade de monômeros residuais liberados [12].

O amarelamento causado pela incorporação de canforoquinona não é crítico para resinas de maior saturação de cor. No entanto, a sua incorporação é dificultada em cores muito claras e translúcidas, o que pode levar, em alguns casos, a uma menor adição deste fotoiniciador, o que pode levar a alteração nas propriedades finais do material.

Os fabricantes não declaram todos os compostos químicos presentes em seus produtos, nem a concentração dos mesmos. Essas informações são de suma importância para que o clínico possa avaliar a compatibilidade de sua resina composta com a sua unidade fotopolimerizadora, além de poder prevenir possíveis reações alérgicas dos pacientes [13,14].

O objetivo deste trabalho é verificar o uso da canforoquinona em resinas compostas comerciais, avaliando as diferentes concentrações utilizadas em função da cor testada, assim como o uso de diferentes fotoiniciadores

Material e métodos

Para este estudo, foram escolhidas as resinas compostas listadas na Tabela 1. Foram utilizadas sempre duas cores de cada marca comercial, sendo uma cor translúcida e uma cor A3, com exceção da resina Pyramid Enamel, que não é fabricada na cor A3, sendo utilizada a cor A1.

Tabela 1: Resinas compostas utilizadas.

<i>GRUPO</i>	<i>MATERIAL</i>	<i>COR</i>	<i>FABRICANTE</i>	<i>LOTE</i>
FZI	Filtek Z-250	I	3M-ESPE	3F6
FZA3	Filtek Z-250	A3	3M-ESPE	3KL
PET	Pyramid Enamel	Translucent	Bisco	0400002491
PEA1	Pyramid Enamel	A1	Bisco	0300009750
FSGT	Filtek Supreme	GT	3M-ESPE	4AL
FSA3	Filtek Supreme	A3E	3M-ESPE	3AM

Para a extração da parte orgânica das resinas, foram pesados 500 mg de cada material, utilizando uma balança analítica e inseridos em eppendorfs com capacidade para 1250 μ l (Figura 1). Em cada eppendorf, foi adicionado 1000 μ l de metanol grau HPLC (Figura 2) e levado ao aparelho de ultra-som por 10 minutos para favorecer a extração (Figura 3).

Em seguida, os eppendorfs foram centrifugados em uma micro centrífuga a uma velocidade de 13000 RPM por 200 segundos para aumentar a eficiência de sedimentação das partículas de carga (Figuras 4 e 5). Foram pipetados 800 μ l da porção sobrenadante de cada eppendorf e transferido para vials individuais, devidamente

identificados (Figura 6). Foram realizadas seis extrações para cada grupo testado (n=6), totalizando 36 amostras a serem analisadas.

As amostras foram injetadas no aparelho de cromatografia gasosa (GC-17A - SHIMADZU) acoplado ao espectrômetro de massa (QP5050 – SHIMADZU) (Figura 7). Para o teste, foi utilizada uma coluna SPB-5 e uma rampa de temperatura de 40 a 280° C em 40 minutos.



Figura 1 – Eppendorf contendo a resina composta.



Figura 2 – Adição de 1000 μ l de metanol.

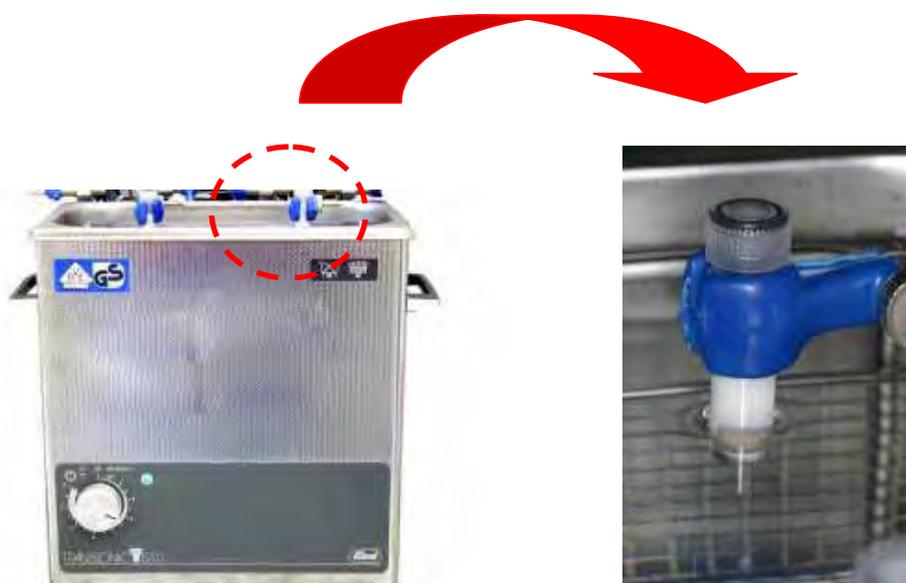


Figura 3 – Eppendorf em ultra-som para favorecer o processo de extração.



Figura 4 - Micro centrífuga utilizada.

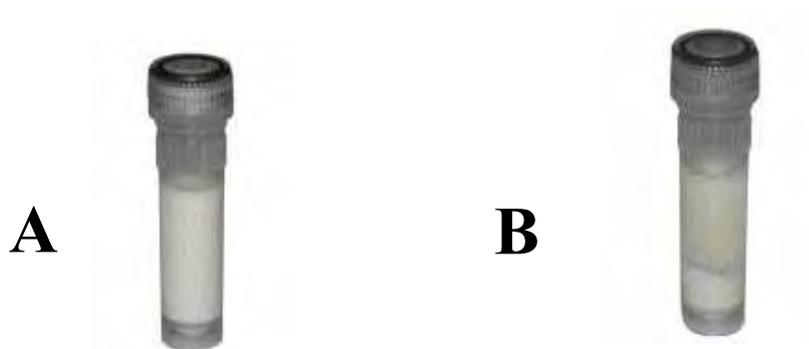


Figura 5 – Eppendorf antes (A) e após (B) a centrifugação .



Figura 6 – Vial contendo a solução sobrenadante.



Figura 7 – Cromatógrafo Shimadzu acoplado ao espectrômetro de massa.

Quantificação:

Para construir uma curva de calibração, utilizou-se canforoquinona (CQ) 97% (Sigma Aldrich), contendo alto grau de pureza e nenhuma purificação adicional. A CQ foi dissolvida em metanol, grau HPLC, para obtenção de soluções nas concentrações de 1,25 ppm; 0,625 ppm; 0,3125 ppm; 0,156 ppm; 0,078 ppm e 0,039 ppm (Figura 08). Estas soluções foram injetadas no cromatógrafo sob as mesmas condições de análise descritas anteriormente para as amostras, obtendo-se a curva de calibração, conforme o GRÁFICO 1.



Figura 8 – Balões volumétricos de 2,0 ml contendo diferentes diluições da solução padrão.

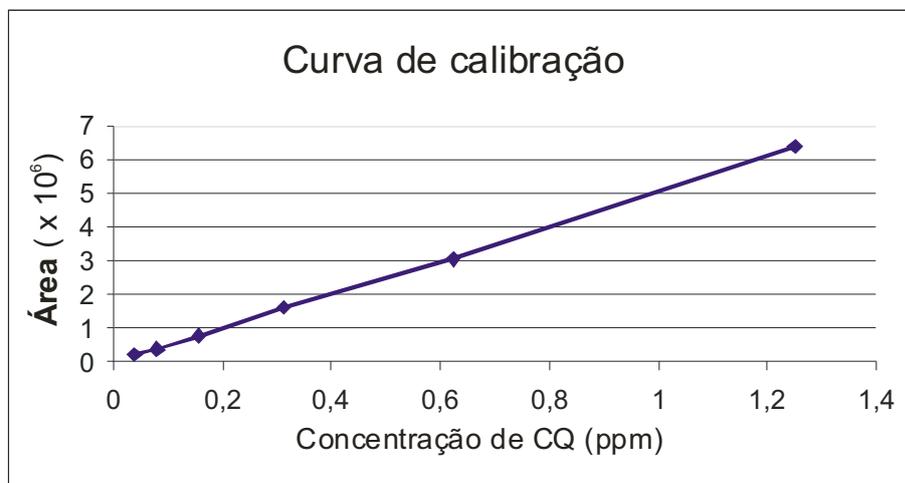


Gráfico 1: Curva de calibração obtida pela relação das áreas dos picos em função da concentração de CQ.

Estatística:

Como o objetivo do trabalho foi comparar a quantidade de canforoquinona apenas entre as cores de uma mesma marca, os resultados foram analisados pelo teste de T-Student, significativo no nível de 5%. Este teste comparou apenas os grupos de mesma marca comercial, não sendo realizado, portanto, nenhuma comparação estatística entre marcas comerciais diferentes.

Resultados

Com base na reta traçada na curva de calibração, foi possível estabelecer a sua equação, dada por: $y = 5,09 \cdot 10^6 x - 18793$, onde y = área do pico e x = concentração (em ppm). Com esta equação foi possível converter os resultados obtidos

no cromatograma em concentração (ppm), e posteriormente em % p/p, conforme Tabela 2 e Gráfico 2.

A Figura 9 mostra o cromatograma da canforoquinona pura, e a Figura 10, o espectro de massa de uma das resinas avaliadas. O pico da canforoquinona é o correspondente à 166 u.m.a.(unidade de massa atômica)

Tabela 2: Quantidade de Canforoquinona presente em cada grupo (% p/p).

GRUPO	QUANTIDADE DE CQ (P/P)
FZI	0,027%
FZA3	0,054%
PET	0,000%
PEA1	0,050%
FSGT	0,082%
FSA3	0,059%

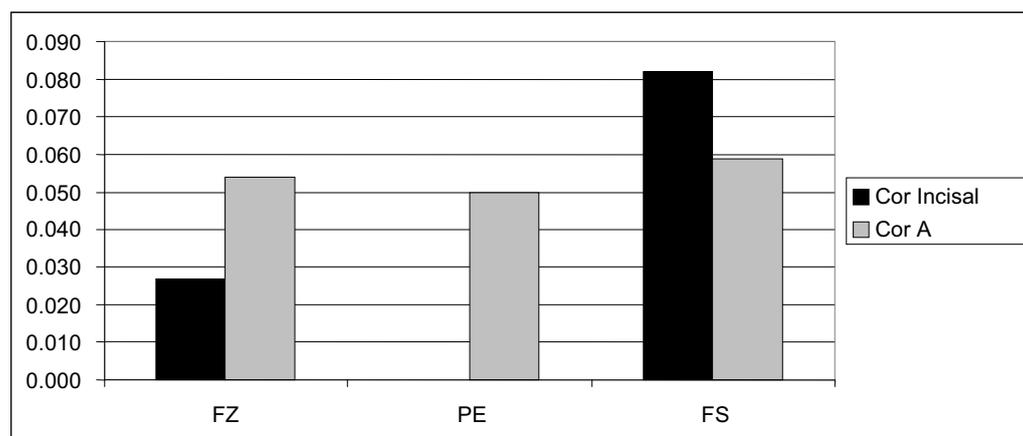


Gráfico 2 – Quantidade de canforoquinona em função da marca comercial e da cor testada.

