

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estudo do Grau de Conversão e Dureza em Compósitos
Odontológicos Fotopolimerizáveis ”**

LÍVIA MALUF MENEGAZZO

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha
Solteira, para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada

Ilha Solteira – SP
julho/2007

Dedicatória

A vocês, meus queridos pais. Quão difícil deve ter sido a luta pela criação de alguém, ao qual, incondicionalmente foi dado todo o amor já existido. Sem saber do futuro, tudo acreditou, e empenhou em ajudá-lo a crescer neste mundo tão desigual. Integridade, lealdade, garra, fé e coragem foram coisas vividas e passadas em todos os momentos vividos. E hoje vocês podem ver o que me tornei. Base de minha criação, hoje sou uma vencedora. E o troféu que agora ganho não tem outro dono a não ser vocês. Obrigado por tudo. AMO VOCÊS!!

Ao meu irmão, pelos momentos compartilhados e vividos juntos. Você ainda sem saber, me ensinou a acreditar em mim mesma, e me encorajou a enfrentar a vida.

À Deus, fonte de minha inspiração. Companheiro inseparável. A ti dedico este trabalho. Só nós sabemos quão difícil foi chegar até aqui. Quantos obstáculos ultrapassados. Quantos ensinamentos adquiridos. Quanto crescimento. Nada nesse mundo importaria se eu não tivesse a ti.

Ao meu amigo e namorado Élcio, que sempre esteve ao meu lado. Me deu forças para que eu buscasse meus sonhos, mesmo sabendo que para isso teria que abrir mão de algumas coisas. A minha felicidade e realização foi tudo o que ele pensou. Em você vejo o valor de se ter alguém especial para compartilhar a vida.

Obrigada por ser essa pessoa tão importante na minha vida.

Seu apoio foi indispensável para essa conquista.

Amo todos vocês!

Agradecimentos

Ao professor João Carlos, pela oportunidade de realizar este trabalho. Grande crescimento e conhecimento foi alcançado. E eu pude compreender que não há limites para sonhar e aprender. Dois mundos tão diferentes, física e odontologia, se integraram e uma obra muito mais completa pode surgir. Obrigada pela atenção e paciência. Seu exemplo será levado. Obrigado!!

A Simone, minha companheira e grande amiga. Com os mesmos sonhos, viemos para cá. Lutamos juntas nesses dois anos de caminhada; e que caminhada!! Compartilhamos tristeza, alegrias, conquistas e decepções, mas nunca estávamos só. Sabíamos que podíamos contar uma com a outra. E esse grande apoio nos fez chegar até aqui. Si, obrigado por tudo. Adoro muito você!!

Aos meus colegas de mestrado. Que ajuda eles me deram!!!! Cada um de uma maneira ajudou para que esse trabalho se completasse. Muitas vezes, sem vocês eu nada seria. Obrigada por cada tempinho despendido. Um sorriso, um abraço, uma palavra. Cada qual com seu jeitinho me impulsionaram a chegar até aqui.

Aos professores e funcionários do departamento, que também contribuíram de alguma maneira para a conclusão deste projeto. Em especial a Mary e ao Mário que sempre estiveram ali para nos socorrer. Vocês são dez!!!

Enfim, meu profundo reconhecimento e eterna gratidão.

Trabalhos submetidos e publicados

- L.M. Menegazzo, J.C.S. Moraes. Estudo do grau de conversão e dureza em compósitos odontológicos fotopolimerizáveis. 17º. CBECIMAT, Foz do Iguaçu, 201-007, 2006. (cópia nas pgs. 40 a 46)
- L.G.P. Moraes, R.S.F. Rocha, L.M. Menegazzo, E.B. Araújo, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes. Espectroscopia no infravermelho como ferramenta para a determinação do grau de conversão em compósitos odontológicos. Artigo submetido à Revista APCD (Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas) – ISBN 0004-5276, Fev./2007. (cópia nas pgs. 47 a 61)

RESUMO

Este trabalho propõe o estudo do grau de conversão e de dureza de três resinas fotoativadas Fill Magic, TPH Spectrum e Te-Econom, em função do tempo de exposição e do tipo de fonte de luz. Foram utilizadas quatro fontes diferentes, sendo duas halógenas e duas baseadas em LED. O grau de conversão foi avaliado de espectros de absorção no infravermelho próximo e a dureza através de testes Vickers. Cinco amostras de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram preparadas para cada tempo de exposição e tipo de fonte. Após exposição à luz, todas as amostras foram mantidas durante 7 dias em ambiente escuro antes de serem utilizadas para obtenção de espectros e serem submetidas ao teste de dureza. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Nexus 670 da Nicolet e a microdureza Vickers foi obtida com um microdurômetro HMV – 2T da Shimadzu. Os resultados mostraram que o grau de conversão aumenta com o tempo de exposição para fontes com densidade de potência menor que 233 mW/cm^2 . Não foi observada diferença significativa no grau de conversão nas amostras irradiadas com fontes halógena e LED, ambas com densidade de potência maior que 233 mW/cm^2 . Não foi possível estabelecer uma relação entre dureza e o tempo de exposição ou a densidade de potência. Entre as resinas, a FM é a que apresentou melhores valores de grau de conversão e a Te-Econom de dureza.

Palavras-chave: Compósitos odontológicos, grau de conversão, dureza e espectroscopia infravermelho.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the degree of conversion and hardness of three photo-activated composites (Fill Magic, TPH Spectrum and Te-Econom) as a function of exposure time and type of light source. As visible light source were utilized four different units, two halogen and two light-emitting diodes (LED). The conversion degree was evaluated by near-infrared spectroscopy and the hardness by Vickers tests. Five samples of 10 mm diameter and 2 mm thickness were prepared for each exposure time and light source. The spectra were obtained in a Nexus 670 Nicolet spectrometer and the hardness in a HMV – 2T micro hardness tester (Shimadzu). These measurements were performed after 7 days dark storage. The results showed that the degree of conversion increases with the exposure time for the light units with power density smaller than 233 mW/cm^2 . No significant differences were observed in degree of conversion in samples irradiated with halogen and LED units, both with power density larger than 233 mW/cm^2 . There is not correlation between the conversion degree and the micro hardness for all studied composites. The highest values for conversion degree and hardness were obtained with the Fill Magic and Te-Econom composites, respectively.

Key words: dental composites; conversion degree; hardness; Infra-red spectroscopy.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
2.1 Resinas compostas	12
2.2 Reação de polimerização de resinas odontológicas fotopolimerizadas.....	15
2.3 Fatores que interferem na polimerização da resina	17
2.3.1 Espessura da camada	18
2.3.2 Composição do material	18
2.3.3 Tipo e intensidade de fonte luminosa	19
2.3.4 Tempo de exposição	19
2.4 Espectroscopia infravermelho	20
2.5 Grau de conversão	23
2.6 Dureza Vickers.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Preparação das amostras	27
3.2 Medidas de DC.....	32
3.3 Medidas de dureza.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5 CONCLUSÃO	43
6 REFERÊNCIA	44
Apêndices	48

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Molécula Bis-GMA: 2,2-bis [4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi) fenil] propano.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2 – Molécula Trietilenoglicol dimetacrilato¹¹.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3 – Molécula Bisfenol A dimetacrilato etoxilado¹¹.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 4 - Diagrama representando o processo de polimerização em compósitos fotoativados.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 5 – Mecanismo de formação de radicais livres e da rede polimérica¹¹.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6 – Figura representativa do espectro eletromagnético²³.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7 - Principais modos vibracionais no infravermelho.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8 – Background da região NIR.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 9 - Penetrador de Vickers e a impressão na superfície do material testado.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 – Imagem dos três compósitos utilizados para este estudo.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11 – Gráfico mostrando o aumento do grau de conversão com o aumento do tempo de pós-cura da resina.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12 – Anel metálico usado para confecção das amostras.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13 – Esboço lateral mostrando a forma de preparação das amostras.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14 – Fontes de luz halógena: (a) CL-K50 da Kondortech e (b) Degulux Soft Start da Degussa.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15 – Fotopolimerizadores de luz LED; Poly – 600 da Kavo (a) e Elipar da 3M (b).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 16 - Espectro de absorção na região da banda estiramento alifática e aromática.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 17 – Microdurômetro HMV – 2T da Shimadzu.</i>	<i>33</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela I: Resinas compostas utilizadas</i>	28
<i>Tabela II: Divisão dos grupos das amostras</i>	31
<i>Tabela III: Grau de conversão e desvio-padrão (SD) das resinas Fill Magic (FM), TPH Spectrum (TPH) e Te-Econom (TE).</i>	34
<i>Tabela IV: Medidas de microdureza vickers e desvio-padrão (SD) das resinas Fill Magic (FM), TPH Spectrum (TPH) e Te-Econom (TE).</i>	39

1 INTRODUÇÃO

Na odontologia, resinas são utilizadas como materiais restauradores para o restabelecimento da aparência estética, da função e forma dos dentes. Essas resinas foram lançadas no mercado por volta de 1962, tendo passado por várias alterações visando o seu aperfeiçoamento. Com isso, elas ganharam grande espaço no mercado e, paralelamente, ampliou-se o número de investigações científicas com estes materiais.

Os compósitos odontológicos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa que quando se polimeriza resulta em uma rede tridimensional de ligações cruzadas. O monômero dimetacrilato de bisfenolA-bisglicidila (Bis-GMA), é o monômero mais usado na odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida, com duplas ligações de carbono reativas em ambas extremidades^{1,2,3}.

Embora sempre presente, nos últimos anos houve uma grande popularização no uso das resinas fotopolimerizáveis em restaurações estéticas, tanto em clínicas privadas como em serviços públicos. Esta popularização é devido ao material permitir um confortável tempo de trabalho, controlado diretamente pelo operador, ter opções de cores que permitem excelentes resultados estéticos e principalmente por possuir propriedades mecânicas satisfatórias. Entretanto, aliada a esta popularização, muitos problemas inerentes às resinas fotopolimerizáveis, ainda não resolvidos, foram trazidos ao dia-a-dia do cirurgião-dentista. Um destes sérios problemas que pode passar até despercebido pelo profissional é a sub-polimerização, ou seja, moléculas não reagidas no interior das restaurações. Isto pode acarretar em resultados indesejáveis como: redução das propriedades físicas (falha na retenção, alta solubilidade, infiltração marginal) e mecânicas (dureza)⁴ desses materiais; comprometimento estético e danos pulpares, que poderia acarretar um posterior tratamento endodôntico anteriormente desnecessário. Esta sub-polimerização pode estar relacionada a

vários fatores como: tipo, tamanho e quantidade de partículas de carga⁵, tipo de matriz resinosa, tempo de exposição à luz, tipo e intensidade da fonte luminosa^{6,7,8}.

Dentre as técnicas encontradas para medir a sub-polimerização dos compósitos odontológicos, a espectrofotometria infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem sido amplamente utilizada. Através desta técnica consegue-se determinar diretamente o grau de conversão (DC) da resina (quantidade de duplas ligações entre carbonos que foi quebrada durante o processo de polimerização) e, conseqüentemente, avaliar a sua polimerização.

O presente trabalho tem como proposta estudar o grau de conversão de três resinas fotopolimerizáveis em função do tempo de exposição, tipo e intensidade da fonte luminosa, utilizando a técnica de espectrofotometria no infravermelho. Além disso, avaliar a dureza destas resinas em função do grau de polimerização. Com este trabalho busca-se um melhor conhecimento das resinas estudadas e com isto, obter subsídios que nos permita orientar os profissionais a obter melhores resultados clínicos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Resinas compostas

As resinas odontológicas foram desenvolvidas em 1963 por Raphael L. Bowen em resposta à necessidade de um material restaurador durável e estético. Invés de usar monômeros de cadeia curta, como o metilmetacrilato, Bowen desenvolveu um reagente longo, multifuncional, a partir da reação entre monômeros vinílicos e epoxídicos, chamado de Bis-GMA. Com a adição de partículas de quartzo silanizadas a este novo material resinoso diminuiu radicalmente a contração de polimerização, a expansão térmica e a sorção de água, ao mesmo tempo em que aumentou o módulo de elasticidade e a dureza³. Estava criada a resina composta. Desde então, muitos progressos tecnológicos foram alcançados, conduzindo à melhoria das propriedades físicas e mecânicas das resinas, ampliando assim sua aplicação clínica e laboratorial.

As resinas odontológicas em geral, são constituídas de duas partes, uma orgânica e outra inorgânica. Essa combinação permite que esse material alcance melhores propriedades que dos componentes originais. A composição é um dos fatores determinantes das propriedades mecânicas da resina, sendo que o tamanho e a quantidade de carga presente no material são os aspectos de maior influência⁹. Na parte orgânica da resina encontramos em geral os monômeros, componentes de maior importância, pois são eles que se unem para formar o polímero; os iniciadores (geralmente as canforquinonas) que são responsáveis por iniciar o processo de polimerização, os estabilizadores (hidroquinonas), e o agente de união (silano). Como parte inorgânica, temos os pigmentos (corantes minerais) que dão as diferentes tonalidades às resinas, o agente radiopacificador (geralmente dióxido de titânio), e as partículas inorgânicas que também são chamadas de partículas de carga (geralmente composta

por sílica coloidal, quartzo, vidro moído entre outros). Essas partículas dão uma maior resistência à resina além de diminuir a contração no processo de polimerização.

Atualmente os compósitos odontológicos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa¹⁰. O monômero Bis-GMA, ou resina de Bowen, é o monômero mais usado na odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida com duplas ligações de carbono reativas nas extremidades (Figura 1).

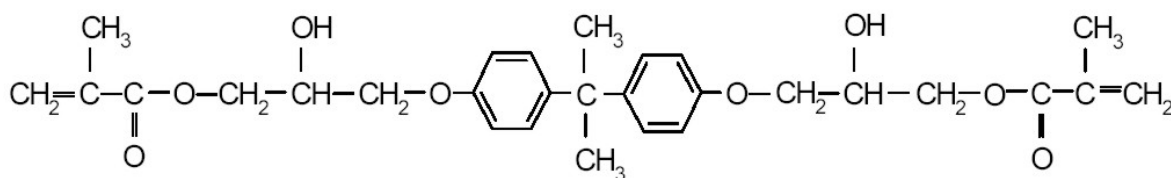


Figura 1 – Molécula Bis-GMA: 2,2-bis [4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi) fenil] propano¹¹.

O extenso comprimento da cadeia molecular diminui a contração de polimerização e a estrutura aromática no centro da molécula confere rigidez à massa resultante. A longa separação entre os grupamentos vinílicos presentes nas extremidades da molécula promove maior reatividade. Sua alta viscosidade torna necessária a associação com monômeros de menor peso molecular (diluentes) para possibilitar a incorporação dos iniciadores, inibidores e partículas de carga¹². Um dos monômeros mais usados como diluente do Bis-GMA é o TEGDMA (trietilenoglicoldimetacrilato) (Figura 2). Molécula linear relativamente flexível, que como o Bis-GMA possui ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. Entretanto, seu baixo peso molecular apresenta o inconveniente de aumentar a contração de polimerização da mistura. O TEGDMA funciona não somente como um diluente, mas também como um agente de ligação cruzada, melhorando grandemente a polimerização do monômero e as propriedades físicas da resina. A proporção de cada um dos monômeros em uma formulação resinosa é crítica às propriedades do compósito.

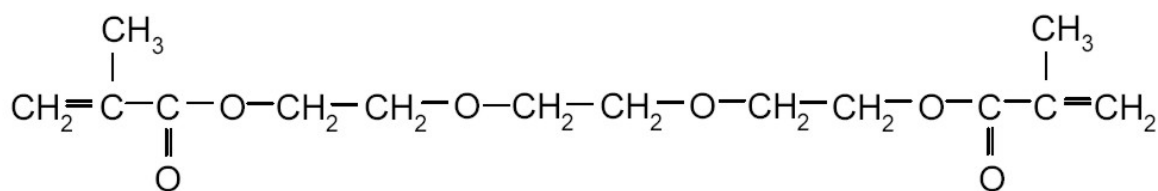


Figura 2 – Molécula Trietilenoglicol dimetacrilato¹¹.

O BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado), também chamado de Bis-GMA etoxilado, é outro monômero multifuncional usado em formulações de resina composta (Figura 3). Este monômero é estruturalmente análogo ao Bis-GMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula, o que confere rigidez à cadeia. O BisEMA é obtido por uma modificação na molécula de Bis-GMA através da substituição da hidroxila por um átomo de hidrogênio. Essa ausência do radical hidroxila não possibilita o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre os monômeros. Com isso, sua viscosidade é muito superior à do Bis-GMA.

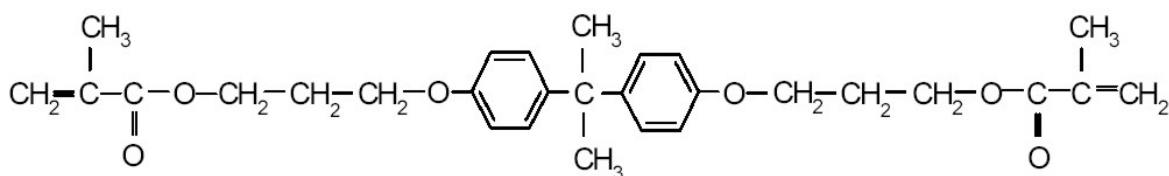


Figura 3 – Molécula Bisfenol A dimetacrilato etoxilado¹¹.

Outras formulações resinosas com diferentes combinações entre monômeros e diluentes são encontradas em resinas compostas comerciais. Para citar um exemplo, o UDMA (uretano dimetacrilato) é um líquido pouco viscoso à temperatura ambiente e obtido como produto de reação entre a porção alifática do Bis-GMA com um di-isocianato¹. Esse monômero tem peso molecular próximo ao Bis-GMA, porém baixa viscosidade e pode ser utilizado sem a necessidade de adicionar um diluente. A cadeia alifática de alto peso

molecular produz baixa contração de polimerização, além de ser altamente flexível devido à ausência de anéis aromáticos.

Uma das classificações utilizada para os compósitos é quanto ao tipo e tamanho das partículas de carga presentes no material, sugerindo uma divisão em: resinas tradicionais (com partículas que variam de 8 - 12 μm), micropartículas (0,04 – 0,4 μm), de partículas de carga pequena (1 - 5 μm), e híbridas (0,6 - 1,0 μm). Recentemente, foram lançadas novas resinas as quais são classificadas como nanohíbridas. Neste trabalho usaremos somente resinas classificadas como híbridas. Maiores informações sobre classificação de resinas odontológicas são dadas no apêndice (pg. 39).

Cada tipo de resina, porém, tem sua indicação, dependendo do tipo de restauração e das características determinadas pelas partículas de carga. Os resultados clínicos serão melhores à medida que o profissional considerar a correta indicação, o aprimoramento técnico exigido para o procedimento restaurador e a higienização do paciente.

2.2 Reação de polimerização de resinas odontológicas fotopolimerizadas

A reação de polimerização da resina caracteriza-se por uma mudança do estado líquido para o estado sólido desse material, capaz de vedar uma cavidade e suportar as forças mastigatórias.

A reação de polimerização necessita que a luz utilizada seja capaz de excitar as moléculas fotoiniciadoras (geralmente as canforquinonas). Uma vez excitadas, essas moléculas passam para um estado excitado tripleto, e reagem com as substâncias ativadoras (aminas terciárias). Essa combinação possibilita o surgimento dos radicais livres capazes de atacar ligações duplas alifáticas presentes no monômero, iniciando assim o processo de polimerização. No início da reação existe uma maior quantidade de monômeros do que de radicais livres, favorecendo a taxa de propagação das cadeias reativas. Em um determinado

momento, com o meio reacional ainda pouco viscoso, as concentrações se equivalem, pois uma parte dos monômeros já foi incorporada às cadeias em propagação, gerando os macrorradicais. Logo em seguida, a taxa de terminação da reação cresce pela grande probabilidade de interação dos radicais cadeias, que tendem a se ligar por combinação. Isto pode ser observado na Figura 4 e Figura 5.

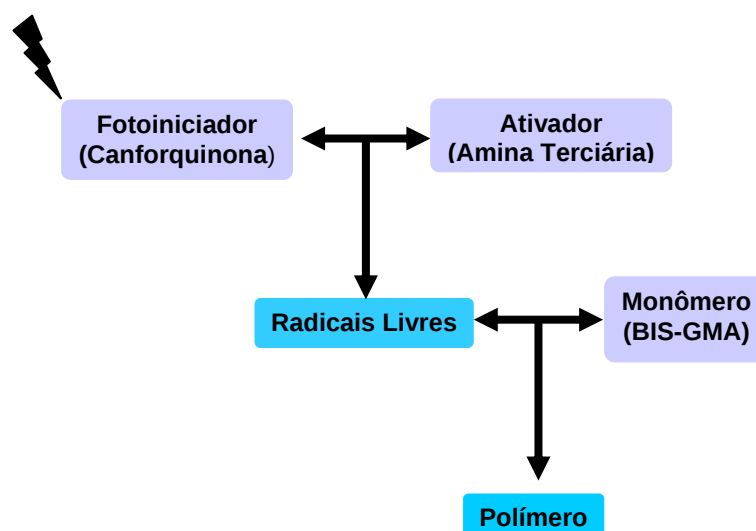


Figura 4 - Diagrama representando o processo de polimerização em compósitos fotoativados.

Apesar de não formar subprodutos, a reação não é completa, pois o número de ligações vinílicas $=CH_2$ no meio reacional não é totalmente consumido durante a reação. As ligações remanescentes estão presentes nos monômeros que não reagiram (monômero residual) ou nos que reagiram parcialmente com as cadeias poliméricas (grupamento pendente). O grau de conversão do compósito (DC) é definido como a quantidade de duplas ligações entre carbonos ($C=C$) que foi quebrada durante o processo de polimerização da resina.

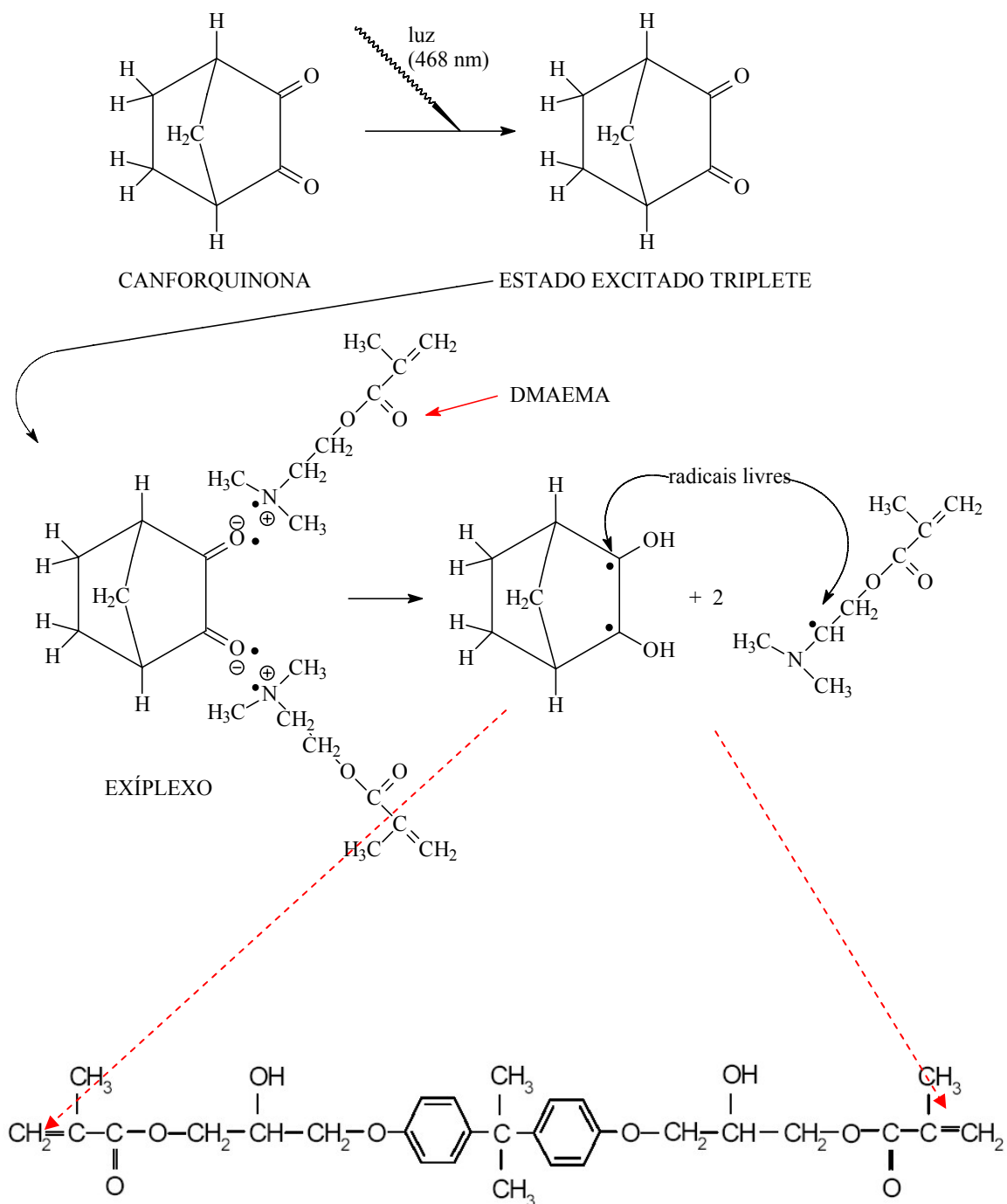


Figura 5 – Mecanismo de formação de radicais livres e da rede polimérica¹¹.

2.3 Fatores que interferem na polimerização da resina

Devido à necessidade de um ótimo nível de polimerização, os investigadores estudaram o efeito de diferentes parâmetros na profundidade de cura. Acharam que a

profundidade de cura das resinas compostas fotoativadas depende da composição do material, da intensidade e tipo da fonte luminosa, tempo de polimerização e da espessura da camada.

2.3.1 Espessura da camada

Clinicamente, a profundidade de polimerização da resina composta é importante, visto que em cavidades amplas, a inserção do material deve ser realizada sempre em incrementos. A profundidade de polimerização pode ser afetada pela distância entre a ponta do fotopolimerizador e a restauração, ocorrendo à diminuição da intensidade de luz conforme aumenta a espessura da resina composta.

Pesquisas mostram que o grau de conversão, assim como a dureza, diminui com a profundidade, principalmente nas maiores espessuras¹³. Amostras ou incrementos com no máximo 2,0 mm de espessura quase não sofrem essa diminuição, portanto seria a espessura mais recomendada pelas pesquisas, sendo também a recomendada pela maioria dos fabricantes.

2.3.2 Composição do material

A proporção de cada um dos monômeros em uma formulação resinosa é crítica às propriedades do compósito. Se a concentração de Bis-GMA aumentar, a quantidade de monômeros residuais após a fotopolimerização também aumentará. Em contrapartida, se é incorporado diluente em excesso para facilitar a manipulação da resina, a contração de polimerização será maior. Entretanto, como a densidade de ligações cruzadas é maior, a sorção de água e o escoamento viscoso serão diminuídos¹. Portanto, a composição da resina terá grande influência no grau de conversão do compósito.

2.3.3 Tipo e intensidade de fonte luminosa

Um dos maiores anseios dos profissionais da Odontologia é obter uma restauração estética sem perder a qualidade do material restaurador. Um dos vilões nas restaurações mal sucedidas é a polimerização insuficiente, que ocasiona um comprometimento estético em detrimento de uma maior probabilidade de manchamento e infiltração, além da perda das propriedades físico-químicas, como baixa resistência e menor retenção. Existem dois tipos de fontes de luz que são mais utilizadas pelos profissionais: uma baseada em lâmpada halógena e outra em diodos emissores de luz (LED).

Diversos autores têm buscado resultados quanto às propriedades das resinas compostas relacionadas à ativação da polimerização. Stahl *et al.*¹⁴, em seu estudo, revelaram que a profundidade de cura e o grau de conversão de monômero-polímero foram significativamente maiores com a LED do que o obtido com a luz halógena quando ambas as fontes estavam reguladas com uma intensidade de 100 mW/cm². Analisando a eficiência entre fontes de luz halógena e LED, considerando a banda de emissão de ambas as fontes e a banda de absorção da canforquinona, concluíram que a luz LED tem eficiência duas vezes maior que a da luz halógena. Jandt *et al.*¹⁵ encontraram valores 20% maiores de profundidade de cura para a luz halógena em comparação aos LEDs, utilizando intensidades de 755 e 350 mW/cm² para a luz halógena e LED, respectivamente.

2.3.4 Tempo de exposição

Além da intensidade de luz, o tempo de polimerização também é um influenciador da profundidade de cura do material resinoso^{16,17}. De acordo com os resultados encontrados na literatura, pode-se observar que o tempo de exposição tem influência sobre a dureza superficial das resinas compostas, assim como em seu grau de conversão. Trabalhos mostraram que o grau de conversão das resinas polimerizadas com 20 segundos diminui a

partir do primeiro milímetro, e a partir dos dois primeiros milímetros quando polimerizadas com 40 seg.

2.4 Espectroscopia infravermelho

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca que enxergamos na verdade é composta por diferentes cores. Posteriormente, Herschel descobriu que a luz branca não era somente composta por cores visíveis, mas possuía uma componente abaixo do vermelho, que denominou infravermelho (IR). Maxwell concluiu que a luz é uma onda eletromagnética composta por campo elétrico e campo magnético oscilando em planos perpendiculares entre si e propagando na direção perpendicular a ambos os campos. Uma radiação eletromagnética se propaga com a velocidade da luz, portanto, constante para todas as regiões do espectro. Mais tarde, Colblentz obteve os espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos¹⁸. Esta técnica vem sendo aplicada na odontologia no monitoramento em tempo real das cinéticas de polimerização dos monômeros^{19,20} e na determinação do grau de conversão na polimerização das resinas^{21,22}.

A Figura 6 ilustra o espectro eletromagnético enfatizando a região do infravermelho. O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões: o infravermelho distante (25 - 400 cm^{-1}), o infravermelho médio (400 - 4000 cm^{-1}) e o infravermelho próximo (4000 - 14200 cm^{-1}).



Figura 6 – Figura representativa do espectro eletromagnético²³.

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente devido vibrações de átomos de uma molécula. As frequências normais de vibração de uma molécula estão associadas com o movimento relativo dos átomos que compõem as moléculas, podendo variar o comprimento da ligação (deformação axial ou *stretching*) ou o ângulo entre ligações químicas (deformação angular ou *bending*)^{18,23}. A Figura 7 ilustra esses dois modos vibracionais.

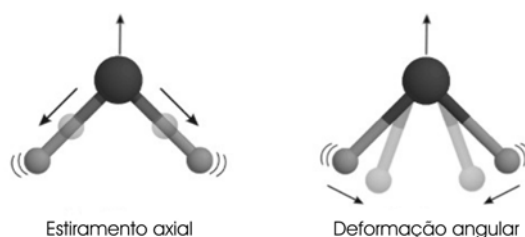


Figura 7 - Principais modos vibracionais no infravermelho.

A absorção no infravermelho ocorrerá quando a frequência da radiação incidente coincidir com a frequência natural de vibração da molécula. Além disso, o momento de dipolo elétrico da molécula tem que variar durante a vibração. Quando uma molécula vibra, ocorre uma variação regular no momento dipolo e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência natural de vibração da molécula coincidir exatamente com a frequência da radiação, ocorre uma transferência de energia e resulta numa variação na amplitude da vibração molecular, ocorrendo então absorção da radiação.

Obtêm-se espectros de infravermelho incidindo uma radiação através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente que é absorvida com uma particular energia, energia esta que é dada pelo postulado de Planck e pode ser escrita por:

$$E = h\nu \quad (1)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js) e ν a frequência da radiação incidente.