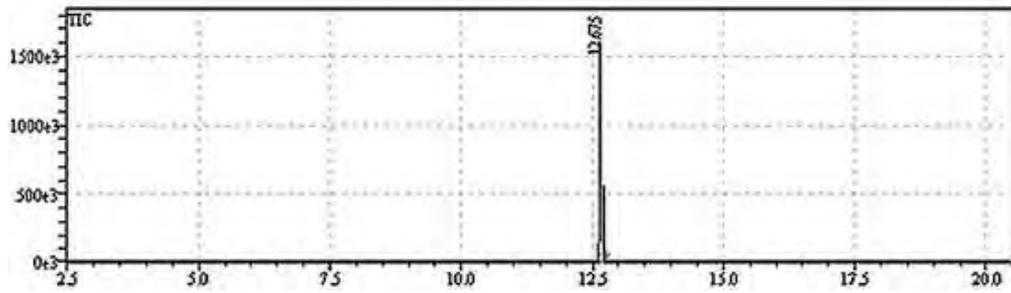


Figura 9 – Cromatograma das soluções padrão. O pico corresponde à CQ.

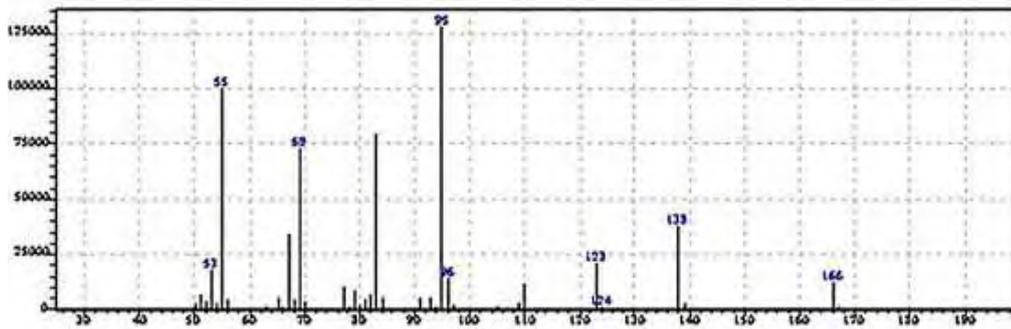


Figura 10 – Espectro de massa das resinas compostas. O pico em 166 corresponde à CQ.

Discussão

O fotoiniciador mais utilizado nos polímeros odontológicos é a canforoquinona [2,5,11,12,13,15,16,17,18]. Por se tratar de um fotoiniciador do Tipo II, a canforoquinona atua melhor como fotossensibilizante, necessitando de um co-iniciador para maior eficiência na produção de radicais livres. Para esta finalidade, são adicionadas aminas terciárias, que funcionam como agentes redutores ou doadores de hidrogênio.

A canforoquinona, ao ser irradiada por uma fonte de luz apropriada, absorve os comprimentos de onda próximos a 470 nm e faz a transição $n-\pi^*$ do grupo dicarbonil, transferindo-se para um estado excitado tripleto, com tempo de meia vida de apenas 0,05 ms. A canforoquinona excitada atrai as moléculas de amina terciária e a transferência de um elétron da amina para a canforoquinona forma um complexo denominado “Exciplex”, com fortes características de transferência de carga [2,5,6,18] (Figura 11). No Exciplex, a amina transfere um hidrogênio localizado no carbono α para a dicetona, resultando na produção de um radical amino e um radical cetila (Figuras 12 e 13). O radical amino, derivado da amina, é responsável pelo início da reação de polimerização, enquanto o radical cetila da canforoquinona é inativo [1,3,5,11,18].

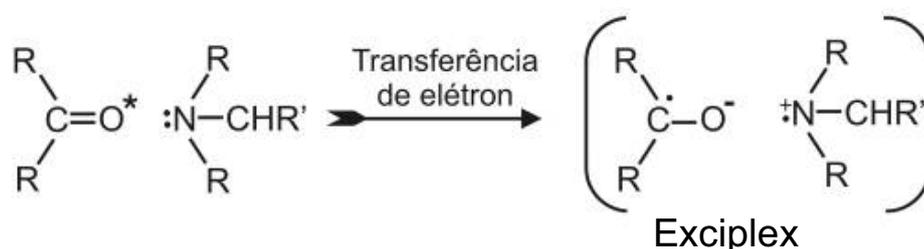


Figura 11 – Absorção da luz e formação do Exc



Figura 12 – Transferência da amina para a cetona.



Figura 13 – Radicais formados pela canforoquinona e amina

A canforoquinona foi identificada em quase todas as amostras testadas, sendo que somente a resina Pyramid Enamel na cor Translucent (PET) não utiliza este fotoiniciador.

A canforoquinona apresenta-se como um pó de coloração amarelo intenso [5,6,9,11,17,19]. Sua cor característica se deve ao seu cromóforo, que por absorver luz na região de 470 nm, reflete uma cor resultante na faixa do amarelo-laranja. Alguns fotoiniciadores quebram seu cromóforo após a irradiação, perdendo sua cor amarela, em um processo chamado “photobleaching”. Entretanto a CQ apresenta um pobre “photobleaching”, mantendo a mesma cor após a geração de radicais livres. Essa característica limita a adição de canforoquinona aos compósitos, uma vez que ela pode torná-los excessivamente amarelos, comprometendo o resultado estético final. [2,17,19]. Da mesma forma que a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento dos compósitos, a adição de grandes quantidades de amina terciária pode resultar no escurecimento tardio destes materiais, como ocorre nas resinas de presa química

[6,9,17].

As propriedades finais dos compósitos contendo canforoquinona são dependentes da quantidade de agente fotoiniciador e do tipo de amina terciária utilizada [2]. Krishnan & Yamuna [19] verificaram que as propriedades mecânicas de resinas compostas aumentam rapidamente com o acréscimo de CQ, atingindo máximos valores entre 0,25 e 0,5%. Acima destas concentrações não há melhorias, demonstrando a existência de um limite efetivo para este fotoiniciador. Yoshida & Greener [6,7] também verificaram uma quantidade ideal de amina terciária e um rápido aumento no grau de conversão com a adição de co-iniciador, atingindo valores máximos com 1,5 mmol% de amina terciária (para uma concentração de CQ igual a 0,5 mmol%) Acima destes valores o grau de conversão se mantém constante. Isto demonstra que é necessário uma concentração de amina três vezes maior que a de CQ para se obter os melhores resultados. O trabalho de Taira et al.[17] demonstrou que a canforoquinona é adicionada às resinas compostas em concentrações que variam de 0,17 a 1,03% em peso da parte resinosa. As resinas de micropartículas apresentam menor quantidade de canforoquinona que as resinas de partículas convencionais. Esses resultados são concordantes com o de Shintani et al. [16], que verificaram menor quantidade de canforoquinona nas resinas microparticuladas. Segundo esses autores, as resinas microparticuladas necessitam de menos canforoquinona devido à menor quantidade de cargas inorgânicas, que dificultam a penetração da luz pelo corpo da resina. Já segundo Taira et al. [17], as resinas com maior quantidade de partículas são capazes de mascarar melhor o amarelamento produzido pela incorporação de canforoquinona, possibilitando maiores concentrações sem afetar o resultado estético final. Ambos os autores utilizaram a técnica de cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa (GC-

MS) para detecção e quantificação da canforoquinona em resinas compostas comerciais.

Os valores de canforoquinona encontrados no presente trabalho, dentre as resinas que utilizam este fotoiniciador, variaram entre 0,027% p/p e 0,092% p/p. Esses resultados são concordantes com Shintani et al.[16], que encontraram concentrações de CQ entre 0,032% p/p e 0,095% p/p. Porém, esses autores avaliaram diferentes marcas comerciais de resinas compostas, comparando os resultados entre materiais de partículas convencionais e micropartículas, sem qualquer menção referente à cor de resina utilizada. O mesmo ocorreu no trabalho de Taira et al. [17], onde foram comparadas apenas marcas comerciais, sem citar as cores testadas. Os resultados encontrados por esses últimos autores podem parecer discrepantes dos demais, pois o conteúdo de CQ variou de 0,17 a 1,03 % p/p. No entanto, eles calcularam a quantidade de canforoquinona em relação apenas à fase resinosa. Se considerarmos que as resinas apresentam, em média, de 60 a 80% de carga inorgânica, os resultados passam a ser semelhantes aos encontrados em nosso estudo e no de Shintani et al.[16] (aproximadamente 0,04 a 0,275% p/p de CQ).

Em nossos resultados todas as marcas apresentaram diferenças na quantidade de CQ presente nas cores testadas. A resina Filtek Z-250 apresentou estatisticamente menos canforoquinona na cor Incisal (FZI) quando comparada à cor A3 (FZA3). Uma menor quantidade de canforoquinona afeta diretamente o grau de conversão do material, alterando suas propriedades mecânicas. Já a resina Filtek Z-250 na cor A3 pode incorporar maior quantidade de canforoquinona, uma vez que o amarelamento característico desta substância não causa tantos prejuízos às propriedades estéticas do material.

A resina Pyramid Enamel na cor A1 (PEA1) apresentou um conteúdo de

canforoquinona similar às outras marcas testadas. No entanto, o teste de GC-MS não detectou qualquer quantidade deste fotoiniciador na cor Translucent (PET). O fabricante recomenda na bula deste material que sejam utilizados aparelhos fotopolimerizadores com amplo espectro de emissão para as cores Translucent e Neutral, desaconselhando o uso de aparelhos Laser e LEDs. Os resultados da análise com GC-MS comprovam a opção do fabricante por um fotoiniciador diferente da canforoquinona em cores translúcidas. Não foi possível identificar o fotoiniciador utilizado apenas pelo espectro de massa. Para uma identificação confiável é desejável que se obtenha uma amostra pura desta substância para ser utilizada como padrão.

A resina Filtek Supreme apresentou quantidade de canforoquinona estatisticamente maior na cor GT (FSGT). No entanto, esta marca comercial é a única onde o fabricante declara existir diferença no tipo e na quantidade de partículas de carga. Segundo o fabricante, as cores incisais, dentre elas a GT, são as únicas que não apresentam radiopacidade. Estas cores utilizam como carga uma combinação de agregados de sílica com tamanho entre 0,6 a 1,4 μm , combinados a partículas de sílica não aglomeradas e não agregadas com 75 nm de tamanho. O conteúdo de carga das cores incisais é de 72,5% em peso. As outras cores, incluindo a cor A3E, apresentam uma combinação de agregados de zircônio e sílica com tamanho de 0,6 a 1,4 μm , além de uma combinação de partículas de sílica não aglomeradas e não agregadas com 20 nm de tamanho. As cores radiopacas apresentam ainda um maior conteúdo de carga inorgânica, na ordem de 78,5% em peso.

Os cálculos realizados neste trabalho consideraram o percentual de canforoquinona em toda a massa de resina composta, incluindo as fases orgânica e inorgânica. Por apresentar maior conteúdo de fase inorgânica, a Filtek Supreme A3E

possui, por consequência, menos fase orgânica. Isto pode explicar a menor quantidade de fotoiniciador presente na cor A3E. Caso seja calculada a porcentagem de fotoiniciador em relação apenas à fase orgânica, os valores seriam estatisticamente semelhantes para as duas cores (0,29% p/p de CQ para a cor GT e 0,27% p/p de CQ para a cor A3E).