Um das possibilidades de utilização da espectroscopia de absorção no IR é determinar os grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região IR. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência (o espectro) permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido²³.

As posições das bandas no espectro infravermelho são apresentadas em comprimento de onda ou número de ondas. Os espectroscopistas que trabalham na região do infravermelho preferem usar a unidade número de onda (cm^{-1}) pelo fato desta ser diretamente proporcional à energia e a frequência, conforme equação abaixo:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (2)$$

sendo c a velocidade da luz (3×10^8 m/s) e $\bar{\nu}$ o número de ondas.

Os instrumentos modernos de infravermelho consistem normalmente em 5 partes principais: fonte de radiação, compartimento de amostras, banco óptico, detector e computador. Como fonte de radiação no infravermelho médio é utilizada um elemento resistivo cerâmico. O compartimento de amostras é a parte do equipamento a qual o operador tem acesso para adaptar acessórios ou aparatos (porta amostras) para obter espectros de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. O banco óptico é a base do equipamento, composto basicamente de um interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsável pela divisão e recombinação dos feixes. O detector recebe o feixe da radiação após ter passado pela amostra, produzindo um sinal elétrico em resposta a intensidade de cada comprimento de onda, gerando então um interferograma. O computador recebe esse interferograma e faz a transformada de Fourier fornecendo assim o espectro.

Maiores detalhes sobre a espectroscopia no infravermelho encontra-se disponível nas referências 23 e 24.

2.5 Grau de conversão

O grau de conversão pode ser estudado em duas regiões distintas do infravermelho, sendo elas infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR). Entretanto, a região espectral MIR, embora seja rotineiramente utilizada na análise do grau de conversão das resinas, coincide com a região em que a molécula de água apresenta absorção. Desta forma, para se obter dados precisos quantitativos faz-se necessário purgar o espectrômetro com um gás inerte²⁴.

A determinação do grau de conversão dos metacrilatos utilizando o infravermelho médio (MIR) baseia-se na diminuição da intensidade do modo estiramento axial C=C do metacrilato, em 1638 cm^{-1} , durante o processo de polimerização. Este procedimento espectroscópico necessita da presença de uma banda de absorção estável que não muda em consequência da polimerização.

O uso da região no infravermelho próximo (NIR) ainda tem sido pouco utilizado na determinação do grau de conversão de monômeros odontológicos. Uma comparação de espectros NIR de resinas a base de monômeros de Bis-GMA/TEGDMA revelaram que bandas de absorção nesta região podem ser úteis na determinação da conversão de monômeros metacrilatos²⁴. Estes monômeros apresentam uma banda *overtone* em 6165 cm^{-1} , uma combinação de bandas =CH₂ localizada em 4743 cm^{-1} e uma absorção aromática =CH₂ em 4623 cm^{-1} .

O grande interesse no estudo do grau de conversão utilizando a espectroscopia NIR é atribuído à região utilizada para o estudo. No intervalo espectral em que estão localizadas as bandas de absorção utilizadas para o cálculo do grau de conversão (6165 cm^{-1} , 4743 cm^{-1} e 4623 cm^{-1}) não há absorção de água, como ilustra a Figura 8.

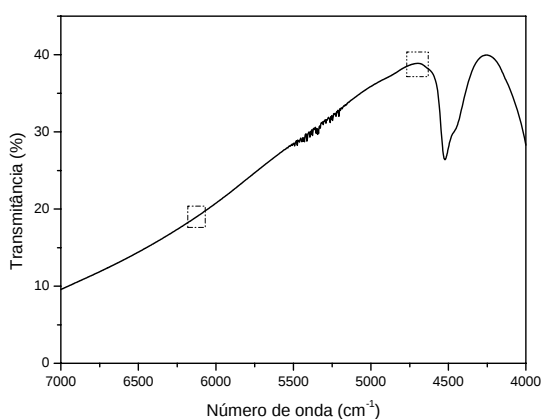


Figura 8 – Background da região NIR.

O valor do grau de conversão (DC) é obtido pela equação abaixo:

$$DC = \left(1 - \frac{C}{U}\right) \times 100 \quad (3)$$

sendo C e U razões de intensidade entre absorções alifática e aromática após e antes a polimerização, respectivamente. Com ela determina-se o percentual de ligações duplas carbônicas que não reagiram durante a reação de polimerização²⁵. O grau de conversão é determinado pela subtração da porcentagem residual de ligações alifática de 100%.

Quando não se consegue identificar no espectro uma banda que possa ser usada como referência de padronização, o grau de conversão é determinado somente com o levantamento de uma curva padrão utilizando-se o monômero ou a composição de monômeros constituintes da resina. A curva é obtida diluindo o monômero em diferentes concentrações. Com esta curva padrão é possível determinar a quantidade de monômero na amostra antes e após o processo de polimerização, permitindo assim a determinação de DC. Ressalta-se que o efeito da espessura das amostras, sejam daquelas utilizadas na determinação da curva padrão como as amostras das resinas a serem estudadas, deve ser levado em consideração.

2.6 Dureza Vickers

A dureza é definida como a resistência de um material à penetração em sua superfície, e apresenta-se como a razão entre a carga aplicada (P) e a área superficial da impressão (A) provocada na superfície do material, ou seja:

$$Dureza = \frac{P}{A} \quad (4)$$

A carga e a forma do penetrador variam para cada tipo de ensaio. Cada teste apresenta uma equação para o cálculo da dureza que leva em consideração a carga aplicada e parâmetros da figura impressa pelo penetrador na superfície da amostra. Os testes de dureza mais utilizados são os de dureza Brinell (HB), Rockwell (HR), Knoop (HK) e o Vickers (HV). A dureza Vickers, introduzida em 1925, usa como penetrador uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de 136° entre faces opostas. Durante os ensaios de microdureza a carga pode variar de 0,01 a 1 kgf e é mantida constante por um tempo específico entre 10 a 30 s. O penetrador de Vickers (Figura 9) é pressionado na amostra deixando uma pirâmide de base quadrada em sua superfície. O número da dureza Vickers é uma função da carga aplicada (P) e da diagonal (d) da base quadrada da pirâmide impressa na superfície do material, conforme a equação (5):

$$HV = \frac{1,854P}{d^2} \quad (5)$$

Como a carga é dada em kgf ou N e a diagonal em mm, a dimensão da dureza Vickers é geralmente expressa em N/mm^2 ou kgf/mm^2 .

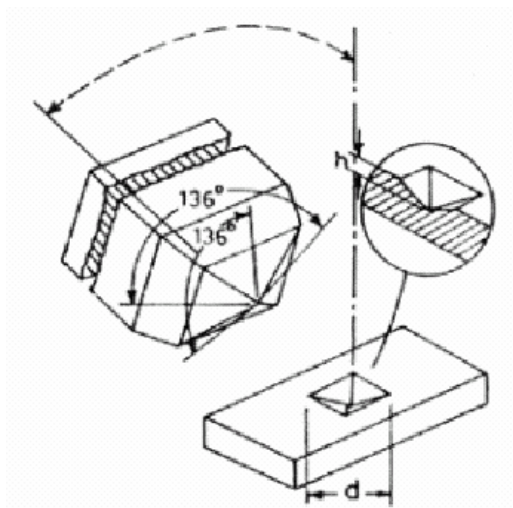


Figura 9 - Penetrador de Vickers e a impressão na superfície do material testado.

Testes de microdureza tem sido muito utilizados na odontologia. Estes testes apresentam as vantagens de serem relativamente baratos, não destrutivos e rápidos. Alguns autores chegam a correlacioná-lo com o DC da resina^{5,26,27}. Conti *et al.*²⁸ avaliaram a microdureza Vickers e o grau de conversão com a espectroscopia NIR da resina composta Esthet X e mostraram que os dois parâmetros estão relacionados. Já Rocha²⁴, não encontrou correlação entre estes dois parâmetros em seus estudos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

Para o estudo proposto, utilizamos as seguintes resinas fotopolimerizáveis: Fill Magic (Vigodent S/A Indústria e Comércio, Rio de Janeiro – RJ), TPH Spectrum (Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis – RJ) e Te-Econom (Ivoclar Vivadent Ltda, São Paulo – SP), como ilustra a Figura 10.

Figura 10A escolha destas três resinas foi baseada no preço acessível e, para o caso das duas primeiras, a popularidade de uso. A inclusão da Te-Econom neste estudo se deu principalmente por ser uma resina recém lançada no mercado.

Conforme informações fornecidas pelos fabricantes, o compósito Fill Magic (FM) é um material, indicado para dentes anteriores e posteriores. Tem em sua composição, entre outros componentes, o Bis-GMA como matriz orgânica, e sílica pirogênica, silicato de bário e alumínio como partículas de carga. O fabricante recomenda um incremento máximo de 2 mm com ciclos de polimerização de 40 segundos para cada camada. O compósito TPH Spectrum também é indicado para dentes anteriores e posteriores. Tem como matriz orgânica o Bis-GMA Uretano modificado e como partícula de carga a sílica pirolítica. Este compósito pode ser colocado em incrementos de 2 mm com ciclos de polimerização de no mínimo 20 segundos. A Te-Econom (TE) contém o Bis-GMA, dimetacrilato de uretano e trietilenoglicoldimetacrilato, e partícula de carga não especificada (informação não disponibilizada pelo fabricante). Esta resina também pode ser utilizada para dentes anteriores e posteriores, com recomendações de uso de camadas com 2 mm e polimerização de 40 segundos. A Tabela I traz outras importantes informações destas três resinas.



Figura 10 – Imagem dos três compósitos utilizados para este estudo.

Tabela I: Resinas compostas utilizadas

Resina Composta	Fabricante	Cor*	Código	Lote
Fill Magic	Vigodent, RJ – Brasil	A3	FM-A3	139/05
TPH Spectrum	Dentsply, RJ – Brasil	A3	TPH-A3	352439
Te-Econom	Ivoclar-Vivadent-Schaan – Liechtenstein	A3	TE-A3	G08388

* cores baseadas na escala vita de resinas

Foram preparadas 120 amostras, as quais foram separadas em 4 grupos, tendo cada grupo 30 amostras (10 amostras de cada resina). O tempo de exposição foi fixado em 20 e 40 s, conforme mostra a tabela II. Para cada 10 amostras de cada resina, 5 foram polimerizadas usando 20 s de exposição à luz e 5 usando 40 s.

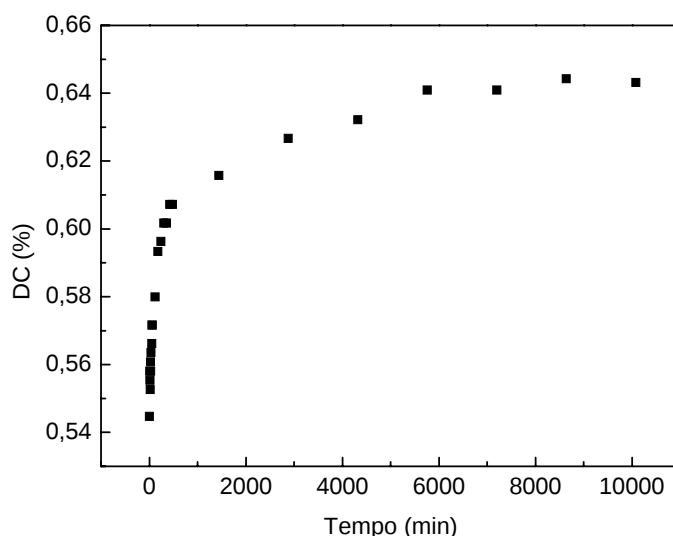


Figura 11 – Gráfico mostrando o aumento do grau de conversão com o aumento do tempo de pós-cura da resina.

Todas as amostras foram confeccionadas utilizando um molde de latão de 10 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura. (Figura 12). O molde foi posicionado sobre uma lâmina de microscópio, a qual por sua vez encontrava-se sobre uma placa de vidro. Após preenchimento do molde com a resina, depositava-se sobre a mesma outra lâmina de microscópio e outra placa de vidro, conforme mostra a Figura 13. Este arranjo permitiu regularizar a superfície e o preenchimento do molde através da aplicação de uma pressão sobre o conjunto, usando para tanto uma massa de 10 Kg.

As amostras foram armazenadas em local escuro à temperatura ambiente por um período de 7 dias. Para definir esse período de armazenamento antes de submeter às amostras às medidas de espectros (de 4500 a 5000 cm^{-1}), foi levantada uma curva de DC em função do tempo de cura (Figura 11). Como foi observado nesta figura, a tendência de estabilidade da conversão só ocorre a partir do sexto dia aproximadamente.



Figura 12 – Anel metálico usado para confecção das amostras.

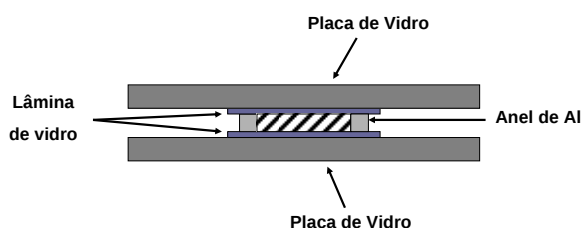


Figura 13 – Esboço lateral mostrando a forma de preparação das amostras.

Antes da fotopolimerização da resina, o conjunto (molde preenchido com resina e as duas lâminas de microscópio) foi utilizado para se obter o espectro da resina antes da polimerização. Espectros das amostras na forma de *bulk* foram obtidos sete dias após a fotopolimerização.

Quatro tipos de aparelhos fotopolimerizadores foram utilizados para este estudo, sendo dois aparelhos compostos de luz halógena (Figura 14) e dois de luz LED (Figura 15), conforme Tabela II. As densidades de potência fornecidas na tabela foram obtidas com um medidor de potência da Melles Griot, modelo 13 PEM 001.

Tabela II: Divisão dos grupos das amostras

Grupos	Tipo de ativação	Marca do aparelho	Densidade de Potência (mW/cm ²)	Tempo de exposição (s)	No. Amostras
Grupo I	Luz halógena	CL – K50 da Kondortech	200	20 40	30
Grupo II	Luz halógena	Degulux da Degussa	312	20 40	30
Grupo III	LED	Poly 600 da Kavo	100	20 40	30
Grupo IV	LED	Free light II Elipar da 3M	230	20 40	30



(a)



(b)

Figura 14 – Fontes de luz halógena: (a) CL-K50 da Kondortech e (b) Degulux Soft Start da Degussa.

(a)



(b)

Figura 15 – Fotopolimerizadores de luz LED: Poly – 600 da Kavo (a) e Elipar da 3M (b).

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Nexus 670 FT-IR pelo método de transmissão, na região entre 4500 a 5000 cm^{-1} , com 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução.

3.2 Medidas de DC

No presente trabalho a determinação do grau de conversão foi baseada na medida da diminuição de intensidade da banda de estiramento $=\text{CH}_2$ do metacrilato, em 4743 cm^{-1} , quando o monômero foi convertido em polímero^{29,30}. Como padrão interno de normalização utilizamos a banda aromática localizada em 4623 cm^{-1} (Figura 16). Isso elimina a necessidade de considerar a espessura da amostra²⁴.

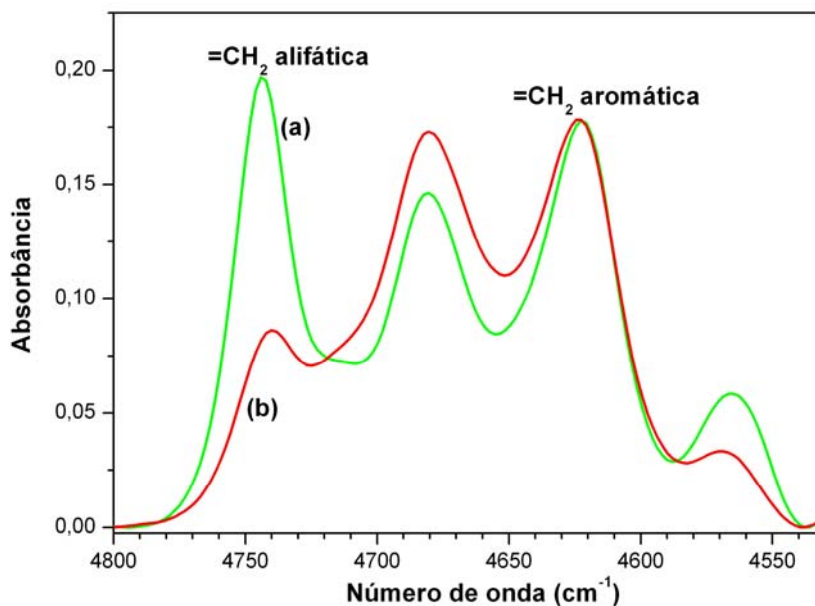


Figura 16 - Espectro de absorção na região da banda estiramento alifática e aromática.