Outro fator que justifica a maior quantidade de canforoquinona para a cor GT é o tamanho médio de suas partículas. Segundo Taira et al.[17] e Shintani et al.[16], resinas com partículas de carga maiores podem incorporar maior quantidade de canforoquinona, pois mascaram melhor o amarelamento por ela produzido. Apesar de ambas as cores possuírem partículas agregadas de igual tamanho (0,6 a 1,4 μm), as partículas dispersas da cor GT são maiores que da cor A3E (75 nm e 20 nm, respectivamente).

É importante que o profissional conheça as características e a composição do material que está utilizando para que possa escolher uma fonte de luz adequada, obtendo sucesso clínico com restaurações eficientes e duráveis.

Referências

1. Craig RG. Chemistry, composition, and properties of composite resins. *Dent Clin North Am*, 1981; 25:219-239.
2. Stansbury FW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent*, 2000; 12:300-308.
3. Genestra M, Souza MR, Almeida RP, Machado, T, Flores D, Vasconcelos P, Oliveira R and Almeida RO. et al. Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. *Rev Cons Reg Odontol Pernamb*, 2000; 3:71-79.
4. Martins F, Delbem ACB, Santos LRA, Soares HLO and Martins, EOB. Microhardness of resins as a function of color and halogen light. *Pesqui Odontol Bras.*, 2002; 16: 246-250.
5. Sun GJ and Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer*, 2000, 41:6205-6212.
6. Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent*, 1994, 22:296-299.
7. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater*, 1993, 9:246-251.
8. Peutzfeldt A, Asmussen E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. *Acta Odontol Scand*, 1989; 47:229-231.
9. Neumann MG, Miranda WGJr, Schimitt CC, Rueggeberg FA and Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent*, 2005; 33:525-32.
10. Rueggeberg FA, Ergle JW and Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater*, 1997; 13:360-364.

11. Park YJ, Chae KH and Rawls HR. Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater*, 1999; 15:120-127.
12. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M and Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res*, 2001; 58:42-46.
13. Michelsen VB, Lygre H, Skalevik R, Tveit AB and Solheim E. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci*, 2003; 3:263-271.
14. Spahl W, Budzikiewicz H, Geurtsen W. Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. *J Dent*, 1998; 26:137-145.
15. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1996; 100:101-107.
16. Shintani, H, Inoue T and Yamaki M. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater*, 1985; 1:124-126.
17. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K and Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. *J Dent Res*, 1988; 67:24-28.
18. Teshima W, Nomura Y, Tanaka N, Urabe H, Okazaki M and Nahara Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials*, 2003, 24:2097-3103.
19. Krishnan VK and YamunaV. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil*, 1998; 25:747-751.

Capítulo 2

Avaliação em tempo real da polimerização de resinas contendo diferentes fotoiniciadores

Alvim HH, Gatti A, Saad JRC.

Artigo a ser submetido ao periódico Dental Materials

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar a reação de polimerização de quatro compósitos experimentais por fotocalorimetria, utilizando diferentes fotoiniciadores. Esta técnica permite estimar o grau de conversão (GC) e parâmetros da cinética da reação como a aceleração da reação em tempo real. Foi elaborada uma resina composta experimental, a base de Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m) e partículas de carga silanizadas (79% m/m). Este compósito foi dividido em quatro grupos, que receberam os seguintes fotoiniciadores: canforoquinona (CQ), 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD), óxido monoacilfosfínico (Lucirin TPO) e óxido bisacilfosfínico (Irgacure 819). A reação de polimerização destes quatro compósitos experimentais foi analisada em um scanner de calorimetria diferencial (DSC Q100 TA Instruments) com um acessório de fotocalorimetria acoplado (PCA TA Instruments). O Irgacure 819 obteve os maiores resultados, tanto em calor liberado quanto em velocidade de reação, seguido do Lucirin TPO. A CQ obteve os menores resultados de calor liberado, e o PPD demonstrou uma velocidade de reação significativamente menor que os outros fotoiniciadores testados.

Palavras-chave: Resinas compostas, luz, polímero

Abstract

The aim of this study was to investigate the reaction of polymerization of four experimental composites by photocalorimetry, using different photoinitiators. This technique allows estimating the degree of conversion (GC) and kinetic parameters of the reaction as the acceleration of the reaction in real time. It was drawn up a composite resin experimental, the basis of Bis-GMA (14.5% m / m), UDMA (6.5% m / m) and particulate load silanizadas (79% m / m). This composite was divided into four groups, which received the following fotoiniciadores: camphorquinone (CQ), 1-phenyl-1 ,2-propanodione (PPD), MAPO (Lucirin TPO) and BAPO (Irgacure 819). The reaction of polymerization of these four experimental composite was analyzed in a differential scanner calorimetry (DSC Q100 TA Instruments) with an enhancement of photocalorimetry coupled (PCA TA Instruments). Irgacure 819 got the greatest results in both heat released as a speed of reaction, followed by Lucirin TPO. The CQ returned minors results of heat released, and PPD showed a speed of reaction significantly lower than other fotoiniciadores tested.

Keywords: composite resins; light; polymers.

Introdução

As resinas compostas fotoativadas possuem um agente iniciador sensível à luz, geralmente uma alfa-dicetona. Dentre as dicetonas disponíveis, a mais utilizada é a canforoquinona (CQ). Este fotossensibilizante absorve luz com comprimento de onda entre 460 e 480 nm, atingindo um estado de excitação triplete. Somente a canforoquinona é capaz de gerar radicais livres, entretanto, estes radicais não são efetivos para o processo de polimerização. É necessário então a adição de uma amina terciária, que funciona como agente redutor, caracterizando um sistema fotoiniciador dicetona / amina [1,2,3]

As características de cura de um compósito são altamente dependentes do tipo e quantidade de fotoiniciadores presentes. A canforoquinona é o agente fotossensibilizante utilizado na maioria das marcas comerciais disponíveis no mercado. Já o tipo de amina pode variar com maior facilidade. Embora alguns estudos mostrem que as aminas terciárias aromáticas possibilitem uma produção maior de radicais livres, todas têm sido utilizadas com grande sucesso nos compósitos odontológicos [4,5,6].

O aumento na quantidade de canforoquinona das resinas compostas leva a um maior grau de conversão dos monômeros, melhorando as propriedades mecânicas e biológicas destes materiais [7,8]. No entanto, a canforoquinona se apresenta como um pó de cor amarelo intenso, e sua adição causa amarelamento do material, dificultando sua incorporação quando se deseja resinas compostas com cores mais claras ou translúcidas [2,6,9,10]. O aumento na proporção de amina também melhora de maneira significativa a polimerização do material. Porém, assim como a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento do material, o acréscimo de amina

também deve ser limitado para prevenir alterações tardias de cor, como ocorre nas resinas quimicamente ativadas [11].

O amarelamento induzido pela incorporação de CQ não acarreta problemas em resinas escuras, como A3, porém prejudica substancialmente a adição deste fotoiniciador em resinas compostas de cores claras, entre elas as translúcidas e para dentes clareados. Para contornar este problema, alguns fabricantes diminuem a quantidade de CQ ou utilizam outros fotoiniciadores especificamente nestas cores de resina [10]. Dentre os novos fotoiniciadores que foram propostos para uso em resinas compostas podemos citar o PPD (1-fenil,2-propanodiona); o Lucirin TPO ou MAPO (óxido mono-acil-fosfínico) e o Irgacure 819 ou BAPO (óxido bis-acil fosfínico). Estes fotoiniciadores possuem uma cor mais clara que a CQ, interferindo de maneira menos significativa na cor final dos compósitos. Além disso, seu photobleaching é mais eficiente, uma vez que o seu cromóforo se quebra durante a formação de radicais livres. No entanto, existem poucos estudos sobre as características de polimerização destes fotoiniciadores [12,13].

Um dos métodos utilizados para determinar a eficiência de um fotoiniciador é verificando o seu grau de conversão, geralmente utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). No entanto esta técnica só permite saber o resultado ao final do processo de fotopolimerização, não permitindo também descrever a cinética de cada fotoiniciador [14]. Outro método que apresenta limitações é monitorando a contração de polimerização do compósito [15].

Em 1989 Abadie & Appelt [14] propuseram o uso da fotocalorimetria para o estudo da polimerização de resinas fotoativadas. Este método permite acompanhar em

tempo real e com boa precisão a cinética da reação, descrevendo sua aceleração e grau de conversão final.

O objetivo deste trabalho é verificar através da fotocalorimetria a reação de polimerização em tempo real do PPD, do Lucirim TPO e do Irgacure 819, comparando com os resultados obtidos com a CQ.

Material e métodos

Preparação das resinas compostas

Quatro resinas compostas foram preparadas em equipamento industrial (Biodinâmica – Ibiporã - PR). Os fotoiniciadores utilizados foram óxido mono-acil-fosfínico ou MAPO (Lucirin TPO, BASF), óxido bis-acil-fosfínico ou BAPO (Irgacure 819, Ciba-Geigy), fenil propanodiona (PPD, Aldrich) e canforoquinona (CQ, Aldrich). Todos os fotoiniciadores foram adicionados na mesma concentração molar de $6 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} . Apenas no grupo da CQ foi adicionada a amina terciária DMABEE na concentração de $9 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} . (Proporção CQ:Amina = 1:1,5 mol/g ou 1:1,75 m/m). A matriz orgânica foi composta por Bis-GMA (14.5 % m/m), e UDMA (6.50 % m/m) e a porção inorgânica de partículas de carga a base de flúor-boro-bário-alumínio silicato, com tamanho variando entre 0,04 e 2,20 μm (79.0 % m/m). A formulação das resinas pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 – Fotoiniciadores testados e respectivas concentrações (Para [] molar = $6 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} .)

Fotoiniciador	Massa molecular	λ_{max} (nm)	% m/m
CQ	166,22	470	0,10
PPD	148,16	398	0,09
Lucirim TPO	348,38	381	0,21
Irgacure 819	418,50	370	0,25

Medições

As medidas foram realizadas em um scanner diferencial de calor DSC Q100 (Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments)(Figura 01) acoplado a um acessório para fotocalorimetria PCA (Photocalorimeter Accessory – Q Series, TA Instruments) equipado com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (Figura 2). O comprimento de onda foi ajustado entre 390 e 500 nm utilizando filtros, simulando o espectro de uma unidade fotoativadora a base de lâmpada halógena. A intensidade de luz foi ajustada para 250 mW cm^2 , e o tempo de irradiação foi de 180 segundos. Os testes foram realizados em um ambiente com atmosfera de nitrogênio (75 ml min^{-1}) e temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram pesados 15.0 mg de cada resina composta e colocados em painéis abertos de alumínio individuais. Dentro do DSC encontram-se dois termopares, que fazem as medidas da variação de calor (Figura 3). Em um deles é colocada a panela de alumínio com a resina composta. No outro termopar é colocada uma panela de alumínio vazia, para que o aparelho desconsidere a variação de calor causada pela luz polimerizadora (Figura 4). Os dados foram analisados no software Origin 7.0, obtendo as curvas de aceleração e desaceleração da reação de polimerização de cada resina. A linha de base utilizada nestes cálculos é mostrada no detalhe do Gráfico 1, e é adotada porque o fluxo de calor após o processo de desaceleração é ocasionada pela absorção da energia da fonte de luz e dissipação das amostras. O Gráfico 2 mostra o calor total liberado por cada grupo testado. Já os valores de aceleração da reação foram obtidos pelo cálculo da inclinação da tangente, obtida no ponto de maior aceleração da curva de polimerização. Foram realizadas cinco medições para cada grupo testado ($n=5$) e os resultados foram analisados estatisticamente pelo teste de variância ($p=0,05$).