O Grau de conversão é obtido pela razão da intensidade de absorção entre os picos do grupamento CH_2 alifático e aromáticos, antes e após a polimerização, utilizando a equação 3.

3.3 Medidas de dureza

Para as medidas de microdureza, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para a obtenção de espectros de absorção no infravermelho próximo. Para o teste utilizou-se um microdurômetro HMV – 2T da Shimadzu (Figura 17), utilizando carga de 490,3 mN por 15 seg (dureza Vickers). Em cada superfície foram feitas 5 endentações.



Figura 17 – Microdurômetro HMV – 2T da Shimadzu.

Os resultados foram submetidos á análise de variância pelo teste F (ANOVA), de acordo com o delineamento inteiramente casualizado, com 24 tratamentos e 5 repetições, num esquema fatorial $4 \times 2 \times 3$ (4 grupos, 2 tempos e 3 resinas). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de DC e de dureza das amostras estão apresentadas no apêndice (pg. 42). Para evitar a inclusão de muitas tabelas neste capítulo do trabalho, os resultados da análise estatística destes dados estão apresentados em tabelas nas páginas 43 a 47 no apêndice. A Tabela III sumariza os resultados obtidos no estudo do grau de conversão das resinas. Os valores apresentados nas colunas 3 e 5 são médias obtidas dos valores de DC das cinco amostras de cada resina, e nas colunas 4 e 6 os respectivos desvios padrões. A discussão dos resultados será feita baseada nos resultados da análise estatística, mas para facilitar apresentamos os dados da tabela III nas figuras 18 e 19. Nas figuras, os dados estão representados de forma a permitir comparação entre as resinas e, para cada uma delas, o tempo de exposição (Fig. 18) e entre grupos (Fig. 19).

Tabela III: Grau de conversão e desvio-padrão (SD) das resinas Fill Magic (FM), TPH Spectrum (TPH) e Te-Econom (TE).

Grupo	Resina	Tempo de Exposição			
		(s)			
		20		40	
		DC (%)	SD (%)	DC (%)	SD (%)
I	FM	61,7	0,2	63,8	0,6
	TPH	57,8	0,6	59,2	0,3
	TE	58,0	0,4	61	1
II	FM	64	1	63,9	0,7
	TPH	58,0	0,6	58,1	0,6
	TE	61,2	0,8	62,7	0,3
III	FM	61,5	0,8	64	1
	TPH	57,6	0,6	61,3	0,8
	TE	60	1	62,7	0,7
IV	FM	63,5	0,5	64,3	0,7
	TPH	59,3	0,8	59,6	0,7
	TE	61,5	0,2	62,0	0,6

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos é importante lembrar que, como informado na Tabela II, a diferença entre os grupos está no tipo de luz e na densidade de potência dos equipamentos utilizados. Grupos I e II estão relacionados às fontes de luz halógena com densidade de potência igual a 200 e 312 mW/cm², respectivamente. Os grupos III e IV correspondem às fontes a base de LED com densidade de potência igual a 100 e 230 mW/cm², respectivamente. Além disso, melhor que a densidade de potência um importante parâmetro das fontes de luz é a quantidade de energia emitida (= densidade de energia, J/cm²) durante a irradiação, que é igual a densidade de potência (geralmente em mW/cm²) multiplicada pelo tempo de irradiação. Neste trabalho, as densidades de energia utilizadas variaram entre 2 e 12,5 J/cm². Outro fator importante é a distribuição espectral da fonte em relação à banda de absorção do fotoiniciador. A figura 20 mostra os espectros de absorção da canforquinona (CQ) e de emissão das fontes halógena e LED. Stahl et al.¹⁴ avaliaram a eficiência de fontes de luz halógena (350 mW/cm²) e LED (755 mW/cm²) em converter monômeros em polímeros, considerando para tanto as bandas de absorção da canforquinona e de emissão das fontes. O rendimento da fonte a base de LED foi um pouco mais de duas vezes do que a luz halógena. Isto quer dizer que, uma fonte LED de densidade de potência P poderá levar a um valor de grau de conversão igual a uma fonte halógena de densidade duas vezes maior ($2P$). Este fato se deve ao melhor sobreposição (acoplamento) entre as bandas de absorção da canforquinona (c) e de emissão da fonte LED (a). Apesar da fonte halógena (b) apresentar um espectro mais largo, somente parte da radiação de seu espectro de emissão é absorvida pela canforquinona.

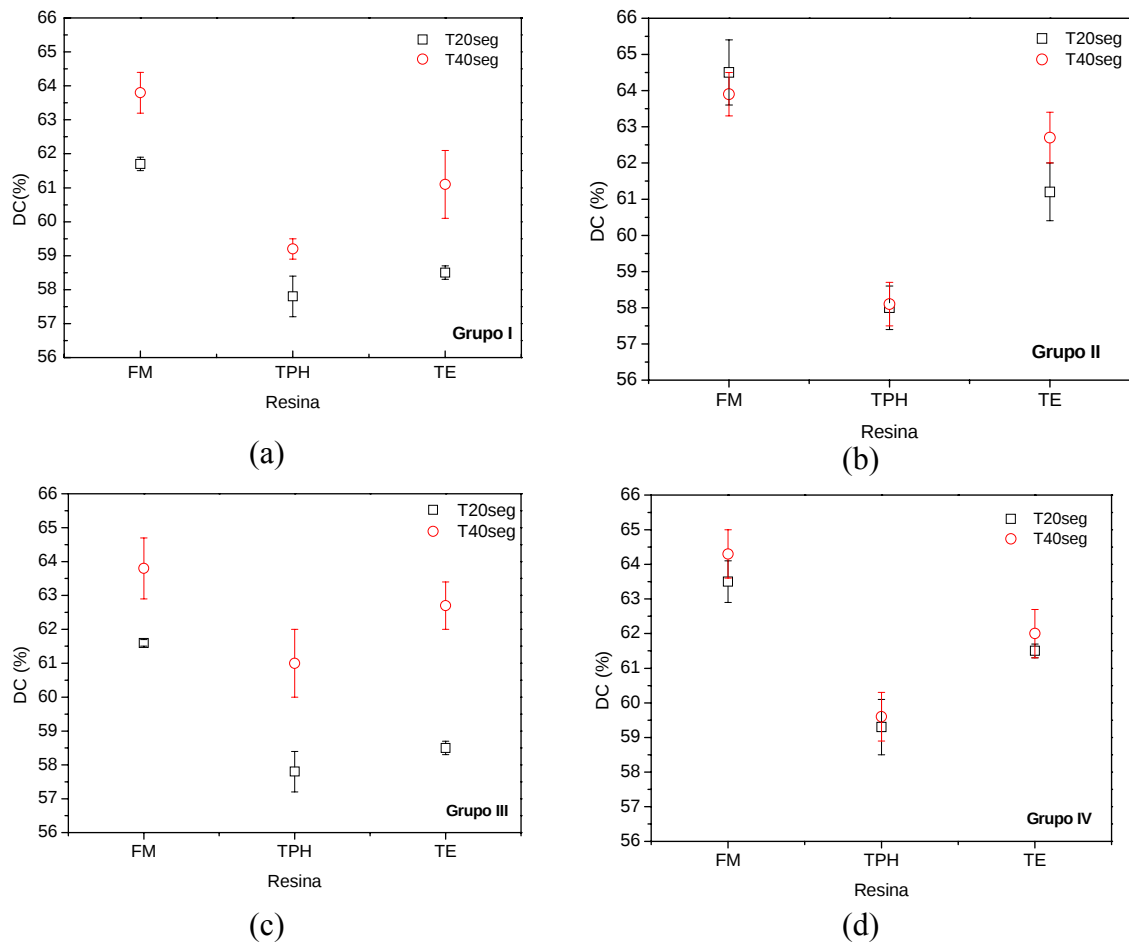


Figura 18: Valores de DC versus resina para cada um dos quatros grupos.

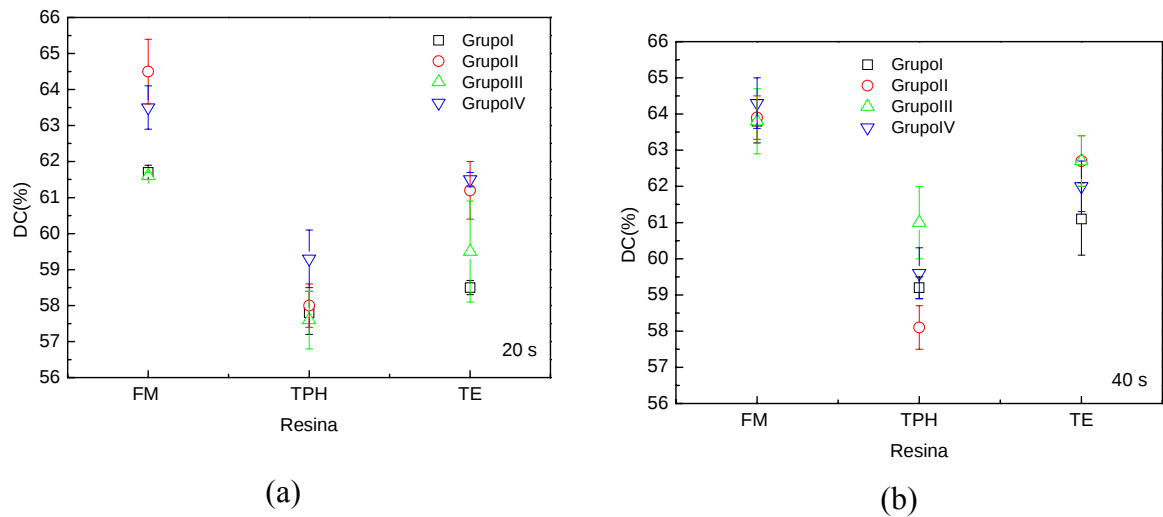


Figura 19: Valores de DC versus resina para cada tempo de exposição.

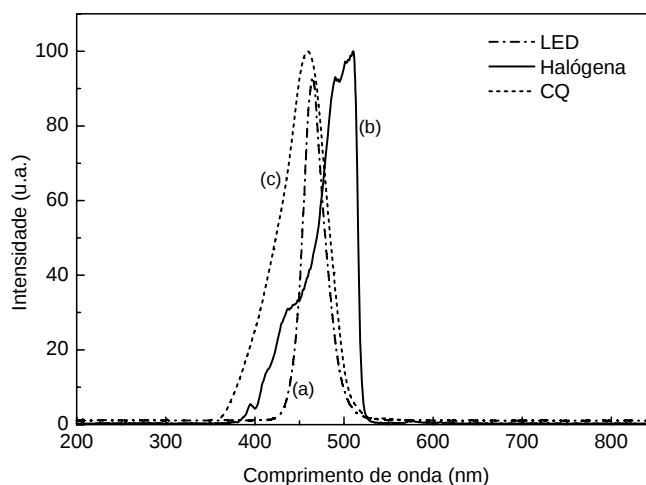


Figura 20: Espectro de emissão da luz (a) LED e (b) halógena e o espectro de absorção da (c) canforquinona (CQ).

Ao analisar o efeito tempo de exposição no grau de conversão (Tabela 1, pg. 43), observaram-se diferenças significativas ($p < 0,01$) em todas as resinas quando irradiadas com fontes de luz com densidade de potência abaixo de 233 mW/cm^2 (grupos I e III), ou seja, houve um aumento significativo no grau de conversão. O mesmo não foi observado nos grupos II e IV (fontes com densidade $> 233 \text{ mW/cm}^2$), quando considerada a média dentro de cada grupo. Estes resultados também podem ser observados quando se compara as figuras 18 a-c e 18 b-d.

Segundo Rueggeberg³¹, a densidade mínima de potência que o equipamento de luz halógena deve possuir para obter o grau de conversão adequado é de 233 mW/cm^2 . Por outro lado, considerando o rendimento de acoplamento das fontes, observamos uma equivalência nas densidades de potência das fontes halógena e LED associadas aos grupos I e III, respectivamente. De fato, não observamos diferenças significativas ($p > 0,05$) nos valores de DC obtidos entre estes dois grupos dentro de cada tempo de exposição (fig. 19a e 19b ou Tabela 3 pg. 44), exceto para a resina TPH para tempo de 40 s. Além disso, os resultados obtidos (Figs. 18a e 18c ou Tabela 3 pg. 44) leva-nos a concluir que quando a fonte apresenta densidade de potência menor que 233 mW/cm^2 (fontes associadas aos grupos I e III), o tempo

de exposição passa a ser parâmetro importante para o grau de conversão. No mesmo sentido, se compararmos as figuras 18b e 18d (ou Tabela 3 pg. 44), observamos que não há diferença nos valores obtidos entre diferentes tempo de exposição e grupos (tipo de fonte e densidade de potência), exceto para a resina TPH para o tempo exposição igual a 40 s. Quando a densidade de potência está acima do valor limite mínimo, o tempo de exposição deixa de ser um fator importante no DC. Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas por Stahl et al.¹⁴ em relação aos rendimentos das fontes halógena e LED. O mesmo se observa quando comparamos os resultados entre os grupos II e IV. Valendo observar, no entanto, que embora a densidade equivalente da fonte LED do grupo IV ($2 \times 230 = 460 \text{ mW/cm}^2$) seja maior que a densidade da fonte halógena do grupo II (312 mW/cm^2), fontes de luz com potência acima do limite mínimo não promovem maiores valores de DC³².

Os valores de DC das amostras irradiadas com as duas fontes com densidade menores que o limite mínimo alcançaram os mesmos valores das amostras irradiadas com as outras duas fontes quando o tempo de exposição foi aumentado para 40 s. Do estudo com o compósito Z250⁴ utilizando diferentes fontes de luz, densidade de energia e processos de irradiação, também não se observou diferença significativa nos valores de DC. Dentre as fontes, somente uma tinha densidade de energia menor que 233 mW/cm^2 (fonte LED de 100 mW/cm^2), mas o tempo de exposição utilizado foi de 40 s. Neste mesmo trabalho, quando se utilizou 8 Jcm^{-2} todas as fontes proporcionaram o mesmo grau de conversão. Os nossos resultados, considerando que a luz LED tem rendimento duas vezes melhor que a halógena, indicam que $6,24 \text{ Jcm}^{-2}$ foi a menor densidade de energia que levou aos mesmos níveis de grau de conversão.

Uma comparação de DC entre resinas (Tabela 2 pg. 44), considerando a média global onde se considera todas as combinações de grupo e tempo, mostra uma diferença significativa ($p < 0,01$) nos valores de DC, sendo a FM a que apresenta maiores valores apesar da diferença

ser pequena em relação às outras duas (2,21% maior do que a TE e 4,48% maior do que a TPH).

Os resultados obtidos no estudo da dureza das resinas estão sumarizados na Tabela IV e nas figuras 21 e 22, os quais são apresentados de forma semelhante aos de DC (Tabela III e figs. 18 e 19). Os resultados da análise estatística estão apresentados nas pgs. 45 e 46.

Tabela IV: Medidas de microdureza vickers e desvio-padrão (SD) das resinas Fill Magic (FM), TPH Spectrum (TPH) e Te-Econom (TE).

Grupo	Resina	Tempo de exposição			
		(s)			
		20		40	
		HV	SD	HV	SD
		(Kgf/mm ²)	(Kgf/mm ²)	(Kgf/mm ²)	(Kgf/mm ²)
I	FM	54	2	61	1
	TPH	57,4	0,4	56	2
	TE	62	2	67	3
II	FM	61,7	0,8	62	2
	TPH	56	3	59	3
	TE	72	3	68	5
III	FM	54	1	53	2
	TPH	55	1	53	1
	TE	64,4	0,5	70	1
IV	FM	60	2	57,7	0,8
	TPH	60,5	0,8	62	1
	TE	71	5	72	5

Diferentemente do grau de conversão, o tempo de exposição não provocou alteração significativa ($p > 0,05$) nos valores de dureza (Tabela 4 pg. 45), exceto para as resinas FM e Te no grupo I (Fig. 21a ou Tabela 4 pg. 45) e para a TE no grupo III (Fig. 21c ou Tabela 4 pg. 45), considerando significação a 1% de probabilidade ($p < 0,01$). Dentre as resinas, considerando a média global (Tabela 5 pg. 46), considerando todas as combinações Grupo x Tempo, a que apresentou maior valor de dureza foi a TE (Figs. 21a a 21d), cujo valor é de

(68,32±4,56) Kg/mm² (~19% maior do que a média global da dureza das outras duas resinas). De modo geral não foi possível estabelecer uma relação entre o aumento de tempo de exposição ou de densidade de potência e a dureza (Tabelas 4 e 6 ou Fig. 22a e 22b). Cada resina responde de forma diferente. Este fato é um indicativo de que a medida de dureza não é a melhor propriedade para se medir o grau de conversão. Dewald e Ferracane²⁶ compararam a técnica de dureza com a de FTIR e concluíram que a melhor técnica para avaliar o grau de conversão é a FTIR, por ser mais sensível para avaliar as mudanças que ocorrem nos primeiros estágios da polimerização. Além disso, Ferracane²¹ relatou que um número absoluto

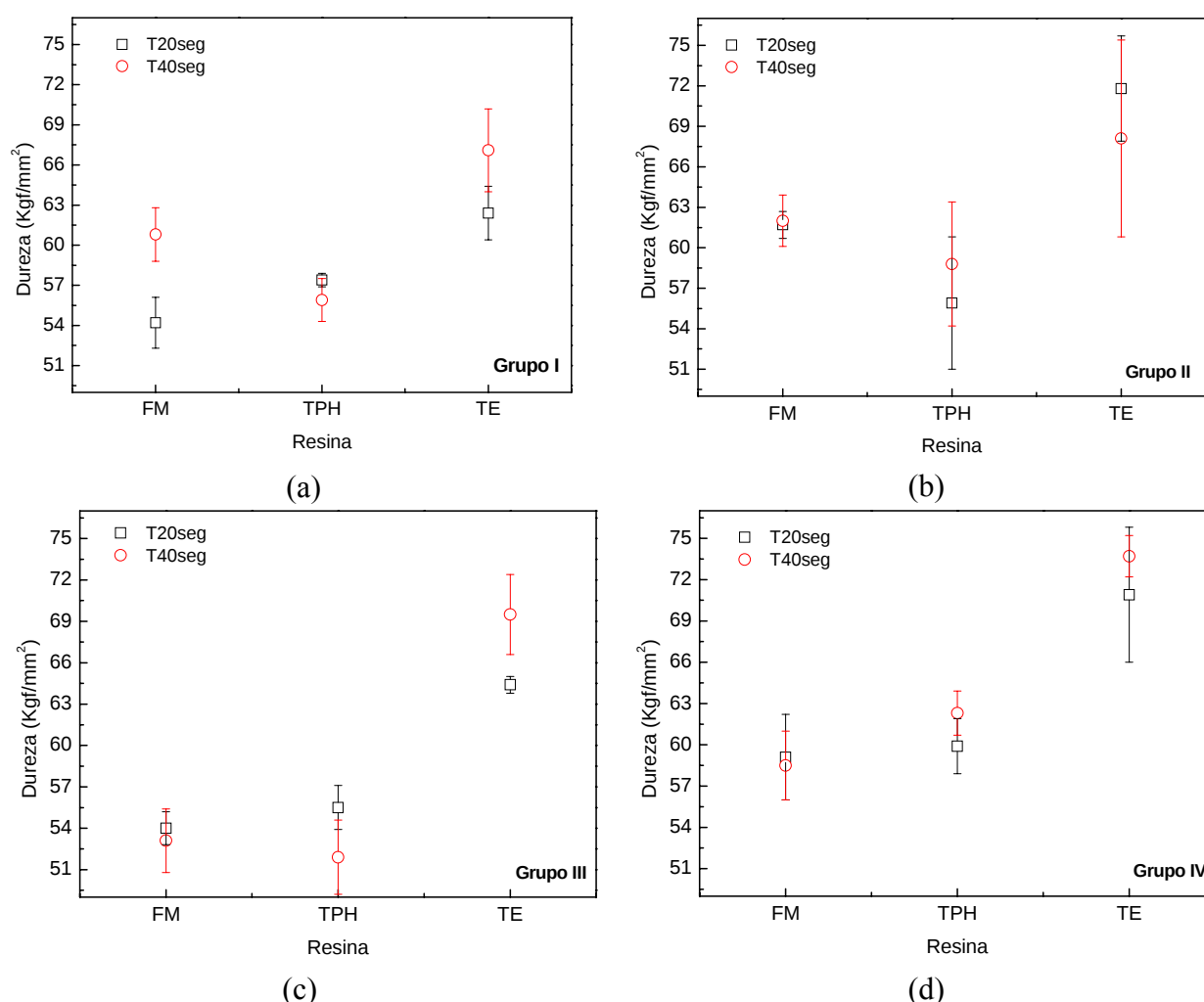


Figura 21: Valores de dureza Vickers versus resina para cada um dos quatros grupos.

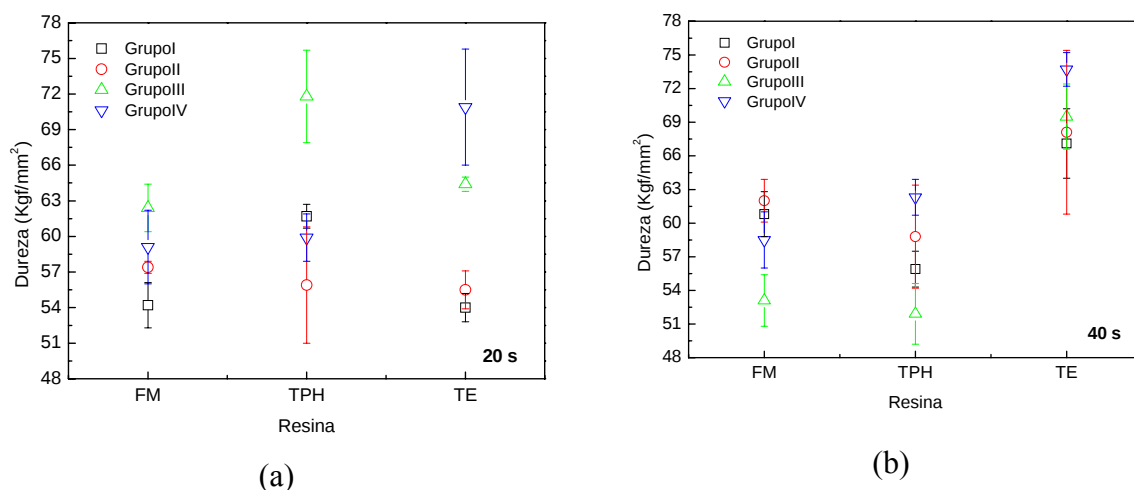


Figura 22: Valores de dureza Vickers versus resina para cada tempo de exposição.

de dureza não pode ser utilizado para prever um valor de grau de conversão, pois as propriedades mecânicas das resinas são também dependentes da formação da cadeia polimérica, o que pode não ser equivalente à conversão do material. Além disso, a dureza mede uma propriedade da superfície do material e não descreve o comportamento do volume do material.

Neves et al.³³, usando uma fonte de luz halógena (Degulux – Degussa), estudaram a dureza da resina FM em função da variação da densidade de potência e do tempo de exposição (20, 40, 80 e 160 s), fixando a densidade de energia em 16 Jcm^{-2} . Os valores obtidos para $t = 20$ e 40 s (58 ± 3 e 56 ± 5) se ajustam aos valores obtidos por nós ($61,7 \pm 0,8$ e 62 ± 2). Por outro lado, os resultados de dureza obtidos com as resinas FM e TPH com a fonte do Grupo III concordam com os valores obtidos por Ccahyana-Vásquez³⁴, que usaram uma fonte LED da Gnatus de 100 mW/cm^2 e tempo de exposição de 40 s , apesar de terem trabalhado com amostras de 3 mm . Os valores de dureza reportados por eles são as médias entre os valores obtidos nas superfícies irradiadas e não irradiadas.

Na análise estatística foi também realizado um teste de correlação entre as medidas de DC e de dureza. Segundo os dados contidos na Tabela 7 (pg. 47) nenhuma correlação pode ser observada para cada resina, grupo e tempo exposição, com significação menor que 1%

($p < 0,01$). O mesmo ocorre se considerarmos as médias globais dentro de cada grupo e a média global que considera todas as combinações de grupos, resina e tempo de exposição.

5 CONCLUSÃO

Atualmente, as fontes de luz mais utilizadas pelos profissionais são halógenas e a base de LED. A maioria dos fabricantes recomenda um tempo de irradiação de 20 s para compósitos claros e 40 s para compósitos escuros, com incrementos de 2 mm. Os resultados obtidos confirmam que melhor que a densidade de potência do equipamento, o profissional deve-se preocupar com a densidade de energia, ou seja, com o tempo de irradiação também para promover maior grau de conversão do monômero em polímero. Esta recomendação só é válida para fontes com densidade de potência menores que 233 mW/cm^2 . Caso contrário, aumentar o tempo de exposição não implicará em aumentar o grau de conversão do compósito. Não se pode também deixar de considerar que as fontes a base de LED têm uma eficiência de conversão de monômeros em polímero duas vezes maior do que fontes de luz halógenas, quando a razão entre as potências das fontes LED e halógena for da ordem de duas vezes.

Por fim, podemos concluir ainda que: entre o grau de conversão e a dureza, o primeiro mostrou maior sensibilidade frente às variações de tempo de exposição e densidade de potência das fontes de luz utilizadas; entre as resinas estudadas a que alcançou maiores valores de DC foi a FM e de dureza foi a Te-Econom, apesar da pequena diferença observada em relação às outras duas resinas.

6 REFERÊNCIA

- ¹ PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **Eur J Oral Sci**, Copenhagen, v.2, n.105, p.97-116, 1997.
- ² SANTANA, I.L. **Estudo da influência do tratamento de calor em propriedades mecânicas de resinas compostas**. 2005. 82p. Tese (Doutorado em materiais dentários) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ³ BOWEN, R.L. Properties of silica reinforced polymer of dental restorations. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v.1, n.66, p.57-64, 1963.
- ⁴ OBICI, A.C; SINHORETI M.A.C; FROLINI, E; SOBRINHO, L.C.; CONSANI, S. Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. **Polymer testing**, Oxon, v.24, n.7, p.814-818, 2005.
- ⁵ RUEGGEBERG, F.A.; GRAIG, R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light cured composite. **J Dent Rest**, Alexandria, v.6, n.67, p.932-937, 1988.
- ⁶ ONOSE, H.; SANO, H.; ANDO, S.; HASUIKE, T. Select curing characteristics of light-activated resin composites. **Dental Materials**, Kindlinton, v.1, n. 3, p.48-54, 1985.
- ⁷ KAWAGUCHI, M.; FUKUSHIMA, T.; MIYAZAKI, K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.2, n.73, p.516-525, 1994.
- ⁸ MAcCABE, J.F.; CARRICK, T.E. Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.68, n.2 p.1534-1539, 1989.

-
- ⁹ KIM, K.H.; ONG, J.L.; OKUNO, O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. **J Prosthet Dent**, St Louis, v.87, n.6, p.642-649, 2002.
- ¹⁰ MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. p.118.
- ¹¹ ANUSAVICE, K.J. **Phyllips Materiais Dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. p.256.
- ¹² DARONCH, M. Avaliação in vitro e in vivo da resina composta pré-aquecida em relação á cinética de polimerização. 2005. f.135 Tese (Doutorado) - Faculdade de odontologia da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ¹³ SANTOS, LUCIANA AILY; TURBINO, MÍRIAN LACALLE; YOUSSEF, MICHEL NICOLAU; MATSON, EDMIR, Microdureza de resina composta: efeito de aparelhos e tempos de polimerização em diferentes profundidades. **Pesq Odont Bras**, São Paulo, v.14, n.1, p.65-70, jan/mar. 2000.
- ¹⁴ STAHL, F; ASHWORTH, S.H; JANDT, K.D; MILLS, R.W. Light-emitting diode polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential, **Biomaterials**, Kindlington, v.21, n.13, p.1379-1385, 2000.
- ¹⁵ JANDT, K.D.; MILLS, R.W.; BLACKWELL, G.B.; ASHWORTH, S.H. Deph of cure and compressive strength of dental compositecured with blue light emitting diodes (LEDs). **Dent Mat**, Kindlington, v.16, n.1, p.41-47, jan 2000.
- ¹⁶ COOK, W.D.; STANDISH, P.M. Cure of resin based restorative materials white light photopolimerized resins. **Australian Dental Journal**, North Sydney, v.28, n.5, p.307-311, 1983.
- ¹⁷ ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization Kinetcs of multifunctional monomer. **Prog Polym**, Kdlington, v.26, n.4, p.605-665, 2001.

-
- ¹⁸ SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Unesp. 1996. p.223
- ¹⁹ LIN, Y.; STANSBURY, J.W. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. **Polymer**, Kindlington, v.44, n.17, p.4781-4789, 2003.
- ²⁰ TRUJILLO, M.; NEWMAN, S.M.; STANBURY, J.W. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. **Dental Materials**, Kidlington, v.20, n.8, p.766-777, 2004.
- ²¹ FERRACANE, J. L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. **Dental Materials**, Kidlington, v.1, n.3 p.11-14, 1985.
- ²² RUEGGEBERG, F.A.; CRAIG, R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. **Journal of Dental Research**, Washington, v.67, n.6, p.932-937, 1988.
- ²³ GUARANY, C.A.; **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. 2004. f. 89. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ²⁴ ROCHA, R.S.F.; **Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica**. 2006. f. 73 Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ²⁵ SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: **Guanabara Dois**. 1979. p.123.
- ²⁶ DeWALD, J.P.; FERRACANE, J.L. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.66, n.3, p.727-730, 1987.

-
- ²⁷ YEARN, J.A. Factors affecting cure of visible light activated composites. **International Dental Journal**, Bristol, v.35, n.3, p.218-225, 1985.
- ²⁸ CONTI, C.; GIORGINI E.; LANDI L.; PUTIGNANO A.; TOSI G. Spectroscopic and mechanical properties of dental resin composites cured with different light sources. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v.744, n.747, p.641-646, 2005.
- ²⁹ SILKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, Kidlington, v.16, n.2 p.292-296, 2000.
- ³⁰ STANSBURY, J.W.; DICKENS, S.H. Determination of double bond conversion in dental resin by near infrared spectroscopy. **Dental materials**, Kidlington, v.17, n.1, p.71-79, 2001.
- ³¹ RUEGGBERG, F.A; CAUGHMAN, W.F; CURTIS, J.W.Jr. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. **Operative Dentistry**, Kinglindton, v.19, n.1-3, p.26-32, 1994.
- ³² EMAMI, N.; SODERHOLM, K-J. M. ; BERGLUND, L.A. Effect of light density variations on bulk curing properties of dental composites, **Journal of Dentistry**, Kindlington, v.31, n.3, p.189-196, 2003.
- ³³ NEVES, A.D; DISCACCIATE, J.A.C; ORÉFICE, R.L; YOSHIDA, M.I. Influence of power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites, **Appl. Biomater**, Hoboken, v.72B, n.2, p.393-400, 2005.
- ³⁴ CCAHUANA-VÁSQUEZ, R.A.; TORRES, C.R.G.; ARAUJO, M.A.M.; ANIDO, A.A. Influência do tipo de ponteira condutora de luz de aparelhos LED na microdureza das resinas compostas. **Revista de Odontologia da UNESP**, Araraquara, v. 33, n. 2, p. 69-73, 2004.