Figura 1 – Scanner diferencial de calor (DSC).



Figura 2 - Acessório de fotocalorimetria equipado com lâmpada de mercúrio.



Figura 3– Termopares do calorímetro.



Figura 4 - Painel com resina no termopar esquerdo, e painel vazia no termopar direito.



Figura 5 - DSC acoplado ao PCA.

Resultados

As curvas obtidas pelo DSC durante os experimentos de fotocalorimetria para diferentes fotoiniciadores são mostrados no Gráfico 1.

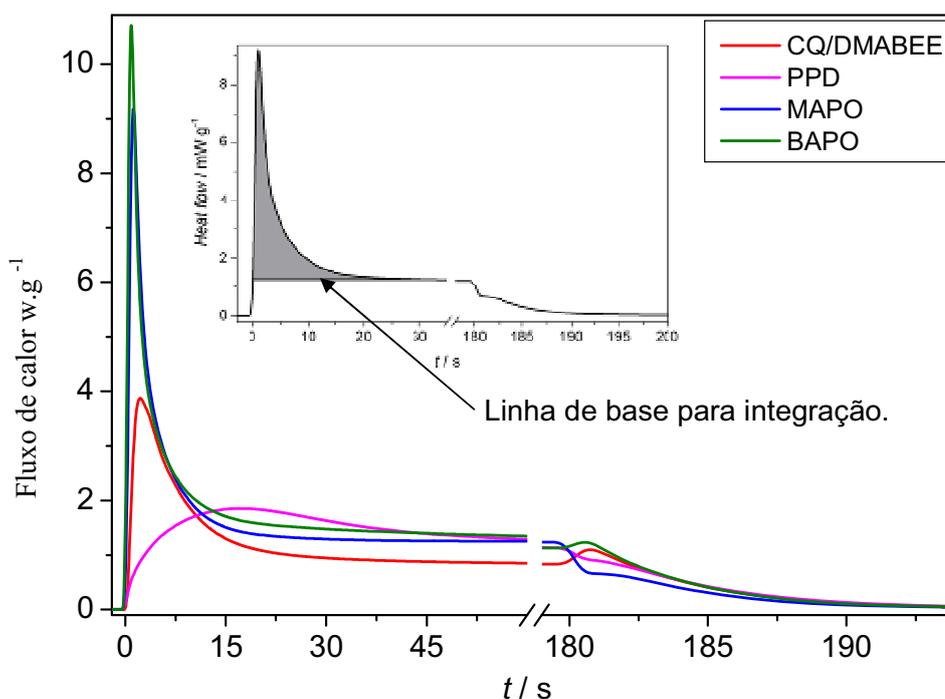


Gráfico 1 - Curvas de DSC obtidas durante a polimerização dos compósitos utilizando diferentes fotoiniciadores.

O calor total liberado e o tempo em que o calor permanece constante durante a reação de polimerização variaram para cada compósito testado. Ele é proporcional ao número de grupos vinil convertidos e cada resultado obtido é relacionado à eficiência do sistema fotoiniciador. A análise de variância significativa a 5% demonstrou que todos os grupos foram estatisticamente diferentes em todos os quesitos analisados. Os resultados observados no Gráfico 2 e na Tabela 2 demonstram que o Irgacure 819 foi o fotoiniciador mais eficiente, tanto em calor liberado quanto em velocidade de

polimerização, seguido do Lucirim TPO. A CQ obteve os menores valores de calor total liberado. Já o PPD obteve uma velocidade de polimerização bem inferior aos demais fotoiniciadores. No entanto, seu calor liberado foi superior ao da CQ, demonstrando que este fotoiniciador pode apresentar uma reação de polimerização mais lenta sem acarretar prejuízos ao grau final de conversão.

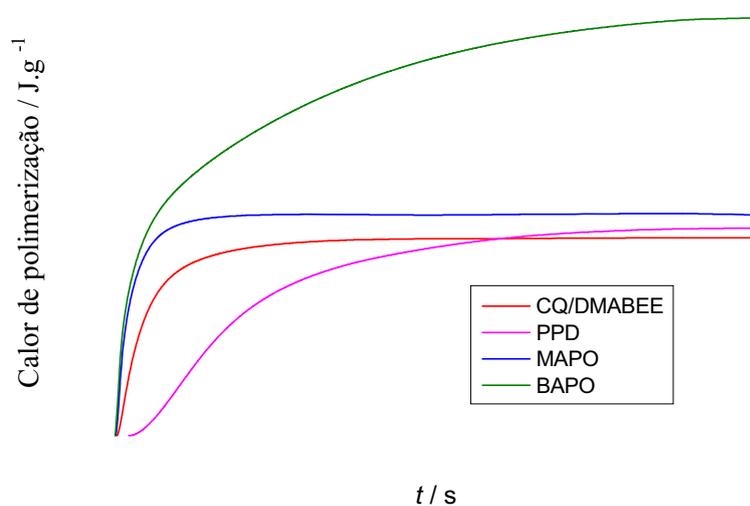


Gráfico 2 - Calor de polimerização vs. tempo.

Tabela 2 - Calor liberado e aceleração da reação para diferentes os fotoiniciadores testados (letras diferentes indicam diferença estatística)

Fotoiniciador	Calor Liberado (J/g)	Aceleração da reação ($J g^{-1} s^{-2}$)
CQ	$27,16 \pm 1,0^a$	$3,26 \pm 0,5^a$
PPD	$27,92 \pm 1,0^b$	$0,58 \pm 0,2^b$
Lucirim TPO	$30,31 \pm 0,3^c$	$10,74 \pm 0,7^c$
Irgacure 819	$44,93 \pm 1,7^d$	$15,25 \pm 1,1^d$

Discussão

A insolubilidade inerente aos compósitos fotoativados limita o número de técnicas analíticas disponíveis, como a FT-IR. Com esta técnica o grau de conversão dos monômeros só pode ser avaliado ao final da reação, após discreto aumento da polimerização. Em 1989, Abadie & Appelt [14] publicaram uma nova técnica de análise, onde a reação de polimerização poderia ser observada em tempo real, determinando não apenas o grau de conversão final, como também todo o perfil e cinética da reação. Esta técnica, chamada de fotocalorimetria, integra uma fonte de luz a um scanner de calorimetria diferencial (DSC), que mede a exotermia da reação de polimerização em um ambiente com temperatura controlada e atmosfera de nitrogênio.

A matriz resinosa tem uma grande influência nas propriedades químicas e físicas das resinas fotoativadas [12]. A matriz orgânica das resinas compostas é formada por monômeros diacrilatos aromáticos ou alifáticos, sendo o bisfenil glicidil metacrilato (Bis-GMA) e o uretano dimetil metacrilato (UDMA) os mais frequentemente empregados, respectivamente [1,3,4,11,16,17]. A fase dispersa geralmente é constituída por partículas de carga inorgânica, e confere ao material maior dureza, resistência ao desgaste, diminuição da contração de polimerização, além de um correto índice de reflexão, importante para obtenção de resultados estéticos satisfatórios [17]. Para este estudo foi formulada uma resina experimental a base de Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m) e partículas de carga inorgânica silanizadas, com tamanho de partículas variando entre 0,04 e 2,20 μ m, simulando uma resina microhíbrida. Estes cuidados foram tomados para se obter resultados similares aos que podem ser observados em produtos prontos para aplicação odontológica.

Os agentes iniciadores são compostos químicos que, uma vez ativados ou excitados, dão início ao processo de polimerização. O mecanismo básico para qualquer sistema fotoativado envolve a formação de espécies de radicais livres através da absorção de luz pelo fotoiniciador. As propriedades fotofísicas e fotoquímicas de um fotoiniciador são extremamente importantes para o controle do processo [18].

Existem duas categorias básicas de fotoiniciadores, os do Tipo I, que absorvem a luz e geram radicais livres por fragmentação de sua molécula, e os fotoiniciadores Tipo II, que após a absorção de luz interagem com uma segunda substância, doadora de hidrogênio, para que os radicais sejam gerados. Neste caso, a substância que absorve luz é chamada de fotossensibilizador, e a doadora de hidrogênio é chamada de co-iniciadora [18,19].

O fotoiniciador mais utilizado nos polímeros odontológicos é a canforoquinona (CQ) [2,4,5,9,10,11,12,13,19,20,21]. A CQ é uma α di-cetona que possui grupamento di-carbônico conjugado e que possui boa absorção na região visível do espectro, com pico no comprimento de onda de 470 nm [19]. Por se tratar de um fotoiniciador do Tipo II, a canforoquinona atua melhor como fotossensibilizante, necessitando de um co-iniciador para maior eficiência na produção de radicais livres. Para esta finalidade, são adicionadas aminas terciárias, que funcionam como agentes redutores ou doadores de hidrogênio.

Ao ser irradiada por uma fonte de luz apropriada, a CQ absorve os comprimentos de onda próximos a 470 nm e se transfere para um estado excitado triplete. A interação entre CQ triplete e amina forma um complexo denominado "Exciplex", com fortes características de transferência de carga [2,3,5,10]. No Exciplex, a amina transfere um hidrogênio para a dicetona, resultando na produção de

um radical amino e um radical cetila. O radical amino, derivado da amina, é responsável pelo início da reação de polimerização, enquanto o radical cetila da canforoquinona é inativo [1,2,5,6,9,10,22].

Quando a concentração de amina é menor que a de CQ, a reação fica prejudicada pela pouca disponibilidade de agente redutor no meio. Com isto, algumas moléculas de CQ triplete retornam ao seu estado inicial sem gerar radicais livres. No entanto, quando a concentração de amina é maior, a produção de radicais só irá depender da reatividade do fotoiniciador [4,6,11,19]. Por este motivo na resina composta contendo CQ foi adicionada uma amina terciária aromática (DMABEE) na proporção CQ/amina de 1:1,5 (mol%) ou 1:1,75 (m/m), o que torna os resultados obtidos dependentes apenas da CQ.

As propriedades finais dos compósitos contendo CQ são dependentes da quantidade de agente fotoiniciador e do tipo de amina terciária utilizada. A CQ apresenta-se como um pó de coloração amarelo intenso [2,3,7,9,10,11,12,13,23]. Esta característica limita a adição de CQ aos compósitos, uma vez que ela pode torná-los excessivamente amarelos, comprometendo o resultado estético final [7,10,23]. Da mesma forma que a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento dos compósitos, a adição de grandes quantidades de amina terciária pode resultar no escurecimento tardio destes materiais, como ocorre nas resinas de presa química [3,7,11].