Apêndices

Classificação de resinas

Vários sistemas de classificação têm sido propostos para as resinas restauradoras. Uma das classificações utilizadas considera o tamanho médio das partículas de cargas em maior proporção na sua composição, sugerindo uma divisão em:

1- *Compósitos tradicionais*: Também denominados de convencionais ou macroparticulados. Sua utilização nos últimos anos tem sido restrita, devido principalmente ao surgimento dos compósitos híbridos. A carga comumente utilizada é o quartzo moído com tamanho médio de 8 a 12 μm , na proporção de 70 a 80% em peso. A grande quantidade de carga confere boas propriedades mecânicas. Em relação a contração de polimerização são superiores às resinas acrílicas e possuem baixo coeficiente de expansão térmica linear (CETL). Clinicamente, apresentam alta rugosidade superficial e tendência à descoloração.

2- *Compósitos microparticulados*: Atualmente ainda são muito utilizados. A sílica coloidal ou pirolítica com um tamanho médio de 0,04 a 0,4 μm e 35 a 60 % em peso, representam as partículas inorgânicas destes materiais. A grande quantidade de matriz traz alguns problemas, tais como: baixa resistência mecânica, maior contração de polimerização e maior CETL em relação às convencionais. Apresentam grande lisura superficial e facilidade de polimento, sendo indicadas para restaurações estéticas de faces lisas dos dentes.

3- *Compósitos de partículas de cargas pequenas*: Foram desenvolvidos para alcançar a lisura semelhante aos de micropartículas e obter as propriedades físicas e mecânicas dos tradicionais. O tamanho médio das partículas varia de 1 a 5 μm e contêm 80% em peso de carga. Alguns compósitos usam o quartzo como carga, mas a maioria incorpora vidros que contêm metais pesados. A sílica coloidal é geralmente adicionada em 55% em peso para ajustar a viscosidade da pasta. Houve uma melhora na resistência desses compósitos; a contração e o coeficiente de expansão térmica são menores que as resinas convencionais e apresentam uma razoável lisura.

4- *Compósitos híbridos*: Surgiram da combinação das propriedades mecânicas das resinas compostas convencionais e a textura superficial das resinas de partículas pequenas. As resinas mais modernas possuem sílica coloidal preenchendo os espaços entre as partículas de vidros moídos com tamanho médio de 0,6 a 1,0 μm , constituindo um conteúdo de carga de aproximadamente 75 a 80% em peso (a sílica coloidal representa 10 a 20% em peso deste conteúdo). O CETL e contração de polimerização são relativamente baixos quando comparados aos macroparticulados. Apresentam uma lisura superficial razoável. Ainda existe a possibilidade de fazer uma subdivisão neste grupo, dependendo do tamanho das partículas convencionais em macrohíbridas e microhíbridas. Embora suas propriedades mecânicas sejam um tanto inferior às dos compósitos de partículas pequenas e ainda apresentem alto grau de desgaste em relação ao amálgama, os híbridos são os mais utilizados atualmente.

Medidas de DC e de dureza

DC

Grupo	Resina	Tempo de exposição (s)					Tempo de exposição (s)				
		A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5
I	FM	61,8	61,4	61,8	61,7	61,7	63,7	64,8	63	63,8	63,8
	TPH	58,4	57,6	57,8	57,8	58,5	59,8	59,6	58,8	58,9	59
	TE	58,3	58,5	58,4	58,8	58,5	60,1	60	62,1	61,5	61,9
II	FM	63,6	63,7	64,8	66	64,3	64,3	63,7	64,3	62,7	64,4
	TPH	58,1	58,5	57	58,1	58,1	59,1	57,8	57,8	57,8	57,8
	TE	62,4	61,4	60,4	60,4	61,4	62,3	62,6	62,8	63	62,6
III	FM	61,6	62,4	60,2	61,6	61,5	64,5	62,1	64,3	63,8	64,1
	TPH	57,8	56,7	58,2	57,6	57,5	60,5	61	62,5	61,5	61
	TE	60,2	59,3	60,9	57,7	59,5	62,2	63,5	62,8	61,9	63,2
IV	FM	63,4	64,2	63,6	62,7	63,5	64,2	64,3	63,9	65,5	63,7
	TPH	58,2	59,1	59,5	59,4	60,4	60,2	59,6	60,4	58,8	59,1
	TE	61,3	61,3	61,5	61,8	61,5	62,5	62,6	61,9	61	62

Dureza

Grupo	Resina	Tempo de exposição (s)					Tempo de exposição (s)				
		A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5
I	FM	53,8	51,7	55,2	56	54,2	62,8	60	60,5	60	62,7
	TPH	57	57,6	58	57,4	57	56,8	54	56,6	54,4	57,6
	TE	59,6	62,4	63,8	62,4	64	63,2	66,6	67,9	67,1	70,8
II	FM	62,6	60,3	61,9	61,7	61,9	62	59,6	62	62,1	64,3
	TPH	58,2	50,2	55,9	59,1	55,9	60,8	62,1	53,5	58,8	58,7
	TE	71,8	67,3	73,7	74,5	71,8	59,7	68	72,4	72,3	68,1
III	FM	54	55,2	54,1	52	54,1	52,3	55,1	49,8	52,7	55,4
	TPH	53,6	56,6	55,5	56,3	55	51,4	51,9	54,2	52,3	54
	TE	64,3	63,7	64,4	65	64,4	69,5	69,5	70,9	72,1	69,7
IV	FM	59,1	58,6	62	57,3	62,3	58,5	56,7	57	57,8	58,3
	TPH	59,9	59,7	60,2	61,2	61,6	62,3	63,5	62,2	63,5	60,1
	TE	65,2	66,2	76,6	73,6	72,7	73,3	73,2	75,9	72,4	62,7

Análise estatística

Tabela 1. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de TEMPO dentro de cada combinação GRUPO x RESINA para a variável DC.

GRUPO	RESINA	TEMPO DE EXPOSIÇÃO		TESTE F
		20 s	40 s	
I	FM	61,68 b	63,82 a	24,16**
	TE	58,50 b	61,12 a	36,22**
	TPH	58,02 b	59,22 a	7,60**
	MÉDIA	59,40 b	61,39 a	62,48**
II	FM	64,48 a	63,88 a	1,90 ^{NS}
	TE	61,20 b	62,66 a	11,25**
	TPH	57,96 a	58,06 a	0,05 ^{NS}
	MÉDIA	61,21 a	61,53 a	1,62 ^{NS}
III	FM	61,46 b	63,76 a	27,91**
	TE	59,52 b	62,72 a	54,03**
	TPH	57,56 b	61,30 a	73,81**
	MÉDIA	59,51 b	62,59 a	150,17**
IV	FM	63,48 a	64,32 a	3,72 ^{NS}
	TE	61,48 a	62,00 a	1,43 ^{NS}
	TPH	59,32 a	59,62 a	0,47 ^{NS}
	MÉDIA	61,43 b	61,98 a	4,85*
MÉDIA		60,39 b	61,87 a	139,63**

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^{NS} – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 2. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de RESINA dentro de cada combinação GRUPO x TEMPO para a variável DC.

GRUPO	TEMPO	RESINA			TESTE F
		FM	TE	TPH	
I	20	61,68 a	58,50 b	58,02 b	41,75**
	40	63,82 a	61,12 b	59,22 c	56,39**
	MÉDIA	62,75 a	59,81 b	58,62 c	95,39**
II	20	64,48 a	61,20 b	57,96 c	112,16**
	40	63,88 a	62,66 a	58,06 b	99,41**
	MÉDIA	64,18 a	61,93 b	58,01 c	205,78**
III	20	61,46 a	59,52 b	57,56 c	40,13**
	40	63,76 a	62,72 ab	61,30 b	16,09**
	MÉDIA	62,61 a	61,12 b	59,43 c	53,43**
IV	20	63,48 a	61,48 b	59,32 c	45,68**
	40	64,32 a	62,00 b	59,62 c	58,28**
	MÉDIA	63,90 a	61,74 b	59,47 c	103,57**
MÉDIA		63,36 a	61,15 b	58,88 c	423,16**

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^{NS} – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 3. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de GRUPO dentro de cada combinação RESINA x TEMPO para a variável DC.

RESINA	TEMPO	GRUPO				TESTE F
		I	II	III	IV	
FM	20	61,68 b	64,48 a	61,46 b	63,48 a	22,28**
	40	63,82 a	63,88 a	63,76 a	64,32 a	0,68 ^{NS}
	MÉDIA	62,75 b	64,18 a	62,61 b	63,90 a	13,36**
TE	20	58,50 b	61,20 a	59,52 b	61,48 a	21,07**
	40	61,12 a	62,66 a	62,72 a	62,00 a	5,86**
	MÉDIA	59,81 b	61,93 a	61,12 a	61,74 a	19,37**
TPH	20	58,02 ab	57,96 ab	57,56 b	59,32 a	6,17**
	40	59,22 b	58,06 b	61,30 a	59,62 b	18,98**
	MÉDIA	58,62 b	58,01 b	59,43 a	59,47 a	10,38**
MÉDIA		60,39 c	61,37 ab	61,05 b	61,70 a	19,77**

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^{NS} – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 4. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de TEMPO dentro de cada combinação GRUPO x RESINA para a variável MICRODUREZA.

GRUPO	RESINA	TEMPO DE EXPOSIÇÃO		TESTE F
		20 s	40 s	
I	FM	54,18 b	61,20 a	19,96**
	TE	62,44 b	67,12 a	8,87**
	TPH	57,40 a	55,88 a	0,94 ^{NS}
	MÉDIA	58,01 b	61,40 a	13,99**
II	FM	61,68 a	62,00 a	0,04 ^{NS}
	TE	71,82 a	68,10 b	5,60*
	TPH	55,86 a	58,78 a	3,45 ^{NS}
	MÉDIA	63,12 a	62,96 a	0,03 ^{NS}
III	FM	53,88 a	53,06 a	0,27 ^{NS}
	TE	64,36 b	70,34 a	14,48**
	TPH	55,40 a	52,76 a	2,82 ^{NS}
	MÉDIA	57,88 a	58,72 a	0,86 ^{NS}
IV	FM	59,86 a	57,66 a	1,96 ^{NS}
	TE	70,86 a	71,50 a	0,17 ^{NS}
	TPH	60,52 a	62,32 a	1,31 ^{NS}
	MÉDIA	63,75 a	63,83 a	0,01 ^{NS}
MÉDIA		60,69 b	61,73 a	5,24*

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^{NS} – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 5. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de RESINA dentro de cada combinação GRUPO x TEMPO para a variável MICRODUREZA.

GRUPO	TEMPO	RESINA			TESTE F
		FM	TE	TPH	
I	20	54,18 b	62,44 a	57,40 ab	14,04**
	40	61,20 b	67,12 a	55,88 b	25,61**
	MÉDIA	57,69 b	64,78 a	56,64 b	31,76**
II	20	61,68 b	71,82 a	55,86 b	52,84**
	40	62,00 b	68,10 a	58,78 b	18,15**
	MÉDIA	61,84 b	69,96 a	57,32 c	66,46**
III	20	53,88 b	64,36 a	55,40 b	25,98**
	40	53,06 b	70,34 a	52,76 b	82,04**
	MÉDIA	53,47 b	67,35 a	54,08 b	99,66**
IV	20	59,86 b	70,86 a	60,52 b	30,83**
	40	57,66 b	71,50 a	62,32 b	40,17**
	MÉDIA	58,76 b	71,18 a	61,42 b	69,28**
MÉDIA		57,94 b	68,32 a	57,36 b	246,22**

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

NS – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 6. Análise da interação GRUPO X RESINA X TEMPO, estudando o efeito de GRUPO dentro de cada combinação RESINA x TEMPO para a variável MICRODUREZA.

RESINA	TEMPO	GRUPO				TESTE F
		I	II	III	IV	
FM	20	54,18 bc	61,68 a	53,88 c	59,86 a	12,72**
	40	61,20 a	62,00 a	53,06 b	57,66 ab	13,46**
	MÉDIA	57,69 b	61,84 a	53,47 c	58,76 b	19,40**
TE	20	62,44 b	71,82 a	64,36 b	70,86 a	17,64**
	40	67,12 a	68,10 a	70,34 a	71,50 a	3,27*
	MÉDIA	64,78c	69,96 ab	67,35 bc	71,18 a	13,14**
TPH	20	57,40 a	55,86 a	55,40 a	60,52 a	4,34**
	40	55,88 a	58,78 a	52,76 b	62,32 a	13,49**
	MÉDIA	56,64 b	57,32 b	54,08 b	61,42 a	14,99**
MÉDIA		59,70 b	63,04 a	58,30 b	63,79 a	33,58**

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma letra em comum (nas linhas) não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

NS – Não significativo a 5% de probabilidade ($p > 0,05$).

* – Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

** – Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 7. Correlações entre DC e MICRODUREZA.

GRUPO	RESINA	TEMPO DE EXPOSIÇÃO		GERAL
		20 s	40 s	
I	FM	0,7535 ^{NS}	-0,2179 ^{NS}	0,8674**
	TE	0,3194 ^{NS}	0,7512 ^{NS}	0,8645**
	TPH	-0,8198 ^{NS}	-0,1362 ^{NS}	-0,6022 ^{NS}
	GERAL			0,1675 ^{NS}
II	FM	0,0993 ^{NS}	0,3173 ^{NS}	0,1386 ^{NS}
	TE	-0,4904 ^{NS}	0,9393*	-0,3441 ^{NS}
	TPH	-0,2953 ^{NS}	0,3435 ^{NS}	0,0608 ^{NS}
	GERAL			0,3822*
III	FM	0,1973 ^{NS}	-0,5585 ^{NS}	-0,3818 ^{NS}
	TE	-0,4554 ^{NS}	-0,6291 ^{NS}	0,7986**
	TPH	-0,5116 ^{NS}	0,6796 ^{NS}	-0,6950*
	GERAL			0,0270 ^{NS}
IV	FM	0,3097 ^{NS}	-0,0163 ^{NS}	-0,2490 ^{NS}
	TE	0,7127 ^{NS}	0,0447 ^{NS}	0,1925 ^{NS}
	TPH	0,7707 ^{NS}	0,0152 ^{NS}	0,3715 ^{NS}
	GERAL			-0,1439 ^{NS}
GERAL				0,1689 ^{NS}

ESTUDO DO GRAU DE CONVERSÃO E DUREZA EM COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS FOTOPOLIMERIZÁVEIS

L. M. Menegazzo, J. C. S. Moraes

likamaluf@gmail.com

Depto de Física e Química, UNESP – Campus de Ilha Solteira, C.P. 31, 15385-000
Ilha Solteira – SP

RESUMO

Apesar do sucesso, as resinas compostas fotoativadas ainda apresentam problemas de sub-polimerização. A quantidade de moléculas não reagidas no interior da restauração pode influenciar as propriedades físicas e químicas do material. Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o grau de conversão no processo de polimerização e a dureza de três compósitos (Fill Magic, TPH e Te-econom), polimerizados com duas diferentes fontes de luz (halógena e LED), fixando-se em 40 seg o tempo de exposição. Amostras de 10 mm de diâmetro e de 2 mm de espessura foram obtidas a partir dessas resinas. Para a determinação do DC utilizou-se a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e os testes de dureza Vickers foram realizados no microdurômetro HMV Shimadzu. Os resultados mostram que as resinas Fill Magic e TPH apresentam valores semelhantes de DC e de dureza, independente do tipo de fonte de luz utilizada. Por outro lado, a Te-Econom apresentou menor valor de DC e maior de dureza.

Palavras-chave: Grau de Conversão, Dureza, Compósitos foto-ativados, FTIR.