Muitos trabalhos estudaram as concentrações mais adequadas de CQ e amina. Peutzfeldt e Asmussen [7] demonstraram que os melhores resultados foram obtidos em concentrações intermediárias de canforoquinona e amina, sendo que concentrações muito baixas ou muito altas diminuiriam a dureza superficial. Segundo os

autores, concentrações de canforoquinona e amina na ordem de 0,1 a 0,2% m/m são as mais aceitáveis, e que não apenas a quantidade, mas também o tipo de amina é muito importante para as propriedades físicas dos materiais. Krishnan e Yamuna [23] e Moin-Jan et al. [20] também obtiveram um rápido aumento nas propriedades mecânicas de uma resina composta com a incorporação de fotoiniciadores. Entretanto, não observaram melhorias em concentrações acima de 0,25% m/m. Shintani et al. [21] e Alvim et al. [10] realizaram estudos sobre a concentração de CQ em resinas compostas comerciais e encontraram valores entre 0,032% - 0,092% m/m, e 0,027% e 0,095% m/m, respectivamente. Para este estudo foi escolhida a concentração de CQ = 0,1% m/m, por estar de acordo com os achados de estudos anteriores. Os fotoiniciadores testados apresentam diferentes massas moleculares (Tabela 1). Isso faz com que a padronização da concentração por massa não seja a mais indicada, pois fotoiniciadores com maiores massas serão adicionados em menor quantidade molecular. Para contornar este problema e padronizar a concentração de fotoiniciador pelo número de moléculas disponíveis para reação, foi adotada a concentração de acordo com a massa molar ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Desta maneira, sabendo que 0,1% m/m de CQ equivale a $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, adotou-se esta concentração molar para os demais fotoiniciadores (Tabela 1)

A CQ tem sido utilizada com sucesso como agente fotossensibilizante para resinas compostas, mas o amarelamento causado pela sua incorporação e a necessidade do uso de uma amina terciária, que pode causar a descoloração futura do material, tem incentivado a pesquisa sobre novos agentes fotoiniciadores, entre eles o PPD (1-fenil 1,2-propanodiona), Lucirim TPO (MAPO) e o Irgacure 819 (BAPO). Estes fotoiniciadores são do Tipo I, que geram radicais livres pela clivagem de sua molécula,

não necessitando de um co-iniciador. Além disso eles causam menos amarelamento do polímero que a CQ.

O PPD apresenta-se a temperatura ambiente como um líquido viscoso, de coloração amarelo pálido. Devido ao seu estado líquido, ele acaba agindo como um diluente, sendo melhor incorporado às resinas que a CQ. Apesar do pico de absorção de luz do PPD se situar em 398nm, ele apresenta uma faixa útil na região do visível [12,13,19,24]. Além disso o PPD possui alto coeficiente de extinção molar, o que compensa seu espectro de absorção reduzido na região azul [12]. A absorção de comprimentos de onda menores faz com que o PPD apresente uma cor amarelo menos intenso que a CQ. Isto faz com que resinas com alta concentração de PPD tenham uma cor visivelmente menos amarelada que resinas com alta concentração de canforoquinona [9,19].

Por ser um fotoiniciador Tipo I, o PPD é mais eficiente quando forma radicais livres pela via da foto clivagem, que independe da adição de um co-iniciador. Além disso, Sun & Chae [2] verificaram que a taxa de fotodecomposição do PPD diminui com acréscimo de amina, enquanto a da canforoquinona aumenta. Por este motivo foi adicionada amina somente na resina contendo CQ.

Diversos trabalhos [2, 9, 15, 24] demonstraram que o PPD funciona como um fotoiniciador efetivo, comparável à CQ para a iniciação de polimerização de resinas dentais. Nestes trabalhos as resinas contendo PPD apresentaram valores de grau de conversão e resistência mecânica similares ou superiores à CQ. No nosso estudo a resina contendo PPD apresentou uma velocidade de reação muito inferior aos outros fotoiniciadores. No entanto, ao final do tempo de irradiação, seu calor total liberado foi superior à CQ. É desejável que uma resina composta apresente uma reação de

polimerização lenta para que as tensões geradas pela sua contração possam ser dissipadas. Desta forma, conseguimos reduzir a formação de gaps na interface dente / restauração sem alterar seu grau final de conversão, similar ao que acontece nas técnicas de fotoativação gradual, como soft start e pulse delay [15,25]. Asmussen e Peutzfeldt [15] também observaram que a polimerização das resinas com PPD acontece de forma mais lenta que a canforoquinona. Estes autores observaram que a contração de polimerização observada nos tempos de 3 e 10 segundos foi menor no PPD, mas a taxa de contração final aos 120 segundos de irradiação foi semelhante. Isto sugere que resinas contendo PPD sejam mais favoráveis para prevenir a formação de gaps durante a fotopolimerização, porém necessitam de maior tempo de irradiação. Neste estudo observamos que este fotoiniciador ainda apresentava discreta reação ao final dos 180 segundos de irradiação.

Outros fotoiniciadores estudados são os derivados do óxido bis-aquil fosfínico (BAPO) e o óxido mono-aquil-fosfínico (MAPO ou Lucirin TPO). Estes fotoiniciadores possuem pico de absorção de luz na faixa do UV, porém possuem boa absorção na faixa visível [12]. O cromóforo dos óxidos bis-aquil fosfínico, responsável pela absorção da luz e conseqüente coloração da molécula, se quebra após a fotoclivagem, ocorrendo um processo chamado “photobleaching”, tornando-se incolor no meio reacional. Este fenômeno possibilita a obtenção de compósitos com cores extremamente claras, uma vez que não ocorrerá o amarelamento do material pelo fotoiniciador [19].

O óxido bis-alquil fosfínico, ou BAPO teve seu desenvolvimento voltado principalmente para a indústria de tintas acrílicas, especialmente quando deveriam ser utilizados pigmentos brancos [22,26]. Este fotoiniciador tem absorção predominante na

faixa do ultravioleta. Entretanto, um dos derivados do BAPO foi sintetizado para uso odontológico e se caracteriza por possuir boa absorção de luz até 420 nm [12,27]. Este fotoiniciador se apresenta como um pó branco, comercialmente encontrado em solução sob o nome de Irgacure 819 (Ciba-Geigy Inc.) [19].

O Irgacure 819 e o Lucirim TPO obtiveram resultados de calor liberado e velocidade de reação estatisticamente superiores à CQ e ao PPD. Óxidos acil-fosfínicos sofrem rápida fotólise da ligação carbono-fósforo, gerando radicais benzoil e fosfonil, ambos muito reativos e capazes de iniciar a polimerização. Os tempos de pico de reação do Irgacure 819 e Lucirim TPO foram menores, assim como o calor total liberado (44,93J/g e 30,31J/g respectivamente), demonstrando que estes fotoiniciadores são mais eficientes que CQ e PPD, obtendo maior grau de conversão e necessitando de menor tempo de irradiação da luz. O Irgacure 819 possui maior potencial para formação de radicais livres, podendo formar até quatro radicais reativos, frente a somente dois da molécula do Lucirim TPO [12]. Isto explica o melhor desempenho do Irgacure 819, pois apesar da concentração molar dos fotoiniciadores ser a mesma, este pode produzir até o dobro de radicais por molécula.

A polimerização das resinas contendo fotoiniciadores a base de óxido acilfosfínico (Lucirim TPO e Irgacure 819) são dependentes das fontes de luz utilizadas. O estreito espectro de emissão dos LEDs sugere que estas unidades não são muito apropriadas para estes fotoiniciadores. Por outro lado, o filtro montado nas unidades de lâmpada halógena, que geralmente permitem a passagem de comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, apresenta uma melhor sobreposição com a absorbância do Lucirim TPO e do Irgacure 819. Isto indica que a escolha da unidade de luz deve se basear no fotoiniciador utilizado [12,26]. Compósitos comerciais contendo Lucirim TPO são

eficientemente polimerizados por unidades de lâmpada halógena, quando comparados aos que contém CQ. Entretanto, quando estes mesmos compósitos são polimerizados por LEDs, sua dureza, profundidade de cura e resistência flexural diminuem na ordem de 30% [25,28,29].

Apesar do pico de absorção do PPD, Lucirim TPO e do Irgacure 819 estarem situados na região do ultravioleta, eles apresentam uma boa absorção na região do espectro visível. Neumann et al. [12] observaram que o coeficiente de absorção da CQ e do PPD são similares a 470 nm. Entretanto, abaixo destes comprimentos de onda a absorção do PPD é consideravelmente maior. Já o coeficiente de absorção do LucirimTPO e do Irgacure 819 são maiores que a CQ em 440nm e 420 nm, respectivamente, e também maiores que o PPD para valores até 408 nm.

Todos os fotoiniciadores testados possuem excelente potencial para aplicações odontológicas. Comparados à CQ, podem ajudar a reduzir o stress de contração sem prejuízos para o grau final de conversão (PPD) ou obter compósitos com maior grau de conversão (Lucirim TPO e Irgacure 819), melhorando as características mecânicas e biológicas destes materiais.

Referências:

1. Craig RG. Chemistry, composition, and properties of composite resins. *Dent Clin North Am* 1981;25:219-39.
2. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000; 41:6205-12.
3. Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994;22: 296-9.
4. Michelsen VB et al. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci* 2003;111: 263-71.
5. Teshima W et al. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials* 2003; 24: 2097-2103.
6. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 1993; 9:246-51.
7. Peutzfeldt , Asmussen E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. *Acta Odontol Scand* 1989; 47:229-31.
8. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 1997;13: 360-4.
9. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999;15:120-7.

10. Alvim HH, et al., Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade, *Dent Mater* 2007; 23:1245-9.
11. Taira M et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. *J Dent Res* 1988;67:24-8.
12. Neumann MG et al. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent* 2005;33:525-32.
13. Neumann MG et al. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater* 2006; 22:576-84.
14. Abadie MJ, Appelt BK. Photocalorimetry of light-cured dental composites. *Dent Mater* 1989;1: 6-9.
15. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand* 2002;60:146-50.
16. Geutse W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 1998; 106: 687-95.
17. Lygre H et al. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. *Eur J Oral Sci* 1999; 107: 378-83.
18. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Lausanne 1996;100:101-7.
19. Correa I. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz. [Analysis of the conversion degree of an

- experimental photopolymerizable resin: a spectrometric study as a function of different photoinitiators and light sources]. PhD Thesis. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil; 2003.
20. Moin-Jan C et al. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater* 2001; 58: 42-6.
 21. Shintani H, Inoue T, Yamaki M. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater* 1985; 1:124-26, Aug. 1985.
 22. Fisher JP et al. Photoinitiated Cross-Linking of the Biodegradable Polyester Poly(propylene fumarate). Part I. Determination of Network Structure. *Biomacromolecules* 2003; 4: 1327-34.
 23. Krishnan VK, Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 747-51.
 24. Palacio REL, Zavaglia CAC. The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. *Artif. Organs., Cleveland* 2003; 27: 419-23.
 25. Uhl A, Mills RW, Jandt KD. Photoinitiator dependent composite depth of cure and knoop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials* 2003; 24: 1787-95.
 26. Decker C et al. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. *Polymer* 2001;42:7551-60.
 27. Rutsch W et al. Recent developments in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings* 1996;27: 227-39, 1996.

28. Stahl F, Ashworth SH, Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. *Biomaterials* 2000;21:1379–85.
29. Uhl A, Mills RW, Vowles RW, Jandt KD. Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies. *J Biomed Mater Res* 2002;63:729–38

Capítulo 3

Influência de diferentes fotoiniciadores na microinfiltração de restaurações de resina composta classe V

Alvim HH, Vasconcellos WA, Queiroz RS, Saad JRC

Artigo submetido ao periódico Polymer

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a microinfiltração marginal de cavidades classe V restauradas com resinas compostas contendo diferentes fotoiniciadores. Foi formulada uma resina composta experimental, a base de Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m) e partículas de carga silanizadas (79% m/m). Esta resina foi dividida em quatro grupos, que receberam diferentes fotoiniciadores: Canforoquinona (CQ); fenil propanodiona (PPD); óxido mono-acil fosfínico (Lucirim TPO); e óxido bisacilfosfínico (Irgacure 819). A resina contendo CQ recebeu também o co-iniciador ácido benzoico 4-(dimetilamino) etil éster (DMABEE). Foram selecionados dezesseis terceiros molares humanos hígidos e divididos em 4 grupos. Os dentes receberam preparos cavitários classe V em suas faces vestibular e lingual, e foram submetidos a infiltração por corante. Os dados foram avaliados de forma independente para esmalte e dentina, e os resultados analisados pelo teste de Kruskal-Wallis. Para esmalte o Lucirim TPO apresentou os maiores escores de microinfiltração, sendo que os demais fotoiniciadores não apresentaram diferença estatística entre si. Para dentina os menores escores foram obtidos pelo PPD. Os maiores escores foram obtidos pelo Irgacure 819 e pelo Lucirim TPO. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que fotoiniciadores com diferentes cinéticas de reação podem alterar os escores de microinfiltração marginal de uma resina composta.

Palavras-chave: Compósitos, polimerização, microinfiltração, fotoiniciadores.

Abstract

The aim of this study was to evaluate marginal microleakage in class V cavities restored with composite resin containing different photoinitiators. An experimental composite resin was formulated, based on Bis-GMA (14.5 wt%), UDMA (6,5 wt%) and silanized load particles (79 wt%). This resin was divided into four groups that had different photoinitiators incorporated within: Camphorquinone (CQ); phenylpropanedione (PPD); monoacylphosphine oxide (Lucirin TPO); and bisacylphosphine oxide (Irgacure 819). The resin containing CQ also received the co-initiator benzoic acid, 4-(dimethylamino)-, ethyl ester (DMABEE). Sixteen intact human third molars were selected, and then divided into 4 groups. The teeth received class V cavity preparations in their buccal and lingual surfaces, and were submitted to dye leakage. Data were analyzed independently for both enamel and dentin, and results were assessed by Kruskal-Wallis' test.

Lucirin TPO presented the highest microleakage scores for enamel, whereas the other photoinitiators have not demonstrated statistical difference among them. The lowest scores were obtained by PPD for dentin. The highest scores were achieved by Irgacure 819 and Lucirin TPO.

Photoinitiators with different reaction kinetics can alter marginal microleakage scores in a composite resin.

Keywords: Composite resins, polymerization, microleakage, photoinitiators.

Introdução

As primeiras resinas compostas lançadas no mercado apresentavam um processo de polimerização química, sendo geralmente compostas por um sistema pasta – pasta ou pó-líquido, que deveriam ser misturados para que o processo de cura se processasse. As resinas de presa química dominaram a Odontologia até a década de 70, quando surgiram os sistemas polimerizados por luz ultra-violeta. Algumas vantagens como o total controle do tempo de trabalho e a menor inclusão de bolhas no corpo da restauração fizeram com que as resinas fotoativadas ganhassem grande aceitação por parte dos profissionais. No entanto, a baixa profundidade de polimerização da luz ultra-violeta associada aos riscos que este tipo de radiação acarretam aos tecidos vivos fizeram com que este sistema cedesse lugar às resinas fotoativadas por luz visível, que dominam o mercado até os dias de hoje [1].

Estes materiais possuem um agente iniciador sensível à luz, geralmente uma alfa-dicetona. Dentre as dicetonas disponíveis, a mais utilizada é a canforoquinona (CQ). A canforoquinona necessita da adição de um agente redutor para potencializar o processo de polimerização. Para tanto, é acrescentado amina terciária às resinas fotopolimerizáveis, caracterizando um sistema fotoiniciador dicetona / amina [2,3].

A reação de polimerização da fase resinosa ocorre pela conversão de moléculas de monômeros em uma cadeia polimérica, acompanhada de uma redução de volume. Os monômeros da resina não polimerizada se encontram afastados à distância de Van Der Walls. Após a polimerização, estes monômeros passam a se unir por uma forte ligação covalente, diminuindo sua distância intermolecular a 1/3 da distância inicial [4]. A contração de polimerização pode gerar tensões na interface dente/restauração, excedendo a força de adesão dos materiais ao esmalte e à dentina, formando fendas

marginais. Estas fendas favorecem a microinfiltração marginal, levando a ocorrência de cáries secundárias e levando ao fracasso do tratamento restaurador. É importante reduzir a contração de polimerização para promover a qualidade dos materiais resinosos. A contração de polimerização depende do conteúdo de carga [5], tipo de partícula inorgânica [6] e composição da matriz resinosa [7]. Além da técnica incremental, existem outros meios de minimizar a contração, como diferentes métodos de ativação com a luz [8], aumentar o conteúdo de carga [9] ou utilizar os novos monômeros com baixa contração [10].

A canforoquinona, apesar de ser o agente fotoiniciador mais utilizado nas resinas compostas, apresenta algumas desvantagens como o amarelamento produzido pela sua incorporação em altas concentrações e a necessidade de um co-iniciador. Visando contornar estas limitações estão sendo estudados novos fotoiniciadores para uso em materiais resinosos odontológicos. Estudos anteriores mostraram que estes fotoiniciadores possuem comportamentos distintos durante o processo de geração de radicais livres, levando a diferentes cinéticas do processo de polimerização [2,11,12,13,14]. Uma vez que o stress de contração está diretamente relacionada ao modo como a resina composta se polimeriza, o uso de diferentes fotoiniciadores pode alterar a contração final de polimerização, diminuindo a ocorrência de fendas e conseqüente microinfiltração.

Diante do exposto, este estudo tem por objetivo avaliar a influência de diferentes fotoiniciadores na microinfiltração em cavidades classe V restauradas com resina composta, tanto em margens de esmalte quanto em dentina.

Material e Método

Dezesseis molares humanos hígidos recém-extraídos e hidratados foram limpos com curetas e armazenados em soro fisiológico por um período máximo de 45 dias à temperatura de 4°C. Após a limpeza os dentes foram examinados macroscopicamente para avaliação de defeitos na superfície de esmalte e dentina. Os dentes foram aleatoriamente divididos em 4 grupos de 4 dentes cada.

Cavidades de classe V foram preparadas nas superfícies vestibular e lingual de cada dente, com as margens oclusais em esmalte e cervicais em dentina, localizadas 1,5 mm abaixo da junção cimento-esmalte. Os preparos foram padronizados e apresentavam largura de 4,0 mm, 3,0 mm de altura e 1,5 mm de profundidade. As pontas diamantadas empregadas foram descartadas a cada 4 preparações.

As cavidades foram condicionadas com ácido fosfórico a 37% por 15 segundos na dentina e 30 segundos no esmalte, seguido da lavagem por 1 minuto e secagem sem desidratar a dentina empregando papel absorvente. O sistema adesivo Single Bond (3M ESPE) foi aplicado segundo informação do fabricante. O sistema adesivo foi polimerizado por 40 segundos empregando uma unidade de luz halógena (Optilight 600, Gnatus – Brazil) com 600 mW/cm^2 de intensidade de luz.

Uma resina composta experimental foi desenvolvida, apresentando na sua composição: Bis-GMA (14,5% m/m), UDMA (6,5% m/m), partículas de carga inorgânica silanizadas, com tamanho variando entre 0,04 e 2,20 μm (79% m/m). Esta resina foi dividida em quatro grupos, sendo que a cada uma foram adicionados $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ dos seguintes fotoiniciadores: Canforoquinona (CQ, Aldrich); Fenil propanodiona (PPD, Aldrich); óxido monoacilfosfínico (lucirim TPO, BASF); e óxido

bisacilfosfínico (Irgacure 819, Ciba-Geigy), como pode ser visto no Quadro 02. Como a CQ é um fotoiniciador do tipo II, ela necessita de um co-iniciador para que possa reagir e converter os monômeros em polímero. Para tanto, foram adicionados $9,0 \times 10^{-3}$ mol/g da amina terciária ácido benzóico 4-(dimetilamino) etil éster (DMABEE). Os demais fotoiniciadores são do tipo I, não necessitando, portanto, da adição de um co-iniciador.

Quadro 1: Fotoiniciadores utilizados no estudo e respectivas concentrações

Fotoiniciador	Massa Molecular	λ_{\max} (nm)	Concentração Mol/g	Concentração % w/w
Canforoquinona	166	470	$6,0 \times 10^{-3}$	0,100
DMABEE	193		$9,0 \times 10^{-3}$	0,175
PPD	148	398	$6,0 \times 10^{-3}$	0,088
Lucirin TPO	348	381	$6,0 \times 10^{-3}$	0,208
Irgacure 819	418	370	$6,0 \times 10^{-3}$	0,250

Os dentes foram restaurados com a resina composta inserida nas cavidades de forma incremental, sendo que cada incremento apresentava espessura inferior a 2,0 mm. O primeiro incremento foi aplicado sobre a parede gengival, o segundo sobre a parede oclusal, e o terceiro foi colocado restabelecendo o contorno do dente. Cada incremento foi fotopolimerizado por 40 segundos. Após a polimerização do terceiro incremento, um isolador de oxigênio foi aplicado sobre a restauração que foi polimerizada por mais 40 segundos. As restaurações foram polidas com discos Sof-lex (3M – ESPE) como forma de acabamento. Ao final foram confeccionadas 8 restaurações para cada grupo testado (n=8). Todos os espécimes foram então armazenados em um ambiente com 100% de umidade a 37 °C por 14 dias. Então foram termociclados por 1500 ciclos entre 5 e 55 C, com tempo de mergulho de 30 segundos e tempo de translados de 10 segundos.

A microinfiltração foi avaliada empregando a técnica de penetração do corante. Os dentes tiveram seus ápices e área da restauração impermeabilizados, mantendo uma distância de 1,0 mm do ângulo cavo-superficial ao redor de toda a cavidade. Para a impermeabilização, foi aplicada uma camada de resina epóxi seguida pela aplicação de duas camadas de esmalte de unha. Doze horas após a impermeabilização, os espécimes foram colocados em solução de Azul de Metileno a 2% com pH = 7,2 por um período de 24 horas a uma temperatura de 37°C.

Após a remoção dos dentes da solução, eles foram lavados em água corrente por um período de 24 horas. Retirou-se o material impermeabilizante e posteriormente os dentes foram incluídos em resina acrílica auto-polimerizável transparente. Os dentes foram seccionados longitudinalmente no sentido vestibulo/lingual através do centro das restaurações com disco abrasivo e a superfície foi alisada com lixas de granulações 200, 400 e 600.