INTRODUÇÃO

As resinas compostas são utilizadas para substituir a estrutura dentária perdida, por cáries, traumas ou fraturas; possibilitando a manutenção da cor e contorno dos dentes, melhorando assim a estética. Com o surgimento desses materiais, a realização de procedimentos restauradores adesivos tornou-se uma

rotina na clínica odontológica. Paralelamente, ampliou-se o número de investigações científicas com estes materiais.

Os compósitos odontológicos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa que quando se polimeriza resulta em uma rede tridimensional de ligações cruzadas. O monômero dimetacrilato de bisfenolA-bisglicidila (Bis-GMA), é o monômero mais usado em odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida com duplas ligações de carbono reativas em ambas extremidades^{1,2,3}.

Embora sempre presente, nos últimos anos houve uma grande popularização no uso das resinas fotopolimerizáveis em restaurações estéticas, tanto em clínicas privadas como em serviços públicos. Esta popularização é devido o material permitir um confortável tempo de trabalho controlado diretamente pelo operador, ter opções de cores que permitem excelentes resultados estéticos e principalmente por possuir propriedades mecânicas satisfatórias. Entretanto, aliada a esta popularização, muitos problemas inerentes às resinas fotopolimerizáveis, ainda não resolvidos, foram trazidos ao dia a dia do cirurgião dentista. Um destes sérios problemas que pode passar até despercebido pelo profissional é a subpolarização, ou seja, moléculas não reagidas no interior das restaurações. Isto pode acarretar em resultados indesejáveis como redução das propriedades mecânicas, como dureza⁴, comprometimento estético em detrimento de uma maior probabilidade de manchamento e infiltração e ou danos pulpare que poderia acarretar um posterior tratamento endodôntico anteriormente desnecessário.

Esta sub-polarização pode estar relacionada a vários fatores como: tipo, tamanho e quantidade de partículas de carga⁵; tipo de matriz resinosa, tempo de exposição à luz, e uma das mais importantes, tipo e intensidade da fonte luminosa^{6,7,8}.

Como fontes de ativação destas resinas existem equipamentos baseados em lâmpada halógena e em LED (Light Emitting Diode). A luz alógena tem apresentado degradação do filtro e do refletor que ocorrem devido as altas temperaturas geradas durante os ciclos, resultando na diminuição da eficiência do processo de fotopolimerização⁹. Já os LED são aparelhos que utilizam uma tecnologia diferente para a produção de luz. Através de uma junção de semicondutores de Nitreto de Gálio (InGaN), estes aparelhos emitem uma luz azul. Sua principal vantagem é geração de uma estreita banda de emissão entre 450 e 490 nm, que se acopla

perfeitamente à banda de absorção, centrada em 470 nm, das canforquinonas que são os fotoiniciadores presentes com grande frequência na composição dos compósitos fotopolimerizáveis. Este acoplamento permite um total aproveitamento de energia, fato não verificado nos aparelhos com luz alógena onde ocorre grande desperdício, pois o feixe carrega grande quantidade de energia fora da região espectral da banda de absorção da canforquinona¹⁰.

Este trabalho propõe o estudo do DC de compósitos odontológicos fotopolimerizados com luz halógena e LED, através da espectroscopia no infravermelho na região do infravermelho próximo, e a influência deste na propriedade mecânica dureza da resina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo, foram escolhidas as resinas comercialmente disponíveis e as mais comumente utilizadas nas clínicas odontológicas; sendo elas Fill Magic (Vigodent, RJ - Brasil), TPH Spectrum (Dentsply, RJ - Brasil) e Te-Econom (Ivoclar-Vivadent, Schaan - Liechtenstein).

Foram preparadas 30 amostras, sendo 10 amostras de cada resina. Metade destas amostras foi ativada com luz halógena (CL – K50 da Kondortech), e a outra metade com LED (Poly 600 da Kavo), fixando em 40 s o tempo de exposição. A densidade de potência utilizada pelos aparelhos de luz halógena e LED foram 200mW/cm^2 e 100mW/cm^2 , respectivamente. As amostras foram armazenadas em local escuro a temperatura ambiente.

Para confecção das amostras utilizou-se um molde de bronze com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Esse molde era posicionado sobre uma lâmina de vidro e sobreposto por outra após ser preenchido com resina. O conjunto lâmina-molde-lâmina foi submetido a uma carga de 10 Kg afim de acomodar a resina no molde.

A determinação do grau de conversão (DC) no processo de polimerização é baseada na medida da diminuição de intensidade da banda alifática de estiramento $=\text{CH}_2$ do metacrilato, em 4742 cm^{-1} (Fig. 1), quando o monômero é convertido em polímero^{13,14}. Esta metodologia depende da presença de uma banda de absorção que não se altera na polimerização, que serve como padrão de normalização. No nosso caso, utilizamos uma banda aromática $=\text{CH}_2$ localizada em 4623 cm^{-1} (Fig. 1).

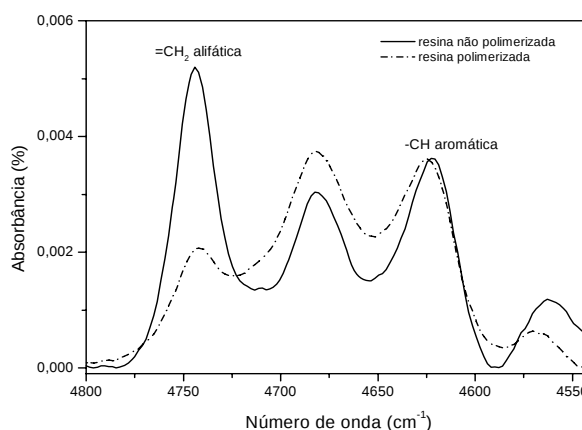


Figura 1: Espectro de absorção na região da banda estiramento $=CH_2$ alifática e aromática

O valor do DC é obtido pela equação (A)

$$DC = \left(1 - \frac{C}{U}\right) \times 100 \quad (A)$$

sendo C e U as razões de intensidade entre absorções $=CH_2$ alifática e aromática após e antes a polimerização, respectivamente. O DC é determinado pela subtração da porcentagem residual de $=CH_2$ alifática de 100%.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Nexus 670 FT-IR pelo método de transmissão, na região entre 4500 a 5000 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Para a medida de dureza foram selecionadas apenas três amostras de cada marca comercial de resina, fotopolimerizadas conforme especificação acima. As amostras foram polidas (lixa 1000 e 1200) para assegurar o paralelismo entre as duas faces. Os testes de dureza Vickers foram realizados num microdurômetro HMV – Shimadzu, utilizando carga de 490,3 mN por 15 s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as medidas de Grau de conversão, os espectros foram obtidos com a amostra não irradiada, e 7 dias após a fotopolimerização. O cálculo do DC foi realizado com dados obtidos dos espectros de 5 amostras preparadas para cada marca e tipo de irradiação. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela I.

De acordo com os resultados obtidos para luz halógena, houve diferença significativa entre as resinas, sendo que a resina Fill Magic foi a que apresentou o

maior DC. Já para o LED, não houve diferença significativa entre as resinas Fill Magic e Te-Econom e entre TPH e Te-Econom.

Tabela I

Valores médios de DC e respectivos desvio padrão (SD)

Compósitos	DC (%) Luz Halógena		DC (%) LED	
	Média	SD	Média	SD
Fill Magic	63.8	0.6	63.8	0.9
TPH	61.1	0.5	61.0	1.0
Te-Econom	59.2	0.4	62.7	0.7

Uma comparação dos resultados obtidos em função da fonte utilizada mostra que a resina Te-Econom foi à única que teve alteração, aumentando o DC quando irradiada com LED. Embora a fonte LED (100 mW/cm^2) possui uma metade da densidade de potência do que a fonte Alógena (200 mW/cm^2), os valores obtidos para a dureza são praticamente os mesmos. Isto demonstra que há um melhor acoplamento entre a banda de emissão da fonte LED com a banda de absorção das canforquinonas (fotoiniciadores encontrados nas resinas).

Os resultados de dureza estão resumidos na Tabela II.

Tabela II

Valores médios de dureza e respectivos desvio padrão (SD)

Compósitos	Dureza (MPa) Luz Halógena		Dureza (MPa) LED	
	Média	SD	Média	SD
Fill Magic	74,5	2,5	66,5	0,6
TPH	74	2,6	70,2	6,1
Te-Econom	79,5	2,4	76,1	6,4

Não foi observada diferença significativa nos valores de dureza das resinas Fill Magic e TPH, independente do tipo de fonte utilizada. A Te-Econom apresentou maiores valores de dureza quando comparado aos valores obtidos para as outras duas resinas, independente da fonte de luz.

Considerando os dois tipos de fonte de luz, observa-se diferença significativa nos valores de dureza da resina Fill Magic, sendo maior quando irradiada com fonte

alógena. Por outro lado, não foi observada diferença significativa nos valores de dureza nas outras duas resinas quando irradiadas com luz halógena e LED.

O comportamento observado nos valores de DC das resinas analisadas, quando irradiadas com os dois tipos de luz, é diferente do comportamento observado nos valores de dureza. Desta forma, não há nenhuma correlação entre DC e dureza.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento, mostram que as resinas Fill Magic e TPH apresentam valores semelhantes de DC e de dureza, independente do tipo de fonte de luz utilizada. Por outro lado, a resina Te-Econom teve menor desempenho quanto a DC, mas melhor desempenho no estudo de dureza. Os resultados também demonstram o melhor rendimento da luz LED.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos às indústrias Vigodent, Ivoclar Vivadent e Dentsply pelo fornecimento das resinas e a CAPES, CNPq, FAPESP e FUNDUNEP pelo apoio financeiro. Agradecimentos também ao Gilberto Antonio de Brito pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

1. PEUTZFELDT A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. ***Eur J Oral Sci***, v.2, n.105, p.97-116, 1997.
2. SANTANA,I.L. ***Estudo da influencia do tratamento de calor em propriedades mecânicas de resinas compostas***. 2005, 82p. Tese (Doutorado em materiais dentários) – Faculdade de Odontologia USP- SP, São Paulo.
3. BOWEN,R.L. Properties of silica reinforced polymer of dental restorations. ***Journal of the American Dental Association***, Chicago, v.1, n.66, p.57-64, 1963.
4. OBICI, A.C. et al Degree of conversion and knoop hardnes of z250 composite using different photo-activation methods. ***Polymer testing***, n.24, p.814-818, 2005.
5. RUEGGEBERG,F.A.; GRAIG,R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light cured composite. ***J Dent Rest***, v.6, n.67, p.932-937, 1988.

6. ONOSE, H.; SANO, H.; ANDO, S.; HASUIKE, T. Select curing characteristics of light-activated resin composites. **Dental Materials**, Kindlinton, v.1, p.48-54, 1985.
7. KAWAGUCHI, M.; FUKUSHIMA, T.; MIYAZAKI, K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.2, n.73, p.516-525, 1994.
8. MACCABE, J.F.; CARRICK, T.E. Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v.68, p.1534-1539, 1989.
9. STAHL, F.; ASWORTH, S.H.; JANDT, K.D.; MILLS, R.W. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. **Biomaterials**, Surrey, v.21, p.1379-1385, 2000.
10. MEDEIROS, I.S. **Dispositivos LED para polimerização de resinas compostas dentais. Comparação com outras fontes de luz**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo.
11. OBICI, A.C. et al. Degree of Conversion and Knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. **Polymer testing**, v. 24, p.814-818, 2005.

STUDY OF CONVERSION DEGREE IN PHOTO-ACTIVATED COMPOSITES

ABSTRACT

In spite of the success the photo-activated composites still present low polymerization level. The quantity of remaining unreacted molecules in the inner part of the restoration could influence the physical and chemical properties of material. The purpose of this investigation was to evaluate the conversion degree and the hardness in three light-activated composites (Fill Magic, TPH and Te-econom), using two different light sources (Halogen and LED), fixing in 40s the exposure time. Samples of 10 diameter mm and of 2 mm of thickness were prepared. The conversion degree was evaluated by near-infrared spectroscopy and the hardness measurements were performed using a micro-hardness tester (Shimadzu). The results show that the Fill Magic and TPH composites presented similar values of DC and of hardness, independently of the type of light source. On the other hand, the Te-econom it presented smallest value of DC and largest of hardness.

Key-words: Conversion degree, hardness, photo-activated composites, FTIR.

Espectroscopia no infravermelho como ferramenta para a determinação do grau de conversão em compósitos odontológicos

Luciene Gonçalves Palmeira MORAES é mestre em Ciência dos Materiais pelo Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

Renata Sanches Ferreira ROCHA é mestre em Ciência dos Materiais pelo Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

Livia Maluf MENEGAZZO é mestranda em Ciência dos Materiais pelo Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

Eudes Borges de ARAÚJO é professor Adjunto do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

Keizo YUKIMITU é professor Ajunto do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

João Carlos Silos MORAES é professor Titular do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira.

RESUMO: Dentre as técnicas utilizadas para medida direta do grau de conversão no processo de polimerização em compósitos odontológicos, a espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada. Porém, para obtenção de espectros de boa qualidade e análise quantitativa dos dados obtidos é necessário conhecimento adequado sobre a técnica. Este trabalho reporta os fundamentos da técnica de espectroscopia no infravermelho para a determinação do grau de conversão em compósitos odontológicos.

DESCRIPTORES: compósitos odontológicos, grau de conversão, espectroscopia no infravermelho, FTIR.

INTRODUÇÃO

As propriedades físicas e mecânicas das resinas fotopolimerizáveis são diretamente influenciadas pelo grau de conversão (GC) alcançado durante o processo de polimerização. Entende-se como GC, a quantidade de ligações duplas carbono-carbono do monômero, que compõem a matriz orgânica do compósito odontológico, que são quebradas e convertidas em ligações simples durante o processo de fotopolimerização. No caso dos monômeros de alto peso molecular como o Bis-GMA ou UEDMA, há sempre uma incompleta e significativa concentração de ligações duplas remanescentes no interior das resinas quando curados com luz visível^{2,13}. A limitada conversão encontrada em muitas cadeias poliméricas deve-se a mobilidade restrita das cadeias terminais dos radicais, dos metacrilatos pendentes e a ordenação dos monômeros em altas densidades de ligações cruzadas⁵. O grau de conversão em compósitos à base de Bis-GMA, analisado por diversos pesquisadores com a espectroscopia no infravermelho, está em torno de 43 a 73%¹¹.

Na literatura, técnicas de espectroscopia no infravermelho^{2,13,14}, RAMAN^{12,3}, EPR¹⁵ (electron paramagnetic resonance), NMR⁹ (nuclear magnetic resonance), DSC¹ (differential scanning calorimetry) e DTA^{7,6} têm sido utilizadas para determinar o grau de conversão, sendo a primeira a mais utilizada.

A utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) requer cuidados experimentais na preparação da amostra e do método a ser utilizado para que espectros adequados de absorção sejam obtidos de forma permitir a determinação do grau de conversão. Neste sentido, apresentamos neste trabalho os fundamentos e detalhes experimentais que possam auxiliar os profissionais interessados em usar a técnica.

ESPECTROSCOPIA FTIR

A técnica FTIR é amplamente utilizada para o estudo de vários materiais, seja na fase gasosa, líquida ou sólida, permitindo a obtenção de dados fidedignos. Ela se baseia na interação entre a radiação eletromagnética e vibrações naturais das ligações químicas entre átomos que compõem a matéria. Para que ocorra absorção no infravermelho, duas condições devem ser satisfeitas: (1) haver coincidências (ressonância) entre frequências da radiação infravermelha e das vibrações moleculares; (2) as vibrações ativas no infravermelho devem provocar a variação do momento de dipolo elétrico da(s) molécula(s) que compõe(m) o material.

A frequência das vibrações de uma ligação química depende das massas relativas dos átomos ligados, das constantes de força das ligações químicas e da geometria das moléculas. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais (ou estiramento) e as deformações angulares. Na deformação axial, a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem às variações de ângulos de ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

As posições de bandas de absorção nos espectros são apresentadas em comprimento de onda ou número de ondas. Na região do infravermelho, comumente se usa a unidade número de ondas (cm^{-1}), pelo fato da mesma ser diretamente proporcional à energia e a frequência da radiação, conforme equação abaixo.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1)$$

sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz (radiação eletromagnética) e λ , ν e $\bar{\nu}$ são o comprimento de onda, a frequência e número de onda da luz, respectivamente.