A microinfiltração foi determinada pela penetração do corante a partir do ângulo cavo-superficial até a parede axial, através das paredes gengival e oclusal utilizando os critérios listados no Quadro 2

Quadro 2: Critérios para determinação dos scores de penetração

Score	Definition
0	Nenhuma penetração
1	Penetração do corante desde o ângulo cavo-superficial até 1/3 das paredes oclusal e gengival.
2	Penetração do corante de 1/3 a 2/3 das paredes gengival e oclusal
3	Penetração do corante acima de 2/3 dessas paredes e por toda a parede axial

Os espécimes foram examinados com lupa estereoscópica binocular 10 vezes de aumento por três examinadores calibrados que desconheciam o fotoiniciador empregado. As paredes oclusal e gengival foram analisadas de maneira isolada. Cada metade dos dentes foi examinada separadamente, considerando apenas a metade que obteve o maior valor de microinfiltração.

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste de Kruskal-Wallis, considerando alfa igual a 0,05.

Resultados

O teste de Kruskal-Wallis foi aplicado de forma independente para o esmalte e para a dentina, tendo como variável a microinfiltração marginal e como fator de variação o fotoiniciador.

Considerando o esmalte, ao teste de Kruskal-Wallis, verificou-se diferença entre os grupos ($p= 5\%$) conforme Tabela 1. Comparação pareada entre os grupos mostrou que não houve diferença entre CQ, PPD e Irgacure 819. Já o Lucirim TPO apresentou microinfiltração em esmalte significativamente maior que os demais grupos .

Tabela 1: Escores de microinfiltração em dentina e teste de Kruskal-Wallis (mesma letra indica estatisticamente semelhante, $P>0,05$)

Fotoiniciador	Escores						Análise Estatística
	0	1	2	3	4	n	
CQ	8	-	-	-	-	8	a
PPD	8	-	-	-	-	8	a
Lucirim TPO	5	2	1	-	-	8	b
Irgacure 819	8	-	-	-	-	8	a

Considerando a dentina, ao teste de Kruskal-Wallis, verificou-se diferença entre os grupos ($p= 5\%$) conforme Tabela 2. O PPD apresentou índices de microinfiltração marginal significativamente menores que os demais grupos. Pela Tabela 2, verifica-se que os maiores índices de microinfiltração ocorreram na CQ, Lucirim TPO e Irgacure 819, não havendo diferença significante entre a CQ e o Lucirim TPO e entre o Lucirim TPO e o Irgacure 819. Verifica-se ainda que a microinfiltração foi significativamente menor no CQ que no Irgacure 819.

Tabela 2: Escores de microinfiltração em dentina e teste de Kruskal-Wallis (mesma letra indica estatisticamente semelhante, $P>0,05$)

Fotoiniciador	Escores						Análise estatística
	0	1	2	3	4	n	
CQ	3	-	-	1	4	8	a
PPD	5	-	1	1	1	8	b
Lucirim TPO	1	-	-	-	7	8	a,c
Irgacure 819	-	-	-	-	8	8	c

Discussão

A contração de polimerização é um efeito adverso que ocorre nos materiais resinosos. A contração dos materiais restauradores pode causar descolamento da interface adesiva, dor pós-operatória, descoloração marginal, cáries recorrentes e perda da restauração [15,16]. Segundo Ernest et al. [17] o teste de penetração de corante é favorável para prever o desempenho clínico dos materiais, sendo a principal técnica empregada para avaliar a microinfiltração marginal.

Resinas compostas fotoativadas têm seu processo de polimerização bem mais rápido que resinas quimicamente ativadas. Entretanto é preferível uma resina composta de cura lenta, uma vez que ela consegue reduzir o stress de contração, preservando a integridade marginal [18].

Contração e conversão são manifestações intimamente ligadas do mesmo processo. Uma resina que apresenta um alto valor de conversão deverá apresentar também uma alta contração. Desta forma, tenta-se diminuir a velocidade apenas nos momentos iniciais da reação para que o stress de polimerização possa ser dissipado.

Uma polimerização mais lenta é conseguida com a técnica do soft start, onde uma reduzida parte da intensidade da luz é utilizada durante a primeira parte do período de polimerização [8,18]. Outro método é o pulso tardio, onde a polimerização é iniciada

por um curto flash de luz, seguido por um período de espera de alguns minutos antes da fotoativação final [19]. Em ambos os casos foi observada redução de formação de gaps, sem que as propriedades mecânicas fossem comprometidas. Assim, é desejável uma polimerização relativamente lenta, mas com um alto grau de conversão final.

O stress gerado depende da cinética da reação de polimerização [15], que por sua vez pode ser afetada por uma série de fatores como tipo e intensidade da fonte de luz, tipo de carga [20], cor [18], concentração de iniciador, co-iniciador (amina terciária) e inibidor, ou mesmo pelo tipo de monômero utilizado [2].

A matriz resinosa tem uma grande influência nas propriedades químicas e físicas das resinas fotoativadas [11]. A matriz orgânica das resinas compostas é formada por monômeros diacrilatos aromáticos ou alifáticos, sendo o bisfenil glicidil metacrilato (Bis-GMA) e o uretano dimetil metacrilato (UDMA) os mais freqüentemente empregados, respectivamente [1,3,21,22,23,24]. A fase dispersa geralmente é constituída por partículas de carga inorgânica, e confere ao material maior dureza, resistência ao desgaste, diminuição da contração de polimerização, além de um correto índice de reflexão, importante para obtenção de resultados estéticos satisfatórios [22]. Para este estudo foi formulada uma resina experimental a base de Bis-GMA, UDMA e partículas de carga inorgânica silanizadas, simulando uma resina microhíbrida. Estes cuidados foram tomados para evitar outra variável senão o fotoiniciador testado e também para obter resultados similares aos que podem ser observados em produtos disponíveis comercialmente.

Os agentes iniciadores são compostos químicos que, uma vez ativados ou excitados, dão início ao processo de polimerização. O mecanismo básico para qualquer sistema fotoativado envolve a formação de espécies de radicais livres através da

absorção de luz pelo fotoiniciador. As propriedades fotofísicas e fotoquímicas de um fotoiniciador são extremamente importantes para o controle do processo [25].

Existem duas categorias básicas de fotoiniciadores, os do Tipo I, que absorvem a luz e geram radicais livres por fragmentação de sua molécula, e os fotoiniciadores Tipo II, que após a absorção de luz interagem com uma segunda substância, doadora de hidrogênio, para que os radicais sejam gerados. Neste caso, a substância que absorve luz é chamada de fotossensibilizador, e a doadora de hidrogênio é chamada de co-iniciadora [25,26].

O fotoiniciador mais utilizado nos polímeros odontológicos é a canforoquinona (CQ) [3,11,12,14,23,25,27,28,29,30,31,32]. A CQ é uma α di-cetona que possui grupamento di-carbonílico conjugado e que possui boa absorção na região visível do espectro, com pico no comprimento de onda de 470 nm [11,26]. Por se tratar de um fotoiniciador do Tipo II, a canforoquinona atua melhor como fotossensibilizante, necessitando de um co-iniciador para maior eficiência na produção de radicais livres. Para esta finalidade, são adicionadas aminas terciárias, que funcionam como agentes redutores ou doadores de hidrogênio. As propriedades finais dos compósitos contendo CQ são dependentes da quantidade de agente fotoiniciador e do tipo de amina terciária utilizada.

Muitos trabalhos estudaram as concentrações mais adequadas de CQ e amina. Peutzfeldt e Asmussen [30] demonstraram que os melhores resultados foram obtidos em concentrações intermediárias de canforoquinona e amina, sendo que concentrações muito baixas ou muito altas diminuiriam a dureza superficial. Segundo os autores, concentrações de canforoquinona e amina na ordem de 0,1 a 0,2% m/m são as mais aceitáveis, e que não apenas a quantidade, mas também o tipo de amina é muito

importante para as propriedades físicas dos materiais. Para este estudo foi escolhida a concentração de CQ = 0,1% m/m por estar de acordo com os achados de estudos anteriores [3,27,29,31]. Para os demais fotoiniciadores foi adotada a concentração de acordo com a massa molar (mol.g^{-1}). Desta maneira, sabendo que 0,1% m/m de CQ equivale a $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, adotou-se esta concentração molar para os demais fotoiniciadores (Tabela 1)

A CQ tem sido utilizada com sucesso como agente fotossensibilizante para resinas compostas, mas o amarelamento causado pela sua incorporação e a necessidade do uso de uma amina terciária, que pode causar a descoloração futura do material, tem incentivado a pesquisa sobre novos agentes fotoiniciadores, entre eles o PPD, Lucirim TPO e o Irgacure 819. Estes fotoiniciadores são do Tipo I, que geram radicais livres pela clivagem de sua molécula, não necessitando de um co-iniciador. Além disso eles causam menos amarelamento do polímero que a CQ.

O PPD apresenta-se a temperatura ambiente como um líquido viscoso, de coloração amarelo pálido.. Apesar do pico de absorção de luz do PPD se situar em 398nm, ele apresenta uma faixa útil na região do visível [11,12,13,26]. Além disso o PPD possui alto coeficiente de extinção molar, o que compensa seu espectro de absorção reduzido na região azul [11]. A absorção de comprimentos de onda menores faz com que o PPD apresente uma cor amarelo menos intenso que a CQ. Isto faz com que resinas com alta concentração de PPD tenham uma cor visivelmente menos amarelada que resinas com alta concentração de canforoquinona [26,28].

Por ser um fotoiniciador Tipo I, o PPD é mais eficiente quando forma radicais livres pela via da foto clivagem, que independe da adição de um co-iniciador. Além disso, Sun & Chae [14] verificaram que a taxa de fotodecomposição do PPD

diminui com acréscimo de amina, enquanto a da canforoquinona aumenta. Por este motivo foi adicionada amina somente na resina contendo CQ.

Vários trabalhos [2,13, 14, 28] demonstraram que o PPD funciona como um fotoiniciador efetivo, comparável à CQ para a iniciação de polimerização de resinas dentais. Nestes trabalhos as resinas contendo PPD apresentaram valores de grau de conversão e resistência mecânica similares ou superiores à CQ.

Asmussen e Peutzfeldt [2] observaram que a polimerização das resinas com PPD acontece de forma mais lenta que a canforoquinona. Estes autores observaram que a contração de polimerização observada nos tempos de 3 e 10 segundos foi menor no PPD, mas a taxa de contração final aos 120 segundos de irradiação foi semelhante. Estudos anteriores [33,34] encontraram uma forte correlação entre o stress de contração e a microinfiltração marginal em cavidades classe V. Em nosso estudo o PPD apresentou os menores índices de microinfiltração em dentina, e foi similar à CQ e ao Irgacure 819 em esmalte. Por ter uma contração de polimerização mais lenta, o PPD conseguiu compensar melhor o stress de contração da resina composta nos momentos iniciais da reação, similar ao que acontece nas técnicas de fotoativação gradual, como soft start e pulse delay [2,35].

Outros fotoiniciadores estudados são os derivados do óxido bis-aquil fosfínico (BAPO) e o óxido mono-aquil-fosfínico (MAPO ou Lucirin TPO). Estes fotoiniciadores possuem pico de absorção de luz na faixa do UV, porém possuem boa absorção na faixa visível [11].

O óxido bis-alquil fosfínico, ou BAPO teve seu desenvolvimento voltado principalmente para a indústria de tintas acrílicas, especialmente quando deveriam ser utilizados pigmentos brancos [36,37]. Este fotoiniciador tem absorção predominante na

faixa do ultravioleta. Entretanto, um dos derivados do BAPO foi sintetizado para uso odontológico e se caracteriza por possuir boa absorção de luz até 420 nm [11,38]. Este fotoiniciador se apresenta como um pó branco, comercialmente encontrado em solução sob o nome de Irgacure 819 (Ciba-Geigy Inc.) [26].

Os óxidos acilfosfínicos sofrem rápida fotólise da ligação carbono-fósforo, gerando radicais benzoil e fosfonil, ambos muito reativos e capazes de iniciar a polimerização [11]. Por serem mais eficientes, os óxidos acilfosfínicos tem o processo de polimerização mais rápido que a CQ, levando também a altos valores de conversão. Por este motivo, o stress gerado pela contração é maior, podendo levar a uma maior desadaptação marginal.

Neste estudo tanto o Lucirim TPO quanto o Irgacure 819 apresentaram os piores escores de microinfiltração em dentina, demonstrando a maior formação de gaps durante sua polimerização. Em esmalte os piores resultados também foram do Lucirim TPO, sendo que o Irgacure 819 foi similar à CQ e ao PPD. O Irgacure 819 possui maior potencial para formação de radicais livres, podendo formar até quatro radicais reativos, frente a somente dois da molécula do Lucirim TPO e apenas um da CQ [11,12]. Por outro lado, Neumann et al [12] demonstraram que o Lucirim TPO, apesar de ter menor potencial para formação de radicais livres que o Irgacure 819, apresenta um rendimento quantum quatro vezes maior quando irradiado por uma unidade com lâmpada halógena. Desta maneira, a reação do Lucirim TPO ocorre de maneira mais rápida quando se utiliza uma lâmpada halógena, o que justifica os maiores índices de microinfiltração em esmalte encontrados neste estudo.

O perfil de polimerização das resinas contendo fotoiniciadores a base de óxido acilfosfínico (Lucirim TPO e Irgacure 819) são dependentes das fontes de luz

utilizadas. O estreito espectro de emissão dos LEDs sugere que estas unidades não são muito apropriadas para estes fotoiniciadores. Por outro lado, o filtro montado nas lâmpadas halógenas, que geralmente permitem a passagem de comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, apresentam uma melhor sobreposição com a absorbância do Lucirim TPO e do Irgacure 819. Isto indica que a escolha da unidade de luz deve se basear no fotoiniciador utilizado [8,11,36]. Compósitos comerciais contendo Lucirim TPO são eficientemente polimerizados lâmpadas halógenas, quando comparados aos que contém CQ. Entretanto, quando estes mesmos compósitos são polimerizados por LEDs, sua dureza, profundidade de cura e resistência flexural diminuem na ordem de 30% [35,39,40].

Todos os fotoiniciadores testados, exceto a CQ, possuem o maior pico de absorção na região do ultravioleta próximo. Entretanto seus perfis de absorção se estendem significativamente na região visível. Estes perfis de absorção possibilitam o uso destes fotoiniciadores em formulações odontológicas. Apesar do pico de absorção do PPD, Lucirim TPO e do Irgacure 819 estarem situados na região do ultravioleta, eles apresentam uma boa absorção na região do espectro visível. Neumann et al [11] observaram que o coeficiente de absorção da CQ e do PPD são similares a 470 nm. Entretanto, abaixo destes comprimentos de onda a absorção do PPD é consideravelmente maior. Já o coeficiente de absorção do LucirimTPO e do Irgacure 819 são maiores que a CQ em 440nm e 420 nm, respectivamente, e também maiores que o PPD para valores até 408 nm.

Dentro das limitações deste estudo foi comprovado que o tipo de fotoiniciador utilizado pode interferir nos índices de microinfiltração marginal de restaurações classe V. No entanto são necessários mais estudos para avaliar o

comportamento mecânico e a longevidade clínica destes fotoiniciadores em materiais
Odontológicos resinosos.

Referências

1. Craig RG. Chemistry, composition, and properties of composite resins. *Dent. Clin. North Am* 1981; 25:219-39
2. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Act Odontol Scand* 2002;60:146-50.
3. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. *J Dent Res* 1988;67:24–8.
4. Thompson VP, Willims EF, Bailey WJ. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. *J Dent Res* 1979; 58:1522-32.
5. Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. *J Dent Res* 1985;64:1396–401.
6. Tarumi H, Torii M, Tsuchitani Y. Relationship between particle size of barium glass filler and water sorption of light-cured composite resin. *Dent Mater J* 1995;14:37–44.
7. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin composites: a systematic review. *Dent Mater* 2005;21:962–70.
8. Uhl A, Mills RW, Rzanny AE, Jandt KD. Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing. *Dent Mater* 2005; 21: 278-286.
9. Aw TC, Nicholls JI. Polymerization shrinkage of densely filled resin composites. *Oper Dent* 2001;26:498–504.
10. Eick JD, Kotha SP, Chappelow CC, Kilway KV, Giese GJ, Glaros AG, Pinzino CS. Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stressreducing monomer. *Dent Mater* 2007 23:1011-7.

11. Neumann MG, Miranda WG Jr, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent* 2005; 33: 525-32.
12. Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater* 2006; 22: 576-84.
13. Palacio REL, Zavaglia CAC. The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. *Artif Organs* 2003; 27:419-23.
14. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41: 6205-12.
15. Cadenaro M, Biasotto M, Scuor N, Breschi L, Davidson CL, Di Lenarda R. Assessment of polymerization contraction stress of three composite resins, *Dent Mater* 2008;24:-681-5.
16. Rüttermann S, Krüger S, Raab WH, Janda R. Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials—A comparative study, *J Dent* 2007; 10:806-13.
17. Ernst CP, Galler P, Willershausen B, Haller B. Marginal integrity of class V restorations: SEM versus dye penetration. *Dent Mater* 2008;24:319-27.
18. Davidson-Kaban SS, Davidson CL, Feilzer AJ, de Gee AJ, Erdilek N. The effect of curing light variations on bulk curing and wall-to-wall quality of two types and various shades of resin composites. *Dent Mater* 1997;13:344-52.
19. Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E. Effect of pulse-delay curing on in vitro wall to wall contraction of composite in dentin cavity preparations. *Am J Dent* 2001; 14:295-6.

20. Watts DC, al Hindi A. Intrinsic 'soft-start' polymerization shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater* 1999;15:39-45.
21. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eu J Oral Sci* 1998; 106: 687-95.
22. Lygre H, Høl PJ, Solheim E, Moe G. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. *Eu J Oral Sci* 1999; 107:378-83.
23. Michelsen VB, Lygre H, Skålevik R, Tveit AB, Solheim E.. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. *Eu J Oral Sci* 2003; 111: 263-71.
24. Yoshida K.; Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994; 22: 296-99.
25. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *J Photochem Photobiol. A: Chemical Lausanne* 1996; 100: 101-7.
26. Correa I. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz. [Analysis of the conversion degree of an experimental photopolymerizable resin: a spectrometric study as a function of different photoinitiators and light sources]. PhD Thesis. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil; 2003.
27. Moin-Jan C. Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible lightcured resin. *J Biomed Mater Res* 2001; 58: 42-66.
28. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999; 15: 120-7.
29. Shintani H, Inoue T, Yamaki M. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater* 1985, 1: 124-6.

30. Peutzfeldt A, Asmussen E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. *Acta Odontol Scand* 1989, 47: 229-31.
31. Krishnan VK, Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil* 1998, 25: 747-51.
32. Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, de Oliveira JE, Saad JR. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade, *Dent Mater* 2007,23: 1245-9.
33. Calheiros FC, Sadek FT, Braga RR, Cardoso PE. Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. *J Dent* 2004, 32:407-12.
34. Ferracane JL, Mitchem JC. Relationship between composite stress and leakage in class V cavities. *Am J Dent* 2003; 16:239-43.
35. Uhl A, Mills RW, Jandt KD. Photoinitiator dependent composite depth of cure and knoop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials* 2003; 24: 1787-95.
36. Decker C, Zahouily D, Decker D, Nguyen T, Viet T. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. *Polymer* 2001; 42:7551-60.
37. Fisher JP, Timmer MD, Holland TA, Dean D, Engel PS, Mikos AG. Photoinitiated Cross-Linking of the Biodegradable Polyester Poly(propylene fumarate). Part I. Determination of Network Structure. *Biomacromolecules* 2003; 4:1327-34.
38. Rutsch W, Dietliker K, Leppard D, Köhler M, Misev L, Kolczak U et al. Recent developments in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings* 1996; 27: 227-39.

39. Stahl F, Ashworth SH, Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. *Biomaterials* 2000;21:1379–85.
40. Uhl A, Mills RW, Vowles RW, Jandt KD. Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies. *Journal of Biomedical Materials Research* 2002;63:729–38

Considerações Finais

A canforoquinona, apesar de ser o fotoiniciador mais utilizado em resinas compostas, apresenta limitações. Conforme discutido no Capítulo 1, ela pode provocar o amarelamento do compósito, forçando os fabricantes a diminuírem sua concentração em resinas compostas de cores claras, ou mesmo adotar o uso de outro fotoiniciador.

No Capítulo 2 observamos que mudando o fotoiniciador podemos alterar a cinética da reação de uma resina composta, assim como o grau final de conversão. Uma resina de reação rápida e alto grau de conversão pode gerar stress nas interfaces de uma restauração, favorecendo a microinfiltração marginal (Capítulo 3). No entanto seu uso pode ser interessante para confecção de restaurações indiretas, uma vez que o espaço gerado pela contração será preenchido pelo cimento resinoso. Isto favoreceria restaurações menos susceptíveis ao desgaste e descoloração.

Já uma resina com contração lenta pode diminuir a microinfiltração marginal, diminuindo a sensibilidade pós-operatória e a recidiva de cárie.

Apesar de todos os fotoiniciadores testados serem compatíveis com unidades que utilizam lâmpada halógena, nem todos funcionam bem com os novos aparelhos a base de LEDs. Esta tecnologia está cada vez mais comum nas unidades fotoativadoras atuais, diminuindo o interesse dos fabricantes de resinas compostas a adotar fotoiniciadores com picos de absorção diferentes da canforoquinona. Uma alternativa interessante são os aparelhos LED considerados de terceira geração, que utilizam LEDs específicos para a luz violeta, além do tradicional LED azul de alta potência³.

Referências*

- 1- Bowen RL. Properties of a sílica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc. 1963; 66: 57-64.
- 2- Craig RG. Chemistry, composition, and properties of composite resins. Dent Clin North Am. 1981; 25: 219-39.
- 3- El-Mowafy O, El-Badrawy W, Wasef M, Omar H, Kermanshahi S. Efficacy of new LED light-curing units in hardening of Class II composite restorations. J Can Dent Assoc. 2007; 73: 253.
- 4- Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. Dent Mater. 1993; 9: 246-51.

*De acordo com o estilo Vancouver. Disponível em:
http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Autorizo a reprodução deste trabalho.
(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 26 de março de 2008.

Hugo Henriques Alvim