A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância ou absorbância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida (I) por uma amostra e a energia radiante que nela incide (I_0). A absorbância (A) é o logaritmo decimal do recíproco da transmitância (T), isto é

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (2)$$

A energia radiante transmitida depende da espessura (x) e do coeficiente de absorção (α) da amostra segundo a seguinte equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (3)$$

A região do infravermelho é dividida em três regiões espectrais: infravermelho próximo (NIR – de 4000 a ~14000 cm^{-1}), médio (MIR – de 400 a 4000 cm^{-1}) e distante (FIR – de ~25 a 400 cm^{-1}). Nos espectrômetros modernos, é possível trabalhar nas três regiões espectrais do infravermelho, bastando apenas alterar alguns de seus componentes.

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO (GC)

Para determinar o GC em compósitos à base de metacrilatos, como o Bis-GMA, pode-se utilizar duas regiões espectrais diferentes no infravermelho: MIR ou NIR. Na região MIR, a sua determinação se baseia na diminuição da intensidade de uma banda de absorção alifática (banda de estiramento C=C) do metacrilato, localizada em 1638 cm^{-1} . Na região NIR, existem duas bandas alifáticas de absorção que podem ser utilizadas, uma localizada em 6165 cm^{-1} (sobretom ou harmônicos =CH₂) e outra em 4743 cm^{-1} (combinação de bandas =CH₂). Independente da região espectral, a determinação de GC é facilitada quando o material apresenta uma banda de absorção estável, cuja intensidade não é alterada durante o processo de polimerização. Esta banda serve como padrão interno de normalização, eliminando a necessidade de se considerar a

espessura da amostra. Os compósitos a base de monômeros metacrilatos, em geral apresentam bandas aromáticas, localizada em 1583, 1608 e 4623 cm^{-1} , que podem servir como padrão interno de normalização. O uso como padrão interno da absorção aromática em 4623 cm^{-1} não é geralmente recomendado. Dependendo da composição da resina ela pode sofrer pequena variação em sua intensidade¹⁴, induzindo erro na determinação do GC. Portanto, ao trabalhar nesta região deve-se ter sempre o cuidado de verificar a estabilidade desta banda. Na ausência de uma banda estável isolada, faz-se necessário levantar uma curva padrão de normalização da concentração do monômero que compõe o compósito odontológico.

Usando padrão interno de normalização

Para compósitos que apresentam um padrão interno de normalização, o percentual das ligações duplas de carbono que não reagiram durante a polimerização é obtido pela equação:

$$(\% = C) = \frac{[Abs(alifática) / Abs(aromática)]_{polimerizado}}{[Abs(alifática) / Abs(aromática)]_{não\ polimerizado}} \times 100 \quad (4)$$

sendo *Abs* a altura ou a área da banda de absorção. O GC é determinado pela subtração do percentual de ligações duplas não convertidas (equação 4) de 100%, ou seja, $GC(\%) = 100 - (\% = C)$.

Vale ressaltar que existem diferenças e cuidados que devem ser tomados quando se utiliza uma ou a outra região espectral. Na região MIR, as bandas utilizadas são bastante intensas, mas coincidem com uma região onde a água, presente no ar, possui fortes absorções (figura 1a). Isto não ocorre na região NIR como ilustra a figura 1b. A presença pode causar deformações no espectro dificultando obter dados quantitativos confiáveis. A figura 2 apresenta com clareza as deformações que aparecem no espectro⁸, principalmente no pico da banda em 1638 cm^{-1} (indicada pela seta vertical). Para eliminar a presença de

água, no ar dentro do espectrômetro, é necessário usar uma purga de gás inerte (nitrogênio ou argônio).

As figuras 3 e 4 ilustram os espectros de absorção da resina TPH obtidos na região MIR e NIR, respectivamente. Neles, são indicadas as bandas alifáticas e aromáticas, antes e após a polimerização, utilizadas no cálculo de GC. Observe que as bandas utilizadas como padrão interno não mudam no processo de polimerização^{8,10}.

Levantamento da curva padrão

Dependendo do compósito odontológico, nem sempre é possível localizar uma banda estável isolada que sirva como padrão interno. Como exemplo, nos espectros MIR e NIR das resinas acrílicas termopolimerizadas Acron MC e Clássico não observamos nenhuma banda estável que poderíamos utilizar como padrão interno. Neste caso, foi necessário levantar uma curva padrão do monômero da resina composta. Estas resinas são compostas de duas partes, sendo uma em pó (polímero) e outra líquida (monômero). Para estas duas resinas, a metodologia que pode ser utilizada⁴ será descrita a seguir.

O monômero de cada resina foi diluído em hexano, nas concentrações 90%, 80% e 70% em volume. As quantidades de monômero e hexano foram colocadas em tubo de ensaio com tampa, utilizando uma micropipeta. Em seguida, os tubos foram mantidos em uma cuba ultrasônica, durante 8 minutos, para homogeneizar a mistura. Para se obter os espectros FTIR das diferentes diluições, incluindo 100% de monômero, utilizamos uma cela para líquidos, contendo janelas de KBr distanciadas de 0,528mm). Uma cela semelhante vazio foi usada para se obter o espectro de fundo (*background*). A região espectral escolhida foi a NIR, mais precisamente na região onde se localiza a banda sobretom =CH₂ (6165 cm⁻¹), por estar numa região onde não há absorções da molécula água, por ser intensa e, em geral, não superpor a outras bandas de absorção.

A figura 5 ilustra os espectros do monômero puro (100%) da resina ACRON e das 3 concentrações preparadas. A curva padrão (figura 6) foi obtida levantando-se um gráfico da altura do pico dividida pela espessura (distância entre as duas janelas de KBr da cela = 0,528mm) em função da concentração do monômero na mistura (= % de =CH₂). A função linear obtida é utilizada para determinar o GC das resinas compostas, conforme indicado na equação 4.

A próxima etapa foi preparar amostras de cada resina, uma não polimerizada e outra polimerizada (seguindo recomendações do fabricante). Para cada amostra (polimerizada e não polimerizada), a altura do pico em 6165 cm⁻¹ foi dividida pela correspondente espessura. Com os dois valores obtidos, determinamos os valores correspondentes (A e B) em % de =CH₂ da curva padrão, usando a função linear. Os valores A e B representam a quantidade em % de =CH₂ que não reagiram no processo de polimerização, ou seja, que estão presentes nas amostras polimerizada e não polimerizada, respectivamente. O valor de GC (%) é obtido fazendo:

$$GC = \left[1 - \frac{A}{B} \right] \times 100 \quad (5)$$

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a espectrometria no infravermelho seja uma técnica comumente utilizada e de uso relativamente fácil, cuidados são necessários na escolha da metodologia mais adequada para se obter espectros que permitam realizar uma análise quantitativa confiável. O uso adequado da técnica FTIR no estudo de GC em compósitos odontológicos permite conhecer melhor o material e, conseqüentemente, otimizar o processo de polimerização conferindo, desta forma, qualidade e durabilidade às restaurações odontológicas.

Infra-red spectroscopy as a tool to determine the conversion degree in dental composites

ABSTRACT: Among the techniques used for measurements of conversion degree in dental composites, the infra-red spectroscopy has been widely used. However, to obtain good quality spectra and quantitative analysis from spectral data is necessary an appropriate knowledge of the technique. In this work we presented important details to use the infra-red spectroscopy technique in the determination of the conversion degree.

DESCRIPTORS: dental composites, conversion degree, infra-red spectroscopy, FTIR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTONUCCI JM and TOTH EE. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J Dent Res 1983; 62:121-125.
2. CHUNG KH, GREENER HE. Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. Journal of Oral Rehabilitation 1988; 15:555-560.
3. GAUTHIER MA, STANGEL I, ELLIS TH, ZHU XX. A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. Biomaterials 2005; 26:6440-6448.
4. GHI PY, HILL DJT, WHITTAKER AK. A study of the copolymerization of hydroxyethyl methacrylate and tetrahydrofurfuryl methacrylate. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 1999; 37:3730-3737.
5. HALVORSON RH, ERICKSON RL, DAVIDSON CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. Dental Materials 2003; 19:327-333.

6. IMAZATO S, McCABE JF, TARUMI H, EHARA A, EBISU S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dental Materials* 2001; 17:178-183.
7. McCABE JF. Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). *Dental Materials* 1985; 1:231-234.
8. MORAES LGP. Análise quantitativa de espectros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos [Dissertação]. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia da UNESP - Ilha Solteira; 2004.
9. MORGAN DR, KALACHANDRA S, SHOBHA HK, GUNDUZ N, STEJSKAL EO. Analysis of a dimethacrylate copolymer (BisGMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials* 2000; 21:1897-1903.
10. ROCHA RSF. Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica [Dissertação]. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia da UNESP - Ilha Solteira; 2006.
11. RUYTER IE, OYASED H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light-actived composite materials. *Acta Odontologica Scandinavica* 1982; 40:179-192.
12. SHIN WS, LI XF, SCHWARTZ B, WUNDER SL, BARAN GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dental Materials* 1993; 9:317-324.
13. SILIKAS N, ELIADES G, WATTS DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dental Materials* 2000; 16:292-296.
14. STANSBURY JW, DICKENS SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dental Materials* 2001; 17:71-79.
15. SUSTERCIC D, CEVC P, FUNDUK N, PINTAR MM. Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance.

Journal of Materials Science: Material in Medicine 1997;
8:507-510.

Legendas

Figura 1 - Espectro de fundo nas regiões (a) NIR e (b) MIR. As barras horizontais indicam a região onde se localizam as bandas de absorção comumente utilizadas para determinar o GC.

Figura 2 - Espectros de absorção do compósito dental (inferior) deformado e da água (superior) presente no espectro de fundo (bg).

Figura 3 - Espectros de absorção da resina TPH, (a) antes e (b) após a polimerização, localizadas na região MIR, utilizadas na determinação de GC.

Figura 4 - Espectros de absorção da resina TPH, (a) antes e (b) após a polimerização, localizadas na região NIR, utilizadas na determinação de GC.

Figura 5 - Espectros do monômero ACRON puro e diluído em hexano em diferentes concentrações.

Figura 6 - Curva padrão de normalização obtida do espectro de absorção do monômero da resina ACRON.

Figura 1

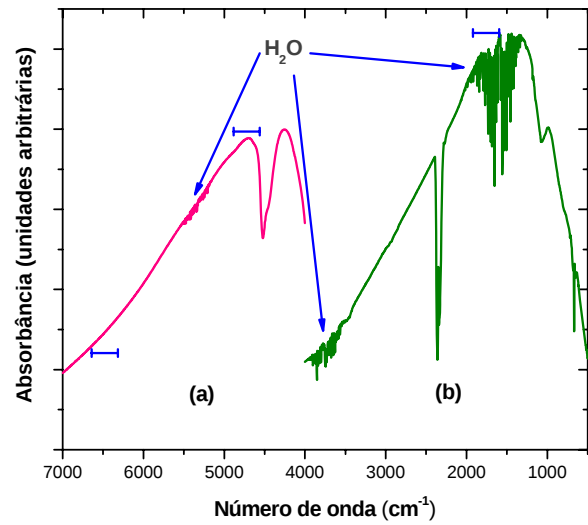


Figura 2

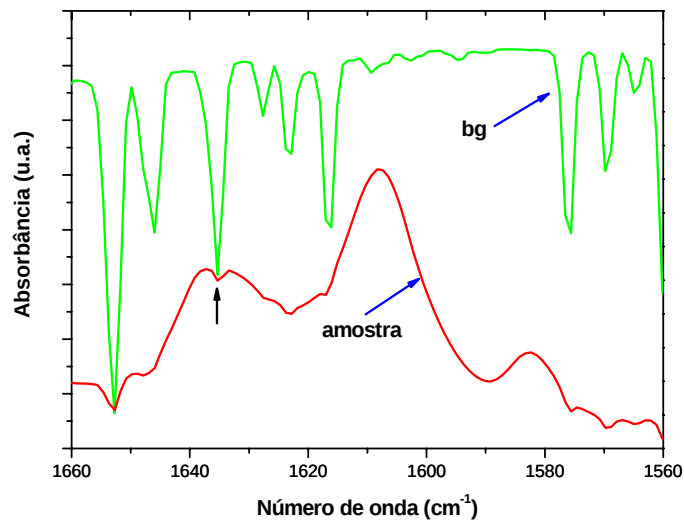


Figura 3

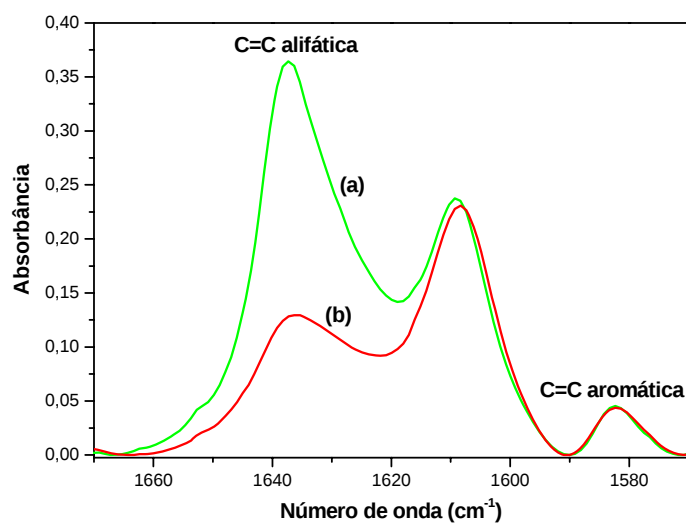


Figura 4

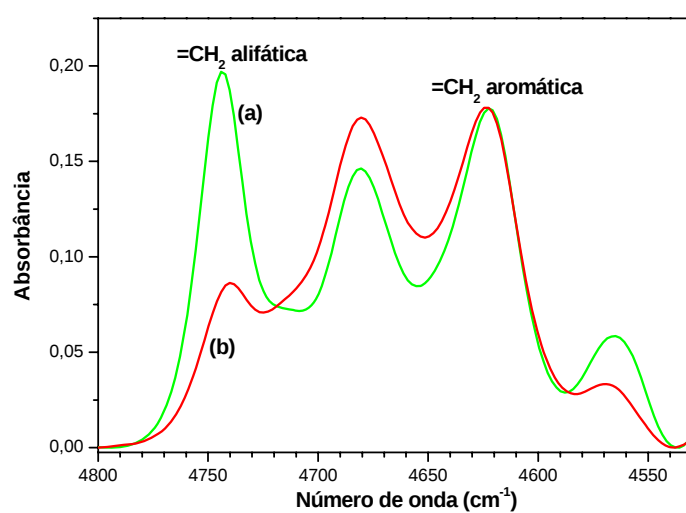


Figura 5

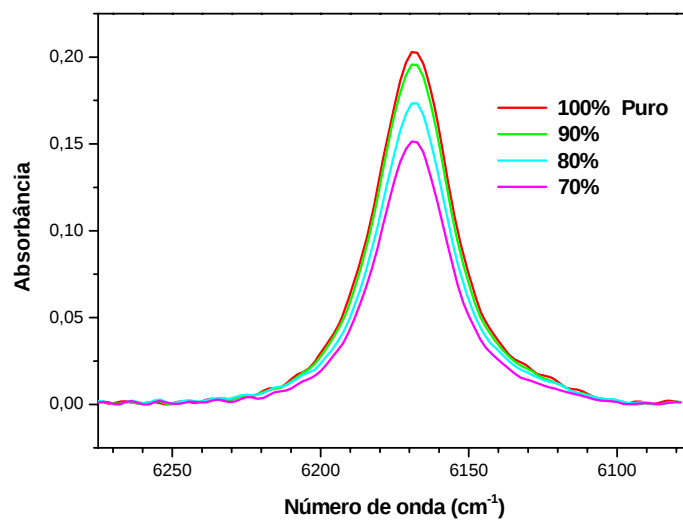


Figura 6

